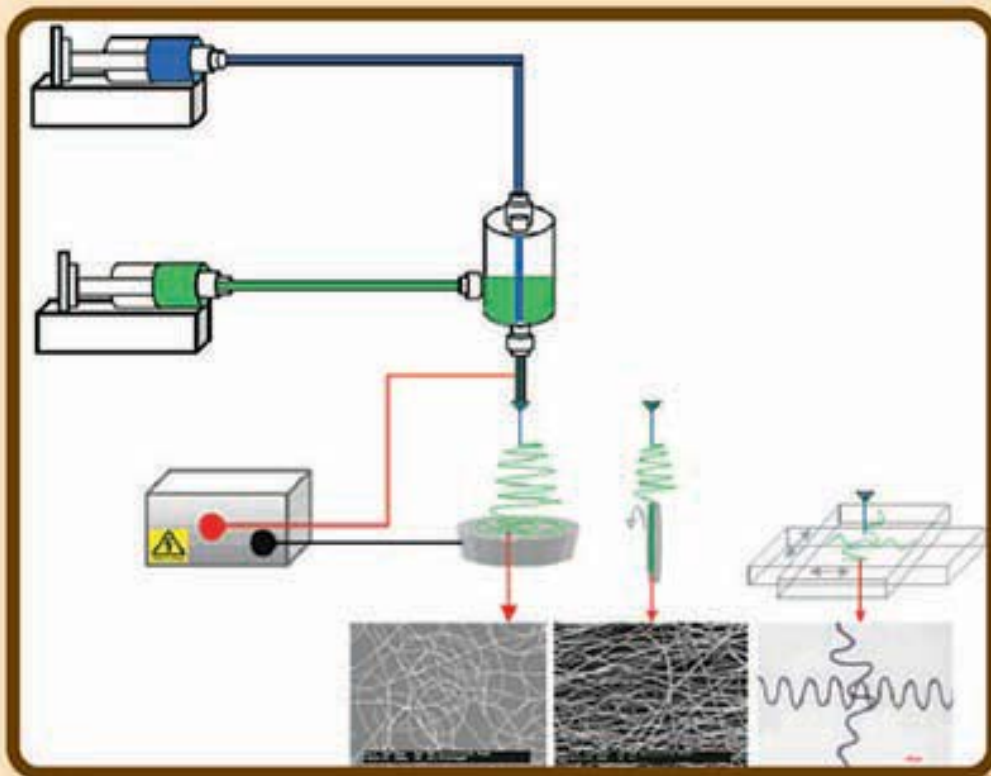


ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΊΔΡΥΜΑ ΠΕΙΡΑΙΑ  
ΤΜΗΜΑ ΚΛΩΣΤΟΥΨΑΝΤΟΥΡΓΙΑΣ  
ΤΟΜΕΑΣ ΒΑΦΙΚΗΣ

## ΝΑΝΟΪΝΕΣ ΜΕΣΩ ΗΛΕΚΤΡΟΪΝΟΠΟΙΗΣΗΣ



ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ  
ΤΗΣ ΕΛΑ ΜΠΙΛΕΡΟΥ

ΕΠΙΒΛΕΠΟΝΤΕΣ ΚΑΘΗΓΗΤΕΣ:  
ΓΕΩΡΓΙΟΣ Σ. ΤΟΣΚΑΣ  
ΠΑΝΑΓΙΩΤΑ Γ. ΦΡΑΓΚΟΥΛΗ

ΑΘΗΝΑ 2013

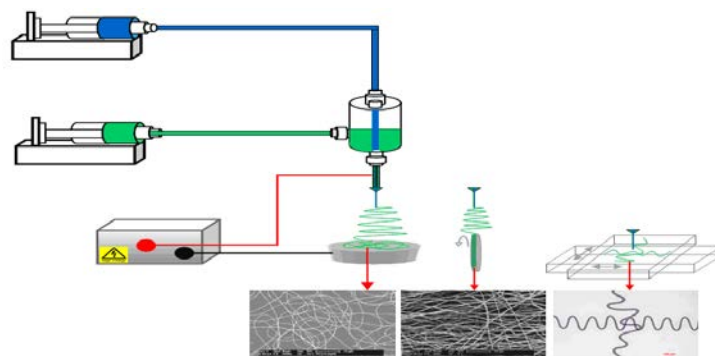
***Η εργασία αυτή είναι αφιερωμένη  
στην οικογένεια μου.***

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΊΔΡΥΜΑ ΠΕΙΡΑΙΑ

ΤΜΗΜΑ ΚΛΩΣΤΟΨΑΝΤΟΥΡΓΙΑΣ

ΤΟΜΕΑΣ ΒΑΦΙΚΗΣ

## ΝΑΝΟΪΝΕΣ ΜΕΣΩ ΗΛΕΚΤΡΟΪΝΟΠΟΙΗΣΗΣ



ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΤΗΣ  
**ΕΛΑ ΜΠΙΛΕΡΟΥ**

ΕΠΙΒΛΕΠΟΝΤΕΣ ΚΑΘΗΓΗΤΕΣ:

**ΓΕΩΡΓΙΟΣ Σ. ΤΟΣΚΑΣ**

**ΠΑΝΑΓΙΩΤΑ Γ. ΦΡΑΓΚΟΥΛΗ**

**ΑΘΗΝΑ 2013**

## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τους καθηγητές μου Κο Γεώργιο Τόσκα και Κα Παναγιώτα Φραγκούλη που μου εμπιστεύθηκαν την εργασία αυτή, και μου έδωσαν την ευκαιρία να αναζητήσω πηγές πληροφοριών για ένα τόσο σημαντικό και επίκαιρο θέμα.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την αμέριστη συμπαράσταση και εμπιστοσύνη που μου έδειξε όλα αυτά τα χρόνια βοηθώντας με να ολοκληρώσω επιτυχώς τις σπουδές μου.

Αθήνα 2013

Μπιλέρου Έλα

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην εργασία αυτή αναλύεται ο τρόπος δημιουργίας πολυμερών νανοϊνών με μια σχετικά νέα μέθοδο, τη μέθοδο της ηλεκτροϊνοποίησης. Επισημαίνονται τα βασικά χαρακτηριστικά της μεθόδου και αναπτύσσονται ο τρόπος επιλογής του συστήματος των παραμέτρων και η μορφή του προϊόντος που θα παραχθεί, δηλαδή νανοΐνες ή μη υφάνσιμα.

Εξετάζονται οι μηχανικές ιδιότητες του τελικού προϊόντος, αφού αποτελούν ένα σημαντικό κομμάτι όσον αφορά τη τελική τους χρήση. Δίνετε έμφαση στις τεχνολογικές εφαρμογές των νανοϊνών ηλεκτροϊνοποίησης με πρωταρχικό ρόλο οι ιατρικές εφαρμογές τους όπως η μηχανική ιστών, η επούλωση τραυμάτων και η θεραπεία.

Επίσης παρουσιάζονται κάποια πεδία στα οποία η ηλεκτροϊνοποίηση έχει ήδη εφαρμοσθεί, για παράδειγμα η χρήση τους σε φίλτρα αέρος. Λόγω του ότι η συγκεκριμένη μέθοδος είναι πολλά υποσχόμενη, μελετώνται οι συνολικές ιδιότητες των νανοϊνών, που με τη σωστή χρήση θα μπορούσαν να δώσουν λύση σε ήδη υπάρχοντα μακροχρόνια προβλήματα.

Τέλος, παρατίθενται κάποια πειραματικά στοιχεία όσον αφορά την εργαστηριακή δημιουργία νανοϊνών, καθώς και τα επακόλουθα αποτελέσματα.

## **SYNOPSIS**

In this project the fabrication method of polymer nanofibers are analyzed using a relatively new method, that of electrospinning. We describe the basic characteristics of the method including the way of choosing the parameters of the system and the form of produced product , i.e. nanofibers or non woven fabrics.

The mechanical properties of the final product are examined, since they consist a very important factor for its final use. A special emphasis is given on the technological application of the electrospun nanofibers, focusing on their medical application, such as tissue engineering, wound healing and therapy.

In addition some fields where electrospinning has already been applied for example in air filtering, are presented. Since the particular method is very promising, the overall properties of nanofibers are studied, giving long term solutions to many existing chronic problems, where properly used.

Finally, some experimental data are referred concerning the laboratory fabrication of the nanofibers and the respective outcome of these experiments.

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....</b>	<b>8</b>
<b>1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ: ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΪΝΕΣ .....</b>	<b>9</b>
<b>2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....</b>	<b>15</b>
A. ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΪΝΟΠΟΙΗΣΗΣ.....	15
α. Βασικές αρχές.....	15
β. Θεωρητικό Υπόβαθρο .....	18
γ. Νανοΐνες Πυρήνα-Κέλυφους (Core-Shell) από Ομοαξονική Ηλεκτροϋνοποίηση ...	21
B. ΕΠΙΛΟΓΗ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΚΑΙ ΤΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ .....	24
α. Βιοπολυμερή και τροποποιημένα βιοπολυμερή.....	27
β. Ηλεκτροϋνοποίηση και η διασταυρούμενη(Cross-linking) σύνδεση υδατοδιαλυτών πολυμερών .....	28
γ. Ηλεκτροϋνοποίηση από βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή.....	30
δ. Ηλεκτροϋνοποίηση πολυμερών διαλυόμενων σε οργανικούς διαλύτες και πολυμερών με βάση τις πρόδρομες ουσίες των διαλυόμενων οργανικών διαλυτών ...	30
ε. Τήγμα πολυμερών ηλεκτροϋνοποίησης .....	33
στ. Σύνθετα συστήματα πολυμερών και ανόργανες ύλες.....	34
Γ. ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ ΔΟΜΗΣ ΣΕ ΙΝΕΣ ΚΑΙ ΜΗ ΥΦΑΝΣΙΜΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ .....	39
α. Μορφολογία νανοϊνών .....	39
β. Δομές επιφάνειας των νανοϊνών .....	43
γ. Ρύθμιση ινών και πόρων των δομών κατά την ηλεκτροϋνοποίηση μη υφάνσιμων υμενίων .....	46
Σχήμα 24. SEM εικόνα ενός ετερογενώς δομημένου μη υφάνσιμου από PA6.....	48
Δ. ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΙΝΩΝ ΚΑΙ ΜΗ ΥΦΑΣΜΕΝΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ .....	49
α. Ιδιότητες των μη υφασμένων .....	49
β. Ιδιότητες των νανοϊνών.....	50
<b>3. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ.....</b>	<b>52</b>

<b>ΝΑΝΟΪΝΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΪΝΟΠΟΙΗΣΗΣ.....</b>	<b>52</b>
α. Πρότυπα .....	52
β. Ηθμοί και κλωστοϋφαντουργικές εφαρμογές .....	53
i. Κλωστοϋφαντουργία.....	53
ii. Ηθμοί.....	55
γ. Κατάλυση.....	56
δ. Ενίσχυση νανοϊνών.....	57
ε. Ιατρικές Εφαρμογές.....	59
i. Μηχανική ιστών .....	60
ii. Επούλωση πληγών .....	64
iii. Μεταφορά και απελευθέρωση φαρμάκων .....	66
<b>4.ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....</b>	<b>70</b>
<i>A. Θεωρητικό υπόβαθρο .....</i>	<i>70</i>
<i>B. Διαδικασία ηλεκτροϊνοποίησης .....</i>	<i>71</i>
<i>Γ. Πειραματική διαδικασία.....</i>	<i>73</i>
<i>Δ. Παρασκευή νανοϊνών PVA .....</i>	<i>74</i>
α. Παράγοντες ηλεκτροϊνοποίησης: Μελέτη της μεταβολής της απόστασης βελόνας - συλλέκτη σε σταθερή διαφορά δυναμικού .....	74
<i>E. Συμπεράσματα .....</i>	<i>79</i>
<b>5. ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ .....</b>	<b>80</b>
<b>6. Σ Υ Ν Ο Ψ Η.....</b>	<b>82</b>
<b>7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....</b>	<b>83</b>



## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η ανάπτυξη της κλωστοϋφαντουργίας των δύο τελευταίων αιώνων και το ενδιαφέρον της βιομηχανίας για παραγωγή νέων, προηγμένων ινών είχαν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία πολυμερών νανοϊνών, ινών δηλαδή που προέρχονται από ένα διάλυμα ή τήγμα πολυμερούς και η διάμετρός τους κυμαίνεται στην κλίμακα του ενός δισεκατομμυριοστού του μέτρου. Η σύγχρονη επιστημονική έρευνα, καθοδηγούμενη από την ανάγκη δημιουργίας νανοϊνών ολοένα και μεγαλύτερων απαιτήσεων, έχει οδηγήσει στην ανακάλυψη διαφόρων τεχνολογιών, με χαρακτηριστικό εκπρόσωπο τη μέθοδο της ηλεκτροϊνοποίησης.

Η ηλεκτροϊνοποίηση, είναι μια διαδικασία δημιουργίας νανοϊνών μέσω αεριοθούμενου πολυμερούς ή πολυμερούς τήγματος που είναι ηλεκτρικά φορτισμένο. Σε μια απλή μορφή αποτελείται από μια σύριγγα που περιέχει το πολυμερές, δύο ηλεκτρόδια και μια τάση τροφοδοσίας σε εύρος του kV. Το αναπτυσσόμενο πολυμερές από την άκρη της σύριγγας συντάσσεται λόγω υψηλής τάσης.

Η επαναληψιμότητα, ο έλεγχος των διαστάσεων και η εύκολη διαμόρφωση των νανοϊνών αποτελούν βασικά κίνητρα για εξαντλητική έρευνα μιας εκπληκτικής μεθόδου δημιουργίας νανοϊνών που παρέχει τα επιθυμητά αποτελέσματα στον επιστημονικό τομέα και συνεχώς εξελίσσεται. Παρά το γεγονός ότι η χρήση της ηλεκτροϊνοποίησης δεν είναι για το ευρύ κοινό, καθώς απευθύνεται κυρίως για ερευνητικούς και πειραματικούς σκοπούς, είναι ένα μεγάλο βήμα προς καινούριες ανακαλύψεις που στο παρελθόν μπορεί κανείς να μην τολμούσε ούτε καν να σκεφτεί.

Στην παρούσα εργασία, με βάση την υπάρχουσα και πρόσφατη σχετική βιβλιογραφία, παρουσιάζονται οι νέοι όροι της νανοτεχνολογίας, των νανοϊνών και της ηλεκτροϊνοποίησης, περιγράφονται οι διεργασίες της ηλεκτροϊνοποίησης, μελετάται η επιλογή του συστήματος και των παραμέτρων, ο σχηματισμός των ινών και μη υφάνσιμων υμενίων, καθώς και οι μηχανικές ιδιότητες τους. Συγκεκριμένα, αναλύονται οι εφαρμογές των ινών ηλεκτροϊνοποίησης σε διάφορους επιστημονικούς τομείς και τέλος, παρουσιάζεται το πειραματικό μέρος στο οποίο εξετάστηκε η επίδραση της απόστασης σύριγγας – συλλέκτη στη διάμετρο νανοϊνών πολυβινυλικής αλκοόλης (PVA).

# 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ: ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΪΝΕΣ

Είναι σημαντικό αρχικά να γνωρίζουμε τι ακριβώς είναι οι νανοΐνες. Για να μπορέσουμε να εξηγήσουμε την έννοια αυτή είναι απαραίτητο να χωρίσουμε τον όρο σε δύο παράγωγα, δηλαδή «νάνο» και ίνες. Επειδή ο όρος “ίνες” είναι αρκετά διαδεδομένος, θα ξεκινήσουμε αναφέροντας διάφορες επαγγελματικές απόψεις. Οι βοτανολόγοι προσδιορίζουν τον όρο αυτό ως τα επιμήκη, χοντρά τοιχώματα κυττάρων που δίνουν δύναμη στους ιστούς των φυτών. Οι γιατροί αντιλαμβάνονται τις ίνες σαν νήματα της εξωκυτταρικής μήτρας όπου αποτελούν το συνδετικό ιστό. Στην κλωστοϋφαντουργία προσδιορίζουν τις ίνες ως φυσικές και συνθετικές, όπως είναι το βαμβάκι ή τα πολυαμίδια, και μπορούν να μετατραπούν σε νήματα από τα ίδια υλικά. Ιστορικά ο όρος «ίνα» ,στα αγγλικά «fiber», προέρχεται από τα λατινικά. Στην παρούσα εργασία θα ορίσουμε την ίνα από γεωμετρικής πλευράς, ως λεπτά τμήματα, νηματοειδή αντικείμενα ή δομές.

Ο όρος «νάνο» ιστορικά είναι πολύ ενδιαφέρων. Προέρχεται από την ελληνική λέξη «νάνος» που σημαίνει «μικρός άνθρωπος». Πριν ο όρος της νανοτεχνολογίας γίνει δημοφιλής, το πρόθεμα «νάνο» χρησιμοποιούταν με λάθος τρόπο. Για παράδειγμα, ο όρος νανοπλαγκτόν χρησιμοποιούταν και ήταν κοινός αποδεκτός, για την περιγραφή πολύ μικρών πλαγκτών μεγέθους 2 μέχρι 20 μικρόμετρα, ένας όρος που τεχνολογικά είναι λάθος γιατί ονομάζονται μικροπλαγκτόν. Παρακάτω παρουσιάζεται ένας πίνακας με μερικά προθέματα και τη μαθηματική έννοιά τους.

**Πίνακας 1. Σύγχρονος ορισμός του «νάνο» και άλλων προθεμάτων.**

Προθέματα	Έννοια	Από πού προέρχεται
Yokto	$10^{-24}$	Latin
Femto	$10^{-15}$	Danish Norwegian
Pico	$10^{-12}$	Spanish
Nano	$10^{-9}$	Greek
Micro	$10^{-6}$	Greek
Hecto	$10^{+2}$	French Greek
Gig	$10^{+9}$	Greek
Yotta	$10^{+24}$	Latin

Ένας σύγχρονος ορισμός, του τεχνολογικού όρου «νάνο» αναφέρεται σε φυσικά μεγέθη και χρησιμοποιεί την κλίμακα του ενός δισεκατομμυριοστού του ανάλογου μεγέθους. Παραδείγματος χάρη nanometer, nanosecond, nanogram και nanofarad για να

περιγράφουν ένα δισεκατομμυριοστό του μέτρου (μήκος), δευτερόλεπτο (χρόνος), των γραμμαρίων (βάρος) και φάραντ (φορτίο), αντίστοιχα. Γενικά, η νανοτεχνολογία αναφέρεται στην επιστήμη και μηχανική όσον αφορά τα υλικά, με δομή που να έχουν διάσταση 10nm ή και λιγότερο. Ο όρος αυτός επίσης αναφέρεται σε μια τεχνολογία κατασκευής αντικειμένων που σχεδιάζονται και χτίζονται με τις προδιαγραφές και την τοποθέτηση των ατόμων ή μορίων ή κάποιου άλλου μέσου με διάσταση στη σκάλα των νανομέτρων.

Επισημαίνουμε ότι έχει συμφωνηθεί στους ακαδημαϊκούς τομείς πως η ταξινόμηση της νανοτεχνολογίας έχει ως κριτήριο στο σημείο αναφοράς τα <100nm, ενώ στους εμπορικούς τομείς υπάρχει μεγαλύτερη ελαστικότητα –όπως από 300nm μέχρι και τα 500nm– γεγονός που ορισμένοι ακαδημαϊκοί το χαρακτηρίζουν ως υπο-μικροτεχνολογία. Οι συγγραφείς πιστεύουν ότι και οι δύο πλευρές έχουν τα δικά τους ουσιαστικά κριτήρια. Η επιβολή μιας αυστηρής κατεύθυνσης είναι απαραίτητη για τη διατήρηση μερικών προτύπων. Ένας πρότυπος ορισμός θα ήταν επωφελής για τη βιομηχανία, για την οποία η ποιότητα του προϊόντος και το μέγεθος καθορίζονται τελικά από τους καταναλωτές και όχι από τις μετρήσεις.

Από τότε που επινοήθηκε ο όρος «νανοτεχνολογία» από τον Eric Drexler στο βιβλίο του “Engines of Creation” το πεδίο της νανοτεχνολογίας είναι ένα φλέγον θέμα τόσο στον ακαδημαϊκό, όσο και στον βιομηχανικό χώρο. Η πρώτη σαφής απόπειρα δημιουργίας μιας «νανοκατασκευής» επιτεύχθηκε το 1990. Δεν πρέπει να ξεχνάμε όμως πως από το 1960 είχε ήδη ξεκινήσει η ανάπτυξη για νανοσύρματα και νανοσωλήνες με μεθόδους ατμού-στερεού-υγρού, αν και η ανάπτυξη αυτών είχε αρχίσει αυθόρμητα να δημιουργείται από το 1950. Η επιστημονική τεχνογνωσία της σύνθεσης νανοσωματιδίων από χρυσό στην πραγματικότητα ερμηνεύεται από τον Faraday. Ίσως οι πρώτοι νανοτεχνολόγοι χρονολογούνται από το μεσαίωνα, με τη μελέτη της μεταβολής των σωματιδίων χρυσού και πως παράγεται χρυσός με άλλα χρώματα εκτός του χρυσού. Εν αγνοία τους οι κατασκευαστές του μεσαίωνα εργάζονταν σε μικροσκοπικές σφαίρες χρυσού, οι οποίες απορροφούσαν το φως του ήλιου και η αντανάκλασή τους ήταν σε διάφορες συχνότητες. Αυτό το γεγονός θα παραμείνει μέρος της ιστορίας, ως η επίδραση της νανοτεχνολογίας σε ένα αντικείμενο.

Πολυμερείς νανοϊνες μπορούν να παραχθούν από μια σειρά τεχνικών επεξεργασιών όπως, τράβηγμα, πρότυπη σύνθεση, διαχωρισμός φάσης, αυτό-οργάνωση και ηλεκτροϊονοποίηση (electrospinning). Τα χαρακτηριστικά αυτών δίνονται στους παρακάτω πίνακες:

**Πίνακας 2. Χαρακτηριστικά των τεχνικών επεξεργασιών.**

ΤΕΧΝΙΚΗ	ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΗ ΠΡΟΟΔΟΣ	ΜΠΟΡΕΙ Η ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΝΑ ΚΛΙΜΑΚΩΘΕΙ;	ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ	ΔΙΑΜΟΡΦΩΝΟΝΤΑΙ ΕΥΚΟΛΑ;	ΕΛΕΓΧΟΣ ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΗ ΔΙΑΣΤΑΣΗ
Τράβηγμα	Εργαστήριο	ΟΧΙ	ΝΑΙ	ΝΑΙ	ΟΧΙ
Πρότυπη Σύνθεση	Εργαστήριο	ΟΧΙ	ΝΑΙ	ΝΑΙ	ΝΑΙ
Διαχωρισμός Φάσης	Εργαστήριο	ΟΧΙ	ΝΑΙ	ΝΑΙ	ΟΧΙ
Αυτόοργάνωση	Εργαστήριο	ΟΧΙ	ΝΑΙ	ΟΧΙ	ΟΧΙ
Electrospinning	Εργαστήριο (με δυνατότητες για βιομηχανική πρόοδο)	ΝΑΙ	ΝΑΙ	ΝΑΙ	ΝΑΙ

**Πίνακας 3. Πλεονεκτήματα – Μειονεκτήματα των τεχνικών επεξεργασιών.**

ΤΕΧΝΙΚΗ	ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ	ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ
Τράβηγμα	Ελάχιστες απαιτήσεις εξοπλισμού	Ασυνεχή διαδικασία
Πρότυπη Σύνθεση	Ίνες με διαφορετικές διαμέτρους μπορούν να επιτευχθούν εύκολα με διάφορα πρότυπα	
Διαχωρισμός Φάσης	Ελάχιστες απαιτήσεις εξοπλισμού.	Περιορίζεται σε ειδικά πολυμερή
Αυτό-οργάνωση	Καλό για την απόκτηση μικρότερων νανοϊνών	Πολύπλοκη διαδικασία
Electrospinning	Αποδοτικό. Μπορούν να παραχθούν μακριές συνεχόμενες νανοίνες	Αστάθεια εκτόξευσης

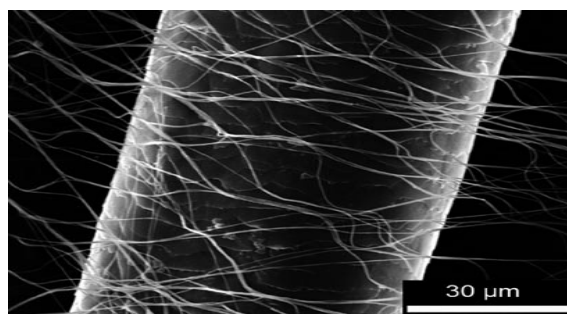
Η ηλεκτροϊνοποίηση είναι μια ιδιαίτερα ευέλικτη μέθοδος για την επεξεργασία διαλυμάτων, κυρίως πολυμερών, σε συνεχείς ίνες με διαμέτρους να κυμαίνονται από μερικά μικρόμετρα μέχρι μερικά νανόμετρα. Αυτή η τεχνική ισχύει σχεδόν για κάθε διαλυτό πολυμερές. Τα πολυμερή μπορεί να τροποποιηθούν χημικά και μπορεί επίσης να προσαρμόζονται με πρόσθετα, από απλό άνθρακα μέχρι και μαύρα σωματίδια σε πολύπλοκα είδη όπως ένζυμα, ιούς και βακτήρια. Η μέθοδος αυτή φαίνεται να είναι απλή, αλλά είναι μια μάλλον περίπλοκη διαδικασία που εξαρτάται από ένα πλήθος μεθόδων και τεχνικών παραμέτρων. Παρέχει πρόσβαση σε εντελώς νέα υλικά, τα οποία μπορεί να έχουν πολύπλοκες χημικές δομές. Η ηλεκτροϊνοποίηση δεν είναι μόνο το επίκεντρο της ακαδημαϊκής έρευνας, εφόσον η τεχνική εφαρμόζεται ήδη σε πολλούς τεχνολογικούς τομείς.

Η συγκεκριμένη μέθοδος είναι η μόνη τεχνική σήμερα που επιτρέπει την κατασκευή συνεχών ινών με διαμέτρους μέχρι και μερικά νανόμετρα. Η ηλεκτροϊνοποίηση μπορεί να

εφαρμοσθεί σε συνθετικά και φυσικά πολυμερή, σε κράματα πολυμερών, σε πολυμερή που διαθέτουν χρωμοφόρα, νανοσωματίδια ή δραστικά μέσα καθώς και σε μέταλλα και κεραμικά. Ίνες με πολύπλοκες αρχιτεκτονικές, όπως κοίλων ινών, μπορούν να παραχθούν με ειδικές μεθόδους ηλεκτροϊνοποίησης. Είναι επίσης δυνατόν να παραχθούν δομές που κυμαίνονται από μεμονωμένες ίνες μέχρι ταξινομημένες δομές ινών. Η ηλεκτροϊνοποίηση δεν χρησιμοποιείται μόνο στα πανεπιστημιακά εργαστήρια, αλλά εφαρμόζεται όλο και περισσότερο στη βιομηχανία. Το πεδίο εφαρμογών σε διάφορους τομείς όπως η οπτοηλεκτρονική, η τεχνολογία αισθητήρων, η κατάλυση, η διήθηση και η ιατρική, είναι πολύ ευρύ.

Οι ίνες από ηλεκτροϊνοποίηση είναι σημαντικά λεπτότερες από μια ανθρώπινη τρίχα. Για την καλύτερη κατανόηση έχουν πραγματοποιηθεί κάποιες υπολογισμοί για ίνες με διαμέτρους της τάξεως των μερικών μικρομέτρων ή νανομέτρων. Εάν η διάμετρος των ινών είναι 10  $\mu\text{m}$ , ίνες με συνολικό μήκος 13 km μπορούν να παραχθούν από 1 g πολυαιθυλενίου. Σε αντίθεση, μια διάμετρος 100 nm οδηγεί σε συνολικό μήκος 130 000 km. Στην πρώτη περίπτωση, το ειδικό εμβαδόν της επιφάνειας των ινών είναι  $0,4 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , ενώ στη δεύτερη περίπτωση, είναι  $40 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Στην τεχνολογία ινών, η μονάδα denier, η οποία διευκρινίζει τη μάζα μιας ίνας με μήκος 9000 m, χρησιμοποιείται συχνά ως μέτρο της λεπτότητας των ινών. Για μια ίνα διαμέτρου 10  $\mu\text{m}$ , η λεπτότητα είναι 1 denier, ενώ για μια ίνα με διάμετρο 100 nm είναι  $10^{-4}$  denier.

Σήμερα, νανοΐνες από συνθετικά ή φυσικά πολυμερή μπορούν να κατασκευασθούν με ελεγχόμενο τρόπο με διαστάσεις ολίγων νανομέτρων και γίνονται λειτουργικές με την προσθήκη φαρμάκων, ημιαγωγών ή νανοσωματιδίων καταλυτών.



**Σχήμα 1.** Μικροσκόπιο σάρωσης ηλεκτρονίων (SEM) της εικόνας μιας ανθρώπινης τρίχας που περιβάλλεται από ηλεκτροϊνοποιημένες ίνες από πολυ(βινυλική αλκοόλη) (PVA).

Υβριδικές ίνες που αποτελούνται από μέταλλα και κεραμικά, είναι εφικτές, αφού είναι νανοϊνες με ένα στερεό ή υγρό πυρήνα και ένα στερεό κέλυφος. Η *ηλεκτροϊνοποίηση*, γνωστή και ως *ηλεκτροστατική κλώση*, έχει τις βάσεις της στις αρχές της μελέτης. Το 1745, ο Bose περιέγραψε αερολύματα που παράγονται από την εφαρμογή υψηλής ηλεκτρικής τάσης σε κάποιες σταγόνες υγρών<sup>[1]</sup>. Το 1882, ο Λόρδος Rayleigh διερευνά το ερώτημα, τι χρειάζεται για να ξεπεραστεί η επιφανειακή τάση μιας σταγόνας<sup>[2]</sup>. Αργότερα, οι πρώτες συσκευές ψεκασμού υγρών μέσω της εφαρμογής ενός ηλεκτρικού φορτίου ήταν κατοχυρωμένες με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας από τους Cooley και Morton το 1902 και 1903<sup>[3-5]</sup>. Το 1929 οι Hagiwaba et al. περιέγραψαν την κατασκευή του τεχνητού μεταξιού μέσω της χρήσης του ηλεκτρικού φορτίου<sup>[6]</sup>. Το κρίσιμο δίπλωμα ευρεσιτεχνίας, στο οποίο περιγράφηκε για πρώτη φορά η ηλεκτροϊνοποίηση των πλαστικών, εμφανίστηκε το 1934 από τον Anton Formhals. Ανεξάρτητα από αυτές τις πρώιμες ανακαλύψεις, η διαδικασία δεν αξιοποιήθηκε εμπορικά. Στη δεκαετία του 1970 οι Simm et al. κατοχύρωσαν με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας την παραγωγή ινών με διαμέτρους μικρότερες του 1 μm<sup>[7]</sup>. Για πρώτη φορά, ίνες ηλεκτροϊνοποίησης, εμφανίστηκαν στην αγορά για εφαρμογές σε φίλτρα<sup>[8]</sup>. Η ηλεκτροϊνοποίηση, απέκτησε ουσιαστικά ακαδημαϊκή προσοχή στη δεκαετία του 1990, η οποία ξεκίνησε εν μέρει από τις δραστηριότητες της ομάδας του Reneker<sup>[9-10]</sup>. Ένας από τους λόγους ενθουσιασμού με το συγκεκριμένο θέμα είναι ο συνδυασμός διαφορετικών επιστημών. Οι ερευνητικές αυτές προσπάθειες στοχεύουν συνήθως σε περίπλοκα και ιδιαίτερα λειτουργικά συστήματα, τα οποία θα μπορούσαν σίγουρα να εφαρμοσθούν σε ένα εμπορικό επίπεδο. Συστήματα ινών, στα οποία οι μακροσκοπικές ιδιότητες μπορούν να απευθύνονται μέσω τροποποιήσεων σε μοριακό επίπεδο, έχουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον.

Το πεδίο εφαρμογής των δυνατοτήτων που παρουσιάζονται από την ηλεκτροϊνοποίηση περιλαμβάνει ένα πλήθος από νέες και ενδιαφέρουσες ιδέες, που αναπτύσσονται με ιλιγγιώδη ταχύτητα. Αυτή η ταχεία ανάπτυξη αντανακλάται από την εκτίναξη του αριθμού των επιστημονικών δημοσιεύσεων και των διπλωμάτων ευρεσιτεχνίας.

Αρκετές εκφράσεις χρησιμοποιούνται για να περιγράψουν την τεχνική της ηλεκτροϊνοποίησης. Μεταξύ αυτών, οι όροι «ηλεκτροστατική νηματοποίηση» και «ηλεκτροϊνοποίηση».

Το αυξημένο ενδιαφέρον της ηλεκτροϊνοποίησης άρχισε τη δεκαετία του 1990 με τη δυνατότητα παραγωγής πολυμερών νανοϊνών υπό εργαστηριακές συνθήκες. Μια αρχή της νανοτεχνολογίας είναι ότι η μείωση των διαστάσεων ενός υλικού οδηγεί σε νέες ιδιότητες. Για παράδειγμα, σε καταλυτικά μεταλλικά σωματίδια, μια μείωση μερικών νανομέτρων στη

διάμετρο συνδέεται συχνά με τις αλλαγές στην κρυσταλλική δομή και τοπολογία της επιφάνειας, καθώς και στις ηλεκτρονικές ιδιότητες. Οι αλλαγές αυτές έχουν άμεση συνέπεια στη συμπεριφορά προσρόφησης, στην καταλυτική δραστηριότητα, καθώς και στην εκλεκτικότητα. Η νανοδομή των επιφανειών μπορεί να οδηγήσει σε έκτακτα αποτελέσματα, όπως για παράδειγμα στο φαινόμενο του λωτού (αυτοκαθαρισμός)<sup>[11]</sup>. Η νανοκλίμακα είναι επίσης ιδιαίτερα σημαντική για τα βιολογικά συστήματα, διότι οι διαστάσεις των πρωτεϊνών, ιών και βακτηρίων, εμπίπτουν σε αυτή την κατηγορία μεγέθους.

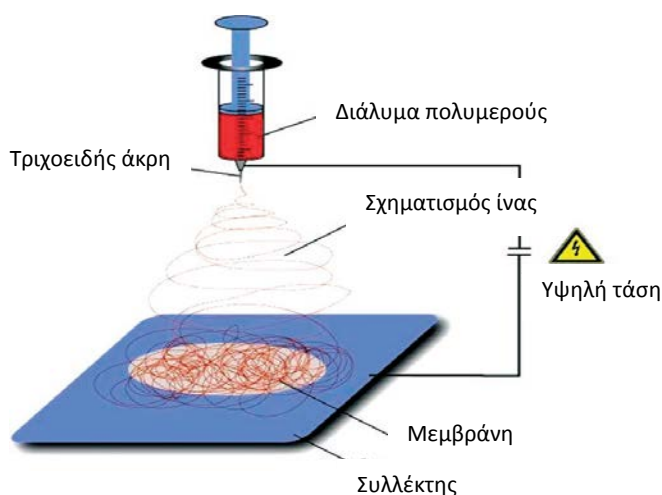
Τα νανοδομημένα συστήματα υπόσχονται πολλά για διάφορες εφαρμογές, όπως είναι η μεταφορά και η στοχευόμενη απελευθέρωση των φαρμάκων και των δραστικών παραγόντων σε οργανισμούς, η μηχανική των ιστών, η επιφάνεια τροποποίησης των εμφυτευμάτων και η επούλωση των τραυμάτων<sup>[12-14]</sup>. Σήμερα στο προσκήνιο, σε σχεδόν όλες αυτές τις εφαρμογές, καθώς και σε εφαρμογές στον τομέα της μικροηλεκτρονικής (όπως η αποθήκευση ενέργειας) βρίσκονται τα νανοσωματίδια και οι νανοσωλήνες από άνθρακα.

## 2. Θ Ε Ω Ρ Η Τ Ι Κ Ο Μ Ε Ρ Ο Σ

### A. ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΪΝΟΠΟΙΗΣΗΣ

#### α. Βασικές αρχές

Με μια πρώτη ματιά, η ηλεκτροϊνοποίηση δίνει την εντύπωση μιας απλής και συνεπώς εύκολα ελεγχόμενης τεχνικής για την παραγωγή ινών στο εύρος των νανομέτρων. Αρχικά τα πολυμερή θα πρέπει να ερευνηθούν ως υλικά που σχηματίζουν ίνες. Αργότερα, υλικά όπως τα μέταλλα, τα κεραμικά και οι ύαλοι θα θεωρηθούν ως πρόδρομοι των ινών. Σε ένα τυπικό πείραμα ηλεκτροϊνοποίησης στο εργαστήριο, ένα διάλυμα πολυμερούς ή τήγματος αντλείται μέσω ενός λεπτού ακροφυσίου με μια εσωτερική διάμετρο της τάξης των 100  $\mu\text{m}$  (Σχήμα 2).



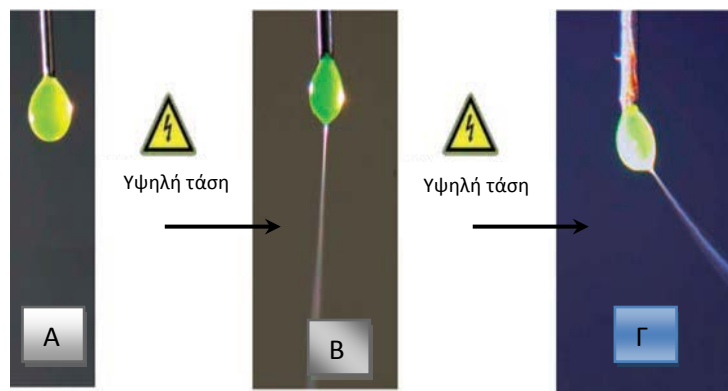
**Σχήμα 2. Εργαστηριακή εγκατάσταση για ένα πείραμα ηλεκτροϊνοποίησης με κάθετη διάταξη των ηλεκτροδίων.**

Το ακροφύσιο χρησιμεύει ταυτόχρονα ως ένα ηλεκτρόδιο, στο οποίο ασκείται υψηλή τάση της τάξεως των  $100\text{-}500 \text{ kV m}^{-1}$  και η απόσταση από το αντίθετο ηλεκτρόδιο είναι 10-25 cm σε σύστημα εργαστηρίου. Τα ρεύματα που ρέουν κατά την ηλεκτροϊνοποίηση, κυμαίνονται από μερικά εκατοστά των νανοαμπέρ μέχρι μικροαμπέρ. Το υπόστρωμα που χρησιμοποιείται συνήθως φέρνει σε επαφή τις ίνες με τον συλλέκτη. Η κατακόρυφη στοίχιση των ηλεκτροδίων «από την κορυφή προς τα κάτω» δεν είναι τυχαία



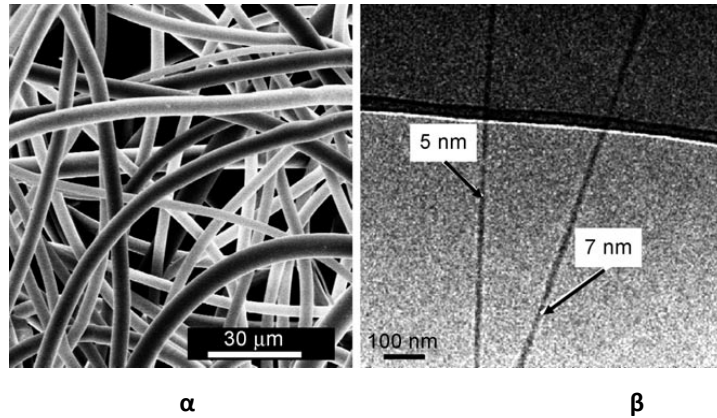
σε σχέση με τη διαδικασία, αλλά η ηλεκτροϊνοποίηση μπορεί να διεξαχθεί και «από κάτω προς τα πάνω» ή οριζοντίως.

Η εφαρμοζόμενη τάση προκαλεί μια κωνικού σχήματος παραμόρφωση της σταγόνας του διαλύματος του πολυμερούς (κώνος Taylor), κατά την κατεύθυνση του συλλέκτη<sup>[15-16]</sup>.



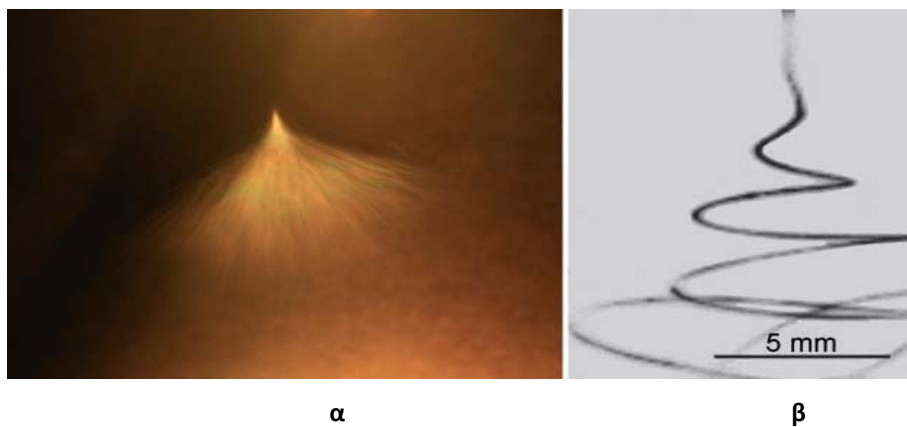
**Σχήμα 3. Μια σταγόνα ενός διαλύματος 5% πολυ(αιθυλενοξειδίου) (PEO) σε νερό, βαμμένου με φθοροσκεΐνη, A) απουσία τάσης, B) σε μία εφαρμοζόμενη τάση 20 kV, με μια κάθετη εξαερούμενη δέσμη ναοϊνών για το αντίθετο ηλεκτρόδιο, Γ) σε μία εφαρμοζόμενη τάση 20 kV, με μια διαγώνια εξαερούμενη δέσμη ναοϊνών για το συλλέκτη.**

Στην ηλεκτροϊνοποίηση η γωνία του κώνου είναι περίπου 30°. Εάν εφαρμόζονται υψηλότερες τάσεις, μια εξαερούμενη δέσμη ναοϊνών σχηματίζεται υπό διαφορετική γωνία καθώς κινείται προς τον συλλέκτη και περιορίζει τη διαδικασία<sup>[17-18]</sup>. Σε άλλες περιπτώσεις ο διαλύτης εξατμίζεται (ή το τήγμα σταθεροποιείται), και στερεές ίνες, με διαμέτρους που κυμαίνονται από μικρόμετρα έως νανόμετρα, καθιζάνουν με υψηλές ταχύτητες (από 40 ms<sup>-1</sup> ή περισσότερο) στο αντίθετο ηλεκτρόδιο.



**Σχήμα 4. (α): SEM εικόνα των ινών από πολυαμίδιο (PA) που παράγεται από τήξη ηλεκτροϊνοποίησης. (β): ηλεκτρονικό μικροσκόπιο μετάδοσης (TEM), εικόνα των ινών από πολυλακτίδιο (PLA) που παράγεται από διάλυμα ηλεκτροϊνοποίησης.**

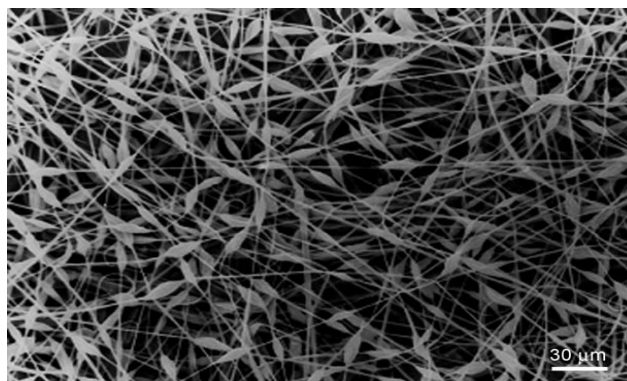
Με μια πιο προσεκτική μελέτη, γίνεται σαφές ότι η τεχνική της ηλεκτροϊνοποίησης είναι πολύ περίπλοκη. Η εκτόξευση, για παράδειγμα, ακολουθεί μόνο μια άμεση διαδρομή προς το συλλέκτη για μια ορισμένη απόσταση, αλλά στη συνέχεια αλλάζει σημαντικά την εμφάνισή του. Η εξαερούμενη δέσμη νανοϊνών κινείται πλευρικά και σχηματίζει μια σειρά από έλικες (θηλιές), το περίβλημα των οποίων έχει τη μορφή ενός ανοιχτού κώνου προς το αντίθετο ηλεκτρόδιο(συλλέκτη)<sup>[19-20]</sup>.



**Σχήμα 5. (α): Φωτογραφία μιας εξαερούμενης δέσμης νανοϊνών του διαλύματος του πολυαιθυλενοξειδίου (PEO) κατά τη διάρκεια της ηλεκτροϊνοποίησης. (β): Υψηλής ταχύτητας φωτογραφία των ασταθειών της εξαερούμενης δέσμης**

Μερικές φορές σχηματίζονται κάποια σφαιρίδια αντί για ίνες κατά τη διάρκεια της ηλεκτροϊνοποίησης. Μπορεί επίσης να σχηματιστούν ίνες με σφαιρίδια διατεταγμένα σαν

μαργαριτάρια. Σε ορισμένες περιπτώσεις, οι ίνες δεν είναι στρογγυλές, αλλά είναι επίπεδες κορδέλες, και σε άλλες περιπτώσεις η κατανομή των διαμέτρων της ίνας είναι μεγάλη.

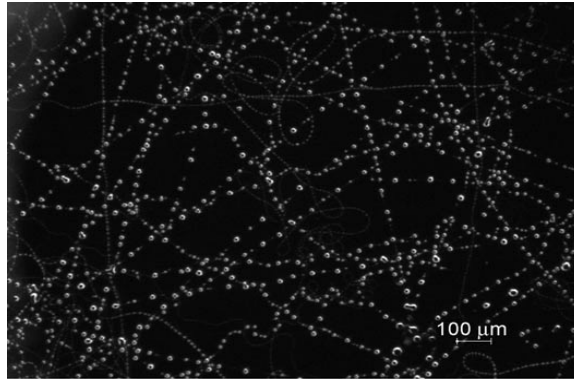


**Σχήμα 6. SEM εικόνα των ακανόνιστου σχήματος ινών από πολυστυρένιο (PS) που παράγεται με ηλεκτροϊνοποίηση από διάλυμα THF.**

Τα σχήματα και οι διαστάσεις των σχηματιζόμενων ινών εξαρτώνται από ένα μεγάλο σύνολο παραμέτρων, όπως για παράδειγμα, τις ιδιότητες του ίδιου του πολυμερούς (μοριακό βάρος, κατανομή μοριακού βάρους, θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης και διαλυτότητα) καθώς και τις ιδιότητες του διαλύματος του πολυμερούς (ιξώδες, ιξωδοελαστικότητα, συγκέντρωση, επιφανειακή τάση και ηλεκτρική αγωγιμότητα). Η πίεση των ατμών του διαλύτη και η θερμοκρασία περιβάλλοντος μπορούν επίσης να έχουν σημαντικές επιπτώσεις. Επιπλέον, οι ιδιότητες του υποστρώματος, το ποσοστό τροφοδοσίας του διαλύματος, η τάση του ηλεκτρικού πεδίου και η γεωμετρία των ηλεκτροδίων (και συνεπώς, η μορφή του ηλεκτρικού πεδίου) διαδραματίζουν ένα σημαντικό ρόλο στην διαμόρφωση των ινών.

### **β. Θεωρητικό Υπόβαθρο**

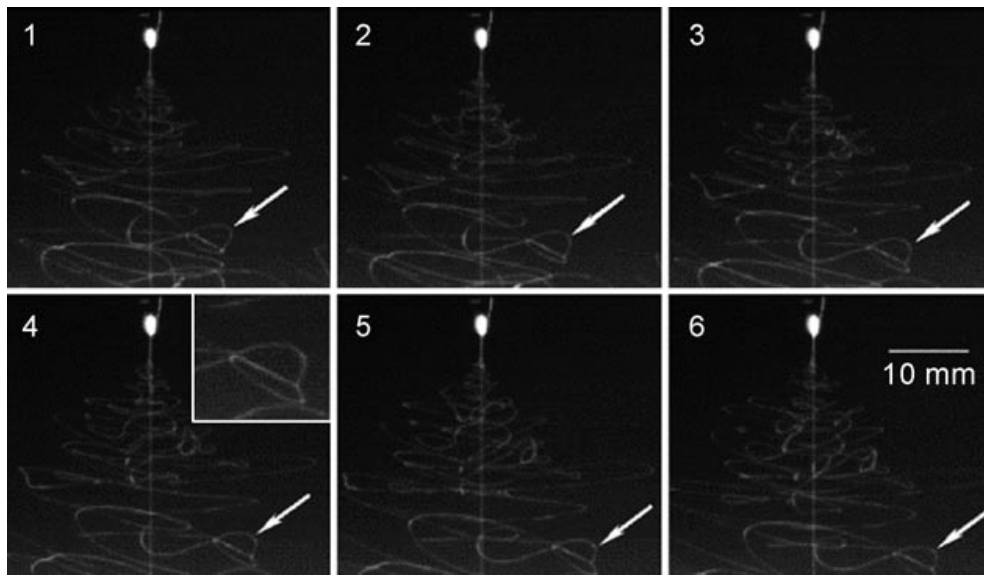
Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, η διαδικασία της ηλεκτροϊνοποίησης είναι πολύ περίπλοκη: μπορεί να περιγραφεί και ως η αστάθεια της αλληλεπίδρασης των διαφόρων φυσικών διεργασιών<sup>[24-26]</sup>. Αυτή η πολυπλοκότητα δεν εντυπωσιάζει, δεδομένου ότι ένα υγρό σκέλος (διαλύματος ή τήγματος) υφίσταται πολύπλοκη δομή σχηματισμού ακόμη και σε διεργασίες απουσίας ενός ηλεκτρικού πεδίου. Η αλυσίδα υποβάλλεται στην αποκαλούμενη αστάθεια Rayleigh. Η τελική κατάσταση είναι μια περιοδική διάταξη των σταγόνων μιας δεδομένης ακτίνας.



**Σχήμα 7. Οπτική εικόνα των σταγονιδίων που σχηματίζονται από την αποσύνθεση ενός τήγματος.**

Κατά τη διάρκεια της ηλεκτροϊονοποίησης, οι άλλες αστάθειες επάγονται από τη σύζευξη του υγρού κώνου με το ηλεκτρικό πεδίο, ειδικότερα η λεγόμενη αξονοσυμμετρική αστάθεια και η καμπτική αστάθεια<sup>[21-23]</sup>. Στην περίπτωση του φορτίου με γνώμονα την αξονοσυμμετρική αστάθεια, μια στατιστική διακύμανση της ακτίνας της εξαερούμενης δέσμης νανοϊνών προκαλεί μια διαφοροποίηση στην πυκνότητα του επιφανειακού φορτίου. Αυτή η διαμόρφωση, με τη σειρά της, δημιουργεί επαπτόμενες δυνάμεις, οι οποίες μαζί με την ακτίνα, διαμορφώνουν και ενισχύουν την ίνα. Το τελικό αποτέλεσμα ενός τέτοιου βρόγχου σύζευξης είναι ο σχηματισμός των σφαιριδίων, τα οποία είναι ευθυγραμμισμένα κατά μήκος της ίνας όπως τα μαργαριτάρια σε μια σειρά. Μεταβάλλοντας τις παραμέτρους της ηλεκτροϊονοποίησης, ο σχηματισμός αυτός μπορεί να παραληφθεί.

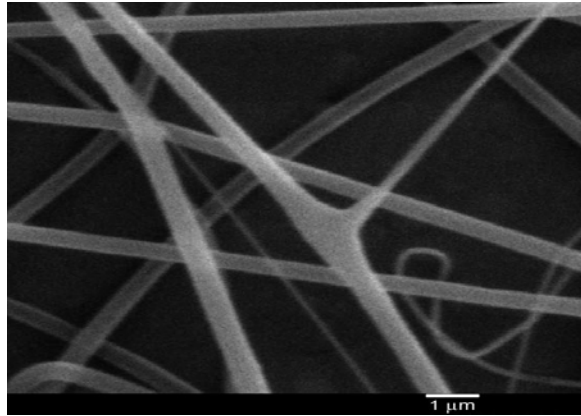
Στον πραγματικό σχηματισμό των ινών, εμφανίζονται οι αστάθειες κάμψης, η εμφάνιση των οποίων είναι εύκολα κατανοητή. Ακόμη και μια απλή γραμμική διάταξη των τριών ίσων ελαστικών φορτίων που καθορίζονται κατά μήκος μιας αλυσίδας, γίνεται ασταθής έναντι της πλευρικής κάμψης. Ιξώδες και ελαστικές δυνάμεις αντιμετωπίζουν αυτές τις εκτροπές. Καμπτικές αστάθειες συμβαίνουν σε υψηλά πεδία και πυκνότητες φορτίου, και μπορούν τυπικά να ενισχυθούν με την αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του διαλύματος πολυμερούς<sup>[27]</sup>. Ένα ευθύγραμμο τμήμα της εξαερούμενης δέσμης μεταφέρεται πλάγια και δημιουργούνται θηλιές στο οριζόντιο επίπεδο. Η διάμετρος της θηλιάς αυξάνεται με το χρόνο της κίνησης κατά την κατεύθυνση του αντίθετου ηλεκτροδίου (με ταχύτητα της τάξεως του  $m s^{-1}$ ).



**Σχήμα 8. Υψηλής ταχύτητας οπτικές εικόνες του σχηματισμού της αστάθειας κατά τη διάρκεια της ηλεκτροϊννοποίησης. Τα βέλη δείχνουν μια διπλή θηλιά.**

Κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας η εξαερούμενη δέσμη νανοϊνών είναι ιδιαίτερα τεταμένη και περιορισμένη. Με βάση αυτές τις περιορισμένες ίνες, παρουσιάζεται ξανά κάμψη και ακολουθείται από το σχηματισμό ενός νέου συνόλου ελικών. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται έως ότου οι ίνες σταθεροποιηθούν ή γίνουν ανθεκτικές έναντι αυτών των ασταθειών, λόγω της μεγάλης τους λεπτότητας.

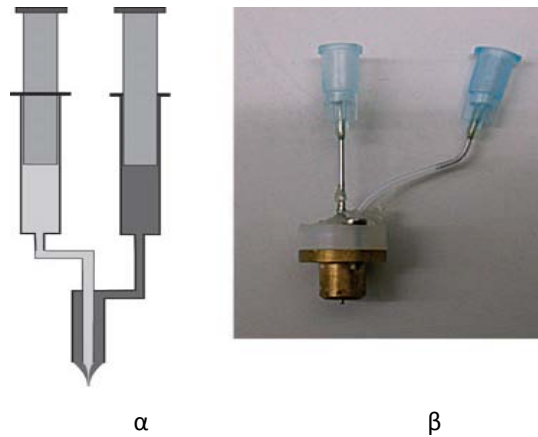
Χάρη σε αυτές τις αστάθειες, νανοΐνες με διάμετρο λίγων νανομέτρων, μπορούν να παραχθούν σταθερά και χωρίς αποσύνδεση του ακροφύσιου με τις σταγόνες. Μερικοί αριθμοί δίνονται για να απεικονίσουν τα χαρακτηριστικά των διεργασιών του σχηματισμού των ινών κατά τη διάρκεια της ηλεκτροϊννοποίησης: τυπικές αναλογίες τάνυσης βρίσκονται στην περιοχή των  $10^5 \text{ s}^{-1}$  και το ποσοστό της τάνυσης είναι πάνω από  $10^5 \text{ s}^{-1}$ . Τέτοιες τιμές δεν είναι προσιτές με άλλες μεθόδους, όπως είναι οι ίνες με εκβολή από ακολουθούμενη τάνυση<sup>[28]</sup>. Τα υψηλά ποσοστά τάνυσης αντικατοπτρίζονται στις μορφολογίες των εξελισσόμενων ινών. Δύο άλλα φαινόμενα που παρατηρούνται συχνά κατά τη διάρκεια της ηλεκτροϊννοποίησης είναι οι διακλαδώσεις και ο κυματισμός των ινών.



**Σχήμα 9. SEM εικόνα μιας διακλαδισμένης ίνας που σχηματίζεται από την εκτόξευση μιας δευτεροβάθμιας εξαερούμενης δέσμης από την πρωτογενή εξαερούμενη δέσμη κατά τη διάρκεια της ηλεκτροϊνοποίησης.**

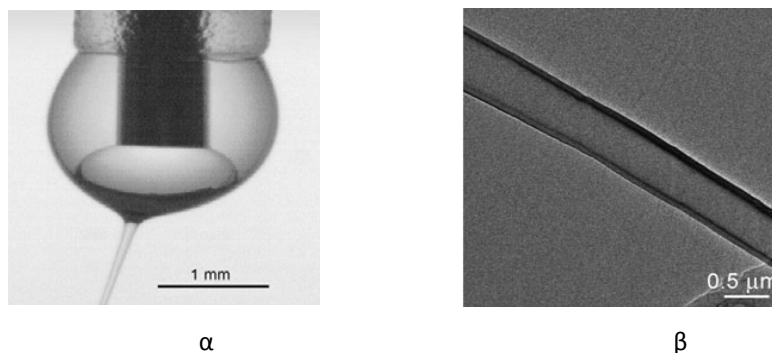
#### **γ. Νανοϊνες Πυρήνα-Κέλυφους (Core-Shell) από Ομοαξονική Ηλεκτροϊνοποίηση**

Σε πολλές περιπτώσεις, η λειτουργικότητα των νανοϊνών μέσω της ενσωμάτωσης των δραστικών (ενεργών) μορίων ή ενώσεων (σε τομείς όπως η τεχνολογία βιοαισθητήρων, η μηχανική οστών, η χορήγησης φαρμάκων και η ηλεκτροϊνοποίηση) οδηγεί σε εμπόδια στη συμβατική ηλεκτροϊνοποίηση. Ένα σημαντικό πρόβλημα είναι συχνά η ανάγκη να κρατούνται οι παράγοντες ενεργοποίησης (για παράδειγμα, ένζυμα, πρωτεΐνες, φάρμακα, ιοί και βακτήρια) σε ένα υγρό περιβάλλον για να διατηρήσουν τη δραστηριότητά τους. Άλλο ένα πρόβλημα μπορεί να είναι ότι το μοριακό βάρος του υλικού που πρόκειται να συμπεριληφθεί στον πυρήνα της ίνας είναι πολύ μικρό για το υλικό με το οποίο θα ηλεκτροϊνοποιηθούν οι ίνες. Σε αυτήν την περίπτωση μπορεί να εφαρμοσθεί μια τροποποιημένη διαδικασία ηλεκτροϊνοποίησης, η ομοαξονική ηλεκτροϊνοποίηση, η οποία χρησιμοποιεί δυο ομόκεντρα ευθυγραμμισμένα ακροφύσια για τη νηματοποίηση<sup>[29-39]</sup> (Σχήμα 10).



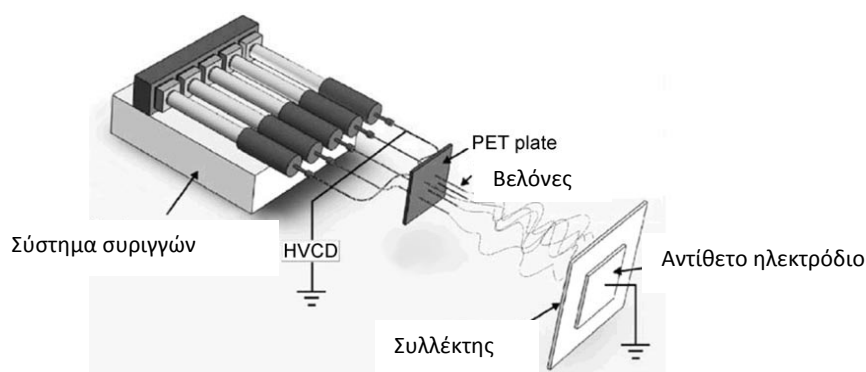
**Σχήμα 10. (α): Μια εγκατάσταση για ομοαξονική ηλεκτροϊνοποίηση (β): Η πειραματική ρύθμιση για ομοαξονική ηλεκτροϊνοποίηση που χρησιμοποιήθηκε στο εργαστήριο.**

Η ίδια τάση εφαρμόζεται και στα δύο ακροφύσια και παραμορφώνει την ένωση των σταγονιδίων. Μια εξαερούμενη δέσμη νανοϊνών παράγεται στην άκρη του σταγονιδίου και, σε μια ιδανική περίπτωση, δημιουργείται μια νανοΐνα πυρήνα-κέλυφος. Κατόπιν μιας πιο προσεκτικής εξέτασης, γίνεται σαφές ότι η ομοαξονική ηλεκτροϊνοποίηση περιλαμβάνει ένα σύνολο περίπλοκων φυσικών διεργασιών, οι οποίες έχουν αποκαλυφθεί μόνο πειραματικά σε κάποιο βαθμό και απαιτούν μαθηματική μοντελοποίηση. Ένα κοινό πρόβλημα κατά τη διάρκεια σχηματισμού των ινών είναι ότι το εξωτερικό των σταγονιδίων μπορεί να μετασχηματίζεται σε μια εξαερούμενη δέσμη νανοϊνών, ενώ το εσωτερικό των σταγονιδίων δεν μπορεί.



**Σχήμα 11. (α): Οπτική εικόνα του πυρήνα-κελύφους σε σταγονίδια των ακροφύσιων για μία συσκευή ομοαξονικής ηλεκτροϊνοποίησης. (β): εικόνα SEM του πυρήνα-κέλυφους της ίνας πολυ(φθοριούχο βινυλιδένιο) (PVDF πυρήνα) και πολυκαρβονικό (PC κέλυφος) που παράγεται από ομοαξονική ηλεκτροϊνοποίηση.**

Ένας σημαντικός λόγος για αυτήν την συμπεριφορά είναι ότι στο εσωτερικό των σταγονιδίων, σε αντίθεση με το εξωτερικό τους, κανένα επιφανειακό φορτίο δεν μπορεί να προκύψει λόγω των ηλεκτροστατικών δυνάμεων. Η παραμόρφωση του εσωτερικού σταγονιδίου εντός του πυρήνα εξαρτάται από το ποσοστό του ιζώδους. Αν έχουν επιλεγεί οι κατάλληλες τεχνικές παράμετροι, οι ίνες πυρήνα-κέλυφους μπορούν να κατασκευασθούν με υψηλή ακρίβεια από μια τεράστια ποικιλία υλικών μέσω ομοαξονικής ηλεκτροϊνοποίησης. Για παράδειγμα, ίνες πυρήνα-κέλυφους μπορούν να σχηματιστούν με πολυστυρένιο (PS) και πολυ(αιθυλενοξειδίο) (PEO). Η ομοαξονική ηλεκτροϊνοποίηση δεν περιορίζεται στη παραγωγή ινών πυρήνα-κέλυφους με έναν συνεχή πυρήνα. Μπορεί επίσης να παράγονται συστήματα με ασυνεχή προσθήκη σχηματιζόμενης σταγόνας σε ένα συνεχές κέλυφος. Αυτό το είδος της μορφολογίας είναι ενδιαφέρον για την ενσωμάτωση των βιολογικών αντικειμένων, για παράδειγμα, την πράσινη φθορίζουσα πρωτεΐνη (GFP), σε ένα υδατικό περιβάλλον, ή για την αποθήκευση και απελευθέρωση ελεγχόμενων φαρμάκων. Το πλεονέκτημα της ομοαξονικής ηλεκτροϊνοποίησης σε τέτοιες περιπτώσεις είναι ότι το εσωτερικό σταγονίδιο δεν φορτίζεται ηλεκτρικά και ότι οι μηχανικές δυνάμεις που επηρεάζουν το σχηματισμό ινών είναι μικρές και θεωρητικά αξιολογήσιμες.



**Σχήμα 12. Μια πειραματική διάταξη για πολλαπλή εξαερούμενη δέσμη νανοϊνών ηλεκτροϊνοποίησης. HVDC = υψηλή τάση τροφοδοσίας συνεχούς ρεύματος.**

Με την επιλογή των κατάλληλων συνδυασμών διαλύτη, είναι δυνατή η παραγωγή κοίλων ινών πυρήνα-κέλυφους. Μετά την εξάτμιση του διαλύτη, το πολυμερές του πυρήνα καθιζάνει στα τοιχώματα του προηγούμενα σχηματισμένου κελύφους. Η ομοαξονική ηλεκτροϊνοποίηση χρησιμοποιήθηκε επίσης για την παραγωγή κεραμικών κοίλων ινών. Υλικά μη σχηματισμού ινών όπως τα ολιγομερή, τα μεταλλικά άλατα, τα ένζυμα και οι



διαλύτες, μπορούν επίσης να ακινητοποιηθούν χρησιμοποιώντας αυτήν τη μέθοδο. Τέλος, θα πρέπει να αναφερθεί ότι οι μελέτες *ηλεκτροψεκασμού* (electrospraying) έχουν παίξει ένα μείζονα ρόλο στην ανάπτυξη της ομοαξονικής νηματοποίησης. Σε μια προσέγγιση παρόμοια με την ομοαξονική ηλεκτροϊνοποίηση, ρεύματα που περιλαμβάνουν αέριο χρησιμοποιούνται για τη σταθεροποίηση της πολυμερούς εξαερούμενης δέσμης νανοϊνών κατά τη διάρκεια της ηλεκτροϊνοποίησης<sup>[40]</sup>. Η χρήση των δύο φάσεων της ηλεκτροϊνοποίησης, που ενθυλακώνουν υλικά τα οποία δεν μπορούν να ηλεκτροϊνοποιηθούν (όπως το νερό)<sup>[41-42]</sup>, είναι επίσης αξιοσημείωτη. Η χρήση αρκετών συριγγών σε παράλληλη ευθυγράμμιση επιτρέπει την κατασκευή υμενίων που αποτελούνται από διαφορετικά υλικά<sup>[43-47]</sup>. Τα πολλαπλά ακροφύσια ηλεκτροϊνοποίησης είναι ακόμα πιο περίπλοκη διαδικασία σε σχέση με το μονό ακροφύσιο, λόγω π.χ. της απόκρουσης μεταξύ ομοίων φορτισμένων ακροφυσίων.

Μια λεπτομερής εξέταση του θέματος αυτού είναι ιδιαίτερα σημαντική για την υψηλή αποδοτικότητα και τις πολύπλοκες αρχιτεκτονικές υμενίου.

## **B. ΕΠΙΛΟΓΗ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΚΑΙ ΤΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ**

Γενικά, σχεδόν όλα τα διαλυτά ή εύτηκτα πολυμερή μπορεί να εξελιχθούν σε ίνες με ηλεκτροϊνοποίηση, υπό την προϋπόθεση ότι οι μοριακοί παράγοντες (όπως η διαλυτότητα, η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, το σημείο τήξεως, η ταχύτητα κρυστάλλωσης, το μοριακό βάρος και η τιμή του pH) καθώς επίσης η διαδικασία των παραμέτρων (όπως συμπύκνωση, ηλεκτρική αγωγιμότητα, επιφανειακή τάση, ρυθμός τροφοδοσίας, διαχωρισμός και γεωμετρία ηλεκτροδίου, θερμοκρασία και σχετική υγρασία) έχουν ρυθμιστεί σωστά. Από αυτή την άποψη, η εμπειρική γνώση είναι ζωτικής σημασίας, αλλά όπως αναφέρθηκε παραπάνω, τα θεωρητικά μοντέλα μπορούν όλο και περισσότερο να εφαρμοσθούν στις προβλέψεις των διαστάσεων και των δομών των παραγόμενων ινών. Κατά την επιλογή του συστήματος, το υλικό του πολυμερούς εξετάζεται πρώτο, και επιλέγεται με βάση της απαιτούμενες ιδιότητες των ινών και των αναγκαίων παραμέτρων ινοποίησης. Οι ίνες θα πρέπει να είναι ανάλογα με τη χρήση τους, αδιάλυτες, ηλεκτρικά αγωγίμες, να έχουν μηχανική αντοχή και θα πρέπει να έχουν χημειοεπιλεκτική αντιδραστικότητα, για παράδειγμα. Όσον αφορά τις παραμέτρους της ινοποίησης, η διαλυτότητα στο νερό είναι συχνά ένα σημαντικό κριτήριο. Εκτός από αυτές τις καθαρά τεχνικές απαιτήσεις, οι θεμελιώδεις πτυχές μπορούν επίσης να διαδραματίσουν κάποιο ρόλο στην επιλογή του συστήματος. Για παράδειγμα, η επίδραση των περιορισμένων

αποτελεσμάτων (που προκαλούνται από τις μικρές διαστάσεις των νανοϊνών), περίπλοκων συστημάτων πολυμερών με ιδιαίτερες διαμορφώσεις, μορφολογίες και λειτουργίες είναι ακόμα ευρέως άγνωστη.

Εκτός από τα βιοπολυμερή και τα παράγωγά τους, υδατοδιαλυτά πολυμερή, συστήματα με βάση διαλυτά πολυμερή και πολυφασικά συστήματα πολυμερών (για παράδειγμα, μίγματα, κατά συστάδες και εμβολιασμένα συμπολυμερή) θα εξεταστούν στη συνέχεια. Ωστόσο, για να αποκτήσουμε μια πρώτη επισκόπηση της επίδρασης των διαφόρων παραμέτρων στη διάμετρο και στη μορφολογία της ίνας ειδικότερα, γίνεται αναφορά στο έργο των Fong et al., Koombhongse et al., Deitzel et al. και Shin et al.<sup>[48-51]</sup>. Σε αυτά τα ερευνητικά άρθρα, ένας αριθμός των μεθόδων τους και των επιπτώσεών τους στην αρχιτεκτονική της ίνας και των διαστάσεών της, συζητούνται με τη βοήθεια παραδειγμάτων όπως του PEO, του PS και του πολυ(αιθερο ιμίδιου) (PEI)<sup>[52-53]</sup>. Σε γενικές γραμμές παρατηρήθηκε ότι οι ίνες γίνονται πιο ομοιόμορφες και αποκτούν ένα πιο κυλινδρικό σχήμα με την αύξηση της συγκέντρωσης του διαλύματος πολυμερούς. Η διάμετρος της ίνας αυξάνεται επίσης με την αύξηση της συγκέντρωσης του πολυμερούς. Σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις, όλο και περισσότερες λεπτότερες ίνες σχηματίζονται, με επιπλέον σφαιρίδια κατά μήκος του άξονα των ινών και, σε πολύ μεγάλη αραιώση, ο σχηματισμός των ινών δε θα λαμβάνει πλέον χώρα. Ο σχηματισμός των σφαιριδίων υπάρχει περίπτωση να μπορεί να προληφθεί με την αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του διαλύματος, έτσι ώστε να μπορούν να παραχθούν ίνες με διάμετρο κάτω από μερικά νανόμετρα. Το κατάλληλο ιξώδες του διαλύτη, συνήθως κυμαίνεται από δεκάδες έως εκατοντάδες millipascals ανά δευτερόλεπτο και η ηλεκτρική αγωγιμότητα σε οργανικούς διαλύτες τυπικά κυμαίνεται από νάνο σε microsiemens ανά εκατοστό. Η επιφανειακή τάση των διαλυμάτων είναι συνήθως περίπου  $30 \text{ mNm}^{-1}$  και μπορεί να επηρεαστεί σημαντικά από την προσθήκη τασιενεργών<sup>[54-55]</sup>. Η μορφολογία των ινών μπορεί επίσης να διαμορφώνεται πολύ συχνά προς κυλινδρική με την κατάλληλη επιλογή μίγματος διαλύτη.

Δεν είναι δυνατόν να γίνει μια γενική σύσταση για τις συγκεντρώσεις και τα προκύπτοντα ιξώδη, την ηλεκτρική αγωγιμότητα και τις επιφανειακές τάσεις, διότι οι ιδανικές τιμές των παραμέτρων αυτών ποικίλλουν σημαντικά ανάλογα με το σύστημα πολυμερούς – διαλύτη. Η ποικιλία των ηλεκτροδίων και η χρήση εναλλασσόμενου ή συνεχούς ρεύματος συχνά δεν φαίνεται να έχουν μεγάλη επιρροή, αλλά παρατηρήθηκε ένας σημαντικά υψηλότερου βαθμού προσανατολισμός των ινών PEO και μια υψηλότερη πυκνότητα των ινών καρβοξυμεθυλοκυτταρίνης όταν χρησιμοποιήθηκε εναλλασσόμενο ρεύμα<sup>[56]</sup>. Διαφορετικές πολικότητες αναφέρθηκαν στα αποτελέσματα σε διαφορετικές

μορφολογίες των ινών του PA από τους Suraphol et al. Η ηλεκτροστατική φόρτιση των ινών παίζει σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό των μεμβρανών κατά την απόθεση επί του υποστρώματος, αλλά το θέμα αυτό έχει συζητηθεί μόνο σε λίγες δημοσιεύσεις<sup>[57]</sup>.

Αν και η ηλεκτροϊνοποίηση των διαλυμάτων πολυμερούς επιτρέπει την κατασκευή ινών με σχετικά χαμηλές διαμέτρους, η παραγωγικότητα, όσον αφορά τα διαλύματα 1-20% κ.β., είναι μέτρια. Εξάλλου η εξάτμιση του διαλύτη μπορεί ουσιαστικά να παρεμποδίζει τη διαδικασία της ηλεκτροϊνοποίησης. Μία εναλλακτική λύση θα μπορούσε να είναι η ηλεκτροϊνοποίηση με τήξη, αλλά αυτή η μέθοδος οδηγεί σε μια ίνα μέσης διαμέτρου που είναι σημαντικά μεγαλύτερη από 1  $\mu\text{m}$ . Οι Levit και Terper έδειξαν ότι η ηλεκτροϊνοποίηση των πολυμερών είναι επίσης δυνατή χρησιμοποιώντας ως διαλύτη  $\text{CO}_2$ <sup>[58]</sup>. Οι Dalton et al. απέδειξαν ότι χωρίς διαλύτη τήγματος ηλεκτροϊνοποίησης μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ηλεκτροϊνοποίηση του PEO-b-PCL κατά συστάδες συμπολυμερούς άμεσα επάνω στα ζωντανά κύτταρα, χωρίς να προκαλούν κυτταρικό θάνατο<sup>[59]</sup>. Λόγω του υψηλού ιξώδους, η ηλεκτροϊνοποίηση από πολυμερή που λιώνουν απαιτεί μεγάλους διαχωρισμούς ηλεκτροδίων, και αυτά με τη σειρά τους απαιτούν υψηλά ηλεκτρικά πεδία. Κάτω από κανονική ατμόσφαιρα, τέτοια μεγάλα ηλεκτρικά πεδία οδηγούν σε κίνδυνο ηλεκτροπληξίας. Αλλαγή της ατμοσφαιρικής σύνθεσης και της υγρασίας μπορεί να έχει σημαντικές επιπτώσεις στην διαδικασία ηλεκτροϊνοποίησης. Οι Kim et al. ανέφεραν ότι ίνες πολυκαπρολακτόνης (PCL) έχουν σημαντικά καλύτερες ιδιότητες όταν ηλεκτροϊνοποιηθούν (από διάλυμα) υπό κενό<sup>[60]</sup>. Οι Rangkuram και Reneker διαπίστωσαν πως λαμβάνονται σαφώς λεπτότερες ίνες από τήγμα πολυπροπυλενίου (PP) όταν αυτό ηλεκτροϊνοποιηθεί υπό κενό αντί υπό κανονική πίεση<sup>[61]</sup>. Ο Becker ανέφερε ότι παρασκεύασε ίνες με διάμετρο 900 nm από ηλεκτροϊνοποίηση τήξης μίγματος PA με διαφορετικά μοριακά βάρη υπό ατμόσφαιρα  $\text{SF}_6$ <sup>[62]</sup>. Αυτή η διάμετρος είναι καλή, ωστόσο οι σύγχρονες διαδικασίες εμφυσούμενου τήγματος μπορούν να παράγουν σημαντικά λεπτότερες ίνες και σε υψηλότερη παραγωγικότητα.

Η ποικιλία των πιθανών παραμέτρων που προκύπτουν με τις νέες αρχιτεκτονικές των ινών θα γίνει ακόμη μεγαλύτερη με τις νέες τεχνικές. Οι Yarin και Zussman ανέπτυξαν ένα σύστημα δύο φάσεων που αποτελείται από ένα φεροηλεκτρικό σύστημα δυο φάσεων, ένα φεροηλεκτρικό αναστολέα και ένα διάλυμα πολυμερούς, το οποίο θα μπορούσε να είναι ένα πολλαπλό ακροφύσιο ηλεκτροϊνοποίησης, και θα κατευθύνεται προς τον συλλέκτη μέσω της ταυτόχρονης εφαρμογής των μαγνητικών και ηλεκτρικών πεδίων<sup>[63]</sup>. Στο μικρό ηλεκτρόδιο διαχωρισμού, οι ίνες ηλεκτροϊνοποίησης θα μπορούσαν να κατατεθούν με πολύ μεγάλη ακρίβεια<sup>[64-66]</sup>.

Όπως φαίνεται από τα παραδείγματα που παρουσιάζονται παραπάνω, η μεταβολή των παραμέτρων διεργασίας της ηλεκτροϊνοποίησης παρέχει ποικίλες δυνατότητες για την στοχοθετημένη προσαρμογή των χημικών και φυσικών ιδιοτήτων των υλικών ηλεκτροϊνοποίησης. Περαιτέρω δυνατότητες παρέχονται από την επιλογή του συστήματος υλικού, όπως θα συζητηθεί παρακάτω.

#### **α. Βιοπολυμερή και τροποποιημένα βιοπολυμερή**

Πολλά βιοπολυμερή, τροποποιημένα βιοπολυμερή και μείγματα βιοπολυμερών με συνθετικά πολυμερή έχουν υποστεί επεξεργασία σε νανοΐνες μέσω ηλεκτροϊνοποίησης. Πολύ συγκεκριμένες συνθήκες είναι συχνά αναγκαίες, όπως η χρήση ειδικών διαλυτών ή η επεξεργασία των υλικών, όπως μείγματα (για παράδειγμα, με PEO ή PVA). Η ηλεκτροϊνοποίηση του κολλαγόνου για εφαρμογές στην μηχανική ιστών ήταν δυνατή από εξαφθοροϊσοπροπυλική αλκοόλη, ή ως μείγμα με PEO ή PLA-co-PCL. Βελτιστοποίηση των παραμέτρων ινοποίησης οδήγησαν στις ίνες κολλαγόνου, με διάμετρο από 200-500 nm. Μετουσιωμένο κολλαγόνο είχε ηλεκτροϊνοποιηθεί από υδατικό διάλυμα και 2,2,2-τριφθοροαιθανόλη, είτε σε καθαρή μορφή είτε ως μείγμα<sup>[67-74]</sup>. Άλλες πρωτεΐνες και ένζυμα, όπως η καζεΐνη, η λιπάση, η κυτταρινάση, η αλβουμίνη βόειου ορού (BSA), και η λουσιφεράση, θα μπορούσαν μόνο να υποβληθούν σε επεξεργασία με ηλεκτροϊνοποίηση ως μείγματα με συνθετικά πολυμερή<sup>[75-78]</sup>. Οι ίνες που περιέχουν ένζυμα συχνά αποκαλούνται βιοδραστικές, αν και αυτός ο όρος είναι πραγματικά περιττός, επειδή όλες οι ίνες θα πρέπει να είναι βιοδραστικές με κάποιο τρόπο. Απροσδόκητα, μια αυξημένη ενζυμική δραστηριότητα συχνά αναφέρεται όταν τα ένζυμα ακινητοποιούνται σε ίνες ηλεκτροϊνοποίησης. Η απελευθέρωση ενζύμων από ίνες μέσω ηλεκτροϊνοποίησης πολυμερών μιγμάτων είναι γενικά πολύ γρήγορη (απελευθέρωση “έκρηξης”), αλλά μπορεί να επιβραδυνθεί σημαντικά με επικάλυψη των ινών<sup>[79-82]</sup>.

Το ινωδογόνο, ένα φυσικό υλικό επούλωσης πληγών, υποβλήθηκε σε επεξεργασία με ίνες, διαμέτρου από 0,08 έως 1,2 nm με ηλεκτροϊνοποίηση<sup>[83]</sup>. Πολλές μελέτες περιγράφουν την ηλεκτροϊνοποίηση του μεταξιού και πολυμερών σαν μετάξι, κυρίως για βιοϊατρικές εφαρμογές<sup>[84-98]</sup>. Τεχνητό μετάξι αράχνης λαμβάνεται μέσω ηλεκτροϊνοποίησης, από αλκοόλη εξαφθοροϊσοπροπυλαιθέρα. Η χιτίνη και η χιτοζάνη μπορούν να ηλεκτροϊνοποιηθούν ως καθαρά υλικά και ως μείγματα<sup>[99-108]</sup>. Αυτές οι ίνες έχουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τους επιδέσμους επούλωσης. Ιδιαίτερα αξιοσημείωτη είναι η αντιβακτηριακή δραστηριότητα από ίνες που παράγονται από μίγματα τεταρτοταγούς χιτοζάνης / PVA. Η κυτταρίνη, ένα κλασικό υλικό ινών, είχε ηλεκτροϊνοποιηθεί από

συστήματα N-μεθυλομορφολίνης N-οξειδίου (NMO) / συστήματα νερού και N, N-διμεθυλοκεταμιδίου/ LiCl (λιθιοχλωριδίου) σε ίνες με διάμετρο στο εύρος του υπομικρομέτρου<sup>[109-110]</sup>. Η οξική κυτταρίνη, ένα παράγωγο κυτταρίνης που είναι διαλυτό σε οργανικούς διαλύτες, έχει ηλεκτροϊνοποιηθεί χωρίς κανένα πρόβλημα.

### **β. Ηλεκτροϊνοποίηση και η διασταυρούμενη(Cross-linking) σύνδεση υδατοδιαλυτών πολυμερών**

Υδατοδιαλυτά πολυμερή, όπως PEO, PVA, πολυ(ακρυλικό οξύ) (PAA), πολυακρυλαμίδιο, πολυηλεκτρολύτες, πολυ(βινυλοπυρρολιδόνη) (PVP) και υδροξυπροπυλοκυτταρίνη (HPC) προσφέρουν ποικιλία πλεονεκτημάτων για ηλεκτροϊνοποίηση. Οι ιδιότητες διαλυτότητας του νερού μπορεί να ρυθμισθούν από την τιμή του pH, τη θερμοκρασία ή από την προσθήκη τασιενεργών ή άλλων διαλυτών (για παράδειγμα αλκοόλες). Ίνες προερχόμενες από ηλεκτροϊνοποίηση υδατοδιαλυτών πολυμερών αποσυντίθενται ταχέως κατά την επαφή τους με το νερό. Ενώ αυτή η ιδιότητα μπορεί να παρουσιάζει ενδιαφέρον για βιοϊατρικές εφαρμογές, η πρόσθετη σταθεροποίηση των εν λόγω ινών με εγκάρσια σύνδεση είναι αναγκαία για άλλες τεχνικές εφαρμογές (όπως, για φίλτρα και για κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα). Παρά την ποικιλία των δυνατοτήτων σύνθεσης, μόνο ένας μικρός αριθμός υδατοδιαλυτών πολυμερών έχει ηλεκτροϊνοποιηθεί από νερό ή μίγματα διαλυτών που περιέχουν νερό<sup>[111-121]</sup>.

Οι πλέον εκτεταμένες έρευνες έχουν διεξαχθεί για PEO και PVA, διότι και τα δύο αυτά πολυμερή είναι εύκολα διαθέσιμα σε διαφορετικά μοριακά βάρη. Το PEO είναι ιδιαίτερα ευέλικτο για ηλεκτροϊνοποίηση, επειδή είναι διαλυτό σε πολλούς άλλους διαλύτες (εκτός του νερού). Οι ίνες PEO είναι ιδιαίτερα ενδιαφέρουσες για βιοϊατρικές εφαρμογές, λόγω της καλής τους συμβατότητας<sup>[122]</sup>. Ωστόσο, με την αύξηση του βαθμού πολυμερισμού, το ενδεχόμενο επιρροής του μεταβολισμού πρέπει να ληφθεί υπόψη. Η υδρολυτική αποσύνθεση των φυσιολογικώς διασπώμενων ινών πολυμερούς μπορεί να επηρεασθεί από την προσθήκη υδρόφιλου PEO, όπως φαίνεται για την περίπτωση του PLA<sup>[123]</sup>. Η υδροφιλία και ο ρυθμός αποσύνδεσης των σχηματισμένων ινών πολυμερούς μπορούν επίσης να έχουν επιπτώσεις στη βιολογική δραστηριότητά του ως προς τα κύτταρα. Σε σύγκριση με το PEO, το PVA έχει ένα ακόμα μεγαλύτερο πεδίο εφαρμογής λόγω του βαθμού υδρόλυσής του, με συνέπεια, η διαλυτότητά του στο νερό να μπορεί να ρυθμισθεί<sup>[124-127]</sup>. Οι υδρόξυ ομάδες(OH) του PVA μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως αντιδρώσες ομάδες είτε πριν είτε μετά την ηλεκτροϊνοποίηση. Η κρυσταλλικότητα και συνεπώς, η αντίσταση στο νερό των ηλεκτροϊνοποιημένων ινών του PVA μπορεί να

αυξηθούν με κατεργασία σε διαλύτες. Στο PAA μπορεί να εφαρμοσθεί ηλεκτροϊνοποίηση από υδατικό διάλυμα σχεδόν τόσο καλά όσο και στο PVA. Περαιτέρω τροποποιήσεις είναι δυνατές μέσω της μεταβολής της τιμής του pH και την προσθήκη αλάτων<sup>[128-130]</sup>. Η φυσική σταθερότητα των μιγμάτων PVA/PAA έναντι του νερού μπορεί να βελτιωθεί σημαντικά με χημικές αντιδράσεις διασύνδεσης<sup>[131]</sup>. Αντίστοιχα, η αντίσταση στο νερό των ινών από ηλεκτροϊνοποίηση με μίγματα PVA/PAA αυξήθηκε με αντιδράσεις εστεροποίησης και αντιδράσεις αλκοόλης με πολυαλδεΐδες. Αυτό το αποτέλεσμα είναι σημαντικό για μια ποικιλία τεχνικών εφαρμογών. Ωστόσο, θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη ότι εάν οι διασταυρωμένοι παράγοντες δεν αντιδράσουν υπάρχει πιθανότητα να δημιουργηθούν σημαντικές μεταβολές στις ιδιότητες του πολυμερούς (όπως τοξικότητα). Για παράδειγμα, η υδροφιλικότητα καθώς και η διόγκωση των ινών PVA σε νερό, μπορεί να αυξηθεί μέσω διασύνδεσης με PAA, εξαιτίας της παρουσίας καρβόξυ ομάδων που δεν αντέδρασαν<sup>[132]</sup>.

Μια ενδιαφέρουσα παραλλαγή της εγκάρσιας σύνδεσης του PVA με PAA ή πολυαλδεΐδων επιτεύχθηκε με ηλεκτροϊνοποίηση σε ίνες PVA / κυκλοδεξτρίνης, οι οποίες δείχνουν πως η συμπεριφορά διόγκωσης σε νερό μετά από θερμική διαδικτύωση εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το pH. Η ενεργοποίηση του PVA με φωτο-διασυνδεόμενα υποκατάστατα οδηγεί σε ηλεκτροϊνοποίηση PVA παραγώγων που μπορεί να δικτυώνονται μέσω της έκθεσης στο φως<sup>[133]</sup>. Αυτή η διαδικασία οδηγεί σε καλύτερη ισορροπία ενέργειας και επιτρέπει την κατευθυνόμενη εγκάρσια σύνδεση. Πρόσφατα, νανοΐνες πολυβουτανεδίου σταθεροποιήθηκαν από την εν ψυχρό ροή μέσω φωτο-διασύνδεσης<sup>[134]</sup>. Μια αξιοσημείωτη παραλλαγή της διασύνδεσης νανοϊνών ηλεκτροϊνοποίησης είναι η δραστική ηλεκτροϊνοποίηση. Η έννοια της δραστικής ηλεκτροϊνοποίησης προσφέρει διάφορες δυνατότητες για τη δυναμική μεταβολή του ιξώδους. Ωστόσο, η διαδικασία ηλεκτροϊνοποίησης γίνεται τεχνικώς πιο πολύπλοκη και ιδιαίτερα οι περιβαλλοντολογικές συνθήκες, πρέπει να ελέγχονται με ακρίβεια<sup>[135]</sup>. Η PVP μπορεί επίσης να ηλεκτροϊνοποιηθεί από υδατικό διάλυμα μέσω μιγμάτων PVP. Ένας μεγάλος αριθμός δημοσιεύσεων έχουν αναφέρει την κατασκευή ινών μέσω ηλεκτροϊνοποίησης σύνθετων υλικών της PVP με μεταλλικές ενώσεις, ιούς ή ένζυμα<sup>[136-159]</sup>. Ενώσεις μετάλλου χρησιμοποιούνται γενικά σε μορφή κolloειδούς διαλύματος και οι ίνες PVP χρησιμοποιούνται ως πρότυπα. Με τον τρόπο αυτό, για παράδειγμα, μπορεί να παράγονται κεραμικές ίνες με διαμέτρους που να φτάνουν στην περιοχή του υπομικρομέτρου. Πιο σύνθετες δομές μπορεί να παρασκευασθούν μέσω της ομοαξονικής ηλεκτροϊνοποίησης του PVP<sup>[160-167]</sup>. Αντίθετα, η ηλεκτροϊνοποίηση της HPC έχει αναφερθεί μόνο μία φορά, αν και η

HPC είναι εμπορικά διαθέσιμη, είναι πολύ ευδιάλυτη στο νερό, και επιπλέον, έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω των λυοτροπικών ιδιοτήτων της σε υδατικό διάλυμα.

#### **γ. Ηλεκτροϊνοποίηση από βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή**

Πολυμερή τα οποία είναι βιοαποικοδομήσιμα ή υδρολυόμενα υπό φυσιολογικές συνθήκες, όπως αλειφατικός πολυεστέρας, πολυανδρίτες και πολυφωσφαζένια, είναι σημαντικά για μια μεγάλη ποικιλία εφαρμογών. Η ηλεκτροϊνοποίηση ινών από βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή είναι το επίκεντρο εντατικής μελέτης για φαρμακευτικές εφαρμογές και για εφαρμογές στη μηχανική ιστών. Το PLA, ένας αλειφατικός πολυεστέρας, είναι ένα από τα κλασικά βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή και έχει ηλεκτροϊνοποιηθεί επιτυχώς.

Ένας λόγος για την ευκολία με την οποία τα ισομερή του PLA μπορεί να ηλεκτροϊνοποιηθούν είναι η μεγάλη τους διαλυτότητα σε αλογονωμένους αλειφατικούς διαλύτες. Το πολυ(γλυκολικό οξύ) (PGA) έχει χρησιμοποιηθεί μόνον σε περιορισμένο βαθμό, ενώ η PCL, η οποία είναι πλήρως διαλυτή σε πολλούς διαλύτες και συμπολυμερή της PCL, έχει χρησιμοποιηθεί εκτεταμένα για την κατασκευή μεμβρανών μέσω ηλεκτροϊνοποίησης<sup>[168-177]</sup>. Ο PHB πολυ(υδροξύβουτυρικός εστέρας) και τα ευέλικτα παράγωγά του έχουν εξετασθεί μόνο σε μερικές μελέτες<sup>[178-179]</sup>. Η πολυ(εστερουρεθάνη) (PEU), επίσης, έχει χρησιμοποιηθεί συχνά, γεγονός που προκαλεί έκπληξη διότι αυτά τα πολυμερή αντιπροσωπεύουν μια μεγάλη ποικιλία υλικών με περιορισμένες ιδιότητες διαλύματος. Η ηλεκτροϊνοποίηση της PEU έχει αναφερθεί μόνο σε δύο άρθρα. Ένας μεγάλος αριθμός εργασιών έχουν δημοσιευθεί για μίγματα, σύνθετα υλικά, συμπολυμερή και συμπολυμερή κατά συστάδες διαφόρων βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών<sup>[180-190]</sup>. Τέτοια συστήματα έχουν χρησιμοποιηθεί για την απελευθέρωση των λειτουργικών υλικών, όπως BSA και νανοσωματίδια αργύρου.

#### **δ. Ηλεκτροϊνοποίηση πολυμερών διαλυόμενων σε οργανικούς διαλύτες και πολυμερών με βάση τις πρόδρομες ουσίες των διαλυόμενων οργανικών διαλυτών**

Σε προηγούμενη παράγραφο αναφέρθηκαν μερικά βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή που μπορεί να ηλεκτροϊνοποιηθούν από οργανικούς διαλύτες. Ωστόσο, υπάρχουν φυσικά, πολλά άλλα πολυμερή διαλυόμενα σε οργανικούς διαλύτες (οργανοδιαλυτά πολυμερή) συμπεριλαμβανομένων των PS, PAN, πολυ(ανθρακικά) (PC), αλειφατικά και αρωματικά PA, πολυϊμίδια (PI), πολυ(βενζιμιδαζόλιο) (PBI), πολυ(τερεφθαλικό αιθυλένιο) (PET), PU,

πολυ[αιθυλενο-co-(οξικός βινυλεστέρας)] (PEV) πολυ(βινυλοχλωρίδιο) (PVC), πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας) (PMMA), πολυ(βίνυλο βουτυράλη) (PVB), οξική κυτταρίνη CA, και πολυ(φθοριούχο βινυλιδένιο) (PVDF). Εκτός από τον μεγάλο αριθμό των κατάλληλων συστημάτων πολυμερών, το κύριο πλεονέκτημα της ηλεκτροϊνοποίησης από οργανικούς διαλύτες είναι η διαθεσιμότητα ενός ευρέως φάσματος ιδιοτήτων διαλυτών (για παράδειγμα πολικότητα και τάση ατμών). Ωστόσο, άλλες ιδιότητες του οργανικού διαλύτη, όπως αναφλεξιμότητα, τοξικότητα, και διάβρωση, μπορούν συχνά να είναι μειονέκτημα. Αυτά τα μειονεκτήματα δεν αποτελούν ζήτημα σε εργαστηριακά συστήματα, αλλά μπορεί να παίζουν σημαντικό ρόλο σε εγκαταστάσεις βιομηχανικής παραγωγής, καθώς τα διαλύματα που χρησιμοποιούνται για ηλεκτροϊνοποίηση γενικά περιέχουν 85-95% διαλύτη.

Η ηλεκτροϊνοποίηση του PS έχει μελετηθεί εκτεταμένα<sup>[191-196]</sup>. Ο σχηματισμός των σφαιριδίων κατά μήκος των ινών τυπικά συμβαίνει κατά τη διάρκεια της ηλεκτροϊνοποίησης του PS, αλλά μπορεί να αποφευχθεί με την κατάλληλη επιλογή παραμέτρων. Για παράδειγμα οι Suraphol et al. διαπίστωσαν ότι ο σχηματισμός σφαιριδίων μπορεί να προληφθεί με την προσθήκη τασιενεργών. Όπως με τα περισσότερα συστήματα πολυμερών, ο σχηματισμός σφαιριδίων μπορεί επίσης να προληφθεί με αύξηση της συγκέντρωσης πολυμερούς (η οποία οδηγεί σε ίνες μεγαλύτερης διαμέτρου) ή με την αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του διαλύματος ινοποίησης. Το PAN μπορεί να ηλεκτροϊνοποιηθεί σε διάλυμα διμεθυλοφορμαμιδίου (DMF) σε πολύ λεπτές και ομοιόμορφες ίνες<sup>[197-206]</sup>. Ίνες από PAN συμπεριλαμβανομένων των ινών ηλεκτροϊνοποίησης, μπορεί να μετατραπούν σε ίνες άνθρακα μετά από πυρόλυση<sup>[207]</sup>. Μια άλλη δυνατότητα είναι η μετατροπή των ινών ηλεκτροϊνοποίησης PAN με υδρόλυση. Για παράδειγμα, οι Liu και Hsieh έλαβαν υδρόφιλες ίνες από τη βασική υδρόλυση των ινών PAN. Οι Vancso et al. μελέτησαν τις μηχανικές ιδιότητες των μεμονωμένων ινών PAN και βρήκαν υψηλές τιμές, οι οποίες αποδίδονται στον υψηλό βαθμό μοριακού προσανατολισμού των αλυσίδων του PAN.

Αλειφατικά PA (νάιλον) μπορούν να ηλεκτροϊνοποιηθούν από οργανικά διαλύματα σε πολύ λεπτές και ομοιόμορφες ίνες<sup>[208-217]</sup>. Ένα μειονέκτημα είναι ότι μερικοί από τους διαλύτες που απαιτούνται είναι πολύ διαβρωτικοί (για παράδειγμα, μυρμηκικό οξύ). Αντίθετα με τη διαδικασία που ακολουθείται για πολλά άλλα πολυμερή (όπως το PLA), η ηλεκτροϊνοποίηση του PA πρέπει να διεξάγεται με διαλύματα που έχουν υψηλή συγκέντρωση πολυμερούς (10-15%) για να ληφθούν συνεχείς ίνες. Η επίδραση της ηλεκτροϊνοποίησης στο μοριακό προσανατολισμό κατά τη διάρκεια του σχηματισμού της



ίνες είναι ιδιαίτερου ενδιαφέροντος σε σχέση με τη χρήση του PA ως ημικρυσταλλικού υλικού ινών. Λόγω της σχετικά υψηλής διαλυτότητας και της θερμικής σταθερότητας, οι ίνες PA που προέρχονται από ηλεκτροϊνοποίηση έχουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον στις εφαρμογές φίλτρων. Οι Suthar και Chase εξέτασαν την εφαρμογή των ινών PA σε συνένωση φίλτρων. Ίνες ηλεκτροϊνοποίησης PA χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή διαφανών σύνθετων υλικών με βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες από τους Vancso et al. Η μέθοδος αυτή δεν έχει ακόμη τεχνολογικά βελτιστοποιηθεί, πιθανώς λόγω της σχετικά χαμηλής παραγωγικότητας ινών ηλεκτροϊνοποίησης. Ίνες ηλεκτροϊνοποίησης PA με τη μικρότερη διάμετρο μέχρι σήμερα (1nm) ελήφθησαν από τους Hou et al. Τέτοιες λεπτές ίνες σήμερα, ως επί των πλείστον, είναι τεχνολογικά άνευ σημασίας, όμως είναι εξαιρετικά ενδιαφέρουσες από θεμελιώδη άποψη λόγω της δυνατότητας των επιδράσεων που προκύπτουν από τις διαστάσεις σε μοριακό επίπεδο.

Ο πολυ(π-φαιθυλενο τερεφθαλικός εστέρας) (PPTA) είναι ένας αρωματικός PA που αποσυντίθεται με τήξη. Σε επαρκείς συγκεντρώσεις του PPTA σε κατάλληλους διαλύτες, σχηματίζονται λυοτροπικά διαλύματα, από τα οποία μπορούν να παραχθούν ίνες με εξαιρετικά υψηλή εφελκυστική αντοχή. Ίνες ηλεκτροϊνοποίησης PPTA ελήφθησαν από θειικό οξύ<sup>[218-219]</sup>. Δύο άλλα πολυμερή που έχουν υψηλή θερμική σταθερότητα και αποσυντίθενται με τήξη είναι τα PI και PBI. Οι πρόδρομοι διαλύτες των πολυμερών αυτών μπορούν να ηλεκτροϊνοποιηθούν από το διάλυμα<sup>[220-224]</sup>. Σημειώνεται ότι, κατά τη διάρκεια των αντιδράσεων, η διάμετρος της ίνας μπορεί να συρρικνωθεί σημαντικά και μπορεί να προκληθεί αποσύνθεσή της.

Αλειφατικοί πολυεστέρες, όπως PET, είναι υλικά τυπικών κατασκευών, τα οποία διακρίνονται από τις εξαιρετικές θερμικές και μηχανικές ιδιότητές τους. Ωστόσο, οι περισσότεροι είναι μόνο μετρίως διαλυτοί σε ασυνήθιστους διαλύτες. Το πρόβλημα αυτό θα μπορούσε να είναι ο λόγος για την έλλειψη των μελετών για την ηλεκτροϊνοποίηση του PET<sup>[225-226]</sup>. Οι ίνες ηλεκτροϊνοποίησης PET που περιγράφονται σε αυτές τις δημοσιεύσεις έχουν αρκετά μεγάλες διαμέτρους.

Ενδιαφέροντα παράγωγα του PET με καλύτερη διαλυτότητα όπως, πολυ(τριμεθυλενο τερεφθαλικό) (PTT) και πολυ[(εξαμεθυλενο τερεφθαλικό)-co-(2,6-εξαμεθυλενο ναφθαλικό)] (PHT-co-PHN)), χρησιμοποιήθηκαν για ηλεκτροϊνοποίηση<sup>[227-228]</sup>.

Η ηλεκτροϊνοποίηση της PU, η οποία προσφέρει ένα ευρύ φάσμα δυνατοτήτων εξαιτίας της χημικής της δομής, έχει εξετασθεί σε πολλές μελέτες<sup>[229-236]</sup>. Εκτενείς έρευνες για τις παραμέτρους ηλεκτροϊνοποίησης συστημάτων PU διεξάχθηκαν από τους Kidoaki et al. και Demir et al. Με την κατάλληλη επιλογή των μονομερών, διακρίνονται μεμβράνες που

παράγονται με ηλεκτροϊνοποίηση PU, με πολύ υψηλή ελαστικότητα. Έχουν αναφερθεί εφαρμογές ηλεκτροϊνοποίησης μεμβρανών PU σε επιδέσμους τραυμάτων, για παράδειγμα.

Το PEV είναι ένα εξαιρετικά μεταβλητό πολυμερές σύστημα το οποίο είναι εμπορικά διαθέσιμο, αλλά έχει προσελκύσει μόνο μέτριο ενδιαφέρον για τον τομέα της ηλεκτροϊνοποίησης. Η κατάστασή του είναι παρόμοια με του PVC<sup>[237]</sup>. Ίνες ηλεκτροϊνοποίησης με βελτιωμένη υδρολυτική αντίσταση έναντι των οργανοφωσφορικών, τα οποία είναι τα πρότυπα συστατικά για τα χημικά όπλα, είχαν κατασκευαστεί από μείγματα PVC και τροποποιημένες β-κυκλοδεξτρίνες από τους Ramakrishna et al<sup>[238]</sup>. Το PMMA είναι ένα άλλο εύκολα διαλυτό και εμπορικά διαθέσιμο πολυμερές που είναι κατάλληλο για ηλεκτροϊνοποίηση. Δίνει συνήθως ίνες ηλεκτροϊνοποίησης με άξονα σαν χάντρες, αλλά ο σχηματισμός των χαντρών αυτών μπορεί να αποτραπεί μεταβάλλοντας τις παραμέτρους ινοποίησης. Ο συμπολυμερισμός του PMMA και του τετραϋδροπερφθοροκυτλ ακρυλικού δίνει συμπολυμερή, τα οποία μπορεί να ηλεκτροϊνοποιηθούν σε ίνες με υψηλή περιεκτικότητα σε φθόριο και, ως εκ τούτου, με μια μεγάλη γωνία επαφής με το νερό. Σε μια θεμελιώδη μελέτη, από τους Zussman et al. ελήφθησαν ομοαξονικά ταξινομημένες ίνες των PAN και PMMA με ομοαξονική ηλεκτροϊνοποίηση.

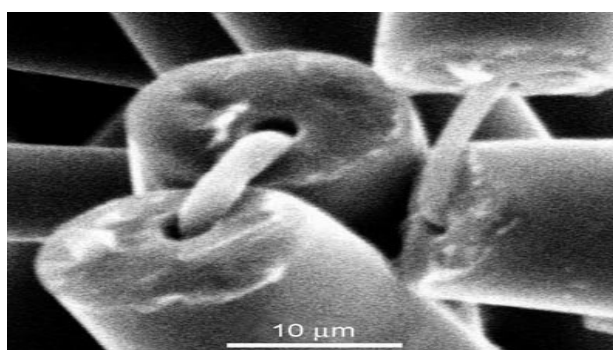
Το PVB είναι ένα εύκολα διαλυτό πολυμερές που σπάνια χρησιμοποιείται για ηλεκτροϊνοποίηση, αν και σχηματίζει πολύ ομοιόμορφες ίνες, με σχετικά μικρή διάμετρο. Το πολυμερές αυτό, είναι ιδιαίτερα ενδιαφέρον επειδή είναι διαλυτό σε διαλύματα νερού και αιθανόλης και έχει μια σχετικά χαμηλή θερμοκρασία αποσύνθεσης. Συνεπώς, το PVB είναι κατάλληλος ως πρόδρομος για ίνες μεταλλικών οξειδίων<sup>[239]</sup>.

Υπήρξαν πολύ λίγες αναφορές σχετικά με την ηλεκτροϊνοποίηση του CA. Αν και είναι εύκολα διαλυτό, μπορεί εύκολα να ηλεκτροϊνοποιηθεί και μπορεί να τροποποιηθεί χημικά με ποικίλους τρόπους. Το οργανομεταλλικό πολυμερές πολυ(φερροκενυλο διμεθυλοσιλάνιο) (PFDS) μπορεί να ηλεκτροϊνοποιηθεί σε πολύ λεπτές και εξαιρετικά κρυσταλλικές ίνες<sup>[240]</sup>.

#### **ε. Τήγμα πολυμερών ηλεκτροϊνοποίησης**

Η ηλεκτροϊνοποίηση των πολυμερών από τήγμα αποφεύγει τη χρήση διαλυτών και είναι, επομένως, ελκυστική από την άποψη της παραγωγικότητας και των περιβαλλοντικών ζητημάτων. Ωστόσο, η μέθοδος περιορίζεται από το γεγονός ότι οι νανοΐνες με διάμετρο μικρότερη των 400 nm και με μία στενή διάμετρο κατανομής δεν μπορούν ακόμη να παρασκευαστούν. Μέχρι σήμερα, το πολυαιθυλένιο (PE), το πολυπροπυλένιο (PP), το

πολυαμίδιο 12 (PA12), το PET, η PCL και η PU έχουν υποβληθεί σε επεξεργασία ηλεκτροϊνοποίησης με τήξη<sup>[241-252]</sup>. Διάμετρος ινών μικρότερη από 300 nm θα μπορούσε να ληφθεί μόνο από την PCL λόγω των χαμηλών σημείων τήξεώς της. Σε αυτήν την περίπτωση, μπορεί να γίνει ηλεκτροϊνοποίηση της PCL κατευθείαν πάνω στον ιστό των ζωντανών κυττάρων, χωρίς καμία ορατή βλάβη στα κύτταρα. Ωστόσο, η PCL είναι ουσιαστικά μη χρησιμοποιήσιμη για τεχνικές εφαρμογές, λόγω του χαμηλού εύρους τήξης της. Η ηλεκτροϊνοποίηση του PA12 σε ατμόσφαιρα SF<sub>6</sub> απέδωσε μάλλον λεπτές ίνες (μέση διάμετρος 900 nm). Ομοαξονικές ίνες πολυ(φαινυλενοσουλφιδίου) (PPS) και PET με σχετικά μικρή διάμετρο έχουν παραχθεί μέσω ομοαξονικής τήξης ηλεκτροϊνοποίησης.



**Σχήμα 13.** Εικόνα του πυρήνα-κελύφους ινών πολυ(φαινυλενοσουλφιδίου) (PPS: Πυρήνας) και πολυ(τερεφθαλικός αιθυλεστέρα) (PET: Κέλυφος) που παράγεται από ομοαξονική τήξη ηλεκτροϊνοποίησης.

#### **στ. Σύνθετα συστήματα πολυμερών και ανόργανες ύλες**

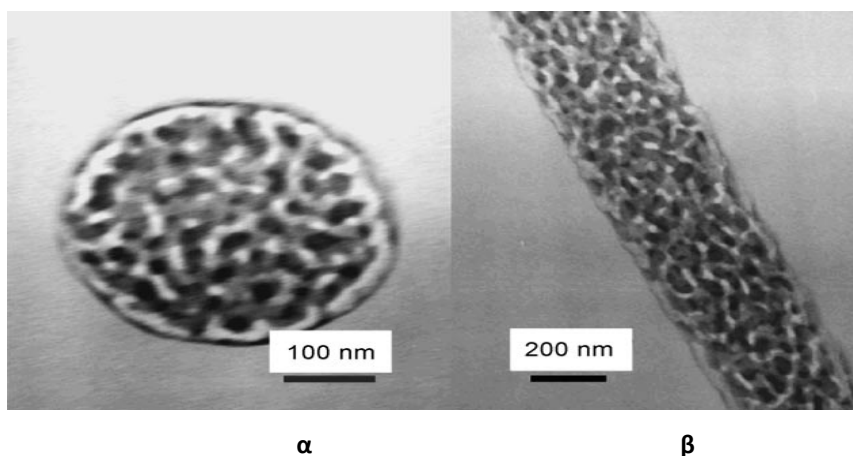
Τα σύνθετα συστήματα πολυμερών, είναι συστήματα που μπορούν να αποτελέσουν υπερμοριακές δομές. Ίνες ηλεκτροϊνοποίησης από ανόργανα συστήματα συχνά λαμβάνονται μέσω της χρήσης σύνθετων πολυμερών με ανόργανα στοιχεία. Ένα άλλο ευρύ πεδίο έρευνας είναι η ηλεκτροϊνοποίηση των σύνθετων πολυμερών υλικών με νανοσωλήνες άνθρακα.

Τόσο αναμίξιμα όσο και μη αναμίξιμα μίγματα πολυμερούς μπορούν να ηλεκτροϊνοποιηθούν. Για να μπορούν να ερμηνευθούν οι ιδιότητες των ινών που παράγονται με ηλεκτροϊνοποίηση, είναι αναγκαίο να καθορισθεί εάν τα συστατικά του μίγματος έχουν υποστεί χημική αντίδραση, είτε κατά τη διάρκεια της ανάμειξης είτε κατά τη διαδικασία της ηλεκτροϊνοποίησης. Αντιδράσεις συμπολυμερισμού είχαν σημειωθεί κατά τη διάρκεια ηλεκτροϊνοποίησης του τήγματος PET/ πολυ(αιθυλενοφθαλεστέρα), για

παράδειγμα. Τα μίγματα ινών δημιουργούνται συνήθως από δύο πολυμερή και τον διαλύτη. Για παράδειγμα, η ηλεκτροϊνοποίηση PVP και PLA απέδωσε μίγμα ινών με φάση διαχωρισμένων περιοχών. Δομημένες ίνες PLA ελήφθησαν με την επιλεκτική εκχύλιση του PVP. Περαιτέρω παραδείγματα ηλεκτροϊνοποίησης συστημάτων μίγματος από τριμερή διαλύματα είναι πολυανιλίνη / PS (ή PEO), από PVC / PU, πολυ[(m-φαινυλενο βινυλένιο)-co-(2,5-διοκτυλοξυ-p-φαινυλενο βινυλένιο)] / PEO, πολυ[2-μεθοξυ-5-(2'-αιθυλεξυλοξυ)-1,4-φαινυλενο βινυλενίου] (MEH-PPV) / PS, πολυανιλίνη / PS (ή PC), PET/PET-co-πολυ(αιθυλενο ισοφθαλικό), πολυσουλφόνη / PU, χιτοζάνη / PLA, PGA / χιτίνη, και PLA / πολυ(λακτίδιο-co-γλυκολίδιο). Εάν επιλεγούν κατάλληλες διαστάσεις και συστήματα, οι μορφολογίες των ινών που σχηματίζονται μέσω ηλεκτροϊνοποίησης διαχωρισμού φάσης μπορεί να οδηγήσουν σε νέα χαρακτηριστικά ιδιοτήτων. Για παράδειγμα, οι Wei et al. παρατήρησαν το σχηματισμό πυρήνα-κελύφους σε δομές ηλεκτροϊνοποίησης μιγμάτων πολυανιλίνης (ένα αγώγιμο πολυμερές) με PS ή PC. Η συνδυαστική μεταβλητότητα των ετερογενών συστημάτων μίγματος είναι σχεδόν ανεξάντλητη. Μίγματα ενός παρόμοιου πολυμερούς μπορεί να είναι ενδιαφέροντα. Για παράδειγμα, η ηλεκτροϊνοποίηση μιγμάτων που αποτελούνται από PVA με διαφορετικά μοριακά βάρη μείωσε σημαντικά την τάση προς σχηματισμό σφαιριδίων.

Σε αντίθεση με τα μίγματα, συμπολυμερή με φυσικά μη αναμίξιμα τμήματα υποβάλλονται σε περιορισμένο διαχωρισμό των φάσεων: τυπικά εμφανίζεται, μικροφασικός διαχωρισμός σε τομείς με μεγέθη μικρότερα από 100 nm. Η έρευνα αυτού του τύπου διαχωρισμού φάσης σε νανοϊνες ηλεκτροϊνοποίησης, ειδικά όσον αφορά τον δυναμικό σχηματισμό ινών, είναι θεμελιώδους φυσικού ενδιαφέροντος. Ωστόσο είναι πολύ δύσκολο να χαρακτηρισθούν ακριβώς οι μορφολογίες των νανοϊνών. Ίνες ηλεκτροϊνοποίησης με συμπολυμερή κατά συστάδες είναι ιδιαίτερου ενδιαφέροντος για την τροποποίηση λειτουργικών ινωδών υλικών. Η ενσωμάτωση των τμημάτων ενός υδρόφιλου συμπολυμερούς κατά συστάδες σε βιοδιασπώμενες πολυμερείς ίνες μπορεί να τροποποιήσει το ρυθμό αποσύνθεσης και βιοσυμβατότητας των ινών σε νερό· τα υδρόφιλα τμήματα δεν εκχυλίζονται και, οι ιδιότητες των ινών παραμένουν αμετάβλητες. Παραδείγματα αυτού του τύπου συστήματος ηλεκτροϊνοποίησης είναι τα κατά συστάδες συμπολυμερή των PLA-b-PEO και πολυ(λακτίδιο-co-γλυκολίδιο)-b-PEO<sup>[253]</sup>. Οι Jia et al. παρατήρησαν υψηλότερους βαθμούς κρυσταλλικότητας σε ηλεκτροϊνοποίηση ινών του πολυ[(ανθρακικού τριμεθυλενίου)-b-(ε-καπρολακτόνης)] σε σχέση με μεμβράνες των ίδιων συμπολυμερών κατά συστάδες<sup>[253]</sup>. Ίνες ηλεκτροϊνοποίησης με ελεγχόμενη υδροφοβία έχουν κατασκευαστεί με τη χρήση PS-b-πολυδιμεθυλοσιλοζάνης και PS-b-PP

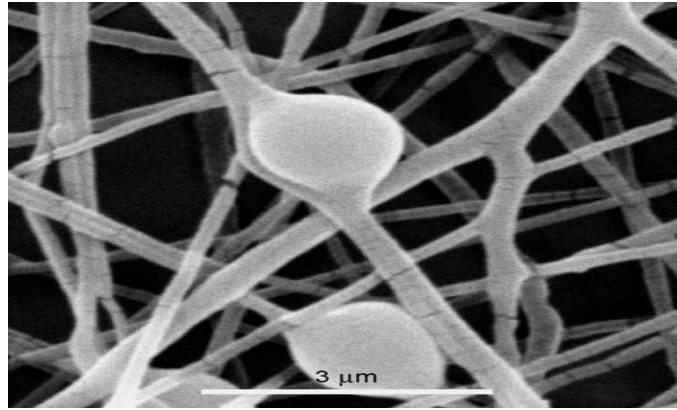
συμπολυμερών κατά συστάδες<sup>[254-255]</sup>. Συστήματα φάσης-διαχωρισμού συμπολυμερών κατά συστάδες επίσης έχουν νηματοποιηθεί από PS-b πολυβουταδιένιο-b-PS και PS-b-πολυϊσοπρένιο<sup>[256]</sup>. Για το σύστημα PS-b-πολυϊσοπρένιο, οι διαχωρισμοί φάσης κατά μήκος και κάθετα προς τον άξονα της ίνας των ινών ηλεκτροϊνοποίησης ερευνήθηκαν λεπτομερώς.



**Σχήμα 14. (α): TEM εικόνα μιας ίνας ηλεκτροϊνοποίησης από ένα κατά συστάδες συμπολυμερές PS και πολυϊσοπρενίου κατά μήκος του άξονα των ινών αυτών. (β): Εικόνα TEM μίας τέτοιας ίνας κάθετα προς τον άξονα της ίνας.**

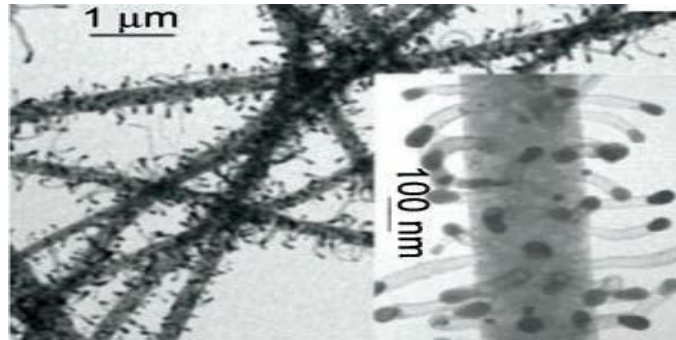
Για λόγους παρόμοιους με εκείνους των συμπολυμερών κατά συστάδες, εμβολιασμένα συμπολυμερή είναι ενδιαφέροντα υλικά για ίνες ηλεκτροϊνοποίησης. Η μόνη μελέτη για τα συστήματα αυτά μέχρι σήμερα αφορά την συναρμολόγηση σε μορφή χτένας των κατά συστάδων-συμπολυμερών ινών μέσω αμφίφυλων αλληλεπιδράσεων<sup>[257]</sup>. Αυτές οι ίνες εμφανίζουν μικροφασικό διαχωρισμό παρόμοιο με εκείνο που ανιχνεύεται σε κλασικά συμπολυμερή κατά συστάδες.

Ένας μεγάλος αριθμός των αναφορών περιγράφουν την ηλεκτροϊνοποίηση των σύνθετων πολυμερών. Ανόργανα άλατα, ανόργανα και οργανικά σωματίδια διαφορετικών μορφών και διαστάσεων, νανοσωλήνες άνθρακα και παρόμοια υλικά, μπορούν να ακινητοποιηθούν σε υψηλές συγκεντρώσεις πολυμερών ινών με ηλεκτροϊνοποίηση από τριμερή διαλύματα.



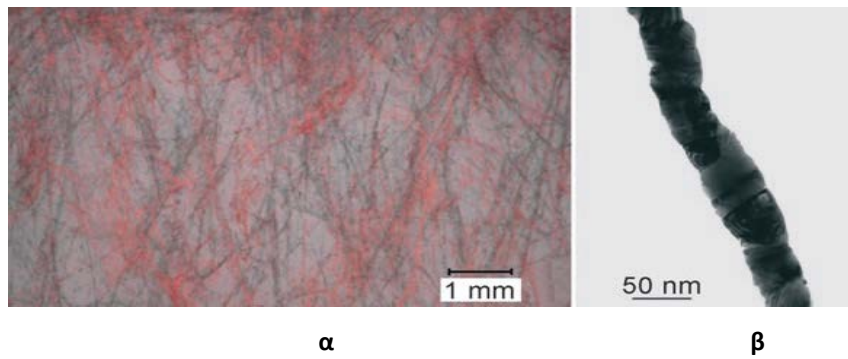
**Σχήμα 15. SEM εικόνα των ινών ηλεκτροϊνοποίησης του PS με ακινητοποιημένα PS σωματίδια**

Τέτοιες σύνθετες ίνες επιτρέπουν την κατασκευή είτε πολυμερών ινών με ειδικές λειτουργίες είτε πρόδρομων ινών. Οι πρόδρομες ίνες μετατρέπονται σε ανόργανες ίνες (συνήθως με πυρόλυση). Έχουν περιγραφεί σύνθετες ίνες ηλεκτροϊνοποίησης που περιέχουν μοντμοριλλονίτη με πολυαμίδιο 6 (PA6), πολυαμίδιο 6,6 (PA66) και PVA, PMMA, ή PU σαν το υλικό φορέας<sup>[258-260]</sup>. Παραδείγματα από σύνθετες πολυμερείς ίνες ηλεκτροϊνοποίησης που περιέχουν νανοσωματίδια ευγενούς μετάλλου περιλαμβάνουν PAN-co-PAA/Pd (με αναγωγή με υδραζίνη μετά από ηλεκτροϊνοποίηση), PEO / Au, PVP /Ag, και PAN / Ag (από την υπεριώδη ακτινοβολία του AgNO<sub>3</sub>)<sup>[261-264]</sup>. Σύνθετες πολυμερείς ίνες ηλεκτροϊνοποίησης που περιέχουν μαγνητικά νανοσωματίδια έχουν επίσης περιγραφεί, για παράδειγμα, PEO (ή PVA) / Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, PCL / FePt (με ομοαξονική ηλεκτροϊνοποίηση), PU / MnZnNi, και PMMA / Co<sup>[265-268]</sup>. Οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs), οι οποίοι αναφέρθηκαν για πρώτη φορά από τους Oberlin και Endo, και αργότερα από τον Ijima, μπορεί να ακινητοποιηθούν σε πολυμερείς ίνες ηλεκτροϊνοποίησης<sup>[269-270]</sup>. Ο στόχος των περισσότερων τέτοιων μελετών είναι η ενεργοποίηση του πολυμερούς των νανοϊνών (ηλεκτρική αγωγιμότητα ή μηχανική ενίσχυση) ή ο προσανατολισμός των CNTs κατά μήκος του άξονα των ινών αυτών. Παραδείγματα πολυμερών που περιστράφηκαν με CNTs σε αντίστοιχες σύνθετες ίνες περιλαμβάνουν PAN, PEO, PVA, PLA, PC, PS, PU, και PMMA<sup>[271-274]</sup>.



**Σχήμα 16. TEM εικόνα από ίνες άνθρακα με εμβολιασμό νανοσωλήνων άνθρακα (CNTs)  
Οι ίνες ελήφθησαν από ηλεκτροϊνοποίηση πολυακρυλονιτριλίου (PAN) / φεροκενίου  
σύνθετων ινών μετά την πυρόλυση του PAN και καταλυτική ανάπτυξη.**

Ένας μεγάλος αριθμός πολυμερών / μεταλλικών οξειδίων (ή σουλφίδιο μετάλλου) σύνθετων ινών έχουν παραχθεί από την ηλεκτροϊνοποίηση σε συνδυασμό με διαδικασίες κολλοειδούς διαλύματος πηκτής (sol-gel). Σε πολλές περιπτώσεις, οι σύνθετες ίνες μπορούν να μετατραπούν σε ίνες μεταλλικού οξειδίου (ή μεταλλικού σουλφιδίου) με επακόλουθη πυρόλυση. Σύνθετες ίνες πολυμερούς/ $\text{TiO}_2$  κατασκευάστηκαν με PVP, PVAc και PAN. Σύνθετες ίνες πολυμερούς/ $\text{ZrO}_2$  παράγονται από PVP, PVAc και PVA. Περαιτέρω παραδείγματα μεταλλικών οξειδίων και σουλφιδίων που έχουν ενσωματωθεί στο πολυμερές είναι σύνθετες ίνες με ZnO, CuO, NiO,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , CdS, PbS και  $\text{Ag}_2\text{S}$ <sup>[275-304]</sup>. Ο συνδυασμός της ηλεκτροϊνοποίησης και των διαδικασιών κολλοειδούς διαλύματος πηκτής έχει επίσης χρησιμοποιηθεί για την απευθείας παραγωγή ινών από ανόργανες ενώσεις, για παράδειγμα  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2 / \text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  και  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Καθαρές συνεχείς νανοϊνες χαλκού ελήφθησαν από PVB/ $\text{CuNO}_3$  σύνθετες ίνες μέσω της αναγωγής ινών CuO<sup>[305-307]</sup>.



**Σχήμα 17. (α): Φωτογραφία νανοϊνών χαλκού που προέρχονται από ηλεκτροϊνοποίηση πολυ(βινυλικής βουτυράλης) (PnB) /  $\text{CuNO}_3$  σύνθετων ινών. (β): TEM εικόνα μίας τέτοιας ίνας.**

Οι νανοΐνες χαλκού μακροσκοπικά χαρακτηρίζονται από το τυπικό κόκκινο χρώμα του χαλκού. Η μετάδοση της εικόνας μέσω μικροσκοπίου ηλεκτρονίων (TEM) επιβεβαιώνει την παρουσία συνεχών ινών χαλκού, οι οποίες δεν αποτελούνται από μια ευθυγράμμιση μεμονωμένων νανοσωματιδίων χαλκού. Σύνθετες πολυμερείς ίνες ηλεκτροϊνοποίησης μπορούν επίσης να παρασκευασθούν χρησιμοποιώντας βιολογικά συστήματα, όπως ιούς ή δραστικά ζωντανά βακτήρια<sup>[308]</sup>. Αυτοί οι τύποι πολυμερών - υβριδικών ινών δίνουν εξαιρετικά λειτουργικά υμένα με χρήση που είναι πολύ ενδιαφέρον. Η αφθονία των υλικών που είναι προσβάσιμα μέσω της μεθόδου ηλεκτροϊνοποίησης μπορεί να αυξηθεί σημαντικά μέσω της αυτο-οργάνωσης ή των ενεργών δομών κατά τη διάρκεια της ηλεκτροϊνοποίησης.

## **Γ. ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ ΔΟΜΗΣ ΣΕ ΙΝΕΣ ΚΑΙ ΜΗ ΥΦΑΝΣΙΜΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ**

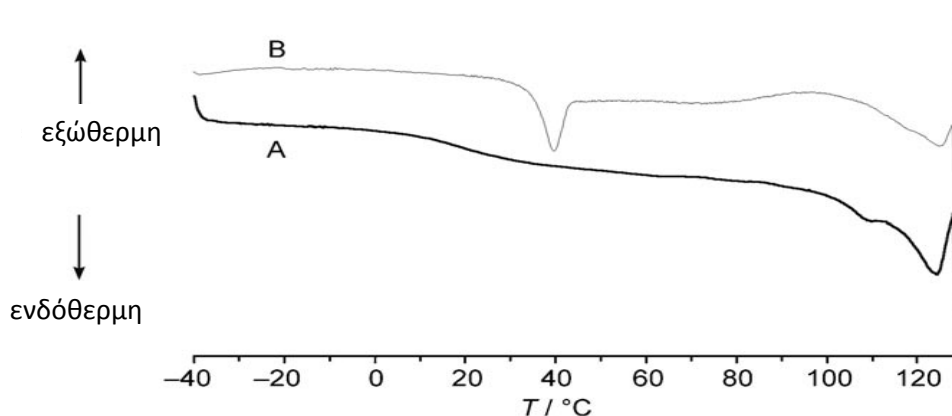
### **α. Μορφολογία νανοϊνών**

Κατά τη διάρκεια της ηλεκτροϊνοποίησης από διάλυμα, η μορφοποίηση της δομής εντός των νανοϊνών ελέγχεται από την ταυτόχρονη διεργασία της εξάτμισης του διαλύτη και την μέγιστη επιμήκυνση των ινών κρυσταλλοποίησης. Μια ποσότητα της εξαερούμενης δέσμης νανοϊνών ταξιδεύει από το ακροφύσιο της ηλεκτροϊνοποίησης προς τον συλλέκτη, όπου οι στερεές ίνες εναποτίθενται σε ένα χρονικό πλαίσιο 0,1 s. Μετά από αυτό το χρονικό διάστημα, οι δύο από τις διεργασίες που αναφέρθηκαν ανωτέρω έχουν



ολοκληρωθεί και η ίνα είναι συμπαγής. Συνεπώς, η προθεσμία για σχηματισμό δομής είναι τυπικά μικρότερη από 0,01 s. Από την άποψη αυτή, η ηλεκτροϊνοποίηση μοιάζει με μια περιστροφική επίστρωση, μια διαδικασία κατά την οποία τα λεπτά στρώματα νανοϊνών ρίχνονται σε καλούπι με την τοποθέτηση σταγονιδίων ενός διαλύματος επί ενός ταχέως περιστρεφόμενου υποστρώματος. Παρακάτω, γίνεται διάκριση μεταξύ άμορφων ινών υαλώδους σχηματισμού (του PS, για παράδειγμα) και μερικώς κρυσταλλωμένων ινών (από PA6 ή PLA, για παράδειγμα).

Για τα συστήματα υαλώδους σχηματισμού, αναφέρεται ψύξη με πολύ ταχύ ρυθμό υαλώδους σχηματισμού που διαφέρει σημαντικά από την κατάσταση ισορροπίας του υπερψηχθέν τήγματος από ότι αναφέρεται στη ψύξη από αργό υαλώδη σχηματισμό. Μία συνέπεια είναι η εμφάνιση μιας πιο διακριτής διαδικασίας γήρανσης: σε στάσιμη κατάσταση, η πυκνότητα και η ενθαλπία των ινών αλλάζουν αργά, αλλά σταθερά. Αυτή η διεργασία έχει άμεσες συνέπειες για τις δυναμικές και στατικές μηχανικές ιδιότητες των ινών. Η επαλήθευση μιας τέτοιας διαδικασίας γήρανσης διεξάγεται συνήθως με πειράματα θερμιδομετρίας: κατά τη θέρμανση, το στάδιο που σχετίζεται με την υαλώδη μετάπτωση υπερτίθεται με μέγιστα και ελάχιστα στη ροή θερμότητας. Αυτό το φαινόμενο εμφανίζεται επίσης σε ημικρυσταλλικά πολυμερή, αλλά συγκεντρώνεται στις άμορφες περιοχές. Έχουν δημοσιευθεί ελάχιστα άρθρα σχετικά με την εμφάνιση του φαινομένου αυτού. Στο Σχήμα 18, παρουσιάζεται η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC), που είναι η καμπύλη για νανοΐνες του ημικρυσταλλικού PLA σε σύγκριση με εκείνη για ένα βραδέως ψυχόμενου δείγματος μεγαλύτερου όγκου PLA.



**Σχήμα 18. Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) καμπύλης θέρμανσης για: Α)όγκος σκόνης PLA και Β)νανοΐνες ηλεκτροϊνοποίησης PLA**

Σημαντικά μεγαλύτερης σημασίας για τις ιδιότητες των νανοϊνών είναι η σταθερή αλυσίδα του προσανατολισμού των ινών, η οποία αποκαλύπτει διπλή διάθλαση. Πειραματική ανάλυση της διεργασίας ηλεκτροϊνοποίησης έδειξε ότι το μέγεθος της επιμήκυνσης των ινών είναι πολύ υψηλό (έως ένα συντελεστή 105), ενώ ο ρυθμός της επιμήκυνσης είναι έως  $10^5 \text{ s}^{-1}$ . Σύμφωνα με μια εκτίμηση, ένας υψηλός βαθμός προσανατολισμού αλυσίδας είναι πιθανός, αν το αποτέλεσμα του συντελεστή επιμήκυνσης και ο χρόνος χαλάρωσης της αλυσίδας υπερβαίνει μια τιμή 0,5. Για διαλύματα πολυμερών που είναι κατάλληλα για ηλεκτροϊνοποίηση (σε σχέση με το μοριακό βάρος και τη συγκέντρωση), έχουν αναφερθεί χρόνοι χαλάρωσης των 0,1 - 0,01 s.

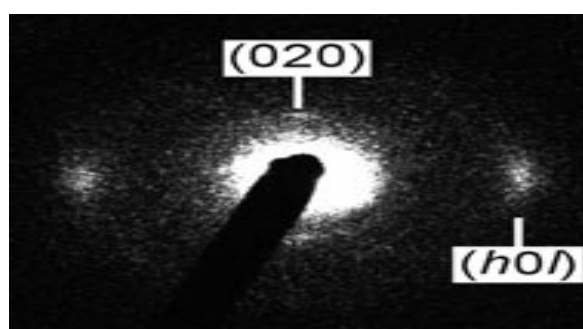
Ως εκ τούτου, ο προσανατολισμός της αλυσίδας θα πρέπει να εμφανίζεται πάντα κατά τη διάρκεια της ηλεκτροϊνοποίησης. Το ζήτημα του κατά πόσον οι αποτιθέμενες ίνες εξακολουθούν να περιέχουν ίχνη του διαλύτη, γεγονός που θα προωθήσει τη χαλάρωση της αλυσίδας, παραμένει ανοικτό. Η απάντηση μπορεί να εξαρτάται από την πίεση των ατμών του διαλύτη.

Στην πραγματικότητα, τα πειραματικά αποτελέσματα για την εμφάνιση της διπλής διάθλασης είναι μη προβλέψιμα. Σε ορισμένες περιπτώσεις, μια μικρή διπλοδιαθλαστικότητα έχει αναφερθεί, για παράδειγμα, για νανοϊνες των PBI με διαμέτρους περίπου 300 nm και για νανοϊνες των PSb-πολυβουταδιενίου-b-PS τρισυσταδικών συμπολυμερών με διαμέτρους περίπου 100 nm. Σε άλλες περιπτώσεις, προέκυψαν νανοϊνες που δεν παρουσιάζουν διπλή διάθλαση και, επομένως, εμφανίζονται αλυσίδες χωρίς προσανατολισμό. Λαμβάνοντας υπόψη τα ποσοστά παραμορφώσεως μιας τυπικής ηλεκτροϊνοποίησης και τον χαρακτηριστικό χρόνο χαλάρωσης των διαλυμάτων που χρησιμοποιούνται, είναι δύσκολο να κατανοήσουμε γιατί οι άμορφες νανοϊνες γενικά δεν επιδεικνύουν υψηλό βαθμό προσανατολισμού αλυσίδας. Είναι σαφές ότι υπάρχει ανάγκη για συστηματική διερεύνηση. Σε κάθε περίπτωση, θα πρέπει να αναμένεται ότι οι νανοϊνες θα συρρικνώνονται κατά τη θέρμανση ή κατά την επαφή με διαλύτες που προκαλούν διόγκωση.

Για πολυμερή τα οποία μπορεί να κρυσταλλωθούν, η στερεοποίηση συνδέεται με το σχηματισμό των κρυστάλλων. Οι σύντομοι χρόνοι κρυστάλλωσης, τυπικό της ηλεκτροϊνοποίησης, οδηγούν στην υπόθεση ότι οι κρυσταλλίτες έχουν μια τάση να είναι μικροί και προβληματικοί και επιπλέον, ο βαθμός κρυστάλλωσης μπορεί να μειωθεί<sup>[309-312]</sup>. Οι συνέπειες θα είναι χαμηλό σημείο τήξεως και θερμότητα τήξεως, αλλά δεν υπάρχουν σαφείς ενδείξεις στη βιβλιογραφία ότι οι επιδράσεις αυτές είναι σημαντικές. Για παράδειγμα, στις περιπτώσεις των νανοϊνών PET, πολυ(αιθυλενο ναφθαλένιο) και μίγματα

των δύο, τα σημεία τήξεως δεν έχουν μεταβληθεί από την μετατροπή σε νανοΐνες. Σε αντίθεση, αναφέρθηκε ότι ο βαθμός κρυσταλλικότητας, η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης και, η θερμοκρασία κρυστάλλωσης αυτών των πολυμερών έχει αυξηθεί. Ωστόσο, οι συγγραφείς δεν αναφέρουν ότι οι διαδικασίες μετεστεροποίησης και, κατά συνέπεια, μία μείωση στο μήκος της αλυσίδας, θα πρέπει να αναμένονται κατά τη διάρκεια της ηλεκτροϊνοποίησης των μιγμάτων. Στην περίπτωση του PLA, παρατηρήθηκε ότι ο βαθμός κρυσταλλικότητας και το σημείο τήξεως των ινών ηλεκτροϊνοποίησης ήταν πολύ παρόμοια με εκείνα των μακροσκοπικών δειγμάτων.

Έχουν υπάρξει πολλές μελέτες σχετικά με την μορφοποίηση δομής κατά τη διάρκεια της ηλεκτροϊνοποίησης του PA. Αποδείχθηκε με βάση τη διάθλαση ακτινών X και φασματοσκοπία Raman, ότι οι ίνες υπό μορφή PA6 έχουν λιγότερη τακτοποιημένη φάση γ. Η κρυστάλλωση από διάλυμα, όμως, δίνει μια τακτοποιημένη μορφή. Είναι ενδιαφέρον ότι ο σχηματισμός κρυστάλλων κατά τη διάρκεια της κατασκευής των συμβατικών ινών από προϊόν εξώθησης τήγματος είναι πολύ παρόμοιος με το σχηματισμό κρυστάλλων κατά τη διάρκεια της ηλεκτροϊνοποίησης (ειδικά όταν η επιμήκυνση μετά την εξώθηση υπερβαίνει ένα ορισμένο όριο), παρά τις διαφορές στις διεργασίες παρασκευής<sup>[113-134]</sup>. Η λιγότερη τακτοποιημένη φάση γ έχει επίσης σχηματισθεί στην περίπτωση αυτή. Ως εκ τούτου, η εμφάνιση της μορφής γ στις νανοΐνες, είναι μια ξεχωριστή ένδειξη των μηχανικών παραμορφώσεων που συμβαίνουν κατά τη διάρκεια της ηλεκτροϊνοποίησης. Αυτή η φάση μπορεί να μετατραπεί στην πιο τακτοποιημένη φάση κατά την ανόπτηση των νανοϊνών σε υψηλότερες θερμοκρασίες.



**Σχήμα 19. Διάθλαση ηλεκτρονίων μιας πολυαμιδικής 6 (PA6) νανοΐνας ηλεκτροϊνοποίησης, με διάμετρο 50 nm.**

Μεγαλύτερης σημασίας, ιδιαίτερα σε σχέση με τις μηχανικές ιδιότητες, είναι ο προσανατολισμός της αλυσίδας και ο προσανατολισμός των κρυσταλλιτών στις ίνες ηλεκτροϊνοποίησης. Τα χαρακτηριστικά αυτά μπορούν να διερευνηθούν με τη χρήση φασματοσκοπίας Raman και ακτινών Χ ή περίθλασης ηλεκτρονίων. Με τον τρόπο αυτό, πολύ υψηλοί βαθμοί προσανατολισμού των κρυσταλλιτών επιβεβαιώθηκαν σε νανοϊνες της PFDS από τους Chen et al. Ο βαθμός προσανατολισμού μπορεί να αυξηθεί σημαντικά με ανόπτηση των ινών. Πειράματα περίθλασης που διεξάγονται σε απομονωμένες ίνες είναι ιδιαίτερα σαφή: χρησιμοποιώντας επιλεγμένες περιοχές περίθλασης ηλεκτρονίων (SAED), ο βαθμός προσανατολισμού των κρυστάλλων σε νανοϊνες της PA6 με ένα πάχος 50 nm βρέθηκε να είναι πολύ υψηλός. Ο υψηλός αυτός βαθμός προσανατολισμού των κρυσταλλιτών αποκαλύπτει την ανομοιογενή αζιμουθιακή κατανομή στην ένταση περιθλάσεως.

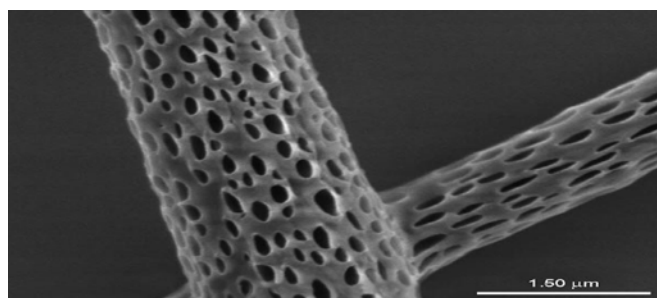
Σε μακροσκοπικές ίνες που παράγονται με εξώθηση τήγματος, συγκρίσιμοι βαθμοί προσανατολισμού επιτυγχάνονται μόνο εάν η εξώθηση ακολουθείται από μια ακραία επιμήκυνση. Σε νανοϊνες ενός υγρο-κρυσταλλικού πολυμερούς, πολυ(εξυλισοκυανικού), παρατηρήθηκε ότι ο βαθμός προσανατολισμού μπορεί να εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το πάχος της ίνας<sup>[315]</sup>. Οι Jaeger et al. ανέφεραν ότι ίνες PEO, ειδικότερα τα επιφανειακά στρώματα, μπορεί να είναι ιδιαίτερα προσανατολισμένα<sup>[316]</sup>.

## **β. Δομές επιφάνειας των νανοϊνών**

Η ηλεκτροϊνοποίηση γενικά δίνει ομαλές ίνες με μια κυκλική δομή, και μόνο σε εξαιρετικές περιπτώσεις, κάνει το διασταυρούμενο τμήμα να διαφέρει από αυτό. Για μία ποικιλία εφαρμογών, για παράδειγμα, στη μηχανική ιστών, η διήθηση, η κατάλυση, η χορήγηση φαρμάκων και οι νανοϊνες ενίσχυσης, θα μπορούσε να είναι πλεονέκτημα εάν οι επιφάνειες των ινών δεν ήταν ομαλές ή ακόμα πορώδεις. Για παράδειγμα, οι πόροι λειτουργούν ως σημεία αγκίστρωσης για τα κύτταρα στη μηχανική ιστών, αυξάνουν το εμβαδόν της επιφάνειας στην διήθηση ή στην κατάλυση, τροποποιούν τις ιδιότητες διαβροχής και, κατά συνέπεια, τη μήτρα-ινών συζεύξεως στην ενίσχυση ινών, και μεταβάλλουν την κινητική της απελευθέρωσης του φαρμάκου. Οι πόροι μπορούν επίσης να επηρεάσουν την κινητική των βιοαποικοδομήσιμων βιοδιασπώμενων νανοϊνών.

Στην πραγματικότητα είναι δυνατόν να δημιουργηθούν διαφορετικές τοπολογίες της ίνας κατά τη διάρκεια της διαδικασίας της ηλεκτροϊνοποίησης με την επιλογή ιδιαίτερων διαλυτών ή μιγμάτων διαλυτών, με τη μεταβολή της υγρασίας, ή με τη χρήση πολυμερών μιγμάτων. Εάν, για παράδειγμα, ο διαχωρισμός φάσης, σε περιοχές πλούσιες ή

φτωχές σε πολυμερή, λαμβάνει χώρα κατά την εξάτμιση του διαλύτη (αυτό μπορεί γενικά να εκτιμάται από τα διαγράμματα φάσης), υπάρχει μια μεγάλη πιθανότητα οι πόροι να σχηματισθούν στο στερεό, σε περιοχή φτωχή σε πολυμερές. Έτσι, η έκταση του σχηματισμού πόρων προσδιορίζεται από τις σχετικές αναλογίες των δύο φάσεων. Η χρήση των μιγμάτων διαλυτών επιτρέπει την εκλεκτική ρύθμιση του πορώδους. Το Σχήμα 20 δείχνει ένα παράδειγμα των πορώδων ινών PLA που κατασκευάζονται με τη μέθοδο αυτή.

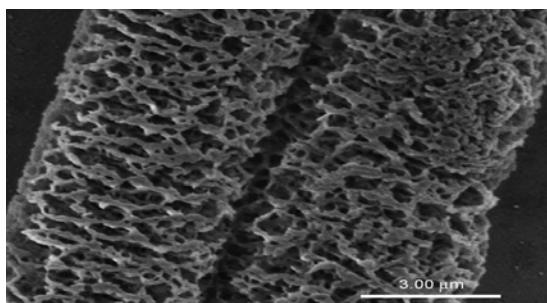


**Σχήμα 20. SEM εικόνα ηλεκτροϊνοποιημένων πορώδων ινών PLA.**

Άλλος τρόπος προς τις πορώδεις ίνες είναι μέσω διεργασιών συμπύκνωσης κατά τη διάρκεια της ηλεκτροϊνοποίησης σε ένα ιδιαίτερα υγρό περιβάλλον. Θεωρείται ότι η εξαερούμενη δέσμη νανοϊνών ψύχεται, λόγω της εξάτμισης του διαλύτη, έτσι ώστε να καθιζάνουν μικροσκοπικά σταγονίδια ύδατος επί του ακροφυσίου. Αυτά τα σταγονίδια σχηματίζουν στη συνέχεια τους πόρους της στερεοποιημένης ίνας. Η έκταση της δημιουργίας πορώδους δομής και πορώδους μεγέθους μπορεί να ρυθμιστεί μεταβάλλοντας την υγρασία.

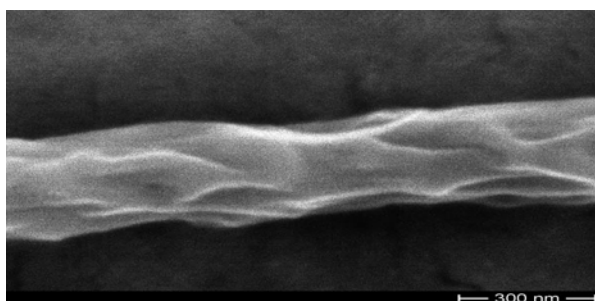
Εντελώς διαφορετικές τοπολογίες ίνας επιτυγχάνονται εάν νανοΐνες από ένα μίγμα μη αναμίξιμων πολυμερών έχει υποστεί ηλεκτροϊνοποίηση από τον ίδιο διαλύτη. Μετά την εξάτμιση του διαλύτη, λαμβάνει χώρα ο διαχωρισμός φάσεων, πράγμα που οδηγεί σε σημείο τομής ή περιστρεφόμενων δομών των νανοϊνών, ανάλογα με το σύστημα. Στην περίπτωση του σημείου τομής των δομών, μία φάση διασπείρεται σε μία μήτρα, ενώ στην περίπτωση περιστρεφόμενων δομών, δύο φάσεις αλληλοδιαπλέκονται. Για τη δημιουργία πορώδων ινών μέσω υψηλής συνολικής διαπερατότητας, δύο στρατηγικές είναι δυνατές. Στην πρώτη, η χρήση ενός διαλύτη που προκαλεί υψηλό βαθμό διόγκωσης και οδηγεί σε μία σημαντική αύξηση της διαμέτρου της ίνας. Μετά την απομάκρυνση του παράγοντα

διογκώσεως, μία εξαιρετικά πορώδης δομή παραμένει με διαπερατότητα (porosity) μεγαλύτερη από 75%.



**Σχήμα 21. SEM εικόνα των ιών ηλεκτροϊνοποίησης ενός PLA / PEO μείγματος μετά την απομάκρυνση του παράγοντα διόγκωσης, του νερού.**

Στη δεύτερη μέθοδο, η απομάκρυνση του ενός εκ των δύο φάσεων από το σημείο τομής ή περιστροφής μιγμάτων που αναφέρθηκαν παραπάνω με τη χρήση συγκεκριμένου διαλύτη οδηγεί, αντιστοίχως, σε πορώδεις ίνες ή σε νανοϊνες με περιοδικές διακυμάνσεις πάχους και κλασματικές επιφάνειες.



**Σχήμα 22. SEM εικόνα των ιών ηλεκτροϊνοποίησης ενός μίγματος PLA / πολυβινυλοπυρρολιδόνης (PVP), μετά την εκλεκτική εκχύλιση της PVP.**

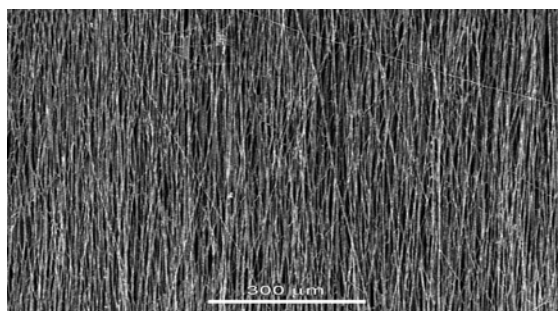
Επιπλέον, πορώδεις ίνες μπορούν να ληφθούν αν οι ίνες ηλεκτροϊνοποιηθούν σε λουτρό υγρού αζώτου. Η συνέπεια είναι ένας διαχωρισμός φάσης του πολυμερούς και του διαλύτη. Μετά την απομάκρυνση του διαλύτη, υπό κενό, οι ίνες παραμένουν ιδιαίτερα πορώδεις. Η διαδικασία αυτή αποδείχθηκε για τα πολυμερή PS, PAN, PCL και PVDF, για παράδειγμα. Οι πορώδεις ίνες επιτρέπουν τη διεύρυνση της εσωτερικής επιφάνειας χωρίς

καμία αλλαγή στον ρυθμό ροής των αερίων και υγρών, η οποία προσδιορίζεται από την κοινή ευθυγράμμιση των ινών. Αυτό το χαρακτηριστικό θα μπορούσε να είναι σημαντικό για την εφαρμογή των ινών ηλεκτροϊνοποίησης σε διήθηση ή κατάλυση.

### **γ. Ρύθμιση ινών και πόρων των δομών κατά την ηλεκτροϊνοποίηση μη υφάνσιμων υμενίων**

Για μη υφάνσιμα υμένια που παράγονται από ηλεκτροϊνοποίηση, η διάταξη της ίνας και η πορώδης δομή τους έχουν μεγάλη σημασία. Χρησιμοποιώντας μια πρότυπη εργαστηριακή συσκευή ηλεκτροϊνοποίησης (που αποτελείται από κυκλικά περιστρεφόμενα ακροφύσια και ένα επίπεδο αντίθετο ηλεκτρόδιο), οι ίνες εναποτίθενται επί του επιπέδου που ορίζεται από το αντίθετο ηλεκτρόδιο σε ένα στατιστικό προσανατολισμό. Ένα πολύ ανοικτό πλέγμα παράγεται, και το μη υφάνσιμο κατασκευάζεται από την εναπόθεση στρώμα με στρώμα επάνω στον συλλέκτη. Το αναπτυσσόμενο μη υφασμένο υμένιο μπορεί να χρησιμεύσει ως μία επιφανειακή επικάλυψη (για πορώδη διηθητικά χαρτιά, για παράδειγμα), μπορεί να τροποποιήσει την επιφάνεια ενός στερεού υποστρώματος (για να μεταβάλλουν τις ιδιότητες διαβροχής, για παράδειγμα), ή μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί ως ένα ανεξάρτητο μη υφασμένο (ως πρότυπο για μηχανική ιστών, για παράδειγμα).

Η ηλεκτροϊνοποίηση δεν περιορίζεται στην παραγωγή μη υφασμένων υμενίων με ένα τυχαίο επίπεδο προσανατολισμού ινών. Ο προσανατολισμός του μήκους των νανοϊνών μιας προτιμώμενης κατεύθυνσης παρουσιάζει ενδιαφέρον για δομική ενίσχυση με νανοϊνες στη μηχανική ιστών για να δώσει στα κύτταρα μια προτιμώμενη κατεύθυνση πολλαπλασιασμού.

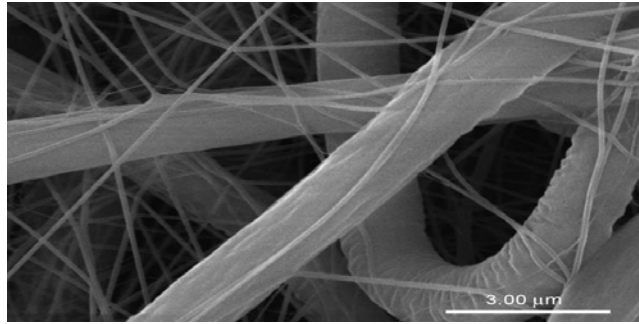


**Σχήμα 23. SEM εικόνα ενός επιπέδου μη υφάνσιμου που αποτελείται από παράλληλες PLA νανοϊνες.**

Παράλληλες ίνες μπορούν, για παράδειγμα, να ληφθούν με τη χρήση ταχέως περιστρεφόμενων κυλινδρικών συλλεκτών. Οι συλλέκτες έχουν συνήθως το σχήμα ενός κανονικού κυλίνδρου, αλλά μπορούν επίσης να είναι στενοί ή σε σχήμα τροχού<sup>[317-318]</sup>. Παράλληλες ίνες μπορούν επίσης να παραχθούν με ειδική διευθέτηση ηλεκτροδίων που αποτελούνται από δύο παράλληλες επίπεδες πλάκες ή με σχήμα πλαισίου ηλεκτροδίων. Ένας πολύ υψηλός βαθμός προσανατολισμού μπορεί να επιτευχθεί με αυτή τη μέθοδο. Μια άλλη δυνατότητα είναι η χρήση τετραγωνικής διάταξης τεσσάρων ηλεκτροδίων, η οποία οδηγεί σε μια σταυροειδή απόθεση νανοϊνών<sup>[319]</sup>. Ένας άλλος τρόπος επίσης είναι εάν η απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων μειώνεται στο εύρος του εκατοστού ή του χιλιοστού και αν το ηλεκτρόδιο ινοποίησης ή το αντίθετο ηλεκτρόδιο έχει το σχήμα μιας λεπτής άκρης. Για να ληφθούν διατάξεις ινών προσανατολισμένες στο τρεις διαστάσεις (3D) από μη υφασμένα υμένα, μπορούν να εφαρμοσθούν οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή συμβατικών μη υφασμένων υμενίων που αποτελούνται από μακροσκοπικές ίνες<sup>[320-321]</sup>. Αυτό το θέμα δεν έχει αναπτυχθεί σε σχέση με τα μη υφασμένα υμένα από νανοϊνες.

Προσπάθειες γίνονται συνήθως για τη δημιουργία μη υφασμένων μεμβρανών από ίνες του ίδιου υλικού ώστε να έχουν ένα ομοιόμορφο πάχος. Ωστόσο, μπορεί επίσης να παρουσιάζει ενδιαφέρον μία ποικιλία εφαρμογών από ίνες μη ομοιόμορφου πάχους, ώστε να ελέγχουν τις διαβαθμίσεις μεγέθους πόρων ή να τροποποιήσουν τις ιδιότητες μεταφοράς. Πειραματικές και θεωρητικές μελέτες έδειξαν ότι η διάμετρος των ινών ενός υλικού μπορεί να μεταβάλλεται κατά έναν παράγοντα μεγαλύτερο από 10, μέσω της επιλογής διαλύτη και της συγκέντρωσης του διαλύματος ινοποίησης<sup>[322-324]</sup>. Η χρήση πολλαπλών ακροφυσίων επιτρέπει την κατασκευή ετερογενώς δομημένων μη υφασμένων μεμβρανών (από PA6, για παράδειγμα) αποτελούμενων από ίνες με σημαντικά διαφορετικές διαμέτρους.

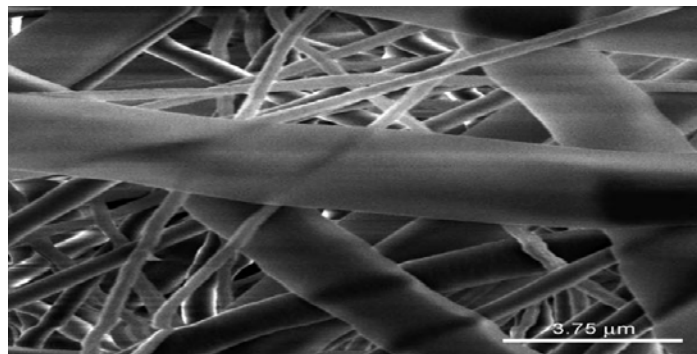




**Σχήμα 24. SEM εικόνα ενός ετερογενώς δομημένου μη υφάνσιμου από PA6.**

Κατά παρόμοιο τρόπο, χημικώς ανομοιογενή μη υφασμένα υμένα (που αποτελούνται από PA6 και PLA, για παράδειγμα) μπορούν να παραχθούν με πολλαπλές αεριοθούμενες ρυθμίσεις (jet).

Για εφαρμογές στη μηχανική ιστών, ετερογενείς φορείς - μήτρες που αποτελούνται από μικρο- και νανο- ίνες (PEO, κολλαγόνου και κατά διαστήματα PU, για παράδειγμα) κατασκευάστηκαν με διαδοχική ή ταυτόχρονη ηλεκτροϊονοποίηση. Ένας τέτοιος κυλινδρικός δομημένος ιστός, που κατασκευάστηκε από λεπτές νανοΐνες κολλαγόνου ως το εσωτερικό στρώμα και, χοντρές ίνες PU ως το εξωτερικό στρώμα, μπορεί να χρησιμεύσει σαν ένα καλό ικρίωμα για τεχνητά αιμοφόρα αγγεία<sup>[325]</sup>.



**Σχήμα 25. SEM εικόνα ενός χημικά ετερογενούς μη υφασμένου από PA6 (χοντρές ίνες) και PLA (λεπτές, πορώδεις ίνες).**

Πολλές προσομοιώσεις έχουν ερευνήσει το σχήμα των πόρων και την πυκνότητά τους σε μη υφασμένα υμένα, ως συνάρτηση του αριθμού των ιών ανά στρώμα<sup>[326-332]</sup>. Η μέση διάμετρος πόρου ( $d$ ) σε μη υφασμένα υμένα εξαρτάται από τη μέση ακτίνα των ιών ( $r$ ), καθώς και από τη συνολική διαπερατότητα, δηλαδή, το κλάσμα του όγκου των πόρων σε σχέση με το συνολικό όγκο του μη υφασμένου. Για ίνες ίσης ακτίνας, όσο μεγαλύτερη είναι η διαπερατότητα, τόσο μεγαλύτερο είναι το μέσο μέγεθος του πόρου. Το μέσο

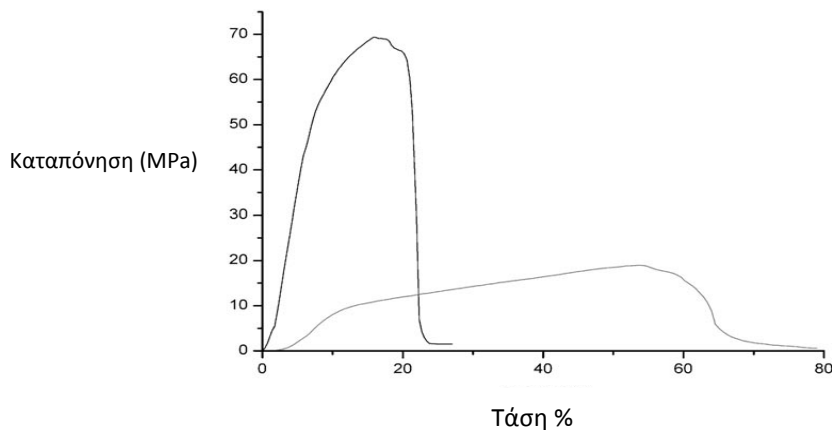
μέγεθος του πόρου κυμαίνεται συνήθως μεταξύ  $d = r$  σε μια διαπερατότητα 20% και  $d = 10r$  σε μια διαπερατότητα 80%. Σε ακόμη χαμηλότερη διαπερατότητα, το  $d$  γίνεται μικρότερο από το  $r$ . Το συγκεκριμένο εμβαδόν επιφανείας των νανοϊνών συνήθως κυμαίνεται από  $500 - 10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  για διαμέτρους ίνας της τάξης των 10-500 nm. Επιπλέον, προσομοιώσεις Monte Carlo δείχνουν ότι η διαπερατότητα των μη υφασμένων μεμβρανών μειώνεται σημαντικά με την αύξηση της ευελιξίας των ινών και ότι η χημική εναπόθεση ατμών (CVD), η οποία οδηγεί στην κατασκευή ενός περιβλήματος γύρω από τις ίνες, μπορεί επίσης να μειώσει σημαντικά τη διαπερατότητα.

## **Δ. ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΙΝΩΝ ΚΑΙ ΜΗ ΥΦΑΣΜΕΝΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ**

### **α. Ιδιότητες των μη υφασμένων**

Οι μηχανικές ιδιότητες ενός μη υφασμένου είναι σημαντικές εάν το μη υφάνσιμο χρησιμοποιείται, για παράδειγμα, ως ένα ικρίωμα για βλαστικά κύτταρα στη μηχανική ιστών. Οι μηχανικές ιδιότητες του μη υφασμένου πρέπει γενικά να είναι παρόμοιες με εκείνες του ιστού που υποτίθεται ότι πρέπει να αντικατασταθεί. Ιστός, όπως του χόνδρου ή ιστός του δέρματος, τυπικά χαρακτηρίζεται από το μέτρο του Young από δεκάδες έως εκατοντάδες millipascals, με μέγιστη τάση παραμόρφωσης (αντοχής) των δεκάδων των millipascals και από μια μέγιστη παραμόρφωση περίπου 10 -200%. Για τον προσδιορισμό των αντίστοιχων τιμών για μη υφασμένα υμένα που αποτελούνται από νανοϊνες, τα μη υφασμένα μπορεί να είναι τοποθετημένα σε έναν ελεγκτή τάσης-παραμόρφωσης που μετρά την εξάρτηση της τάσης παραμόρφωσης στο μέγεθος της παραμόρφωσης. Το Σχήμα 26 δείχνει τυπικά αποτελέσματα για μη υφασμένες μεμβράνες που βασίζονται σε νανοϊνες συμπολυαμιδίου 6 / 6T (PA6 / 6T).

Για μη υφασμένα υφάσματα που αποτελούνται από νανοϊνες ηλεκτροϊνοποίησης μαλακών ελαστομερών που δε δείχνουν έναν προτιμητέο προσανατολισμό στο περιστρεφόμενο επίπεδο συμμετρίας, έχει αναφερθεί ένας συντελεστής Young περίπου 3 MPa, μια μέγιστη τάση παραμόρφωσης περίπου 9,6 MPa και μια μέγιστη παραμόρφωση περίπου 360%. Για μη υφασμένα υμένα που αποτελούνται από πολύ σκληρή ίνα PA, είχε καθορισθεί ένας συντελεστής Young περίπου 100 MPa, μια μέγιστη τάση παραμόρφωσης των 20 MPa και μια μέγιστη παραμόρφωση 53% .



**Σχήμα 26. Καμπύλες τάσης-καταπόνησης για μη υφασμένα υμένια που αποτελούνται από συμπολυαμιδίο 6/6T (PA6/6T) νανοϊνών: μαύρο: με έναν επιθυμητό προσανατολισμό ίνας κατά μήκος της κατεύθυνσης επιμήκυνσης, γκρι: χωρίς επιθυμητό προσανατολισμό ίνας. Η αποτελεσματική διατομή πολυμερούς στο μη υφασμένο υμένιο λήφθηκε υπόψη στον υπολογισμό των τιμών καταπόνησης.**

Είναι κατανοητό ότι ένας υψηλός βαθμός προσανατολισμού της ίνας κατά μήκος μιας επιθυμητής κατεύθυνσης αυξάνει την ακαμψία και την αντοχή του μη υφασμένου. Σύμφωνα με το Σχήμα 26, ο συντελεστής Young (κλίση της καμπύλης τάσης-παραμόρφωσης) αυξάνει από 100 MPa για μη υφασμένα υμένια χωρίς επιθυμητό προσανατολισμό ινών σε 900 MPa για μη υφασμένα υμένια με ίνες προσανατολισμένες κατά μήκος της κατεύθυνσης επιμήκυνσης. Ομοίως, η μέγιστη καταπόνηση παραμόρφωσης αυξάνεται από 20 έως 70 MPa και η μέγιστη παραμόρφωση μειώνεται από 53% έως 18%. Για τα υμένια των ηλεκτροϊονοποιημένων ινών κολλαγόνου με διαμέτρους περίπου 100 nm, οι συντελεστές Young των 52 και 26 MPa μετρήθηκαν για επιμήκυνση κατά μήκος και κάθετα προς την κατεύθυνση του επιθυμητού προσανατολισμού, αντιστοίχως. Η αντίστοιχη μέγιστη παραμόρφωση ήταν 1,5 και 0,7 MPa.

### **β. Ιδιότητες των νανοϊνών**

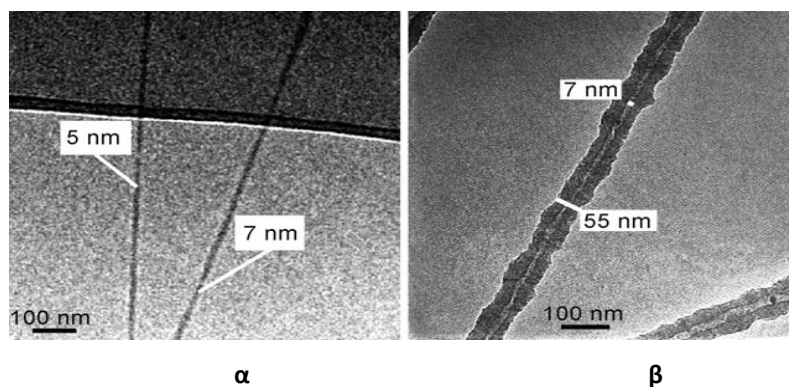
Για ενίσχυση των υλικών, η αντοχή και η ακαμψία των ενιαίων νανοϊνών είναι ιδιαίτερα σημαντική. Ωστόσο λίγες πειραματικές έρευνες έχουν αναφερθεί σχετικά με τη συμπεριφορά τάσης-καταπόνησης ινών ηλεκτροϊονοποίησης. Στις περισσότερες από αυτές τις περιπτώσεις χρησιμοποιήθηκε μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM)<sup>[333]</sup>. Οι μελέτες αυτές έχουν δείξει πως οι ηλεκτροϊονοποιημένες ίνες διαθέτουν πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες. Για παράδειγμα, συντελεστές Young (moduli) μέχρι 50 GPa αναφέρθηκαν για νανοϊνες PAN με υψηλό βαθμό προσανατολισμού (όπως καθορίζονται από τη περίθλαση ακτίνων-X). Για λόγους σύγκρισης, μεγαλύτερο μέρος δειγμάτων των PAN χωρίς επιθυμητό

προσανατολισμό έδειξε συντελεστές των μόλις 1,2 GPa. Οι συντελεστές Young που μετρήθηκαν για νανοϊνες PEO ήταν σαφώς υψηλότεροι από εκείνους που μετρήθηκαν συνολικά. Ο προσανατολισμός που προκαλείται από την ηλεκτροϊνιοποίηση είναι πάλι ο προτεινόμενος λόγος για την αυξημένη ακαμψία. Αντίθετα, συντελεστές Young των μόνο 0,9 GPa μετρήθηκαν για νανοϊνες που αποτελούνται από νανοσωματίδια PVP και  $\text{TiO}_2$ , ωστόσο δε δόθηκαν πληροφορίες σχετικά με τον προσανατολισμό των ινών. Παρ' όλα αυτά είναι σαφές ότι οι νανοϊνες διαθέτουν πολύ υψηλούς συντελεστές Young εάν έχουν υψηλό βαθμό κρυσταλλιτών και προσανατολισμό αλυσίδας. Τέτοιες ίνες είναι κατάλληλες για εφαρμογή στην ενίσχυση νανοϊνών.

### 3. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ ΝΑΝΟΪΝΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΪΝΟΠΟΙΗΣΗΣ

#### α. Πρότυπα

Η ηλεκτροϊνοποίηση πολυμερών ινών μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρότυπο για την παρασκευή κοίλων ινών (σωλήνες από πρότυπες ίνες, διαδικασία TUFT). Στη μέθοδο TUFT, οι ίνες ηλεκτροϊνοποίησης από βιοδιασπώμενα ή διαλυτά πολυμερή είναι επικαλυμμένες με πολυμερή, μέταλλα ή άλλα υλικά. Μετά την επιλεκτική εκχύλιση ή απομάκρυνση των προτύπων ινών, αποκτούνται κοίλες ίνες που αντιστοιχούν σε αρνητικά αντίγραφα των προτύπων. Για παράδειγμα, κοίλες ίνες πολυ(ρ-ξυλυλένιου) (PPX) κατασκευάστηκαν με CVD από PPX μέσω ηλεκτροϊνοποίησης PLA ινών και επακόλουθη πυρόλυση των ινών αυτών. Με ανάλογο τρόπο, κοίλες ίνες PPA / Al παρήχθησαν με τη διαδοχική επικάλυψη των ινών PLA με PPX και Al. Η κατασκευή των κοίλων ινών από PPX, με εσωτερικές διαμέτρους μικρότερες από 10 nm και εξωτερικές διαμέτρους περίπου 50 nm, πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας εξαιρετικά λεπτές ίνες ηλεκτροϊνοποίησης PLA.

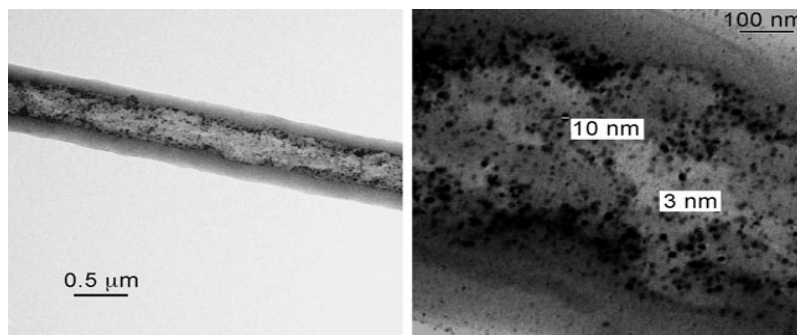


**Σχήμα 27. (α): TEM εικόνα των νανοϊνών ηλεκτροϊνοποίησης PLA, (β): TEM εικόνα κοίλων ινών από πολυ(ρ-ξυλυλένιο) (PPX) που παρασκευάστηκε από νανοΪνες PLA.**

Επίστρωση ινών ηλεκτροϊνοποίησης των PLA / Pd (OAc)<sub>2</sub> με PPX και επακόλουθη πυρόλυση του PLA απέδωσε κοίλες ίνες PPX με ενσωματωμένα νανοσωματίδια Pd (Σχήμα 28).

Ομοίως, κοίλες ίνες από PPX / Cu και PPX / Ag ελήφθησαν από πρότυπες ίνες με τη διαδικασία TUFT<sup>[334]</sup>. Κοίλες ίνες του TiO<sub>2</sub> ελήφθησαν από ίνες ηλεκτροϊνοποίησης PA επικαλυμμένες με Ti (O<sub>i</sub>Pr)<sub>4</sub> μετά την πυρόλυση και αποικοδόμηση του PA. Κοίλες ίνες από Al έχουν επίσης ληφθεί με CVD του Al σε PLA ίνες και μετέπειτα με πυρόλυση του PLA.

Κοίλες ίνες από Au, Cu και Ni έχουν κατασκευαστεί με ανάλογο τρόπο<sup>[335]</sup>. Σε μία περαιτέρω ανάπτυξη της διαδικασίας TUFT, κοίλες ίνες με περίπλοκες αρχιτεκτονικές παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας μια τεχνική στρώμα με στρώμα<sup>[336]</sup>.



α

β

**Σχήμα 28. (α): Χαμηλότερη-μεγέθυνση εικόνας TEM μίας κοίλης ίνας PPX με ενσωματωμένα νανοσωματίδια Pd, (β): Ανώτατη-μεγέθυνση εικόνας TEM της ίνας.**

Κοίλες ίνες μπορεί επίσης να παραχθούν απευθείας από ομοαξονική ηλεκτροϊονοποίηση. Οι Li και Xia καθώς και οι Loscertales et al. χρησιμοποιούν έλαια ως πρότυπο για υγρά κοίλων ινών από κεραμικά<sup>[337]</sup>.

## **β. Ηθμοί και κλωστοϋφαντουργικές εφαρμογές**

Οι ηθμοί καθώς και οι κλωστοϋφαντουργικές εφαρμογές των μη υφασμένων μεμβρανών έχουν το κοινό χαρακτηριστικό ότι η δομή των πόρων του υλικού ελέγχει τις ιδιότητες και τις λειτουργίες του. Οι τρεις πιο σημαντικές παράμετροι των μη υφάνσιμων μεμβρανών είναι η συνολική διαπερατότητα ( $\epsilon$ , που ορίζεται ως ο λόγος του όγκου των πόρων ( $V_p$ ) στο συνολικό όγκο ( $V$ )), το μέσο μέγεθος πόρων ( $d$  εάν είναι αναγκαίο, επίσης το μέγεθος διασποράς των πόρων) και η εσωτερική ειδική επιφάνεια ( $S$ , που ορίζεται ως η επιφάνεια ( $O$ ) διαιρούμενη με είτε το συνολικό όγκο ( $V$ ) είτε τη συνολική μάζα ( $M$ )). Αυτές οι παράμετροι προσδιορίζουν τη διάχυση του αερίου μέσα από τις ίνες, την αντίσταση στην ροή του αέρα, την αποτελεσματικότητα του ηθμού, καθώς και την καταλληλότητα του μη υφασμένου ως ικρίωμα για τη μηχανική ιστών.

### **ι. Κλωστοϋφαντουργία**

Τα μη υφάνσιμα αποτελούνται από νανοϊνες και μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε συνδυασμό με συμβατικά κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα (για παράδειγμα, σαν

εσωτερικές επενδύσεις) για να τροποποιήσουν τις ιδιότητες των υφασμάτων. Ο στόχος μπορεί να είναι η αύξηση της αντίστασης στον άνεμο, η ρύθμιση της διαπερατότητας των υδρατμών, η βελτιστοποίηση της συμπεριφοράς της θερμικής μόνωσης, ή η επίτευξη συγκεκριμένης λειτουργίας στο κλωστοϋφαντουργικό προϊόν (όπως το αποτέλεσμα του λωτού, η διήθηση αερολύματος ή η προστασία από χημικούς ή βιολογικούς κινδύνους).

Η μετάβαση από μικροΐνες σε νανοΐνες μη υφασμένων μεμβρανών οδηγεί σε σημαντικές αλλαγές στις μεθόδους μεταφοράς του υλικού ως αποτέλεσμα της δραματικής μείωσης των διαστάσεων των πόρων και της μεγάλης αύξησης στην εσωτερική επιφάνεια. Για παράδειγμα, στην περίπτωση της διάχυσης αερίου, η οποία έχει σημαντική σχέση με τη θερμική μόνωση, υφίσταται μια μετάβαση από το κανονικό καθεστώς διάχυσης (στην οποία η διαδρομή διάχυσης καθορίζεται από τις συγκρούσεις μεταξύ των σωματιδίων του αερίου) προς το καθεστώς Knudsen (κατά το οποίο η διαδρομή διάχυσης κυρίως καθορίζεται από τις συγκρούσεις μεταξύ των σωματιδίων αερίου και των ινών). Αυτό το θέμα έχει μελετηθεί εκτενώς με τη χρήση προσομοιώσεων Monte Carlo. Η κατάσταση είναι παρόμοια και για τη διείσδυση παχύρευστων υγρών μεγάλου ιξώδους μέσω μη υφασμένων: ο συντελεστής διαπερατότητας συσχετίζεται άμεσα με το μέσο όρο της ακτίνας των ινών.

Οι ιδιότητες μεταφοράς αερίου έχουν μεγάλη σημασία για τις κλωστοϋφαντουργικές εφαρμογές. Πειραματικά συμπεράσματα έχουν δείξει ότι η αντίσταση στη ροή του αέρα (αιολική) των μη υφάνσιμων μεμβρανών αυξήθηκε κατά τρεις τάξεις μεγέθους σε σύγκριση με συμβατικά κλωστοϋφαντουργικά υφάσματα, κάτι το οποίο οδηγεί σε σημαντικά θερμικά αποτελέσματα. Η αντίσταση στον αέρα βελτιώνεται πάρα πολύ με τη μείωση των διαστάσεων των πόρων και, δεδομένου ταυτόσημα μεγέθη πόρων και διαστάσεις ινών, μπορεί να μεταβάλλεται σε ένα μεγάλο εύρος από τη ρύθμιση της κάλυψης ( $\rho_m$ , η μάζα των νανοϊνών που κατατίθενται ανά μονάδα επιφάνειας). Η αντίσταση του αέρα αυξάνει συνήθως από ένα συντελεστή 1000 εάν η κάλυψη αυξάνεται  $0,1 - 10 \text{ gm}^{-2}$ . Η κάλυψη των  $10 \text{ gm}^{-2}$  αντιστοιχεί σε ένα μη υφασμένο πάχος έως  $20 \mu\text{m}$  (για μια διαπερατότητα 60%). Την ίδια στιγμή, η διαπερατότητα των μη υφασμένων σε υδρατμούς είναι πολύ υψηλή (συγκρίσιμη με εκείνη στις μεμβράνες του PTFE) και μπορεί να επηρεάζεται από τη χημική φύση του ινώδους υλικού (για παράδειγμα, υδρόφιλο ή υδρόφοβο).

Η θερμική μόνωση των μη υφασμένων υμενίων είναι κυρίως αποτέλεσμα της περιορισμένης διάχυσης των μορίων του αέρα στα υλικά. Η θερμική μόνωση αυξάνει σημαντικά με τη μείωση του μεγέθους των πόρων, εάν η διάμετρος των πόρων του μη

υφασμένου είναι 10-100 φορές μικρότερη από τη μέση ελεύθερη διαδρομή των μορίων του αερίου (περίπου 70 nm για αέρα υπό κανονική πίεση).

Έχουν ερευνηθεί επίσης οι ιδιότητες του αερολύματος διήθησης μη υφασμένων υμενίων από νανοΐνες. Η αποδοτικότητα ενός κλωστοϋφαντουργικού ηθμού αυξάνεται σημαντικά με την αύξηση της κάλυψης του μη υφάνσιμου με νανοΐνες. Μια απόδοση του 100% μπορεί να επιτευχθεί σε μία κάλυψη από μόνο  $1 \text{ gm}^{-2}$ . Έχει συζητηθεί επίσης η χρήση των νανοϊνών σε μη υφασμένες μεμβράνες για την προστασία από χημικούς και βιολογικούς κινδύνους. Αυτή η εφαρμογή βασίζεται στη τροποποίηση του μη υφασμένου με ένα καταλύτη (για παράδειγμα, ένα ένζυμο), που μπορεί να αποσυνθέτει βλαβερές ουσίες. Η μεγάλη εσωτερική επιφάνεια που είναι διαθέσιμη για αυτές τις καταλυτικές διεργασίες είναι ένα μεγάλο πλεονέκτημα των νανοϊνών στα μη υφασμένα υμένια.

## ii. Ηθμοί

Για την επίτευξη ηθμού υψηλής αποδοτικότητας, είναι γενικά απαραίτητο, τα μεγέθη των καναλιών και των πόρων στο υλικό του ηθμού να ρυθμίζονται με τη λεπτότητα των σωματιδίων που πρόκειται να διαχωριστούν. Για να διηθήσουν ολοένα και λεπτότερα σωματίδια, απαιτείται η μετάβαση από ίνες με διαμέτρους στην περιοχή των μικρομέτρων σε ίνες με διαμέτρους στο εύρος των νανομέτρων<sup>[338]</sup>. Η διήθηση αερολύματος είναι χαρακτηριστική εφαρμογή για μη υφασμένα υμένια με νανοΐνες. Αποδεκτά σωματίδια αεροζόλ μπορεί να φιλτράρονται πολύ αποτελεσματικά με τη χρήση υμενίων νανοϊνών, το πάχος των οποίων δεν θα προκαλέσει μια ανεπιθύμητη υψηλή αντίσταση ροής: κατάλληλοι ηθμοί έχουν πάχη στην περιοχή των 10mm και καλύψεις ίνας περίπου  $1 \text{ gm}^{-2}$ .

Νανοΐνες χρησιμοποιούνται ήδη ευρέως σε ηθμούς αέρος. Οι συμβατικοί ηθμοί αέρος περιλαμβάνουν στρώματα χαρτιού που αποτελούνται από ίνες με διαμέτρους στην περιοχή των μικρομέτρων. Λειτουργούν με την παγίδευση βαθιά μέσα στον ηθμό σωματιδίων που αιωρούνται στον αέρα, πράγμα που σημαίνει ότι ολόκληρο το υλικό του ηθμού εμπλέκεται στην συγκράτηση των σωματιδίων. Καθώς ο αριθμός των σωματιδίων που παγιδεύονται στο υλικό του ηθμού αυξάνεται, η πτώση πίεσης σε όλο τον ηθμό αυξάνει επίσης και, άνω ενός ορισμένου ορίου, ο ηθμός δεν μπορεί πλέον να χρησιμοποιηθεί. Ο ηθμός συνήθως καθαρίζεται μερικώς από μια ισχυρή πίεση, οπότε τα σωματίδια ωθούνται έξω και συλλέγονται.

Μια ιδέα για τη βελτίωση των ιδιοτήτων του φίλτρου είναι μια στρώση του ακατέργαστου υλικού του φίλτρου με ένα αραχνοϋφαντο "ύφασμα" που αποτελείται από νανοΐνες. Με τον τρόπο αυτό τα σωματίδια, συλλαμβάνονται στην επιφάνεια. Η πτώση



πίεσης που απομένει μετά από κάθε διεργασία καθαρισμού μειώνεται σημαντικά, καθώς και η ζωή του φίλτρου μπορεί να προεκτείνεται με ένα συντελεστή περίπου 10. Αυτός ο τύπος επιφάνειας φίλτρου έχει σημειώσει μεγάλη επιτυχία στην αγορά.

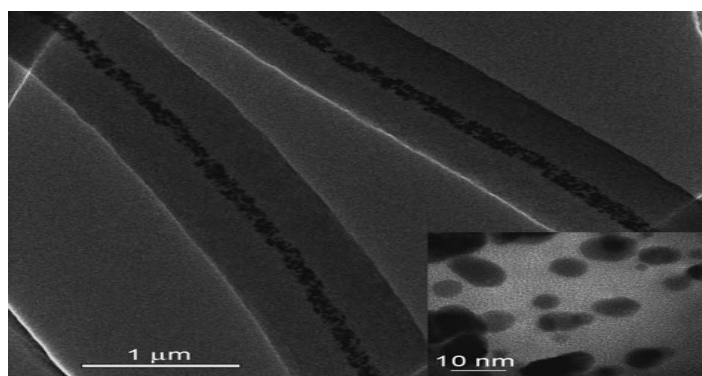
Περαιτέρω βελτίωση είναι δυνατή με ηλεκτροστατική φόρτιση των νανοϊνών. Οι ίνες είναι συχνά ήδη φορτισμένες κατά τη διάρκεια της ηλεκτροϊνοποίησης, αλλά αυτή η επιβάρυνση γενικά εξαφανίζεται μέσα από την επαφή των ινών με μια ηλεκτρική γείωση. Ένα μόνιμο φορτίο μπορεί να δημιουργείται από εστία πόλωσης ή από τριβοηλεκτρική πόλωση (για παράδειγμα, χρησιμοποιώντας πολυμερή διαφορετικών τριβοηλεκτρικών ιδιοτήτων για την κατασκευή των ινών). Η αποδοτικότητα του φίλτρου θα μπορούσε να αυξηθεί σημαντικά μέσω της χρήσης επίλεκτων χημικών υλικών, όπως το 'Smart Dust' που αναφέρθηκε από τους Schmedake et al<sup>[339]</sup>.

### **γ. Κατάλυση**

Ένα σημαντικό βήμα στην κατάλυση είναι η απομάκρυνση και ανακύκλωση του καταλύτη μετά την αντίδραση. Η ακινητοποίηση ομοιογενών ή ετερογενών καταλυτών σε νανοϊνες παρουσιάζει μια ενδιαφέρουσα λύση στο πρόβλημα αυτό. Κατ' αρχήν, η αντίδραση μπορεί να πραγματοποιηθεί με δύο τρόπους. Το μίγμα της αντίδρασης μπορεί να κυκλοφορεί γύρω από τις καταλυτικές ίνες (όπως είναι η περίπτωση σε μια συνεχή λειτουργία μικροαντιδραστήρα), ή οι ίνες μπορεί να στερεώνονται σε ένα φορέα και στη συνέχεια να βυθίζονται κατ'επανάληψη στο δοχείο αντίδρασης<sup>[339]</sup>.

Έχει περιγραφεί η χρήση πολυμερών νανοϊνών φορτισμένων με μονομεταλλικά ή διμεταλλικά νανοσωματίδια (όπως Rh, Pt, Pd, Rh / Pd, και Pd / Pt)<sup>[340]</sup>. Αυτά τα συστήματα καταλύτη μπορούν να εφαρμοσθούν σε αντιδράσεις υδρογόνωσης, για παράδειγμα. Για την κατασκευή τέτοιων ινωδών καταλυτικών συστημάτων, οι πολυμερές νανοϊνες έχουν τυπικά ηλεκτροϊνοποιηθεί από διαλύματα που περιέχουν μεταλλικά άλατα (όπως Pd (OAc)<sub>2</sub>). Στο επόμενο στάδιο, τα άλατα ενσωματώνονται στις ίνες που ανάγονται, είτε θερμικά σε θερμοκρασίες περίπου 250 °C είτε υπό την παρουσία ενός αναγωγικού παράγοντα (όπως H<sub>2</sub> στους 130 °C περίπου ή υδραζίνη). Τα νανοσωματίδια που σχηματίζονται έχουν διαμέτρους που κυμαίνονται από 5 - 15 nm, ανάλογα με τη μέθοδο παρασκευής. Οι καταλυτικές ιδιότητες αυτών των μονο- ή δι- μεταλλικών νανοϊνών καταλυτών (Σχήμα 29) ερευνήθηκαν σε αρκετές υδρογονώσεις, οι οποίες απέδειξαν ότι τα συστήματα καταλυτών είναι εξαιρετικά αποτελεσματικά.

Για ομοιογενή συστήματα κατάλυσης, που αποτελούνται από νανοϊνες πυρήνα - κελύφους σε συνδυασμό με προλίνη και Sc (OTf)<sub>3</sub> (TFO=CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>), οι καταλύτες κατασκευάζονται με τη μέθοδο TUFT. Σε αντίθεση με τη συμβατική κατάλυση σε ομογενές διάλυμα ή σε μικρογαλακτώματα, για τα οποία η μετατροπή είναι 80%, τα συστήματα ινών επιτυγχάνουν πλήρη μετατροπή στους ίδιους ή μικρότερους χρόνους αντιδράσεως. Οι ίνες μπορεί να χρησιμοποιηθούν αρκετές φορές χωρίς απώλεια δραστηριότητας. Επιπλέον, οι νανοϊνες χρησιμοποιήθηκαν σαν φορείς για τα ένζυμα, σύμφωνα με τα οποία τα ένζυμα είτε είχαν συνδεθεί χημικά με τις ίνες ηλεκτροϊνοποίησης είτε είχαν άμεσα διασκορπισθεί στις νανοϊνες κατά τη διάρκεια της διαδικασίας της ηλεκτροϊνοποίησης. Σε αυτήν την περίπτωση αναφέρθηκε, επίσης υψηλή δραστηριότητα καταλύτη.



**Σχήμα 29. SEM εικόνα νανοϊνών φορτισμένων(loaded) με διμεταλλικό καταλύτη νανოსωματιδίων. Ένθετο: εικόνα TEM των νανοςωματιδίων καταλύτη.**

#### **δ. Ενίσχυση νανοϊνών**

Ίνες γυαλιού, ίνες άνθρακα και ίνες πολυ(ρ-φαινυλενο τερεφθαλαμιδίου) χρησιμοποιούνται για την ενίσχυση συνθετικών υλικών σε πολλά τεχνικά προϊόντα. Οι παράμετροι που κυριαρχούν στο ενισχυτικό αποτέλεσμα είναι το μέτρο εφελκυσμού των ινών, η σύζευξη μεταξύ της μήτρας πολυμερούς και των ινών και, η αξονική αναλογία των ινών. Παρά την επιτυχία, εξακολουθούν να υπάρχουν διάφορα προβλήματα στις ενισχυτικές ίνες: η ενίσχυση οδηγεί συνήθως σε αυξημένη ευθραυστότητα· στις μακροσκοπικές ίνες μπορούν να προκαλέσουν ανώμαλες επιφάνειες. Οι μεγαλύτερες ίνες έχουν επανατοποθετηθεί κατά την επεξεργασία, και έτσι τα ενισχυμένα υλικά μπορούν να αποτύχουν υπό συμπίεση. Για να αντισταθμιστούν τα προβλήματα αυτά, εισήχθη πριν από 20 χρόνια η έννοια του μοριακού σπλισμού, στον οποίον οι μακροσκοπικές ίνες αντικαθίστανται με μια ενιαία άκαμπτη αλυσίδα μορίων<sup>[341-342]</sup>. Πράγματι, αποδείχθηκε ότι

η μοριακή ενίσχυση είναι δυνατή σε ειδικές περιπτώσεις<sup>[343]</sup>. Ωστόσο, η σχεδόν πλήρης μη αναμιξιμότητα των άκαμπτων αλυσίδων μορίου και των εύκαμπτων αλυσίδων μορίου της μήτρας παρουσίασε ένα σοβαρό πρόβλημα. Συνεπώς, η δύσκαμπτη-αλυσίδα μορίου δεν διασπείρεται μεμονωμένα, αλλά λειτουργεί ως φάση διαχωρισμού σε μεγαλύτερα πεδία και, επομένως, δεν παρέχει οποιαδήποτε ενίσχυση. Εξαιτίας αυτού του μειονεκτήματος, η μοριακή ενίσχυση δεν κέρδισε την ευρεία αποδοχή. Οι νανοϊνες προσφέρουν μια νέα και πολλά υποσχόμενη προσέγγιση.

Οι κανόνες που θεσπίζονται για την ενίσχυση με μακροσκοπικές ίνες θα πρέπει να ισχύουν και για ενίσχυση με νανοϊνες. Ωστόσο, οι νανοϊνες έχουν πολλά πλεονεκτήματα έναντι των μακροσκοπικών ινών. Επειδή η επίδραση ενίσχυσης προσδιορίζεται από την αξονική αναλογία των ινών, νανοϊνες με διαμέτρους 10-100 nm μπορούν να είναι 100-1000 φορές μικρότερες από ό,τι με ίνες διαμέτρων 10-100 χιλιοστών. Λόγω των μικρών διαμέτρων τους, οι νανοϊνες προκαλούν μικρή διάθλαση του φωτός, ως εκ τούτου, οι διάφανες μήτρες ενισχύονται από νανοϊνες που παραμένουν διαφανείς, ακόμη και αν οι δείκτες διάθλασης της μήτρας και των ινών δεν ταιριάζουν. Επιπλέον, απαιτούνται τα μικρότερα φορτία των νανοϊνών στη μήτρα για να επιτευχθεί η ίδια επίδραση ενίσχυσης των μακροσκοπικών ινών. Έτσι, το υλικό μπορεί να διασωθεί και η ευθραυστότητα της μήτρας μειώνεται. Τέλος, η μεγάλη ειδική έκταση επιφανείας μεταξύ των νανοϊνών και της μήτρας προωθεί τις διαδικασίες χαλάρωσης, οι οποίες βελτιώνουν την αντοχή σε κρούση του ενισχυμένου πλέγματος.

Λαμβάνοντας υπόψη τα πλεονεκτήματα των νανοϊνών για ενίσχυση, ο αριθμός των ερευνών για το θέμα αυτό είναι μάλλον μικρός. Τα κυριότερα προβλήματα, στα οποία δεν υπάρχουν πειστικές λύσεις ακόμη, αποτελούν η διασπορά των νανοϊνών ηλεκτροϊνοποίησης σε επίπεδες επιφάνειες και ο έλεγχος του προσανατολισμού των νανοϊνών στη μήτρα του πολυμερούς. Η καλυμμένη δομή του μη υφασμένου είναι το μέρος που διατηρήθηκε περισσότερο μετά την ενσωμάτωση των νανοϊνών σε μήτρα. Προσπάθειες για να διαλυθούν μόνο οι νανοϊνες από το μη υφασμένο στρώμα με χρήση υπερήχων, μαλάξεις ή υψηλής ταχύτητας αναδευτήρες, έχουν οριακά επιτύχει. Πολύ παρόμοια προβλήματα εμφανίστηκαν σε μήτρα ενίσχυσης με νανοσωλήνες άνθρακα.

Η κονιορτοποίηση των νανοϊνών σε μικρότερα τεμάχια είναι επίσης πολύ δύσκολη, επειδή είναι εκπληκτικά ανθεκτικές σε κατακερματισμό. Οι Kim και Reneker ήταν σε θέση να ενσωματώσουν νανοϊνες σε μια μήτρα από καουτσούκ και να διασπείρουν τις ίνες με επανειλημμένες αλέσεις, αλλά η προκύπτουσα ομοιογένεια της διανομής ήταν σημαντικά χειρότερη από εκείνη της μακροσκοπικής ίνας γυαλιού ή των σωματιδίων που

χρησιμοποιούνται συμβατικά για ενίσχυση. Επιπλέον, η εφαρμογή της παρούσας μεθόδου περιορίζεται σε μερικά υλικά. Η οπτική ή μηχανική κοπή των νανοϊνών σε χαμηλές θερμοκρασίες συνήθως δίνει θραύσματα ινών, 100 nm περίπου σε μήκος, τα οποία θα πρέπει να διευκολύνουν τη διασπορά. Ωστόσο, τα ποσά των ινών με πεπερασμένα μήκη που προκύπτουν από τη μέθοδο αυτή περιορίζονται επί του παρόντος. Εξαιτίας όλων αυτών των προβλημάτων, η τρέχουσα έρευνα σχετικά με νανοϊνες ενίσχυσης ασχολείται με την εφαρμογή πολύ συγκεκριμένων μεθόδων για πολύ συγκεκριμένα συστήματα.

Μήτρες εποξειδίου ενισχύθηκαν με νανοϊνες πολυαμιδίου 4,6 (PA46) διαμέτρου 30 nm περίπου από τους Bergshoef και Vancso. Στρώματα ινών εμβαπτίστηκαν σε ένα διάλυμα δύο συστατικών εποξειδικής ρητίνης και εν συνεχεία ξηράνθηκαν και σκληρύνθηκαν για 60 ώρες κάτω από τυποποιημένες συνθήκες. Μια αύξηση του συντελεστή Young κατά ένα παράγοντα 35 και του φορτίου θραύσεως κατά ένα συντελεστή 4 αναφέρθηκε για τα σύνθετα. Η φόρτωση της μήτρας καθορίστηκε αργότερα να είναι 4 - 4,5% με στοιχειακή ανάλυση. Οι Kim και Reneker πραγματοποίησαν παρόμοια πειράματα με νανοϊνες των PBI, σύμφωνα με τα οποία 8-32 στρώματα ινών πιέστηκαν μαζί και εμβαπτίστηκαν σε εποξειδική ρητίνη, όπου ήταν σε συνεχή θερμική κατεργασία σε διάφορα στάδια. Μια αύξηση 25 - 35% στο μέτρο ελαστικότητας Young παρατηρήθηκε για ένα ποσοστό 3 - 15% της μάζας των νανοϊνών. Παρόμοια πειράματα για την ενίσχυση ενός συμπολυμερούς στυρενίου-βουταδιενίου καουτσούκ με νανοϊνες PBI οδήγησε σε μια αύξηση στο μέτρο ελαστικότητας του Young κατά έναν συντελεστή 10 και σε μια αύξηση στην αντοχή εφελκυσμού κατά έναν συντελεστή 2. Μια άλλη πτυχή της ενίσχυσης των νανοϊνών σημειώνεται στο δίπλωμα ευρεσιτεχνίας των Dzenis και Reneker: η χρήση των νανοϊνών αυξάνει τη σκληρότητα των ενδοστρωματικών ενώσεων που αποτελούνται από ενισχυμένες ίνες σε ελασματοειδείς στοιβάδες.

Είναι σαφές ότι η ενίσχυση νανοϊνών προσφέρει μεγάλες δυνατότητες για λεπτές μεμβράνες, για ελαστομερή, για θερμοπλαστικά, καθώς και για κεραμικά, τα οποία είναι προσβάσιμα με sol-gel (κολλοειδές διάλυμα πηκτής) διαδικασίες. Ωστόσο, είναι εξίσου σαφές ότι η έρευνα για ενίσχυση νανοϊνών είναι ακόμα στο ξεκίνημά της.

## **ε. Ιατρικές Εφαρμογές**

Νανοδομημένα πολυμερή συστήματα φυσικής ή συνθετικής προέλευσης, με τη μορφή των νανοϊνών, κοίλων νανοϊνών, νανοϊνών πυρήνα - κελύφους ή νανοσωλήνων, έχουν μια πληθώρα πιθανών εφαρμογών στην ιατρική και τη φαρμακευτική. Κύριος λόγος

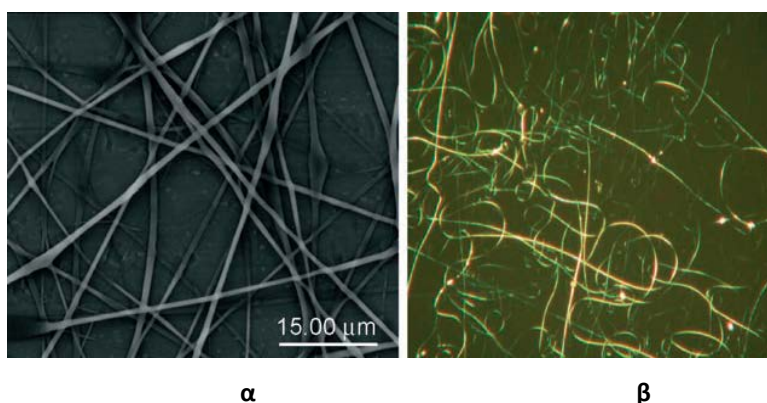
για αυτή την ευρεία εφαρμογή είναι ότι η νανοκλίμακα είναι ιδιαίτερα σημαντική για τα βιολογικά συστήματα, επειδή οι πρωτεΐνες, οι ιοί και τα βακτήρια έχουν διαστάσεις σε αυτή την κλίμακα. Πολλοί ιοί, όπως ο ιός μωσαϊκού του καπνού ή ο ιός Marburg, έχουν το σχήμα ενός νανοσωλήνα. Παρακάτω, παρουσιάζονται κάποιες τρέχουσες δραστηριότητες όσον αφορά τη χρήση των νανοσυστημάτων στη μηχανική ιστών, την επούλωση τραυμάτων, και τη χορήγηση φαρμάκων.

#### **i. Μηχανική ιστών**

Ένας ταχέως αναπτυσσόμενος τομέας της εφαρμογής των πολυμερών για νανοΐνες ηλεκτροϊνοποίησης είναι η αναγεννητική ιατρική. Στόχος αυτού του τομέα είναι η αναγέννηση για οστά, ιστούς δέρματος, αιμοφόρα αγγεία, πνευμονικό ιστό, λεμφαγγεία και ιστούς τις καρδιάς<sup>[344-351]</sup>. Μία προσέγγιση στην μηχανική ιστών είναι η χρήση των ικριωμάτων ή μητρών-φορέων επί των οποίων τα βλαστικά κύτταρα ή τα ανθρώπινα κύτταρα του σώματος μπορούν να εμφυτεύονται. Η δουλειά της μήτρας είναι να διευκολύνει τα σημεία στερέωσης, τη μετανάστευση και τον πολλαπλασιασμό των κυττάρων, ώστε να αναπαράγουν την τρισδιάστατη δομή του ιστού που αντικαθίσταται, καθώς και να υποστηρίξουν την διαφοροποίηση κατά μήκος των διαφορετικών κυτταρικών σειρών, αν σπέρνονται πρώτα τα βλαστικά κύτταρα. Αυτό το είδος της μήτρας-φορέα πρέπει να πληροί ένα ευρύ φάσμα απαιτήσεων όσον αφορά τη βιοσυμβατότητα, τη βιοαποικοδομησιμότητα, τη μορφολογία, την αποστείρωση, την διαπερατότητα, την ικανότητα να ενσωματώνουν και να απελευθερώνουν φάρμακα καθώς και την μηχανική καταλληλότητα. Οι μορφολογίες και τα υλικά των χρησιμοποιούμενων μητρών είναι ποικίλες. Για παράδειγμα σκόνες, αφροί, μεμβράνες και πηκτώματα που αποτελούνται από μια ποικιλία φυσικών και συνθετικών πολυμερών, καθώς επίσης και από πορώδη κεραμικά, έχουν κατά καιρούς εφαρμοστεί. Η απόδοση αυτών των ικριωμάτων είναι συχνά περιορισμένη. Οι βιολογικές μήτρες συνήθως δεν είναι διαθέσιμες σε επαρκείς ποσότητες και, μπορούν να προσβληθούν με προβλήματα βιολογικής λοίμωξης. Επίσης, σκόνες, αφροί και μεμβράνες δεν διαθέτουν συνήθως αρκετά ανοικτούς πόρους, ώστε να επιτρέψουν την κυτταρική ανάπτυξη στο βάθος του ικριώματος και κατά συνέπεια, ο σχηματισμός μιας τρισδιάστατης δομής ιστού είναι αδύνατος. Ακόμη, χαλαρές δομές πηκτώματος (για παράδειγμα, των πολυπεπτιδίων) ενδέχεται να αποτύχουν. Επιπλέον, λεία τοιχώματα και μεσεπιφάνειες, τα οποία εμφανίζονται φυσικά στις μεμβράνες και στους αφρούς, δεν ευνοούν την προσρόφηση πολλών τύπων κυττάρων.

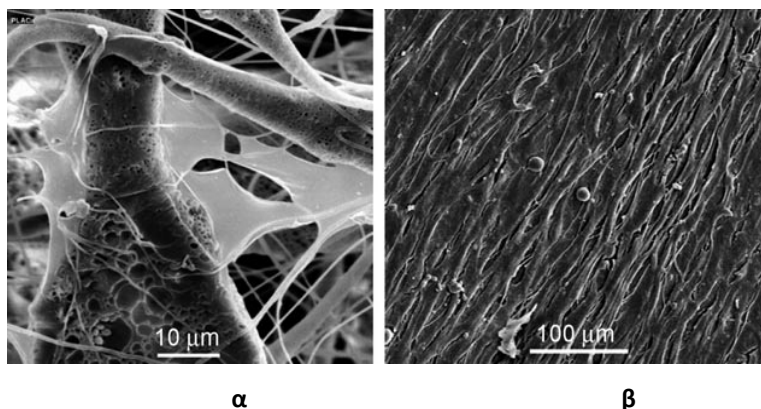
Είναι σαφές ότι ικρίωματα που μιμούνται την αρχιτεκτονική της εξωκυτταρικής μήτρας θα πρέπει να προσφέρουν μεγάλα πλεονεκτήματα για τη μηχανική ιστών. Η εξωκυτταρική μήτρα περιβάλλει τα κύτταρα σε ιστούς και τους υποστηρίζει μηχανικά. Αυτή η μήτρα έχει μια δομή η οποία αποτελείται από ένα τρισδιάστατο δίκτυο ινών, που σχηματίζεται ιεραρχικά από νανοκλίμακα πολλών νημάτων (multifilaments). Ένα ιδανικό ικρίωμα θα πρέπει να αναπαράγει τη δομή και τη λειτουργία της φυσικής εξωκυτταρικής μήτρας όσο το δυνατόν εγγύτερα, έως ότου τα σπαρμένα κύτταρα να έχουν σχηματίσει ένα νέο πλέγμα. Η χρήση συνθετικών ή φυσικών νανοϊνών για την κατασκευή ικριωμάτων, συνεπώς, φαίνεται να είναι ιδιαίτερα υποσχόμενη και πολυάριθμες αναφορές έχουν γίνει για το θέμα αυτό. Ως μέθοδος κατασκευής αυτών των ικριωμάτων επικρατεί η ηλεκτροϊνοποίηση. Βιοσυμβατά και βιοαποικοδομήσιμα φυσικά και συνθετικά πολυμερή (όπως πολυγλυκολίδια, PLA, PCL, διάφορα συμπολυμερή, τμήματα PU, πολυφωσφαζένια, κολλαγόνα, ζελατίνη, χιτοζάνες, μεταξωτά, και αλγινικά, χρησιμοποιούνται ως υλικά φορείς).

Μίγματα της ζελατίνης και τις χιτοζάνης ή συνθετικά πολυμερή, όπως PCL και PEO, χρησιμοποιούνται επίσης. Παραδείγματα είναι η PCL ή το συμπολυμερές πολύ[λακτιδιο-co-(ε-καπρολακτόνη)], τα οποία έχουν τροποποιηθεί με εμβολιασμό, και συμπολυμερή καλυμμένα ή εμβολιασμένα με ζελατίνη. Ο στόχος αυτών των τροποποιήσεων είναι να παρέχουν επιφάνειες κατάλληλες για την προσρόφηση και τον πολλαπλασιασμό των κυττάρων.



**Σχήμα 30. (α): SEM εικόνα των ινών ηλεκτροϊνοποίησης του κολλαγόνου, (β): Οπτική εικόνα των ινών ηλεκτροϊνοποίησης της χιτοζάνης. Τέτοιες ίνες μπορούν να χρησιμοποιούνται ως ικρίωματα για τη μηχανική ιστών.**

Μία ποικιλία κυττάρων (για παράδειγμα, μεσεγχυματικά βλαστικά κύτταρα, ενδοθηλιακά κύτταρα, νευρικά βλαστικά κύτταρα, κερατινοκύτταρα, κύτταρα μυών, ινοβλάστες και οστεοβλάστες) εμβολιάζονται σε ικρίωματα για την παραγωγή των στοχευόμενων προς αναγέννηση ιστών (όπως δερματικών ιστών, οστών, χόνδρων, αρτηριών και, νευρικών ιστών).



**Σχήμα 31. (α): SEM εικόνα των βλαστικών κυττάρων που εμβολιάζονται σε ένα ικρίωμα PLA, (β): SEM εικόνα του προσανατολισμού της ανάπτυξης των κυττάρων σε ένα ικρίωμα των προσανατολισμένων ινών PLA.**

Οι διάμετροι των ινών που χρησιμοποιούνται γενικά συμφωνούν με τις δομικές ιδιότητες της εξωκυτταρικής μήτρας και είναι της τάξης των 100 nm, ωστόσο, σε ορισμένες περιπτώσεις, χρησιμοποιούνται ίνες με διαμέτρους μικρότερες από 100 nm ή της τάξεως του 1 nm. Σε αρκετές μελέτες, έγινε σύγκριση της συμπεριφοράς πολλαπλασιασμού των κυττάρων σε δομές μιας τέτοιας ίνας με εκείνες τις μεμβράνες που χυτεύθηκαν από το ίδιο πολυμερές υλικό<sup>[352]</sup>. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η αρχιτεκτονική ινών επηρεάζει γενικά θετικά την ανάπτυξη των κυττάρων. Για ενδοθηλιακά κύτταρα, ωστόσο, αναφέρθηκε ότι μια λεία επιφάνεια μπορεί να είναι ευεργετική για την προσκόλληση των κυττάρων και τον πολλαπλασιασμό. Ένα άλλο συμπέρασμα που συνάγεται είναι ότι η βιοσυμβατότητα ενός υλικού βελτιώνεται με την ελάττωση της διαμέτρου της ίνας<sup>[353]</sup>. Το πορώδες φαίνεται επίσης να έχει μια ευνοϊκή επίδραση στην κυτταρική ανάπτυξη. Για παράδειγμα, παρατηρήθηκε ότι μεσεγχυματικά βλαστικά κύτταρα σχηματίζουν κλάδους στους πόρους νανοπορωδών νανοϊνών.

Μια άλλη σημαντική προϋπόθεση είναι ότι τα ικρίωματα πρέπει να είναι αρκετά πορώδη ώστε να επιτρέπουν στα κύτταρα να αναπτύσσονται σε βάθος ενώ πρέπει επίσης να είναι εφοδιασμένα με τα απαραίτητα θρεπτικά συστατικά και τους παράγοντες

ανάπτυξης. Ο βαθμός πορώδους και ο μέσος όρος διαστάσεων πόρου είναι σημαντικοί παράγοντες για τον πολλαπλασιασμό των κυττάρων και το σχηματισμό των τρισδιάστατων ιστών<sup>[354-356]</sup>. Ανάλογα με τον τύπο του κυττάρου, οι βέλτιστες διαμέτροι πόρων είναι 20-100 μm, διαμέτροι πόρων μεγαλύτεροι των 100 μm δεν απαιτούνται για τη βέλτιστη κυτταρική ανάπτυξη. Για μήτρες φορείς που αποτελούνται από ίνες ηλεκτροϊνοποίησης των 100 nm σε διάμετρο, αναφέρθηκαν διαμέτροι πόρων των 1-100 μm. Διαπιστώθηκε επίσης ότι τα κύτταρα μπορούν εύκολα να μεταναστεύουν σε ένα βάθος περίπου 100 μm, αλλά σε μεγαλύτερα βάθη συναντούν προβλήματα.

Μία περαιτέρω προϋπόθεση για ένα ικρίωμα είναι η επαρκής μηχανική συμβατότητα. Ο χόνδρος, για παράδειγμα, χαρακτηρίζεται από ένα συντελεστή Young περίπου 130 MPa, κατά ανώτατο όριο τάση παραμόρφωσης από περίπου 20 MPa και μια μέγιστη παραμόρφωση 20-120%. Οι αντίστοιχες τιμές για το δέρμα ιστού είναι 15-150 MPa, 5-30 MPa και, 35-115%. Αυτό το εύρος τιμών μπορεί να επιτευχθεί με νανοϊνες ηλεκτροϊνοποίησης. Για παράδειγμα, για τις μεμβράνες των ινών ηλεκτροϊνοποίησης κολλαγόνου με διάμετρο περίπου 100 nm, μετρήθηκαν, ένας συντελεστής Young των 170 MPa και η μέγιστη τάση παραμόρφωσης 3,3 MPa. Ωστόσο, η μέγιστη επιμήκυνση είναι συνήθως μικρότερη από 10%. Ο ρόλος της υφής των ινών έχει επίσης διερευνηθεί. Έχει εξετασθεί η διάταξη των στατιστικά προσανατολισμένων και παράλληλων ινών. Παρατηρήθηκε ότι τα αναπτυσσόμενα κύτταρα τείνουν να ακολουθήσουν τον προσανατολισμό των ινών (Σχήμα 31β), και ότι ορισμένα κύτταρα (για παράδειγμα, τους ινοβλάστες) μπορούμε να υποθέσουμε ότι έχουν το σχήμα του αδραχτιού. Ένα άλλο σημαντικό εύρημα είναι ότι οι ίνες μπορούν να προσδώσουν μηχανική καταπόνηση στη συλλογή των αναπτυσσόμενων κυττάρων. Έχει αναφερθεί ότι η παραγωγή εξωκυτταρικού ιστού είναι μεγαλύτερη, σε προσανατολισμένες παρά σε μη προσανατολισμένες ίνες μήτρας. Η παραγωγή αυτή μπορεί να αυξηθεί σημαντικά με την εφαρμογή μιας περιοδικής μηχανικής παραμόρφωσης (τυπικά 6%).

Ανομοιόμορφες δομημένες μήτρες φορείς που αποτελούνται από μικρο- και νανο-ίνες (PEO, κολλαγόνο και τμήματα PU, για παράδειγμα) κατασκευασμένες με διαδοχική και ταυτόχρονη ηλεκτροϊνοποίηση, αποδίδουν πολυεπίπεδες ή μη πολυεπίπεδες δομές, αντιστοίχως. Ένας κυλινδρικός δομημένος ιστός κατασκευασμένος από λεπτές νανοϊνες κολλαγόνου ως το εσωτερικό στρώμα και ίνες παχιάς PU ως εξωτερικό στρώμα, χρησιμεύει ως καλή μήτρα για τεχνητά αγγεία αίματος.

Πρώιμες έρευνες σχετικά με την ανάπτυξη των διαφορετικών τύπων κυττάρων σε ικρίωματα είναι πολύ ελπιδοφόρες. Για παράδειγμα, έχει αναφερθεί η αύξηση των



ινοβλαστών κερατινοκυττάρων και ενδοθηλιακών κυττάρων · το εκπληκτικό αποτέλεσμα είναι ότι η αύξηση αυτή ενισχύει την ανάπτυξη των κυττάρων.

Τα ικρίωματα που κατασκευάζονται από νανοΐνες ηλεκτροϊνοποίησης έχουν αρκετά σαφή πλεονεκτήματα. Ωστόσο, σημαντικά περιθώρια για τη βελτιστοποίηση παραμένουν συνεκτιμώντας την αρχιτεκτονική, τις ιδιότητες επιφάνειας, τη βιοαποικοδομησιμότητα, τη διαπερατότητα και, τις μηχανικές ιδιότητες, καθώς επίσης συνεκτιμώντας την εμφύτευση κυττάρων στον τρισδιάστατο χώρο και στην παροχή θρεπτικών ουσιών για τα κύτταρα. Παρατηρείται συχνά ότι τα κύτταρα αναπτύσσονται κατά προτίμηση στις επιφάνειες ή ότι αρχικά προσκολλώνται στις ίνες του ικρίωματος, αλλά στη συνέχεια αποσπώνται κατά τη διαφοροποίηση.

## ii. Επούλωση πληγών

Μια ενδιαφέρουσα εφαρμογή των νανοϊνών μέσω ηλεκτροϊνοποίησης είναι η αντιμετώπιση μεγάλων πληγών όπως εγκαύματα και ουλές<sup>[357]</sup>. Έχει βρεθεί ότι αυτά τα είδη των πληγών επουλώνονται ιδιαίτερα γρήγορα και χωρίς επιπλοκές αν καλύπτονται από ένα λεπτό ιστό νανοϊνών, ειδικότερα, από βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή. Τέτοιοι νανοϊστοί έχουν αρκετούς πόρους για να εξασφαλίσουν την ανταλλαγή των υγρών και των αερίων με το περιβάλλον, αλλά έχουν και διαστάσεις που εμποδίζουν την είσοδο βακτηρίων. Στρώματα από νανοΐνες ηλεκτροϊνοποίησης γενικά παρουσιάζουν πολύ καλή προσκόλληση σε υγρές πληγές<sup>[358]</sup>. Επιπλέον, η μεγάλη ειδική επιφάνεια έως και  $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  ευνοεί την προσρόφηση των υγρών και την τοπική απελευθέρωση φαρμάκων στο δέρμα, κάνοντας τα υλικά αυτά κατάλληλα για εφαρμογή σε αιμοστατικό κλείσιμο του τραύματος. Συγκριτικά με τη συμβατική θεραπεία τραυμάτων, το πλεονέκτημα είναι ότι με τη χρήση των νανοϊνών εμποδίζονται οι ουλές<sup>[359-360]</sup>.

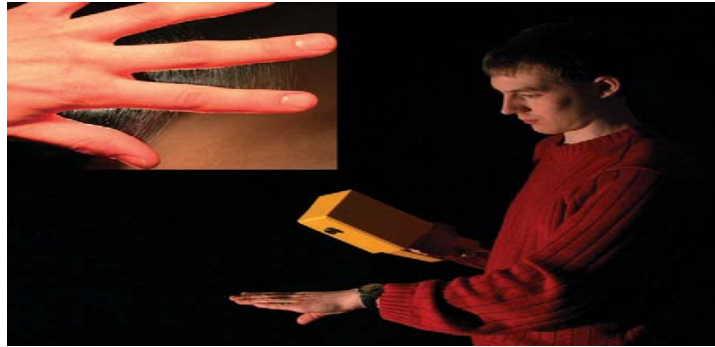
Η νανοϊνώδης δομή του νανοϊστού προάγει την ανάπτυξη του δέρματος, και εάν ένα κατάλληλο φάρμακο ενσωματωθεί στις ίνες, μπορεί να απελευθερωθεί εντός του τραύματος επούλωσης με ένα ομοιογενή και ελεγχόμενο τρόπο. Η διοχέτευση των βιοαποδομήσιμων νανοϊνών με αντιβιοτικά πραγματοποιήθηκε με φάρμακα κεφαζολίνης και μεφοξίνης. Γενικώς, διάφορα φάρμακα με αντισηπτικές και αντιβιοτικές δράσεις, καθώς επίσης αναπτυξιακούς και πηκτικούς παράγοντες, είναι διαθέσιμα για την επούλωση τραυμάτων.

Η PU χρησιμοποιείται ευρέως σαν υλικό νανοϊστών λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων φραγμού και διαπερατότητας στο οξυγόνο. Οι Khil et al. εφάρμοσαν τη χρήση

επιδέσμων ηλεκτροϊνοποίησης από νανοΐνες PU, οι οποίοι δοκιμάστηκαν με επιτυχία σε χοίρους. Ιστολογικές έρευνες έδειξαν ότι ο ρυθμός της επιθηλίωσης κατά τη διάρκεια της επούλωσης των τραυμάτων που υπέστησαν αγωγή με επίστρωση νανοϊνών είναι υψηλότερη από εκείνη της ομάδας ελέγχου. Ένα άλλο πολλά υποσχόμενο και, σε αντίθεση με την PU, βιοαποικοδομήσιμο υλικό είναι το κολλαγόνο. Οι Rho et al. ερεύνησαν τις ιδιότητες επίστρωσης στην επούλωση πληγών των ινών ηλεκτροϊνοποίησης του κολλαγόνου τύπου I σε πληγές ποντικών. Έχει αποδειχθεί ότι, ιδίως στα πρώτα στάδιά της, η διαδικασία επούλωσης, επιτυγχάνεται καλύτερα με τις επιστρώσεις των νανοϊνών απ'ότι με τη συμβατική περίθαλψη της πληγής. Μίγματα κολλαγόνου ή μεταξιού και PEO έχουν επίσης ηλεκτροϊνοποιηθεί σε ίνες και χρησιμοποιούνται σε επιδέσμους τραυμάτων.

Άλλα πολυάριθμα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή που μπορούν να ηλεκτροϊνοποιηθούν μπορεί να εφαρμοσθούν στην επούλωση τραυμάτων, για παράδειγμα, PLA και παράγωγα κατά συστάδων συμπολυμερών, PCL, χιτίνη, και χιτοζάνη. Χρησιμοποιώντας υδροχλωρική τετρακυκλίνη ως μοντέλο φαρμάκου, αποδείχθηκε ότι η κινητική αποδέσμευσης μπορεί να ρυθμιστεί μεταβάλλοντας το πολυμερές που χρησιμοποιείται για την κατασκευή των νανοϊνών. Ερευνήθηκαν το πολυ[αιθυλενίο-co-(οξικό βινύλιο)] (PEVA), PLA, και ένα μίγμα 50:50 από τα δύο πολυμερή. Με PEVA, παρατηρήθηκε ταχύτερη απελευθέρωση του φαρμάκου απ'ότι με PLA ή με μίγμα<sup>[361]</sup>. Με PLA, συνέβη μια ισχυρή απελευθέρωση και οι ιδιότητες απελευθέρωσης του μίγματος είναι ενδιάμεσα με εκείνες των καθαρών πολυμερών. Η μορφολογία των ινών και η αλληλεπίδρασή τους με το φάρμακο είναι κρίσιμοι παράγοντες<sup>[362]</sup>. Η συγκέντρωση του φαρμάκου εντός των ινών επηρεάζει επίσης την κινητική απελευθέρωσης. Όσο υψηλότερη είναι η συγκέντρωση, τόσο πιο ισχυρή είναι η απελευθέρωση, προφανώς λόγω ενός εμπλουτισμού του φαρμάκου στην επιφάνεια. Οι Smith και Reneker περιγράφουν μια μέθοδο στην οποία ένα στρώμα ινών ηλεκτροϊνοποιείται άμεσα πάνω στις πληγείσες περιοχές του δέρματος<sup>[363]</sup>. Οι φορητές συσκευές ηλεκτροϊνοποίησης έχουν αναπτυχθεί για την άμεση εφαρμογή των νανοϊνών σε πληγές.

Σε μία τέτοια συσκευή, η υψηλή τάση παράγεται από την τάση που παρέχεται από τυπικές μπαταρίες. Η συσκευή έχει μια σπονδυλωτή κατασκευή, έτσι ώστε διαφορετικοί πολυμερείς φορείς και φάρμακα να μπορούν να εφαρμοσθούν, ανάλογα με τον τύπο της πληγής, με την ανταλλαγή των φιαλιδίων ινοποίησης του διαλύματος. Από τεχνική άποψη, η συσκευή έχει αποδείξει την αξία της σε συνεχή χρήση κατά τη διάρκεια αρκετών μηνών.



**Σχήμα 32. Φορητή συσκευή για την ηλεκτροϊονοποίηση των επιδέσμων τραυμάτων.  
Ένθετο: ΡΕΟ ίνες ηλεκτροϊονοποίησης από υδατικό διάλυμα πάνω σε χέρι.**

### **iii. Μεταφορά και απελευθέρωση φαρμάκων**

Συστήματα νανοϊνών για την απελευθέρωση φαρμάκων (ή λειτουργικές ενώσεις γενικά) έχουν μεγάλο ενδιαφέρον για τη θεραπεία όγκου, καθώς και για την εισπνοή και θεραπεία του πόνου. Οι νανοδομημένοι φορείς πρέπει να πληρούν διάφορες λειτουργίες. Για παράδειγμα, θα πρέπει να προστατεύουν τα φάρμακα από την αποσύνθεση στην κυκλοφορία του αίματος και θα πρέπει να επιτρέπουν την ελεγχόμενη απελευθέρωση του φαρμάκου για ένα επιλεγμένο χρονικό διάστημα με ρυθμό αποδέσμευσης που να είναι όσο το δυνατόν σταθερό. Θα πρέπει επίσης να μπορούν να διαπερνούν ορισμένες μεμβράνες (για παράδειγμα, το φράγμα αίματος-εγκεφάλου) και πρέπει να εξασφαλίζουν ότι το φάρμακο θα απελευθερώνεται μόνο στον στοχοθετημένο ιστό. Μπορεί επίσης να είναι αναγκαίο η απελευθέρωση του φαρμάκου να προκαλείται από ένα ερέθισμα (είτε εξωτερικά, είτε εσωτερικά) και να συνεχιστεί μόνο για όσο χρόνο απαιτείται για τη θεραπεία. Νανοσωματίδια (λιπίδια ή βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή, για παράδειγμα) έχουν ερευνηθεί εκτενώς με σεβασμό στη μεταφορά και την απελευθέρωση των φαρμάκων<sup>[364-365]</sup>. Μια ποικιλία μεθόδων έχουν χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή των εν λόγω νανοσωματιδίων, περιλαμβανομένων του ψεκασμού και των υπερήχων, καθώς επίσης της αυτο-οργάνωσης και της διαδικασίας διαχωρισμού φάσης. Τα νανοσωματίδια χρησιμοποιούνται κυρίως για συστηματική θεραπεία. Ωστόσο, τα πειράματα πραγματοποιούνται επί του παρόντος στη στόχευση και στον εμπλουτισμό συγκεκριμένων ιστών (διάνυσμα στόχευσης), δίνοντας νανοσωματίδια με συγκεκριμένες δομές επιφάνειας (για παράδειγμα, μόρια ζάχαρης στην επιφάνεια). Η πρόσφατη προσέγγιση αυτή βασίζεται στη χρήση ανισομετρικών νανοδομών (δηλαδή, νανοσωληνών, και νανοϊνών) για τη μεταφορά και απελευθέρωση των φαρμάκων. Με αυτή την εξέλιξη, το κύριο πεδίο εφαρμογής για τις νανοϊνες που διοχετεύονται με φάρμακα θα μετατοπιστεί από τη τοπική

θεραπεία. Στην τοπική θεραπεία, οι ίνες εντοπίζονται στο σημείο όπου θα πρέπει να εφαρμόζεται το φάρμακο. Οι εφαρμογές των νανοϊνών στην επούλωση πληγών (εντοπισμός σε τραύματα) και στη μηχανική ιστών (εντοπισμός σε περιοχές πολλαπλασιασμού των κυττάρων) που συζητήθηκαν παραπάνω, είναι τυπικά παραδείγματα.

Ανισομετρικά ικρίσματα μπορεί να κατασκευασθούν από ηλεκτροϊνοποίηση με ταυτόχρονη ενσωμάτωση των φαρμάκων (ή άλλων λειτουργικών στοιχείων)<sup>[366-367]</sup>. Νανοϊνες με ενσωματωμένα υπερπαραμαγνητικά νανοσωματίδια  $Fe_3O_4$  είναι ένα παράδειγμα πολυλειτουργικού φορέα.

Σε *in vitro* πειράματα κατά την κινητική απελευθέρωση των λειτουργικών μορίων, κατέστη δυνατόν να παρακολουθηθεί η απελευθέρωσή τους από τις ίνες στο περιβάλλον (με μικροσκοπία φθορισμού). Ωστόσο, τα πειράματα έδειξαν ότι η απελευθέρωση συχνά προκύπτει ως ισχυρή, σε μια διαδικασία που είναι σίγουρα μη γραμμική ως προς το χρόνο. Η κινητική απελευθέρωσης, συμπεριλαμβανομένης της γραμμικότητας απελευθέρωσης συναρτήσει του χρόνου και τη χρονική περίοδο απελευθέρωσης, μπορεί να επηρεάζεται από την χρήση ινών πυρήνα-κελύφους, στο οποίο ο πυρήνας ακινητοποιεί τα φάρμακα και το κέλυφος ελέγχει τη διάχυση εκτός των ινών. Εκτός από τα χαμηλού-μοριακού βάρους φάρμακα, μακρομόρια όπως πρωτεΐνες, ένζυμα, παράγοντες ανάπτυξης, και το DNA είναι επίσης ενδιαφέροντα για τον τομέα των συστημάτων και σταδιακής απελευθέρωσης<sup>[368-370]</sup>. Αρκετές πειραματικές μελέτες για το θέμα αυτό έχουν πραγματοποιηθεί. Η ενσωμάτωση του πλασμοδιακού DNA σε PLA-b-PEG-b-PLA κατά συστάδες συμπολυμερούς στη μετέπειτα απελευθέρωση, ερευνήθηκε και αποδείχθηκε ότι, το DNA που απελευθερώνεται είναι ακόμη πλήρως λειτουργικό. BSA και λυσοζύμη είχαν ηλεκτροϊνοποιηθεί επίσης σε πολυμερείς νανοϊνες και, οι δραστηριότητές τους μετά την απελευθέρωση αναλύθηκαν, δίνοντας και πάλι θετικά αποτελέσματα. Στην περίπτωση του BSA, δείχθηκε ότι η χρήση ινών πυρήνα-κελύφους που κατασκευάζονται από το CVD του PPX με νανοϊνες δίνει σχεδόν γραμμική απελευθέρωση επί του χρόνου. Περαιτέρω έρευνες ασχολούνται με την ενσωμάτωση και απελευθέρωση αυξητικών παραγόντων για εφαρμογές στη μηχανική ιστών. Παρακάτω, περιγράφονται ορισμένες ειδικές εφαρμογές των νανοϊνών για την αποδέσμευση φαρμάκων.

- **Θεραπεία όγκου**

Νανοϊνες βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών ερευνήθηκαν όσον αφορά τη χρήση τους στην τοπική χημειοθεραπεία<sup>[371-372]</sup>. Το μη υδατοδιαλυτό φάρμακο κατά των όγκων

paclitaxel (καθώς και το φάρμακο κατά της φυματίωσης, ριφαμπίνη(rifampin)) είχε ηλεκτροϊονοποιηθεί σε PLA νανοΐνες. Σε μερικές περιπτώσεις προστέθηκε, ένα κατιονικό, ανιονικό ή ουδέτερο επιφανειοδραστικό, το οποίο επηρέασε το βαθμό φόρτισης των νανοϊνών. Ανάλυση της κινητικής απελευθέρωσης στην παρουσία της πρωτεΐνης K αποκάλυψε ότι η απελευθέρωση του φαρμάκου είναι σχεδόν ιδανικά γραμμική με την πάροδο του χρόνου. Η απελευθέρωση είναι σαφώς συνέπεια της αποικοδόμησης του πολυμερούς με πρωτεΐνωση. Ανάλογες κινητικές απελευθέρωσης βρέθηκαν όταν ο βαθμός φόρτισης αυξήθηκε στο 50%. Παρόμοιες έρευνες είχαν πραγματοποιηθεί επίσης με το υδρόφιλο φάρμακο δοξορουβικίνη. Η υδρόφιλη φύση του φαρμάκου προκαλεί φαινόμενα συσσώρευσης επί της επιφανείας των νανοϊνών, το οποίο καταλήγει σε ισχυρή απελευθέρωση.

Για να ληφθούν νανοΐνες με γραμμική κινητική απελευθέρωση για υδατοδιαλυτά φάρμακα, όπως η δοξορουβικίνη, χρησιμοποιήθηκαν τα γαλακτώματα νερού-ελαίου. Στις νανοΐνες που ηλεκτροϊονοποιήθηκαν, το φάρμακο περιορίστηκε εντός της υδατικής φάσης ενώ το PLA-co-PGA συμπολυμερές σε χλωροφόρμιο περιεχόνταν στην ελαιώδη φάση. Αυτές οι ηλεκτροϊονοποιημένες ίνες έδειξαν δίτροπη συμπεριφορά απελευθέρωσης που αποτελείται από ισχυρή κινητική για το φάρμακο απελευθέρωσης μέσω διάχυσης από τις ίνες, ακολουθούμενη από γραμμική κινητική για την αποδέσμευση φαρμάκου μέσω ενζυματικής αποικοδόμησης των ινών με πρωτεΐνωση K. Σε πολλές περιπτώσεις, αυτό το είδος της διτροπικής συμπεριφοράς μπορεί να είναι επιθυμητό. Επιπλέον, έχει αποδειχθεί ότι το φάρμακο κατά του όγκου διατήρησε τη δραστηριότητα μετά την ηλεκτροϊονοποίηση και την επακόλουθη απελευθέρωση. Το φάρμακο ταξόλη, μελετήθηκε επίσης όσον αφορά την απελευθέρωσή του από νανοΐνες.

- **Θεραπεία εισπνοής**

Μια πολλά υποσχόμενη εφαρμογή για τους χρήστες διαφορετικών φαρμάκων είναι η θεραπεία με εισπνοή. Για αυτόν τον τύπο της θεραπείας, η αεροδυναμική ακτίνα των ανισομετρικών μορίων ρυθμίζεται μέσω του σχήματός τους, έτσι ώστε οι φορείς φαρμάκων να αποτίθενται σε συγκεκριμένες θέσεις στον πνεύμονα. Από εκτεταμένες πειραματικές και θεωρητικές μελέτες που σχετίζονται με την εισπνοή του αμιάντου, ο τρόπος με τον οποίο οι ίνες αποτίθενται στον πνεύμονα ως συνάρτηση της αξονικής αναλογίας τους, το μήκος, την ακτίνα, την πυκνότητα και την επιφανειακή δομή, είναι γνωστός. Αυτή η γνώση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανάπτυξη στρατηγικών για την τοποθέτηση ινών, φορέων φαρμάκων, σε συγκεκριμένες θέσεις στον πνεύμονα για τοπική απελευθέρωση. Ένα

εμφανές πλεονέκτημα των ανισομετρικών πάνω σε σφαιρικά σωματίδια, είναι ότι ένα σημαντικά μεγαλύτερο ποσοστό των ανισομετρικών σωματιδίων παραμένει στον πνεύμονα μετά από την εκπνοή. Ενδεικτικές θεραπείες με συστήματα νανοϊνών είναι όγκοι, μεταστάσεις, πνευμονική υπέρταση και το άσθμα. Όμως, αυτά τα συστήματα είναι επίσης υπό μελέτη για την χορήγηση της ινσουλίνης και των άλλων φαρμάκων διαμέσου του πνεύμονα. Για τον έλεγχο της αεροδυναμικής ακτίνας τους, οι ίνες ηλεκτροϊνοποίησης πρέπει να μειωθούν σε ορισμένες αναλογίες άξονα (για παράδειγμα, με λέιζερ ή μηχανική κοπή). Η αεροδυναμική ακτίνα μπορεί επίσης να ελέγχεται μέσω της πυκνότητας, ενώ άκρως πορώδεις ίνες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για το σκοπό αυτό. Η πρόοδος όσον αφορά τη θεραπεία εισπνοής εξαρτάται κυρίως από την εξεύρεση συστημάτων πολυμερούς τα οποία δεν ερεθίζουν τον πνευμονικό ιστό. Τα πολυμερή συστήματα θα πρέπει να είναι βιοσυμβατά και υδατο-διαλυτά (για παράδειγμα, ΡΕΟ ή βιοδιασπώμενο PLA). Τα ανισομετρικά συστήματα μεταφοράς προσφέρουν πολλαπλές δυνατότητες για τη μετάβαση από τη συστηματική τοπική θεραπεία (για παράδειγμα, η εμφύτευση των νανοϊνών κάτω από το δέρμα). Ίνες με αντιμικροβιακές ή αντιμυκητιασικές ιδιότητες είναι παραδείγματα τέτοιων συστημάτων<sup>[373-374]</sup>.

## 4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### **A. Θεωρητικό υπόβαθρο**

Στα τέλη του 16ου αιώνα ο William Gilbert προσπάθησε να περιγράψει τη συμπεριφορά του ηλεκτροστατικού και μαγνητικού φαινομένου. Παρατήρησε ότι όταν ένα κατάλληλα ηλεκτρισμένο φορτίο ασκείται κοντά σε ένα σταγονίδιο ύδατος, τότε σχηματίζεται ένας κώνος και από την άκρη του εκτινάσσονται μικρά σταγονίδια ύδατος. Αυτή είναι η πρώτη καταγεγραμμένη παρατήρηση του ηλεκτροψεκασμού.

Το 1887 οι C.V. Boys περιέγραψαν το πείραμα της ηλεκτρικής περιστροφής, χρησιμοποιώντας μια συσκευή που αποτελείτο από ένα μονωτικό πιάτο και μια ηλεκτρική μηχανή. Διαπίστωσαν πως όπως το υγρό απόθεμα έφτασε στην άκρη του μονωτικού πιάτου, κατ'αυτόν τον τρόπο θα μπορούσαν να παράγουν και ίνες από μια σειρά υλικών.

Η διαδικασία της ηλεκτροϊνοποίησης κατοχυρώθηκε από τον Cooley το Μάιο του 1900. Το 1914 ο John Zeleny δημοσίευσε την εργασία του σχετικά με την συμπεριφορά των σταγονιδίων στην άκρη της βελόνας. Η προσπάθειά του αυτή ξεκίνησε με την απόπειρά του να μοντελοποιήσει μαθηματικά την συμπεριφορά των ρευστών υπό ηλεκτροστατική δύναμη. Περαιτέρω εξελίξεις όσον αφορά τον εμπορικό τομέα έγιναν το 1934 από τον Anton Formahls.

Μεταξύ 1964 και 1969 ο Geoffrey Ingram Taylor παρήγαγε το θεωρητικό θεμέλιο της ηλεκτροϊνοποίησης. Το έργο του Taylor συνέβαλε στην ηλεκτροϊνοποίηση με μαθηματική μοντελοποίηση προσπαθώντας να εξηγήσει το σχήμα του κώνου που σχηματίζεται από το υγρό σταγονίδιο υπό την επίδραση ενός ηλεκτρικού πεδίου. Αυτό το χαρακτηριστικό σχήμα σταγονιδίου είναι σήμερα ευρέως γνωστό ως κώνος του Taylor. Επίσης συνεργάστηκε με τον Melcher για να αναπτύξει το διηλεκτρικό μοντέλο διαρροής για την διεξαγωγή υγρών.

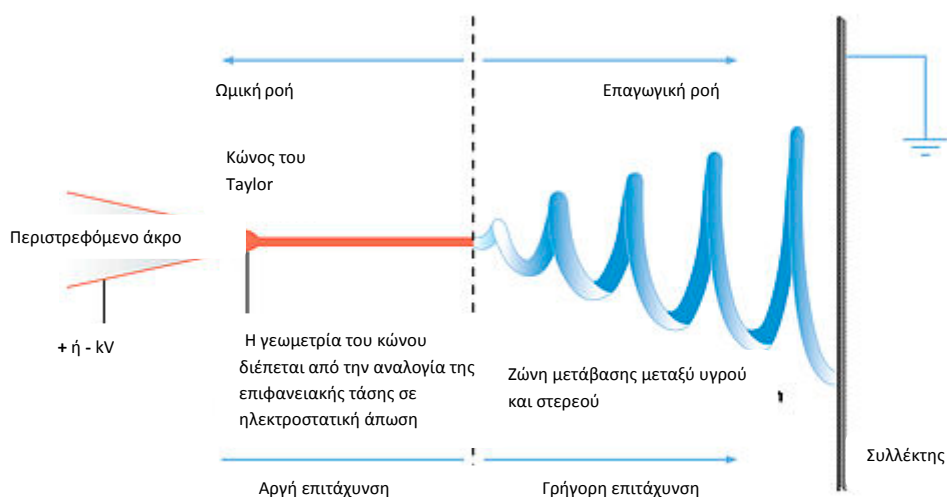
Από τις αρχές του 1990 αρκετές ερευνητικές ομάδες απέδειξαν πως πολλά οργανικά πολυμερή μπορούν να ηλεκτροϊνοποιηθούν και να παράγουν νανοΐνες. Από τότε ο αριθμός δημοσιεύσεων σχετικά με την ηλεκτροϊνοποίηση έχει αυξηθεί σημαντικά.

Γενικά, ηλεκτροϊνοποίηση είναι η μέθοδος κατά την οποία μπορούν να παραχθούν πολύ λεπτές ίνες στη κλίμακα των micro ή nano από κάποιο διάλυμα, χρησιμοποιώντας μια υψηλή ηλεκτρική τάση. Η διαδικασία δεν απαιτεί τη χρήση υψηλών θερμοκρασιών για την

παραγωγή στερεών ινών από το διάλυμα. Αυτό καθιστά τη διαδικασία ιδιαίτερα κατάλληλη για την παραγωγή ινών από μόρια μεγάλου μοριακού βάρους.

### **B. Διαδικασία ηλεκτροϊνοποίησης**

Όταν μια αρκετά υψηλή τάση εφαρμόζεται σε ένα υγρό σταγονίδιο, το σώμα του υγρού φορτίζεται, η ηλεκτροστατική άπωση εξουδετερώνει την επιφανειακή τάση και το σταγονίδιο τεντώνεται. Σε ένα κρίσιμο σημείο μια ποσότητα υγρού εκτινάσσεται στην επιφάνεια. Αυτό το σημείο είναι γνωστό ως *κώνος του Taylor*. Αν η συνοχή των μορίων του υγρού είναι επαρκής, τότε η ροή αποσύνθεσης δεν θα συμβεί και ένα αεριοθούμενο φορτισμένο υγρό(jet) θα δημιουργηθεί. Καθώς στεγνώνει το αεριοθούμενο υγρό στον αέρα, ο ήδη υπάρχον τρόπος ροής αλλάζει από ωμική σε επαγωγική καθώς το φορτίο μεταναστεύει προς την επιφάνεια της ίνας. Το αεριοθούμενο υγρό επιμηκύνεται από μια διαδικασία χτυπήματος που προκαλείται από μια ηλεκτροστατική άπωση που έχει ξεκινήσει να λυγίζει την ίνα, έως ότου τελικά οι ίνες εναποτίθενται επί του γειωμένου συλλέκτη. Η επιμήκυνση και λέπτυνση της ίνας που προκύπτει από αυτή την καμπτική αστάθεια οδηγεί στο σχηματισμό ομοιόμορφων ινών με διάμετρο στη κλίμακα των νανομέτρων.



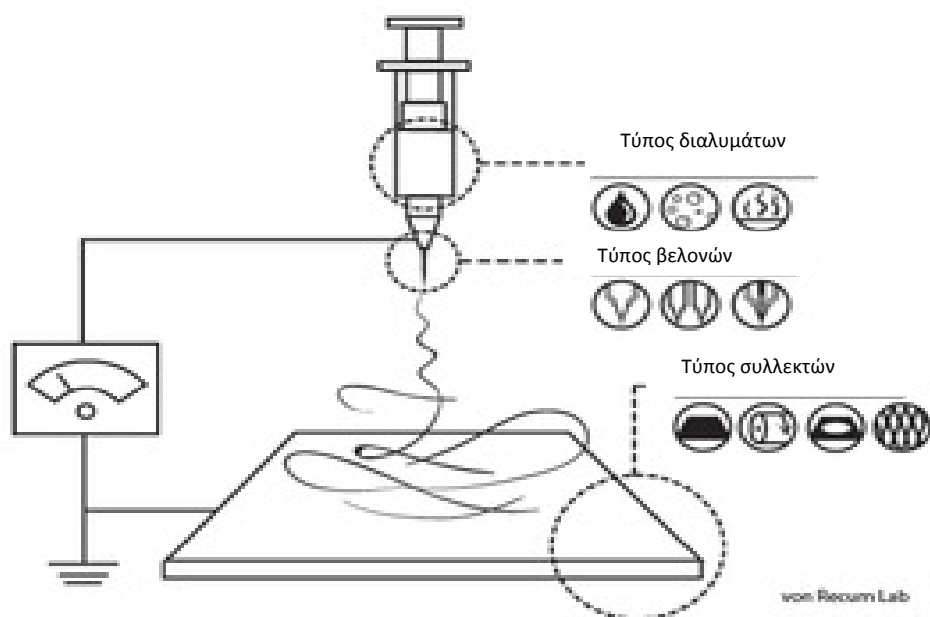
**Σχήμα 33 . Απεικόνιση δημιουργίας ινών με ηλεκτροϊνοποίηση**

Όσον αφορά τις παραμέτρους που λαμβάνουν χώρα για την επίτευξη της διαδικασίας της ηλεκτροϊνοποίησης, μπορούν να ταξινομηθούν ως εξής:



- Μοριακό βάρος, κατανομή και αρχιτεκτονική του πολυμερούς
- Ιδιότητες του διαλύματος (ιξώδες, επιφανειακή τάση, αγωγιμότητα)
- Ηλεκτρικό φορτίο, ρυθμός ροής και συγκέντρωση
- Απόσταση βελόνας – συλλέκτη
- Συνθήκες περιβάλλοντος (θερμοκρασία, υγρασία και η ταχύτητα του αέρα στο θάλαμο)
- Η κίνηση και το μέγεθος του συλλέκτη
- Η διάμετρος της βελόνας

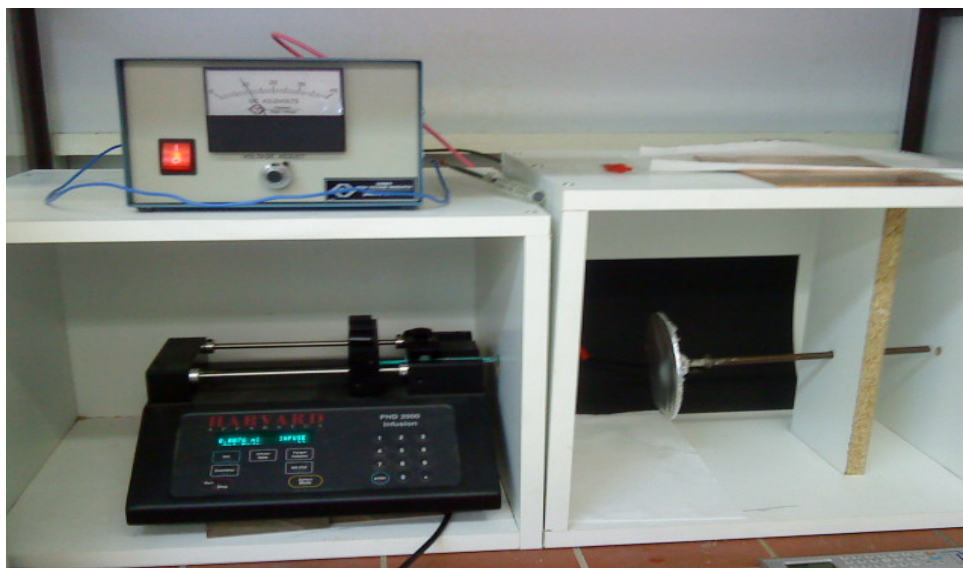
Μια τυπική εγκατάσταση εργαστηρίου για ηλεκτροϊνοποίηση αποτελείται από μια σύριγγα που συνδέεται με μια υψηλή τάση ( 5 έως 50 kV) με ρεύμα συνεχής τροφοδοσίας, μια αντλία σύριγγας και έναν γειωμένο συλλέκτη. Ένα διάλυμα πολυμερούς, διάλυμα πηκτής, εναιώρημα σωματιδίων ή τήγμα τοποθετείται μέσα στη σύριγγα και εξωθείται από την άκρη της βελόνας με τη βοήθεια τη αντλίας. Εναλλακτικά, το σταγονίδιο στην άκρη της βελόνας μπορεί να αναπληρώνεται με την τροφοδότηση από μια δεξαμενή (header tank) παρέχοντας σταθερή πίεση τροφοδοσίας. Αυτός ο τύπος συνεχής τροφοδοσίας πίεσης λειτουργεί καλύτερα για πρώτες ύλες με χαμηλότερο ιξώδες.



**Σχήμα 34 . Εργαστηριακή εγκατάσταση για ηλεκτροϊνοποίηση**

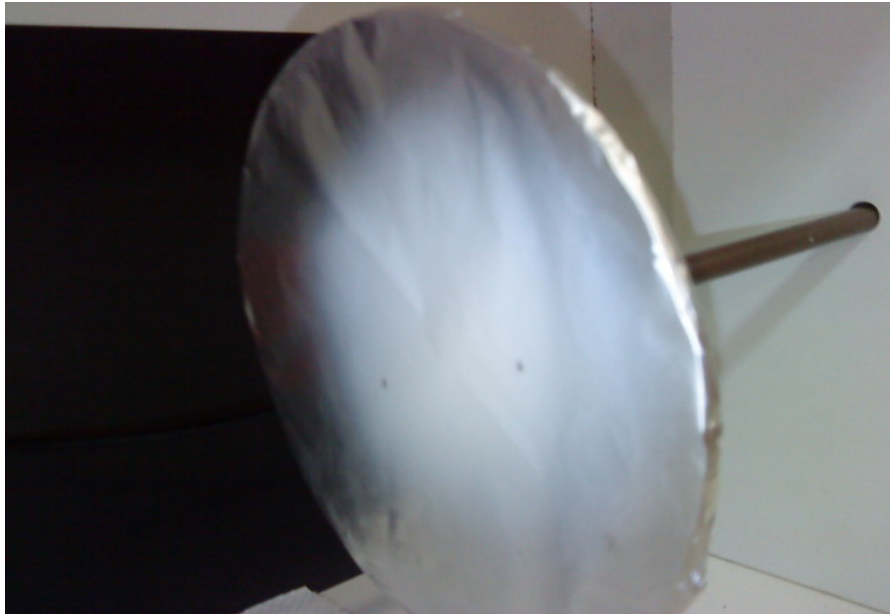
### **Γ. Πειραματική διαδικασία**

Η πειραματική διαδικασία της συγκεκριμένης εργασίας διεξάχθηκε στη Φαρμακευτική Σχολή Αθηνών στο Τμήμα Φαρμακευτικής και Χημείας Φυσικών Προϊόντων (Καθηγητής Κος Β. Ρούσσης). Η συσκευή ηλεκτροϊνοποίησης που χρησιμοποιήθηκε αποτελεί την απλούστερη μορφή συσκευής ηλεκτροϊνοποίησης. Συγκεκριμένα αποτελείται από μια σύριγγα τοποθετημένη σε έναν μηχανισμό στήριξης για να απελευθερώνει το πολυμερές με σταθερή ταχύτητα κάθε φορά, έναν μηχανισμό τροφοδοσίας σταθερής τάσης με συνεχόμενο ρεύμα και ένα γειωμένο συλλέκτη με ελεγχόμενη από εμάς απόσταση.



**Σχήμα 35 . Εργαστηριακή συσκευή ηλεκτροϊνοποίησης**

Σκοπός του πειράματος ήταν να παραχθούν νανοΐνες PVA (πολυβινυλικής αλκοόλης) σε δύο διαφορετικές αποστάσεις βελόνας – συλλέκτη και να εξηγηθούν οι μορφολογικές διαφορές των ινών. Πιο συγκεκριμένα, ίνες PVA ελήφθησαν με απόσταση βελόνας – συλλέκτη 7cm και με απόσταση 12 cm.



**Σχήμα 36 .Μακροσκοπική απεικόνιση παραγόμενων νανοϊνών PVA**

Όπως φαίνεται και στη παραπάνω εικόνα, η αρχική μορφή των παραγόμενων νανοϊνών δεν μπορεί να παρατηρηθεί εύκολα, καθώς οι νανοΐνες δεν διακρίνονται μακροσκοπικά. Για να γίνει εφικτή η παρατήρηση και ανάλυση των νανοϊνών χρειάζεται ειδικό μικροσκόπιο. Με τη χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM), μετρήθηκαν οι διάμετροι των νανοϊνών και για τις δύο αποστάσεις. Παρακάτω παρουσιάζονται αναλυτικά τα τελικά αποτελέσματα που ελήφθησαν, καθώς και οι απαραίτητες μετρήσεις.

#### ***Δ. Παρασκευή νανοϊνών PVA***

##### **α. Παράγοντες ηλεκτροϊνοποίησης: Μελέτη της μεταβολής της απόστασης βελόνας - συλλέκτη σε σταθερή διαφορά δυναμικού**

Η συσκευή ηλεκτροϊνοποίησης είναι ρυθμισμένη να βρίσκεται σε οριζόντια θέση και σε ένα ηλεκτρικά μονωμένο θάλαμο. Στο θάλαμο αυτό παράγεται υψηλή τάση συνεχόμενου ρεύματος με γεννήτρια παροχής, με μέγιστη τάση 50 kV. Το διάλυμα πολυμερούς τοποθετείται μέσα σε μια σύριγγα μιας χρήσης του 1 mL, η οποία είναι εφοδιασμένη με βελόνα διαμέτρου 0,60mm. Το διάλυμα τροφοδοτείται με τη βοήθεια μιας προγραμματιζόμενης επιστημονικής αντλίας.

Οι νανοϊνες συλλέγονται σε ένα οριζόντιο φύλλο μη υφαντής μεμβράνης από προπυλένιο ή αλουμίνιο το οποίο τοποθετείται σε ένα σταθερό κυκλικό συλλέκτη διαμέτρου 12 cm σε διάφορες αποστάσεις, από 5 – 15 cm.

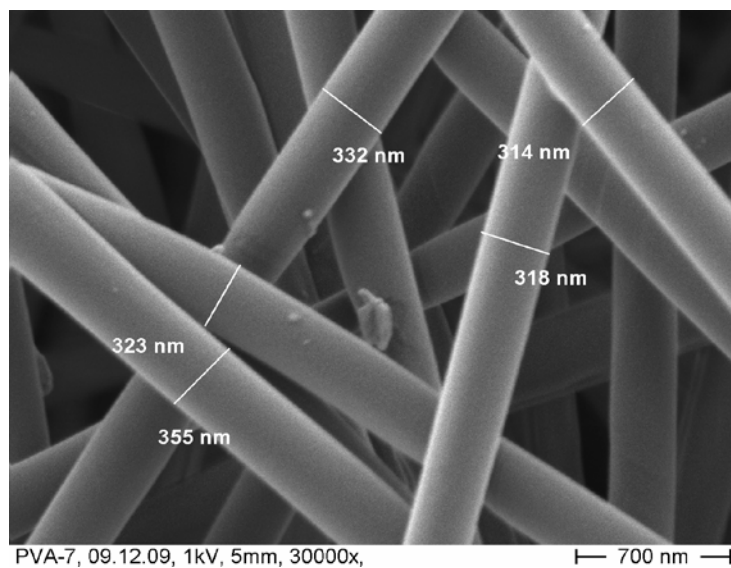
Η ηλεκτρική τάση, τα ποσοστά ροής του διαλύματος και η απόσταση της βελόνας με το συλλέκτη προσαρμόστηκαν έτσι ώστε να ληφθεί μια σταθερή εξαερούμενη δέσμη νανοϊνών. Ο ρυθμός ροής του διαλύματος εξαρτάται από το ιξώδες του και είναι αναγκαίο να προσαρμοστεί με την ηλεκτρική τάση. Οι συνθήκες ηλεκτροϊνοποίησης ήταν: θερμοκρασία 20 - 22 °C και σχετική υγρασία 26 – 33 %.

Οι τυπικές παράμετροι που εξετάστηκαν στη πειραματική διαδικασία μεταβλήθηκαν ως εξής: ποσοστά της ροής του διαλύματος μεταξύ 0,04 και 0,10 mL / h, οι τάσεις μεταξύ 28 – 30 kV και με βέλτιστες αποστάσεις 7 - 12 cm.

Η μέθοδος παρασκευής των διαλυμάτων, βασίστηκε στις δημοσιεύσεις *Carbohydrate Polymers* **2011**, *84*, 1093-1102 και *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2011**, *3* (9), 3673–3681<sup>[375-376]</sup>. Για τη πραγματοποίηση του πειράματος παρασκευάστηκε χωριστά ένα διάλυμα ύδατος PVA 12% wt( κ.β) και αναδεύτηκε για μια περίοδο 24 – 28 ωρών<sup>[377-378]</sup>.

Σκοπός του πειράματος είναι να γίνει σύγκριση των μέσων διαμέτρων των νανοϊνών που παράγονται από το ίδιο υλικό, με σταθερή διαφορά δυναμικού και με διαφορετική απόσταση. Παρακάτω παρουσιάζεται φωτογραφικό υλικό και συγκριτικές μετρήσεις από τις δύο αποστάσεις.

A. Πολυβινυλική αλκοόλη (PVA). Απόσταση βελόνας-συλλέκτη 7 cm



**Σχήμα 37.** Εικόνα της μικροσκοπικής ανάλυσης των νανοϊνών PVA με απόσταση 7 cm(Ref.Toskas et al. Carbohydrate Polymers 2011,84,1093-1102)

Με τη βοήθεια του παρακάτω πίνακα υπολογίσθηκαν η μέση διάμετρος M και η απόκλιση SD (standard deviation)

PVA D (nm)	N	M	D-M=x	x <sup>2</sup>	SD
314	5	328.4	-14.4	207.36	6.58
318			-10.4	108.16	
323			-5.4	29.16	
332			3.6	12.96	
355			26.6	707.56	

Όπου:

N = ο αριθμός μετρήσεων

M = η μέση διάμετρος (mean value)

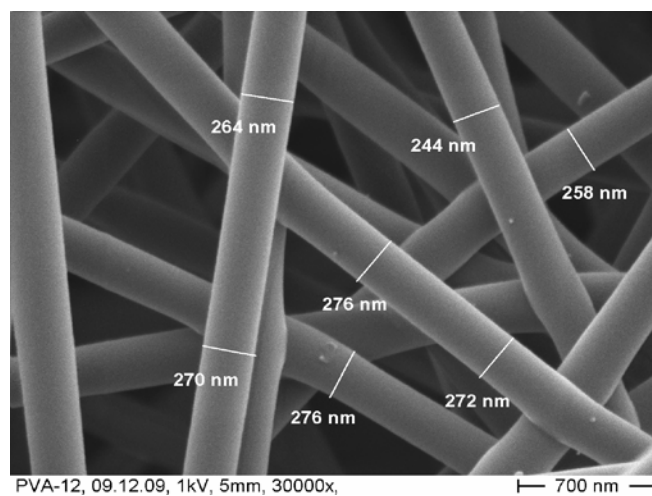
D-M=x η διαφορά διαμέτρου-μέσης διαμέτρου

$$SD = \sqrt{\frac{x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + \dots}{N}}$$

Η μέση διάμετρος εκφράζεται ως:

$$\text{Μέση διάμετρος} = 328.4 \pm 6.58 \text{ nm}$$

B. Πολυβινυλική αλκοόλη (PVA). Απόσταση βελόνας-συλλέκτη **12 cm**



**Σχήμα 38.** Εικόνα της μικροσκοπικής ανάλυσης των νανοϊνών PVA με απόσταση 12 cm (Εικόνα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης, δοθείσα από G. Toskas, unpublished results)

PVA D (nm)	N	M	D-M=x	x <sup>2</sup>	SD
244	7	265,7	-21,7	470.89	4.05
258			-7,7	59.29	
264			-1.7	2.89	
270			4.3	18.49	
272			6.3	39.69	
276			10.3	106.09	
276			10.3	106.09	

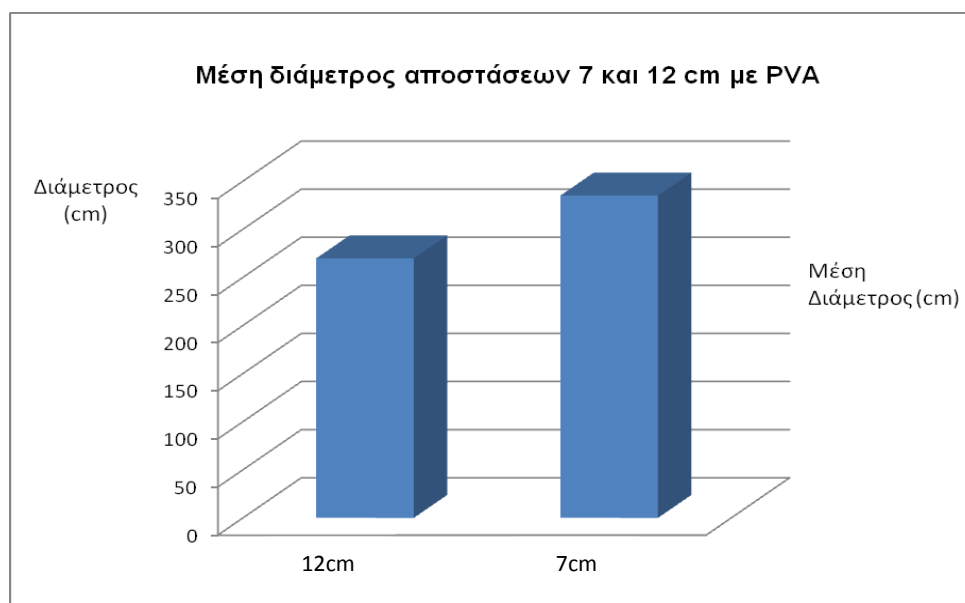
**Μέση διάμετρος = 265,7 ± 4.05 nm**

### **E. Συμπεράσματα**

Διαπιστώνουμε ότι οι ίνες είναι και στις δύο περιπτώσεις ομοιόμορφες. Όμως, όσο περισσότερο αυξάνεται η απόσταση βελόνας – συλλέκτη τόσο μικραίνει η διάμετρος των παραγόμενων νανοϊνών. Κάτι τέτοιο προκύπτει από τα αποτελέσματα της μέσης διαμέτρου των νανοϊνών, που βρέθηκε μετά την πειραματική διαδικασία. Τα αποτελέσματα είναι:

- Μέση διάμετρος για 7 cm =  $328.4 \cdot 10^{-7} \pm 6.58$
- Μέση διάμετρος για 12 cm =  $265,7 \cdot 10^{-7} \pm 4.05$

Στη παρακάτω γραφική παράσταση απεικονίζονται σχηματικά οι διαφορές μεταξύ των δύο μέσων διαμέτρων.



**Σχήμα 34. Γραφική απεικόνιση της διαφοράς των μέσων διαμέτρων στις δύο αποστάσεις**

Αυτό εξηγείται από την μεγαλύτερη τάση υπό σταθερή τάση την οποία υφίστανται οι νανοΐνες κατά την μεγαλύτερη διαδρομή τους από τον κώνο Taylor ως την εναπόθεσή τους στον συλλέκτη.



## 5. ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ

<b>Χημικός τύπος</b>	<b>Ονομασία</b>
PVA	Πολυβινυλική αλκοόλης
PA	Πολυαμίδιο
PLA	Πολυλακτίδιο
PEO	Πολυ(αιθυλενοξείδιο)
PS	Πολυστυρένιο
PVDF	Πολυ(φθοριούχο βινυλιδένιο)
PC	Πολυκαρβονικό
PEI	Πολυ(αιθερο ιμίδιο)
PCL	Πολυκαπρολακτόνη
PP	Πολυπροπυλένιο
BSA	Αλβουμίνη βόειου ορού
PAA	Πολυ(ακρυλικό οξύ)
PVP	Πολυ(βινυλοπυρρολιδόνη)
HPC	Υδροξυπροπυλοκυτταρίνη
PGA	Πολυ(γλυκολικό οξύ)
PHB	Πολύ(υδρόξυβουτυρικός εστέρας)
PEU	Πολυ(εστερουρεθάνη)
PC	Πολυ(ανθρακικά)
PI	Πολυϊμίδια
PBI	Πολυ(βενζιμιδαζόλιο)
PET	Πολυ(τερεφθαλικό αιθυλένιο)
PEV	Πολυ[αιθυλενο-co-(οξικός βινυλεστέρας)]
PVC	Πολυ(βινυλοχλωρίδιο)
PMMA	Πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας)
PVB	Πολυ(βίνυλο βουτυράλη)
CA	Οξική κυτταρίνη
PVDF	Πολυ(φθοριούχο βινυλιδένιο)
DMF	Διμεθυλοφορμαμίδιου

PPTA	Πολυ(π-φαινυλενο τereφθαλικός εστέρας)
PPT	Πολυ(τριμεθυλενο τereφθαλικό)
PHT-co-PHN	Πολυ[(εξαμεθυλενο τereφθαλικό)-co-(2,6-εξαμεθυλενο ναφθαλικό)]
PU	Πολυουρεθάνη
PFDS	Πολυ(φερροκενυλο διμεθυλοσιλάνιο)
PE	Πολυαιθυλένιο
PP	Πολυπροπυλένιο
PA12	Πολυαμίδιο 12
PPS	Πολυ(φαινυλενοσουλφιδίου)
CNTs	<i>Νανοσωλήνες άνθρακα</i>
PAN	<i>Πολυακρυλονιτριλίο</i>
PA6	<i>Πολυαμιδική 6</i>
PPX	Πολυ(ρ-ξυλυλένιο)
PA46	Πολυαμίδιο 4,6

## 6. ΣΥΝΟΨΗ

Μια πειραματική διάταξη σκιαγραφήθηκε το 1934 από τον Formhals για την παραγωγή πολυμερών νανοϊνών με ηλεκτροστατική δύναμη γνωστή ως ηλεκτροϊνοποίηση πολυμερών νανοϊνών. Σε γενικές γραμμές, οι νανοΐνες χαρακτηρίζονται από αντοχή, ακαμψία και μηχανικές ιδιότητες, οι οποίες πρέπει να είναι παρόμοιες με εκείνες του ιστού που θα αντικατασταθεί για την εφαρμογή τους στην εμβιομηχανική. Διήθηση αερολύματος, νανοηλεκτρονική αποδέσμευση φαρμάκων και ιατρικές εφαρμογές για την επούλωση εγκαυμάτων και πληγών είναι κάποιες από τις πολλές εφαρμογές των νανοϊνών. Τόσο το υλικό του πολυμερούς όσο και η συγκέντρωση είναι καθοριστικής σημασίας καθώς οι ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά των παραγόμενων ινών εξαρτώνται από αυτά, καθώς και από πλήθος άλλων ιξωδοελαστικών και μηχανικών παραμέτρων. Οι νανοΐνες μπορεί να είναι ομαλές ή πορώδεις ίνες με κυκλική δομή. Τέλος, η αναγεννητική ιατρική είναι μια εφαρμογή των νανοϊνών που βρίσκεται σε πειραματικό στάδιο και θα φέρει επανάσταση στον τρόπο αντιμετώπισης των ασθενειών.

## 7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

### Κύριες πηγές αναφοράς

- Seeram Ramakrishna et al. "An Introduction to Electrospinning and Nanofibers" (2005) World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore
- Andreas Greiner, Joachim H. Wendorff, "Electrospinning: A Fascinating Method for the Preparation of Ultrathin Fibers", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5670 – 5703
- G. Toskas, R.-D. Hund, E. Laourine, and Ch. Cherif, "Nanofibers from Natural Biopolymers in Regenerative Medicine" (2012) chapter 5, in Book "Textiles: Types, Uses and Production Methods" by Nova Science Publishers, New York, USA

### Λοιπές αναφορές

1. G. M. Bose, Recherches sur la cause et sur la véritable th7orie de l87lectricit7, Wittenberg, 1745.
2. Lord Rayleigh, Philos. Mag. 1882, 14, 184 – 186.
3. J. F. Cooley, US 692,631, 1902.
4. W. J. Morton, US 705,691, 1902.
5. J. F. Cooley, US 745,276, 1903.
6. K. Hagiwaba, O. Oji-Machi, K. Ku, Jpn 1,699,615, 1929.
7. W. Simm, K. Gosling, R. Bonart, B. von Falkai, GB 1346231,1972.
8. M. Jacobsen, Chemiefasern/Textilind. 1991, 36 – 41.
9. J. Doshi, G. Srinivasan, D. Reneker, Polym. News 1995, 20,206 – 207.
10. J. Hagewood, A. Wilkie, Nonwovens World 2003, 69 – 73.
11. W. Barthlott, C. Neinhuis, Planta 1997, 202, 1–8.
12. U. Boudriot, R. Dersch, A. Greiner, J. H. Wendorff, Artif. Organs 2006, 30, 785 – 792.
13. D. S. Katti, K.W. Robinson, F. K. Ko, C. T. Laurencin, J. Biomed. Mater. Res. Part B 2004, 70, 286 – 296.
14. J. Xie, C. H. Wang, Pharm. Res. 2006, 23, 1817 – 1826.
15. G. Taylor, Proc. R. Soc. London Ser. A 1964, 280, 383 – 397.
16. S. N. Reznik, A. L. Yarin, A. Theron, E. Zussman, J. Fluid Mech. 2004, 516, 349 – 377.
17. M. Cloupeau, B. Prunet-Foch, J. Electrost. 1989, 22, 135 – 159.
18. A. L. Yarin, S. Koombhongse, D. H. Reneker, J. Appl. Phys. 2001, 90, 4836 – 4846.
19. D. H. Reneker, A. L. Yarin, H. Fong, S. Koombhongse, J. Appl. Phys. 2000, 87, 4531 – 4547.
20. A. L. Yarin, S. Koombhongse, D. H. Reneker, J. Appl. Phys. 2001, 89, 3018 – 3026.
21. M. M. Hohman, M. Shin, G. Rutledge, M. P. Brenner, Phys. Fluids 2001, 13, 2201 – 2220.
22. M. M. Hohman, M. Shin, G. Rutledge, M. P. Brenner, Phys. Fluids 2001, 13, 2221 – 2236.
23. Lord Rayleigh, Philos. Mag. 1892, 34, 145 – 155.
24. S. Tomotika, Proc. R. Soc. London Ser. A 1935, 150, 322 – 337.
25. F. D. Rumscheidt, S. G. Mason, J. Colloid Sci. 1962, 17, 260 – 269.
26. T. Pakula, J. Grebrowicz, M. Kryszewski, Polym. Bull. 1980, 2, 799 – 804.
27. D. H. Reneker, W. Kataphinan, A. Theron, E. Zussman, A. L. Yarin, Polymer 2002, 43, 6785 – 6794.
28. High-Speed Fiber Spinning: Science and Engineering Aspects (Eds.: A. Ziabicki, H. Kawai), Wiley, New York, 1985.

29. Z. Sun, E. Zussman, A. L. Yarin, J. H. Wendorff, A. Greiner, *Adv. Mater.* 2003, 15, 1929 – 1932.
30. G. Larsen, R. Velarde-Ortiz, K. Minchow, A. Barrero, I. G. Loscertales, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 1154 – 1155.
31. J. H. Yu, S. V. Fridrikh, G. C. Rutledge, *Adv. Mater.* 2004, 16, 1562 – 1566.
32. D. Li, Y. Xia, *Nano Lett.* 2004, 4, 933 – 938.
33. Y. Zhang, Z. M. Huang, X. Xu, C. T. Lim, S. Ramakrishna, *Chem. Mater.* 2004, 16, 3406 – 3409.
34. D. Li, J. T. McCann, Y. Xia, *Small* 2005, 1, 83 – 86.
35. H. Jiang, Y. Hu, Y. Li, P. Zhao, K. Zhu, W. Chen, *J. Controlled Release* 2005, 108, 237 – 243.
36. S. N. Reznik, A. L. Yarin, E. Zussman, L. Bercovici, *Phys. Fluids* 2006, 18, 062101.
37. M. Wang, J. H. Yu, D. L. Kaplan, G. C. Rutledge, *Macromolecules* 2006, 39, 1102 – 1107.
38. X.-J. Han, Z.-M. Huang, C.-L. He, L. Liu, X.-J. Han, Q.-S. Wu, *Polym. Compos.* 2006, 27, 381 – 387.
39. Y. Z. Zhang, X. Wang, Y. Feng, J. Li, C. T. Lim, S. Ramakrishna, *Biomacromolecules* 2006, 7, 1049 – 1057.
40. G. Larsen, R. Spretz, R. Velarde-Ortiz, *Adv. Mater.* 2004, 16, 166 – 169.
41. E. H. Sanders, R. Kloefkorn, G. L. Bowlin, D. G. Simpson, G. E. Wnek, *Macromolecules* 2003, 36, 3803 – 3805.
42. X. Xu, L. Yang, X. Xu, X. Wang, X. Chen, Q. Liang, J. Zeng, X. Jing, *J. Controlled Release* 2005, 108, 33 – 42.
43. P. Gupta, G. L. Wilkes, *Polymer* 2003, 44, 6353 – 6359.
44. S. Madhugiri, A. Dalton, J. Gutierrez, J. P. Ferraris, K. J. Balkus, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 14531 – 14538.
45. B. Ding, E. Kimura, T. Sato, S. Fujita, S. Shiratori, *Polymer* 2004, 45, 1895 – 1902.
46. O. O. Dosunmu, G. G. Chase, W. Kataphinan, D. H. Reneker, *Nanotechnology* 2006, 17, 1123 – 1127.
47. G. Kim, Y.-S. Cho, W. D. Kim, *Eur. Polym. J.* 2006, 42, 2031 – 2038.
48. H. Fong, I. Chun, D. H. Reneker, *Polymer* 1999, 40, 4585 – 4592.
49. S. Koombhongse, W. Liu, D. H. Reneker, *J. Polym. Sci. Part B* 2001, 39, 2598 – 2606.
50. J. M. Deitzel, J. Kleinmeyer, D. Harris, N. C. Beck Tan, *Polymer* 2001, 42, 261 – 272.
51. Y. M. Shin, M. M. Hohman, M. P. Brenner, G. C. Rutledge, *Polymer* 2001, 42, 9955 – 9967.
52. S. A. Theron, E. Zussman, A. L. Yarin, *Polymer* 2004, 45, 2017 – 2030.
53. W. K. Son, J. H. Youk, T. Seung Lee, W. H. Park, *Polymer* 2004, 45, 2959 – 2966.
54. L. Yao, T. W. Haas, A. Guiseppi-Elie, G. W. L. Bowlin, D. G. Simpson, G. E. Wnek, *Chem. Mater.* 2003, 15, 1860 – 1864.
55. Y. H. Jung, H. Y. Kim, D. R. Lee, S.-Y. Park, M. S. Khil, *Macromol. Res.* 2005, 13, 385 – 390.
56. R. Kessick, J. Fenn, G. Tepper, *Polymer* 2004, 45, 2981 – 2984.
57. P. Tsai, H. L. Schreuder-Gibson, *Adv. Filtr. Sep. Technol.* 2003, 16, 340 – 353.
58. N. Levit, G. Tepper, *J. Supercrit. Fluids* 2004, 31, 329 – 333.
59. P. D. Dalton, K. Klinkhammer, J. Salber, D. Klee, M. Siller, *Biomacromolecules* 2006, 7, 686 – 690.
60. H.-J. Kim, Y.-h. Jung, M.-s. Khil, H.-y. Kim, H.-J. Bang, *J. Korean Fiber Soc.* 2004, 41, 424 – 432.
61. R. Rangkupan, D. H. Reneker, *J. Met. Mater. Miner.* 2003, 12, 81 – 87.
62. M. Becker, Dissertation, Philipps-Universität Marburg.

63. A. L. Yarin, E. Zussman, *Polymer* 2004, 45, 2977 – 2980.
64. J. Kameoka, R. Orth, Y. Yang, D. Czaplewski, R. Mathers, G. W. Coates, H. G. Craighead, *Nanotechnology* 2003, 14, 1124 – 1129.
65. J. Kameoka, H. G. Craighead, *Appl. Phys. Lett.* 2003, 83, 371 – 373.
66. D. Sun, C. Chang, S. Li, L. Lin, *Nano Lett.* 2006, 6, 839 – 842.
67. J. A. Matthews, G. E. Wnek, D. G. Simpson, G. L. Bowlin, *Biomacromolecules* 2002, 3, 232 – 238.
68. K. S. Rho, L. Jeong, G. Lee, B.-M. Seo, Y. J. Park, S.-D. Hong, S. Roh, J. J. Cho, W. H. Park, B.-M. Min, *Biomaterials* 2006, 27, 1452 – 1461.
69. M. Li, M. J. Mondrinos, R. M. Gandi, F. K. Ko, A. S. Weiss, P. I. Lelkes, *Biomaterials* 2005, 26, 5999 – 6008.
70. L. Huang, K. Nagapudi, R. P. Apkarian, E. L. Chaikof, *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* 2001, 12, 979 – 993.
71. L. Buttafoco, N. G. Kolkman, P. Engbers-Buitjenhuijs, A. A. Poot, P. J. Dijkstra, I. Vermes, J. Feijen, *Biomaterials* 2006, 27, 724 – 734.
72. J. Venugopal, L. L. Ma, T. Yong, S. Ramakrishna, *Cell Biol. Int.* 2005, 29, 861 – 867.
73. W. He, T. Yong, W. E. Teo, Z. Ma, S. Ramakrishna, *Tissue Eng.* 2005, 11, 1574 – 1588.
74. Y. Zhang, H. Ouyang, C. T. Lim, S. Ramakrishna, Z.-M. Huang, *J. Biomed. Mater. Res. Part B* 2005, 72, 156 – 165.
75. J. Xie, Y.-L. Hsieh, *J. Mater. Sci.* 2003, 38, 2125 – 2133.
76. L. Wu, X. Yuan, J. Sheng, *J. Membr. Sci.* 2005, 250, 167 – 173.
77. J. Zeng, A. Aigner, F. Czubyko, T. Kissel, J. H. Wendorff, A. Greiner, *Biomacromolecules* 2005, 6, 1484 – 1488.
78. C. Zhang, X. Yuan, L. Wu, L. Wu, J. Sheng, *e-Polymers* 2005, No. 72.
79. T. E. Herricks, S.-H. Kim, J. Kim, D. Li, J. H. Kwak, J. W. Grate, S. H. Kim, Y. Xia, *J. Mater. Chem.* 2005, 15, 3241 – 3245.
80. H. Jia, G. Zhu, B. Vugrinovich, W. Kataphinan, D. H. Reneker, P. Wang, *Biotechnol. Prog.* 2002, 18, 1027 – 1032.
81. Y. Wang, Y.-L. Hsieh, *J. Polym. Sci. Part A* 2004, 42, 4289 – 4299.
82. P. Ye, Z.-K. Xu, J. Wu, C. Innocent, P. Seta, *Macromolecules* 2006, 39, 1041 – 1045.
83. G. E. Wnek, M. E. Carr, D. G. Simpson, G. L. Bowlin, *Nano Lett.* 2003, 3, 213 – 216.
84. K. Ogino, C. Zhao, M. Kobayashi, T. Asakura, *Polymer* 2003, 44, 841 – 846.
85. S. Sukigara, M. Gandhi, J. Ayutsede, M. Micklus, F. Ko, *Polymer* 2003, 44, 5721 – 5727.
86. S. Sukigara, M. Gandhi, J. Ayutsede, M. Micklus, F. Ko, *Polymer* 2004, 45, 3701 – 3708.
87. J. Ayutsede, M. Gandhi, S. Sukigara, M. Micklus, H.-E. Chen, F. Ko, *Polymer* 2005, 46, 1625 – 1634.
88. H.-J. Jin, S. V. Fridrikh, G. C. Rutledge, D. L. Kaplan, *Biomacromolecules* 2002, 3, 1233 – 1239.
89. M. Wang, H.-J. Jin, D. L. Kaplan, G. C. Rutledge, *Macromolecules* 2004, 37, 6856 – 6864.
90. S. H. Kim, Y. S. Nam, T. S. Lee, W. H. Park, *Polym. J.* 2003, 35, 185 – 190.
91. B.-M. Min, G. Lee, S. H. Kim, Y. S. Nam, T. S. Lee, W. H. Park, *Biomaterials* 2004, 25, 1289 – 1297.
92. B.-M. Min, L. Jeong, Y. S. Nam, J.-M. Kim, J. Y. Jin, W. H. Park, *Int. J. Biol. Macromol.* 2004, 34, 223 – 230.
93. H. Wang, Y. Zhang, H. Shao, X. Hu, *J. Mater. Sci.* 2005, 40, 5359 – 5363.
94. H. Wang, H. Shao, X. Hu, *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, 101, 961 – 968.
95. L. Jeong, K. Y. Lee, J. W. Liu, W. H. Park, *Int. J. Biol. Macromol.* 2006, 38, 140 – 144.

96. W. H. Park, L. Jeong, D. I. Yoo, S. Hudson, *Polymer* 2004, 45, 7151 – 7157.
97. K. E. Park, Y. S. Jung, S. J. Lee, B.-M. Min, W. H. Park, *Int. J. Biol. Macromol.* 2006, 38, 165 – 173.
98. Y. Wang, D. J. Blasioli, H.-Y. Kim, H. S. Kim, D. L. Kaplan, *Biomaterials* 2006, 27, 4434 – 4442.
99. B.-M. Min, S.W. Lee, J. N. Lim, Y. You, T. S. Lee, P. H. Kang, W. H. Park, *Polymer* 2004, 45, 7137 – 7142.
100. H. K. Noh, S. W. Lee, J.-M. Kim, J.-E. Oh, K.-H. Kim, C.-P. Chung, S.-C. Choi, W. H. Park, B.-M. Min, *Biomaterials* 2006, 27, 3934 – 3944.
101. K. Ohkawa, D. Cha, H. Kim, A. Nishida, H. Yamamoto, *Macromol. Rapid Commun.* 2004, 25, 1600 – 1605.
102. X. Geng, O.-H. Kwon, J. Jang, *Biomaterials* 2005, 26, 5427 – 5432.
103. B. Duan, C. Dong, X. Yuan, K. Yao, *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* 2004, 15, 797 – 811.
104. M. Spasova, N. Manolova, D. Paneva, I. Rashkov, *e-Polymers* 2004, No. 56.
105. N. Bhattarai, D. Edmondson, O. Veiseh, F. A. Matsen, M. Zhang, *Biomaterials* 2005, 26, 6176 – 6184.
106. L. Li, Y.-L. Hsieh, *Carbohydr. Res.* 2006, 341, 374 – 381.
107. M. Ignatova, K. Starbova, N. Markova, N. Manolova, I. Rashkov, *Carbohydr. Res.* 2006, 341, 2098 – 2107.
108. M. Peesan, R. Rujiravanit, P. Supaphol, *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* 2006, 17, 547 – 565.
109. P. Kulpinski, *J. Appl. Polym. Sci.* 2005, 98, 1855 – 1859.
110. C.-W. Kim, M.W. Frey, M. Marquez, Y. L. Joo, *J. Polym. Sci. Part B* 2005, 43, 1673 – 1683.
111. V. K. Daga, M. E. Helgeson, E. Matthew, N. J. Wagner, *J. Polym. Sci. Part B* 2006, 44, 1608 – 1617.
112. J. Doshi, D. H. Reneker, *J. Electrostat.* 1995, 35, 151 – 160.
113. V. N. Morozov, T. Y. Morozova, N. R. Kallenbach, *Int. J. Mass Spectrom.* 1998, 178, 143 – 159.
114. J. M. Deitzel, J. Kleinmeyer, J. K. Hirvonen, N. C. Beck Tan, *Polymer* 2001, 42, 8163 – 8170.
115. A. Theron, E. Zussman, A. L. Yarin, *Nanotechnology* 2001, 12, 384 – 390.
116. S. Megelski, J. S. Stephans, C. D. Bruce, J. F. Rabolt, *Macromolecules* 2002, 35, 8456 – 8466. Reviews A. Greiner and J. H. Wendorff 5698 [www.angewandte.org](http://www.angewandte.org) \_ 2007 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46, 5670 – 5703
117. P. P. Tsai, H. Schreuder-Gibson, P. Gibson, *J. Electrostat.* 2002, 54, 333 – 341.
118. S.-H. Lee, J.-W. Yoon, M. H. Suh, *Macromol. Res.* 2002, 10, 282 – 285.
119. A. Pedicini, R. J. Farris, *J. Polym. Sci. Part B* 2004, 42, 752 – 757.
120. N. Tomczak, N. F. van Hulst, G. J. Vancso, *Macromolecules* 2005, 38, 7863 – 7866.
121. M. L. Bellan, J. Kameoka, H. G. Craighead, *Nanotechnology* 2005, 16, 1095 – 1099.
122. “Poly(ethylene oxide) and Related Hydrogels”: N. B. Graham in *Hydrogels in Medicine and Pharmacy, Vol. II* (Ed.: N. A. Peppas), CRC, Boca Raton, 1986, pp. 96 – 97.
123. S. R. Bhattarai, N. Bhattarai, P. Viswanathamurthi, K. H. Yi, H. P. Hwang, H. Y. Kim, *J. Biomed. Mater. Res. Part A* 2006, 78, 247 – 257.
124. F. L. Marten, C.W. Zvanut in *Polyvinyl Alcohol: Developments* (Ed.: C. A. Finch), Wiley, Chichester, 1992.
125. B. Ding, H.-Y. Kim, S.-C. Lee, C.-L. Shao, D.-R. Lee, S.-J. Park, G.-B. Kwag, K.-J. Choi, *J. Polym. Sci. Part B* 2002, 40, 1261 – 1268.

126. N. Ristolainen, P. Heikkilä, A. Harlin, J. Seppälä, *Macromol. Mater. Eng.* 2006, 291, 114 – 122.
127. S. L. Shenoy, W. D. Bates, G. Wnek, *Polymer* 2005, 46, 8990 – 9004.
128. L. Li, Y.-L. Hsieh, *Polymer* 2005, 46, 5133 – 5139.
129. B. Kim, H. Park, S.-H. Lee, S. M. Sigmund, *Mater. Lett.* 2005, 59, 829 – 832.
130. B. Ding, M. Yamazaki, S. Shiratori, *Sens. Actuators B* 2005, 106, 477 – 483.
131. K. Kumeta, I. Nagashima, S. Matsui, K. Mizoguchi, *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, 90, 2420 – 2427.
132. J. Zeng, H. Hou, J. H. Wendorff, A. Greiner, *e-polymers* 2004, No. 78.
133. J. Zeng, H. Hou, J. H. Wendorff, A. Greiner, *Macromol. Rapid Commun.* 2005, 26, 1557 – 1562.
134. S.-S. Choi, J.-P. Hong, Y. S. Seo, S. M. Chung, C. Nah, *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, 101, 2333 – 2337.
135. L. M. Bellan, G. W. Coates, H. G. Craighead, *Macromol. Rapid Commun.* 2006, 27, 511 – 515.
136. D. Li, G. Ouyang, J. T. McCann, Y. Xia, *Nano Lett.* 2005, 5, 913 – 916.
137. D. Li, Y. Xia, *Nano Lett.* 2003, 3, 555 – 560.
138. D. Li, Y. Wang, Y. Xia, *Nano Lett.* 2003, 3, 1167 – 1171.
139. S.-W. Lee, A. M. Belcher, *Nano Lett.* 2004, 4, 387 – 390.
140. K. Sawicka, P. Gouma, S. Simon, *Sens. Actuators B* 2005, 108, 585 – 588.
141. N. Jing, M. Wang, J. Kameoka, *J. Photopolym. Sci. Technol.* 2005, 18, 503 – 506.
142. J. Watthanaarun, V. Pavarajarn, P. Supaphol, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2005, 6, 240 – 245. X. Lu, Y. Zhao, C. Wang, Y. Wei, *Macromol. Rapid Commun.* 2005, 26, 1325 – 1329.
143. S. Park, D. Y. Lee, M.-H. Lee, S.-J. Lee, B.-Y. Kim, *J. Korean Ceram. Soc.* 2005, 42, 548 – 553.
144. J. Yuh, J. C. Nino, W. M. Sigmund, *Mater. Lett.* 2005, 59, 3645 – 3647.
145. A.-M. Azad, T. Matthews, J. Swary, *Mater. Sci. Eng. B* 2005, 123, 252 – 258.
146. A.-M. Azad, *Mater. Lett.* 2006, 60, 67 – 72.
147. X. Lu, Y. Zhao, C. Wang, *Adv. Mater.* 2005, 17, 2485 – 2488.
148. X. Lu, L. Li, W. Zhang, C. Wang, *Nanotechnology* 2005, 16, 2233 – 2237.
149. W.-J. Jin, H. K. Lee, E. H. Jeong, W. H. Park, J. H. Youk, *Macromol. Rapid Commun.* 2005, 26, 1903 – 1907.
150. S. Maensiri, W. Nuansing, J. Klinkaewnarong, P. Laokul, J. Khemprasi, *J. Colloid Interface Sci.* 2006, 297, 578 – 583.
151. X. Lu, X. Liu, W. Zhang, C. Wang, Y. Wei, *J. Colloid Interface Sci.* 2006, 298, 996 – 999.
152. R. Ostermann, D. Li, Y. Yin, J. T. McCann, Y. Xia, *Nano Lett.* 2006, 6, 1297 – 1302.
153. J. T. McCann, J. I. L. Chen, D. Li, Z.-G. Ye, Y. Xia, *Chem. Phys. Lett.* 2006, 424, 162 – 166.
154. W. Nuansing, S. Ninmuang, W. Jarernboon, S. Maensiri, S. Seraphin, *Mater. Sci. Eng. B* 2006, 131, 147 – 155.
155. H. Pan, L. Li, L. Hu, X. Cui, *Polymer* 2006, 47, 4901 – 4904.
156. D. Y. Lee, B.-Y. Kim, S.-J. Lee, M.-H. Lee, Y.-S. Song, J.-Y. Lee, *J. Korean Phys. Soc.* 2006, 48, 1686 – 1690.
157. E. Yan, Z. Huang, Y. Xin, Q. Zhao, W. Zhang, *Mater. Lett.* 2006, 60, 2969 – 2973.
158. Y. Wang, Y. Li, S. Yang, G. Zhang, D. An, C. Wang, Q. Yang, X. Chen, X. Jing, Y. Wei, *Nanotechnology* 2006, 17, 3304 – 3307.
159. Z.-G. Wang, J.-Q. Wang, Z.-K. Xu, *J. Mol. Catal. B* 2006, 42, 45–51.
160. D. Li, A. Babel, S. A. Jeheke, Y. Xia, *Adv. Mater.* 2004, 16, 2062 – 2066.
161. B. Sun, B. Duan, X. Yuan, *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, 102, 39 – 45.



162. S. Shukla, E. Brinley, H. J. Cho, S. Seal, *Polymer* 2005, 46, 12130 – 12145.
163. R. S. Werbowyi, D. G. Gray, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett. Sect.* 1976, 34, 97 – 103.
164. *Handbook of Biodegradable Polymers* (Eds.: A. J. Domb, J. Kost, D. M. Wiseman), Harwood, Amsterdam, 1997.
165. M. Bognitzki, W. Czado, T. Frese, A. Schaper, M. Hellwig, M. Steinhart, A. Greiner, J. H.Wendorff, *Adv. Mater.* 2001, 13, 70–72.
166. X. Zong, K. Kim, D. Fang, S. Ran, B. S. Hsiao, B. Chu, *Polymer* 2002, 43, 4403 – 4412.
167. E.-R. Kenawy, G. L. Bowlin, K. Mansfield, J. Layman, D. G. Simpson, E. H. Sanders, G.W. Wnek, *J. Controlled Release* 2002, 81, 57 – 64.
168. S. Sahoo, H. Ouyang, J. C.-H. Goh, T. E. Tay, S. L. Toh, *Tissue Eng.* 2006, 12, 91 – 99.
169. C.-M. Hsu, S. Shivkumar, *Macromol. Mater. Eng.* 2004, 289, 334 – 340.
170. H. Yoshimoto, Y. M. Shin, H. Terai, J. P. Vacanti, *Biomaterials* 2003, 24, 2077 – 2082.
171. N. BSIgen, Y. Z. Menciloglu, K. Acatay, I. Vargel, E. Piskin, *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* 2005, 16, 1537 – 1555.
172. G. H. Kim, *J. Polym. Sci. Part B* 2006, 44, 1426 – 1433.
173. Z.-M. Huang, C.-L. He, A. Yang, Y. Zhang, X. -J. Han, J. Yin, Q. Wu, *J. Biomed. Mater. Res. Part A* 2006, 77, 169 – 179.
174. T. G. Kim, T. G. Park, *Biotechnol. Prog.* 2006, 22, 1108 – 1113.
175. I. S. Lee, O. H. Kwon, W. Meng, I.-K. Kang, Y. Ito, *Macromol. Res.* 2004, 12, 374 – 378.
176. J. S. Choi, S.W. Lee, L. Jeong, S.-H. Bae, B. C. Min, J. H. Youk, W. H. Park, *Int. J. Biol. Macromol.* 2004, 34, 249 – 256.
177. Y. Ito, H. Hasuda, M. Kamitakahara, C. Ohtsuki, M. Tanihara, I.-K. Kang, O. H. Kwon, *J. Biosci. Bioeng.* 2005, 100, 43 – 49.
178. S. A. Riboldi, M. Sampaolesi, P. Neuenschwander, G. Cossu, S. Mantero, *Biomaterials* 2005, 26, 4606 – 4615. *Electrospinning Techniques Angewandte Chemie Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46, 5670 – 5703 \_ 2007 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim [www.angewandte.org](http://www.angewandte.org) 5699
179. J. J. Stankus, J. Guan, K. Fujimoto, W. R. Wagner, *Biomaterials* 2006, 27, 735 – 744.
180. W.-J. Li, C. T. Laurencin, E. J. Caterson, R. S. Tuan, F. K. Ko, *J. Biomed. Mater. Res.* 2002, 60, 613 – 621.
181. X. Zong, S. Ran, D. Fang, B. S. Hsiao, B. Chu, *Polymer* 2003, 44, 4959 – 4967.
182. K. Kim, M. Yu, X. Zong, J. Chiu, D. Fang, Y.-S. Seo, B. S. Hsiao, B. Chu, M. Hadjiargyrou, *Biomaterials* 2003, 24, 4977 – 4985.
183. C. Y. Xu, R. Inai, M. Kotaki, S. Ramakrishna, *Biomaterials* 2004, 25, 877 – 886.
184. B.-M. Min, Y. You, J.-M. Kim, S. J. Lee, W. H. Park, *Carbohydr. Polym.* 2004, 57, 285 – 292.
185. I. K. Kwon, S. Kidoaki, T. Matsuda, *Biomaterials* 2005, 26, 3929 – 3939.
186. X. Zong, H. Bien, C.-Y. Chung, L. Yin, D. Fang, B. S. Hsiao, B. Chun, E. Entcheva, *Biomaterials* 2005, 26, 5330 – 5338.
187. D. Liang, Y. K. Luu, K. Kim, B. S. Hsiao, M. Hadjiargyrou, B. Chu, *Nucleic Acids Res.* 2005, 33, e170.
188. K. E. Park, H. K. Kang, S. J. Lee, B.-M. Min, W. H. Park, *Biomacromolecules* 2006, 7, 635 – 643.
189. H.-J. Jin, M.-O. Hwang, J. S. Yoon, K. H. Lee, I.-J. Chin, M.-N. Kim, *Macromol. Res.* 2005, 13, 73 – 79.
190. X. Xu, Q. Yang, Y. Wang, H. Yu, X. Chen, X. Jing, *Eur. Polym. J.* 2006, 42, 2081 – 2087.
191. J. S. Stephens, S. Frisk, S. Megelski, J. F. Rabolt, D. B. Chase, *Appl. Spectrosc.* 2001, 55, 1287 – 1290.
192. T. Lin, H. Wang, H. Wang, X. Wang, *Nanotechnology* 2004, 15, 1375 – 1381.

193. G.-T. Kim, Y.-J. Hwang, Y.-C. Ahn, H.-S. Shin, J.-K. Lee, C.-M. Sung, *Korean J. Chem. Eng.* 2005, 22, 147 – 153.
194. C. Shin, G. G. Chase, D. H. Reneker, *Coll. Surf. Physicochem. Eng. Aspects* 2005, 262, 211 – 215.
195. K. Kim, M. Kang, I.-J. Chin, H.-J. Jin, *Macromol. Res.* 2005, 13, 533 – 537.
196. S. C. Baker, N. Atkin, P. A. Gunning, N. Granville, K. Wilson, D. Wilson, *J. Southgate, Biomaterials* 2006, 27, 3136 – 3146.
197. P. K. Baumgarten, *J. Colloid Interface Sci.* 1971, 36, 71 – 79.
198. I. Chun, D. H. Reneker, X. Fang, H. Fong, J. Deitzel, N. Beck, K. Kearns, *Int. SAMPE Symp. Exhib.* 1998, 43, 718 – 729.
199. A. G. MacDiarmid, W. E. Jones, I. D. Norris, J. Gao, A. T. Johnson, N. J. Pinto, J. Hone, B. Han, F. K. Ko, H. Okuzaki, M. Llaguno, *Synth. Met.* 2001, 119, 27 – 30.
200. H. L. Schreuder-Gibson, P. Gibson, P. Tsai, P. Gupta, G. Wilkes, *Int. Nonwovens J.* 2004, 13, 39 – 45. C. Kim, K.-S. Yang, W.-J. Lee, *Electrochem. Solid-State Lett.* 2004, 7, A397 – A399. S.-Y. Gu, Q.-L. Wu, J. Ren, G. J. Vancso, *Macromol. Rapid Commun.* 2005, 26, 716 – 720.
201. Q. B. Yang, D. M. Li, Y. L. Hong, Z. Y. Li, C. Wang, S. L. Qiu, Y. Wei, *Synth. Met.* 2003, 137, 973 – 974.
202. P. P. Tsai, W. Chen, J. R. Roth, *Int. Nonwovens J.* 2004, 13, 17– 23.
203. S.-Y. Gu, J. Ren, Q. L. Wu, *Synth. Met.* 2005, 155, 157 – 161.
204. J. McCann, M. Marquez, Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 1436 – 1437.
205. H. Liu, Y.-L. Hsieh, *Macromol. Rapid Commun.* 2006, 27, 142 – 145.
206. Y. Kim, D. Y. Lee, M.-H. Lee, S.-J. Lee, *J. Korean Ceram. Soc.* 2006, 43, 203 – 206.
207. L. E. Peebles, *Carbon Fibers: Formation, Structure, and Properties*, CRC, Boca Raton, 1995, p. 7.
208. R. V. N. Krishnappa, K. Desai, C. Sung, *J. Mater. Sci.* 2003, 38, 2357 – 2365.
209. M. M. Bergshoef, G. J. Vancso, *Adv. Mater.* 1999, 11, 1362 – 1365. H. Fong, W. Liu, C.-S. Wang, R. A. Vaia, *Polymer* 2002, 43, 775 – 780.
210. A. Suthar, G. Chase, *Tce* 2001, 726, 26 – 28.
211. R. Dersch, T. Liu, A. K. Schaper, A. Greiner, J. H. Wendorff, *J. Polym. Sci. Part A* 2003, 41, 545 – 553.
212. M. G. Hajara, K. Metha, G. G. Chase, *Sep. Filtr. Technol.* 2003, 30, 79 – 88
213. Y. Ryu, H. Y. Kim, K. H. Lee, H. C. Park, D. R. Lee, *Eur. Polym. J.* 2003, 39, 1883 – 1889.
214. P. Katta, M. Alessandro, R. D. Ramsier, G. G. Chase, *Nano Lett.* 2004, 4, 2215 – 2218.
215. J. S. Stephans, D. B. Chase, J. F. Rabolt, *Macromolecules* 2004, 37, 877 – 881.
216. K. H. Hong, T. J. Kang, *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, 100, 167 – 177.
217. Y. Li, Z. Huang, Y. LO<sup>Y</sup>, *Eur. Polym. J.* 2006, 42, 1696 – 1704.
218. G. Srinivasan, D. H. Reneker, *Polym. Int.* 1995, 36, 195 – 201.
219. S. L. Kwolek, *US 3600350*, 1971.
220. S.-G. Lee, S.-S. Choi, C. W. Joo, *J. Korean Fiber Soc.* 2002, 39, 1.
221. C. Nah, S. H. Han, M.-H. Lee, J. S. Kim, D. S. Lee, *Polym. Int.* 2003, 52, 429
222. C. Huang, S. Wang, H. Zhang, T. Li, S. Chen, C. Lai, H. Hou, *Eur. Polym. J.* 2006, 42, 1099 – 1104.
223. J.-S. Kim, D. H. Reneker, *Polym. Compos.* 1999, 20, 124 – 131.
224. H. L. Schreuder-Gibson, P. Gibson, K. Senecal, M. Sennett, J. Walker, W. Yeomans, D. Ziegler, P. P. Tsai, *J. Adv. Mater.* 2002, 34, 44 – 55.
225. K.W. Kim, K. H. Lee, B. S. Lee, Y. S. Ho, S. J. Oh, H. Y. Kim, *Fibers Polym.* 2005, 6, 121 – 126.
226. Z. Ma, M. Kotaki, T. Yong, W. He, S. Ramakrishna, *Biomaterials* 2005, 26, 2527 – 2536.

227. M. S. Khil, H. Y. Kim, M. S. Kim, S. Y. Park, D.-R. Lee, *Polymer* 2004, 45, 295 – 301.
228. Y. K. Kim, W. H. Park, S. C. Lee, Y. G. Jeong, W. H. Jo, *J. Korean Fiber Soc.* 2004, 41, 30 – 36.
229. M. M. Demir, I. Yilgor, B. Erman, *Polymer* 2002, 43, 3303 – 3309.
230. M.-S. Khil, D.-I. Cha, H.-Y. Kim, I.-S. Kim, N. Bhattarai, *J. Biomed. Mater. Res. Part B* 2003, 67, 675 – 679.
231. G. M. McKee, T. Park, S. Unal, I. Yilgor, T. E. Long, *Polymer* 2005, 46, 2011 – 2015.
232. D. I. Cha, H. Y. Kim, K. H. Lee, Y. C. Jung, J. W. Cho, B. C. Byung, *J. Appl. Polym. Sci.* 2005, 96, 460 – 465.
233. T. Matsuda, M. Ihara, H. Inoguchi, I. K. Kwon, K. Takamizawa, K. Keiichi, S. Kidoaki, *J. Biomed. Mater. Res. Part A* 2005, 73, 125 – 131.
234. K. Lee, B. Lee, C. Kim, H. Kim, K. Kim, C. Nah, *Macromol. Res.* 2005, 13, 441 – 445.
235. S. B. Mitchell, S. B. Sanders, *J. Biomed. Mater. Res. Part A* 2006, 78, 110 – 120.
236. S. Thandavamoorthy, N. Gopinath, S. S. Ramakumar, *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, 101, 3121 – 3124.
237. K. H. Lee, H. Y. Kim, Y. M. La, D. R. Lee, N. H. Sung, *J. Polym. Sci. Part B* 2002, 40, 2259 – 2268.
238. R. Ramaseshan, S. Sundarrajan, Y. Liu, R. S. Barhate, N. L. Lala, S. Ramakrishna, *Nanotechnology* 2006, 17, 2947 – 2953.
239. J. M. Deitzel, W. Kosik, S. H. McKnight, N. C. Beck Tan, J. M. Desimone, S. Crette, *Polymer* 2002, 43, 1025 – 1029.
240. M. Bognitzki, M. Becker, M. Graeser, W. Massa, J. H. Wendorff, A. Schaper, D. Weber, A. Beyer, A. GSlzhTuser, A. Greiner, *Adv. Mater.* 2006, 18, 2384 – 2386.
241. L. Larrondo, R. St. John Manley, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 1981, 19, 909 – 920.
242. L. Larrondo, R. St. John Manley, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 1981, 19, 933 – 940.
243. L. Larrondo, R. St. John Manley, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 1981, 19, 921 – 932.
244. J.-S. Kim, D.-S. Lee, *Polym. J.* 2000, 32, 616 – 618.
245. S. Lee, S. K. Obendorf, *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, 102, 3430 – 3437.
246. M. Becker, A. Greiner, unpublished results.
247. K. H. Lee, H. Y. Kim, Y. J. Ryu, K.W. Kim, S. W. Choi, *J. Polym. Sci. Part B* 2003, 41, 1256 – 1262.
248. J. Kameoka, R. Ilic, D. Czaplewski, R. T. Mathers, G. W. Coates, H. G. Craghead, *J. Photopolym. Sci. Technol.* 2004, 17, 421 – 425.
249. P. Wutticharoenmongkol, P. Supaphol, T. Srihirin, T. Kerdcharoen, T. Osotchan, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 2005, 43, 1881 – 1891.
250. M. Wei, J. Lee, B. Kang, J. Mead, *Macromol. Rapid Commun.* 2005, 26, 1127 D. I. Cha, K. W. Kim, G. H. Chu, H. Y. Kim, K. H. Lee, N. Bhattarai, *Macromol. Res.* 2006, 14, 331 – 337.
251. Y. K. Luu, K. Kim, B. S. Hsiao, B. Chu, M. Hadjiargyrou, *J. Controlled Release* 2003, 89, 341 – 353.
252. Y.-T. Jia, H.-Y. Kim, J. Gong, D.-R. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, 99, 1462 – 1470.
253. M. Ma, R. M. Hill, J. L. Lowery, S. V. Fridrikh, G. C. Rutledge, *Langmuir* 2005, 21, 5549 – 5554.
254. A. Alli, B. Hazer, Y. Menciloglu, S. SOzer, *Eur. Polym. J.* 2006, 42, 740 – 750.
255. H. Fong, D. H. Reneker, *J. Polym. Sci. Part B* 1999, 37, 3488 – 3493.
256. N. Ristolainen, P. Heikkila, A. Harlin, J. Seppala, *Macromol. Mater. Eng.* 2006, 291, 114 – 122.
257. G.-M. Kim, R. Lach, G. H. Michler, Y.-W. Chang, *Macromol. Rapid Commun.* 2005, 26, 728 – 733.

- 260.** J. H. Hong, E. H. Jeong, H. S. Lee, D. H. Baik, S. W. Seo, J. H. Youk, *J. Polym. Sci. Part B* 2005, 43, 3171 – 3177.
- 261.** M. M. Demir, M. A. Gulgun, Y. Z. Menciloglu, B. Erman, S. S. Abramchuk, E. E. Makhaeva, A. R. Khokhlov, V. G. Matveeva, M. G. Sulman, *Macromolecules* 2004, 37, 1787 – 1792.
- 262.** G.-M. Kim, A. Wutzler, H.-J. Radusch, G. H. Michler, P. Simon, R. A. Sperling, W. J. Parak, *Chem. Mater.* 2005, 17, 4949 – 4957.
- 263.** Z. Li, H. Huang, T. Shang, F. Yang, W. Zheng, C. Wang, S. K. Manohar, *Nanotechnology* 2006, 17, 917 – 920.
- 264.** N. Yu, C. Shao, Y. Liu, H. Guan, X. Yang, *J. Colloid Interface Sci.* 2005, 285, 163 – 166.
- 265.** M. Wang, H. Singh, T. A. Hatton, G. C. Rutledge, *Polymer* 2004, 45, 5505 – 5514.
- 266.** T. Song, Y. Zhang, T. Zhou, C. T. Lim, S. Ramakrishna, B. Liu, *Chem. Phys. Lett.* 2005, 415, 317 – 322.
- 267.** P. Gupta, R. Asmatulu, R. Claus, G. Wilkes, *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, 100, 4935 – 4942.
- 268.** O. Kriha, M. Becker, M. Lehmann, D. Kriha, J. Krieglstein, M. Yosef, S. Schlecht, R. Wehrspohn, J. H. Wendorff, A. Greiner, *Adv. Mater.*, in press.
- 269.** A. Oberlin, M. Endo, *J. Cryst. Growth* 1976, 32, 335 – 349.
- 270.** S. Iijima, *Nature* 1991, 354, 56 – 58.
- 271.** C. Kim, S.-H. Park, J.-I. Cho, D.-Y. Lee, T.-J. Park, W.-G. Lee, K.-S. Yang, *J. Raman Spectrosc.* 2004, 35, 928 – 933.
- 272.** H. Ye, H. Lam, N. Titchenal, Y. Gogotsi, F. Ko, *Appl. Phys. Lett.* 2004, 85, 1775 – 1777.
- 273.** J. J. Ge, H. Hou, Q. Li, M. J. Graham, A. Greiner, D. H. Reneker, F. W. Harris, S. D. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 15754 – 15761.
- 274.** J. Liu, T. Wang, T. Uchida, S. Kumar, *J. Appl. Polym. Sci.* 2005, 96, 1992 – 1995.
- 275.** H. Hou, J. J. Ge, J. Zeng, Q. Li, D. H. Reneker, A. Greiner, S. Z. D. Stephen, *Chem. Mater.* 2005, 17, 967 – 973.
- 276.** S. Kedem, J. Schmidt, Y. Paz, Y. Cohen, *Langmuir* 2005, 21, 5600 – 5604.
- 277.** E. J. Ra, K. H. An, K. K. Kim, S. Y. Jeong, Y. H. Lee, *Chem. Phys. Lett.* 2005, 413, 188 – 193.
- 278.** Y. Dror, W. Salalha, R. L. Khalfin, Y. Cohen, A. L. Yarin, E. Zussman, *Langmuir* 2003, 19, 7012 – 7020.
- 279.** W. Salalha, Y. Dror, R. L. Khalfin, Y. Cohen, A. L. Yarin, E. Zussman, *Langmuir* 2004, 20, 9852 – 9855.
- 280.** W. Zhou, Y. Wu, F. Wie, G. Luo, W. Qian, *Polymer* 2005, 46, 12689 – 12695.
- 281.** J. Y. Lim, C. K. Lee, S. J. Kim, I. Y. Kim, S. I. Kim, *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.* 2006, 43, 785 – 796.
- 282.** G.-M. Kim, G. H. Michler, P. P. Stschke, *Polymer* 2005, 46, 7346 – 7351.
- 283.** R. Sen, B. Zhao, D. Perea, M. E. Itkis, H. Hu, J. Love, E. Bekyarova, R. C. Haddon, *Nano Lett.* 2004, 4, 459 – 464.
- 284.** H. Hou, D. H. Reneker, *Adv. Mater.* 2004, 16, 69 – 73.
- 285.** B. Ding, C. K. Kim, H. Y. Kim, Y. Hak, M. K. Seo, J. P. Soo, *Fibers Polym.* 2004, 5, 105 – 109.
- 286.** Y. Hong, D. Li, J. Zheng, G. Zou, *Nanotechnology* 2006, 17, 1986 – 1993.
- 287.** N. Dharmaraj, C. Kim, H. Kim, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Nano-Met. Chem.* 2006, 36, 29 – 32.
- 288.** C. Shao, H. Guan, Y. Liu, J. Gong, N. Yu, X. Yang, *J. Cryst. Growth* 2004, 267, 380 – 384.
- 289.** P. Viswanathamurthi, N. Bhattarai, H. Y. Kim, D. R. Lee, *Nanotechnology* 2004, 15, 320 – 323.

290. X. Yang, C. Shao, H. Guan, X. Li, J. Gong, *Inorg. Chem. Commun.* 2004, 7, 176 – 178.
291. X. M. Sui, C. L. Shao, Y. C. Liu, *Appl. Phys. Lett.* 2005, 87, 113115.
292. H. Wu, W. Pan, *J. Am. Ceram. Soc.* 2006, 89, 699 – 701.
293. H. Guan, C. Shao, B. Chen, J. Gong, X. Yang, *Inorg. Chem. Commun.* 2003, 6, 1409 – 1411.
294. H. Guan, C. Shao, S. Wen, B. Chen, J. Gong, X. Yang, *Inorg. Chem. Commun.* 2003, 6, 1302 – 1303.
295. C. L. Shao, H. Y. Guan, S. B. Wen, B. Chen, X. H. Yang, J. Gong, *Chin. Chem. Lett.* 2004, 15, 365 – 367.
296. X. Yang, C. Shao, Y. Liu, R. Mu, H. Guan, *Thin Solid Films* 2005, 478, 228 – 231.
297. C. L. Shao, H. Y. Guan, S. B. Wen, B. Chen, X. H. Yang, J. Gong, *Chin. Chem. Lett.* 2004, 15, 471 – 474.
298. C. Shao, H. Guan, Y. Liu, X. Li, X. Yang, *J. Solid State Chem.* 2004, 177, 2628 – 2631.
299. P. I. Gouma, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2003, 5, 147 – 154.
300. S. Li, C. Shao, Y. Liu, S. Tang, R. Mu, *J. Phys. Mater. Res.* 2006, 67, 1869 – 1872.
301. N. Dharmaraj, H. C. Park, C. H. Kim, P. Viswanathamurthi, H. Y. Kim, *Mater. Res. Bull.* 2006, 41, 612 – 619.
302. C. L. Shao, Y. H. Guan, S. B. Wen, B. Chen, X. H. Yang, J. Gong, Y. C. Liu, *Chin. Chem. Lett.* 2004, 15, 492 – 494.
303. C. Shao, H.-Y. Kim, J. Gong, B. Ding, D.-R. Lee, S.-J. Park, *Mater. Lett.* 2003, 57, 1579 – 1584.
304. T.-J. Shi, Y.-B. Zhou, R.-G. Liao, H.-L. Wang, *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao* 2005, 26, 2373 – 2376.
305. S.-S. Choi, S. G. Lee, S. S. Im, S. H. Kim, Y. L. Joo, *J. Mater. Sci. Lett.* 2003, 22, 891 – 893.
306. S. Zhan, D. Chen, X. Jiao, C. Tao, *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 11199 – 11204. *Electrospinning Techniques Angewandte Chemie Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46, 5670 – 5703 \_ 2007 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim [www.angewandte.org](http://www.angewandte.org) 5701
307. J.-B. Ko, S.W. Lee, D. E. Kim, Y. U. Kim, G. Li, S. G. Lee, T.-S. Chang, D. Kim, Y. L. Joo, *J. Porous Mater.* 2006, 13, 325 – 330.
308. W. Salalha, J. Kuhn, Y. Dror, E. Zussman, *Nanotechnology* 2006, 17, 4675 – 4681.
309. L. C. E. Struik, *Polym. Eng. Sci.* 1977, 17, 165 – 173.
310. S. Agarwal, M. Puchner, A. Greiner, J. H. Wendorff, *Polym. Int.* 2005, 54, 1422 – 1428.
311. P. de Gennes, *J. Chem. Phys.* 1974, 60, 5030 – 5042.
312. J. S. Kim, D. H. Reneker, *Polym. Eng. Sci.* 1999, 39, 849 – 854.
313. J. M. Samon, J. M. Schultz, B. Hsiao, *Polymer* 2000, 41, 2169 – 2182.
314. J. M. Samon, J. M. Schultz, J. Wu, B. Hsiao, F. Yeh, R. Kolb, *J. Polym. Sci. Part B* 1999, 37, 1277 – 1287.
315. D. Y. Lin, D. C. Martin, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* 2003, 44, 70 – 71.
316. R. Jaeger, H. SchSnherr, G. J. Vancso, *Macromolecules* 1996, 29, 7634 – 7636.
317. E. D. Boland, G. E. Wnek, D. G. Simpson, K. J. Palowski, G. L. Bowlin, *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.* 2001, 38, 1231 – 1243.
318. E. Zussman, A. Theron, A. L. Yarin, *Appl. Phys. Lett.* 2003, 82, 973 – 975.
319. D. Li, Y. Wang, Y. Xia, *Adv. Mater.* 2004, 16, 361 – 366.
320. G. Egbers, *Angew. Makromol. Chem.* 1974, 40, 219 – 237.
321. S. Y. Yeo, O. S. Kim, D. Y. Lim, S. W. Byun, S. H. Jeong, *J. Mater. Sci.* 2005, 40, 5393 – 5398.

322. C. Mit-uppatham, M. Nithitanakul, P. Supaphol, *Macromol. Symp.* 2004, 216, 293 – 300.
323. A. Holzmeister, Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg 2006.
324. S. V. Fridrikh, J. H. Yu, M. P. Brenner, G. C. Rutledge, *Phys. Rev. Lett.* 2003, 90, 144502.
325. S. Kidoaki, I. K. Kwon, T. Matsuda, *Biomaterials* 2005, 26, 37– 46.
326. M. S. Abdel-Ghani, G. A. Davies, *Chem. Eng. Sci.* 1985, 40, 117 – 129.
327. M. M. Tomadakis, S. V. Sotirchos, *AIChE J.* 1991, 37, 74 – 86.
328. M. M. Tomadakis, S. V. Sotirchos, *AIChE J.* 1993, 39, 397 – 412.
329. E. K. O. Hellen, M. J. Alava, K. J. Niskanen, *J. Appl. Phys.* 1997, 81, 6425 – 6431.
330. M. M. Tomadakis, S. V. Sotirchos, *J. Chem. Phys.* 1993, 99, 9820 – 9827.
331. K. J. Shields, M. J. Beckman, G. L. Bowlin, J. S. Wayne, *Tissue Eng.* 2004, 10, 1510 – 1517.
332. G. Mathew, J. P. Hong, J. M. Rhee, D. J. Leo, C. Nah, *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, 101, 2017 – 2021.
333. M. Bognitzki, H. Hou, M. Ishaque, T. Frese, M. Hellwig, C. Schwarte, A. Schaper, J. H. Wendorff, A. Greiner, *Adv. Mater.* 2000, 12, 637 – 640.
334. R. Caruso, J. H. Schattka, A. Greiner, *Adv. Mater.* 2001, 13, 1577 – 1579.
335. F. Ochanda, W. E. Jones, Jr., *Langmuir* 2005, 21, 10791 – 10796.
336. K. Moller, J. F. Quinn, A. P. R. Johnston, M. Becker, A. Greiner, F. Caruso, *Chem. Mater.* 2006, 18, 2397 – 2403.
337. I. G. Loscertales, A. Barrero, M. Marquez, R. Spretz, R. Valarde-Ortiz, G. Larsen, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 5376 – 5377.
338. X.-H. Qin, S.-Y. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, 102, 1285 – 1290.
339. T. A. Schmedake, F. Cunin, J. R. Link, M. J. Sailor, *Adv. Mater.* 2002, 14, 1270 – 1272.
340. G. Emig, E. Klemm, *Technische Chemie. Einführung in die Chemische Reaktionstechnik*, Springer, Berlin, 2005.
341. P. J. Flory, *Macromolecules* 1978, 11, 1138 – 1141.
342. M. Ballauff, *Angew. Chem.* 1989, 101, 261 – 276; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1989, 28, 253 – 267.
343. J. Wendling, J. H. Wendorff, *Macromol. Theory Simul.* 1996, 5, 381 – 391.
344. D. D. L. Chung, *Carbon* 2001, 39, 1119 – 1125.
345. Y. A. Dzenis, D. H. Reneker, US 626,533, 2001.
346. R. Langer, J. P. Vacanti, *Science* 1993, 260, 920 – 926.
347. C. J. Koh, A. Atala, *J. Am. Soc. Nephrol.* 2004, 15, 1113 – 1125.
348. J. L. Pariente, B. S. Kim, A. Atala, *J. Biomed. Mater. Res.* 2001, 55, 33 – 39.
349. B. S. Kim, D. J. Mooney, *Trends Biotechnol.* 1998, 16, 224 – 230.
350. S. Li, *The Biomedical Engineering Handbook*, CRC, Boca Raton, 1995, p. 627.
351. J. Kohn, R. Langer in *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine*, Academic Press, New York, 1996, p. 64.
352. F. Yang, C. Y. Xu, M. Kotaki, S. Wang, S. Ramakrishna, *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* 2004, 15, 1483 – 1497.
353. E. D. Boland, T. A. Telemeco, D. G. Simpson, G. E. Wnek, G. L. Bowlin, *J. Biomed. Mater. Res. Part B* 2004, 71, 144 – 152.
354. A. F. Recum, C. E. Shannon, C. E. Cannon, K. J. Long, T. G. van Kooten, *Tissue Eng.* 1996, 2, 241 – 253.
355. P. X. Ma, J.-W. Choi, *Tissue Eng.* 2001, 7, 23 – 33.
356. A. ItTIT, H. O. YITnen, C. Ekholm, K. H. Karlsson, H. T. Aro, *J. Biomed. Mater. Res. Part B* 2001, 58, 679 – 683.

- 357.** “Next Generation Applications for Polymeric Nanofibers”: T. C. Lim, S. Ramakrishna in *Nanotechnology: Global Strategies, Industry Trends and Applications* (Ed.: J. Schulte), Wiley, Chichester, 2005.
- 358.** J. Venugopal, S. Ramakrishna, *Appl. Biochem. Biotechnol.* 2005, 125, 147 – 158.
- 359.** R. A. Coffee, PCT/GB97/01968, 1998.
- 360.** D. Martindale, *Sci. Am.* 2000, 282, 34 – 36.
- 361.** E. R. Kenawy, G. L. Bowlin, K. Mansfield, J. Layman, D. G. Simpson, E. H. Sanders, G. E. Wnek, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* 2002, 43, 457 – 458.
- 362.** K. Kim, Y. K. Luu, C. Chang, C. D. Fang, B. S. Hsiao, B. Chu, B. M. Hadjiargyrou, *J. Controlled Release* 2004, 98, 47 – 56.
- 363.** D. Smith, D. H. Reneker, PCT/US00/27737, 2001.
- 364.** R. H. Müller, K. MTder, S. Gohla, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 2000, 50, 161 – 177.
- 365.** K. S. Soppimath, T. M. Aminabhavi, A. R. Kulkarni, W. E. Rudzinski, *J. Controlled Release* 2001, 70, 1 – 20.
- 366.** G. Verreck, I. Chun, J. Rosenblatt, J. Peeters, A. Van Dijck, J. Mensch, M. Noppe, M. E. Brewster, *J. Controlled Release* 2003, 92, 349 – 360.
- 367.** A. Greiner, J. H. Wendorff, A. L. Yarin, E. Zussman, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2006, 71, 387 – 393.
- 368.** H. Jiang, D. Fang, B. S. Hsiao, B. Chu, W. Chen, *Biomacromolecules* 2004, 5, 326 – 333.
- 369.** C. L. Casper, N. Yamaguchi, K. L. Klick, J. F. Rabolt, *Biomacromolecules* 2005, 6, 1998 – 2007.
- 370.** S. Y. Chew, J. Wen, E. K. F. Yim, K.W. Leong, *Biomacromolecules* 2005, 6, 2017 – 2024.
- 371.** J. Zeng, L. Yang, Q. Liang, X. Zhang, H. Guan, X. Xu, X. Chen, X. Jing, *J. Controlled Release* 2005, 105, 43 – 51.
- 372.** J. Zeng, X. Y. Xu, X. S. Chen, Q. Z. Liang, X. Bian, L. Yang, X. Jing, *J. Controlled Release* 2003, 92, 227 – 231.
- 373.** A. A. Melaiye, Z. Sun, K. Hindi, A. Milsted, D. Ely, D. H. Reneker, C. A. Tessier, W. J. Youngs, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 2285 – 2291.
- 374.** K. E. Brewster, G. Verreck, I. Chun, J. Rosenblatt, J. Mensch, A. Van Dijck, M. Noppe, A. AriVn, M. Bruining, J. Peeters, *Pharmazie* 2004, 59, 387 – 391. *Electrospinning Techniques Angewandte Chemie Angew.*
- 375.** Georgios Toskas, Rolf-Dieter Hund, Ezzedine Laourine, Chokri Cherif, Vangelis Smyrniotopoulos, Vassilios Roussis, “Nanofibers Based on Polysaccharides from the Green Seaweed *Ulva Rigida*,” *Carbohydrate Polymers* **2011**, 84, 1093-1102
- 376.** Georgios Toskas, Chokri Cherif, Rolf-Dieter Hund, Ezzedine Laourine, Amir Fahmi, Boris Mahltig, “Inorganic/Organic (SiO<sub>2</sub>)/PEO Hybrid Electrospun Nanofibers Produced from a Modified Sol- and their Surface Modification Possibilities” *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, 3 (9), 3673–3681
- 377.** Georgios Toskas, Rolf-Dieter Hund, Ezzedine Laourine, Boris Mahltig and Chokri Cherif, “Effect of carrying polymer on organic-inorganic silica composite nanofibers” 11<sup>th</sup> World Textile Conference AUTEX2011, Mulhouse, France, June 8-10 (2011).
- 378.** G. Toskas, Ch. Cherif, R.-D. Hund, E. Laourine, A. Fahmi, B. Mahltig, C. Heinemann, Th. Hanke, “Chitosan (PEO)/Silica Hybrid Nanofibers as a Potential Biomaterial for Bone Regeneration” *Carbohydrate Polymers* **2013**, 94, 713–7