



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ
ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)
"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΚΑΙ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΔΙΑΤΑΞΗΣ
ELECTROSPINNING ΜΕ ΣΤΟΧΟ ΤΗΝ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ
ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Γρηγόριου Δ. Τσώνου
Πτυχιούχου Φυσικού

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:

Χ. Αργυρούσης, Αν. Καθηγητής Ε.Μ.Π.
Σ. Βουγιούκα, Επίκ. Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Οκτώβριος 2018



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ
ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)
"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΚΑΙ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΔΙΑΤΑΞΗΣ
ELECTROSPINNING ΜΕ ΣΤΟΧΟ ΤΗΝ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ
ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Γρηγόριου Δ. Τσώνου
Πτυχιούχου Φυσικού

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:
Χ. Αργυρούσης, Αν. Καθηγητής Ε.Μ.Π.
Σ. Βουγιούκα, Επίκ. Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.
Α. Κυρίτσης, Αν. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Οκτώβριος 2018

Ευχαριστίες

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου κύριο Χρήστο Αργυρούση, ο οποίος μου έδωσε τη δυνατότητα να πραγματοποιήσω τη διπλωματική μου εργασία στα πλαίσια του μεταπτυχιακού προγράμματος "Επιστήμη και τεχνολογία υλικών", ως μέλος της ερευνητικής του ομάδας. Η πολύτιμη καθοδήγησή και οι συμβουλές του με ώθησε, ώστε να φέρω εις πέρας τη συγκεκριμένη εργασία. Ακολούθως, θα ήθελα να ευχαριστήσω τη συνδημιουργό του θέματος της διπλωματικής μου εργασίας κ. Σταματίνα Βουγιούκα η οποία με τις συμβουλές της συνέβαλε στην επιτυχή ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας. Επίσης, ένα πολύ μεγάλο ευχαριστώ στη Δρ. Γεωργία Σουρκούνη για την καθοδήγηση, τις εύστοχες παρατηρήσεις της και τη γενικότερη υποστήριξή της, καθώς αποτέλεσαν καθοριστικούς παράγοντες για την επιτυχή ολοκλήρωση της εργασίας μου. Τελειώνοντας, θέλω να ευχαριστήσω την οικογένειά μου που με στήριξε σε όλες μου τις αποφάσεις και με ενθάρρυνε όλα αυτά τα χρόνια ώστε να ολοκληρώσω τις σπουδές μου.

Περίληψη

Η μέθοδος electrospinning είναι μια ευρέως διαδεδομένη μέθοδος για την παραγωγή υλικών σε κλίμακα νανομέτρων, ενώ παράλληλα το κόστος υλοποίησης της δεν είναι απαγορευτικό. Μια τυπική διάταξη αποτελείται από το τροφοδοτικό υψηλής τάσεως, την αντλία που τροφοδοτεί το σύστημα και καταλήγει στη βελόνα παροχής καθώς και από το μεταλλικό συλλέκτη. Η δημιουργία του ηλεκτρικού πεδίου μεταξύ της βελόνας και του συλλέκτη αποτελεί την κινητήρια δύναμη για τη δημιουργία των νανοσύνθετων υλικών.

Στο πρώτο τμήμα της πειραματικής διαδικασίας, σχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε η πειραματική διάταξη electrospinning με στόχο τη παραγωγή νανοσύνθετων υλικών. Στη συνέχεια, για τη διαδικασία electrospinning έγινε η παρασκευή πολυμερικών διαλυμάτων διαφορετικών συγκεντρώσεων (3 %, 5 % και 7 %) διαλύοντας το ημικρυσταλλικό πολυμερές PLA 4042D σε διάλυμα χλωροφόρμιου/ακετόνης (2/1 v/v), ενώ παράλληλα, δημιουργήθηκε και διάλυμα PLA 4042D στο οποίο είχε γίνει προσθήκη μικρής ποσότητας πτητικού άλατος Pyridinium Chlorochromate, με στόχο την αύξηση της αγωγιμότητας του διαλύματος. Επιπροσθέτως, δημιουργήθηκε ένα ακόμη διάλυμα στο οποίο έγινε προσθήκη νανοσωματιδίων TiO_2 με στόχο τη σύνθεση νανοϊνών πυρήνα/κελύφους μέσω της τεχνικής electrospinning με ομοαξονικό ακροφύσιο. Έπειτα, μελετήθηκε η επίδραση των παραμέτρων της μεθόδου electrospinning στη μορφολογία των παραγόμενων πλεγμάτων νανοϊνών όπως η συγκέντρωση του διαλύματος, η αγωγιμότητα διαλύματος καθώς και η επίδραση της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου. Οι παραγόμενες δομές υλικών εκτιμήθηκαν ποιοτικά και ποσοτικά, όσον αφορά στο μέγεθος των ινών τους και το μέγεθος των κόκκων που δημιουργήθηκαν στη δομή τους και στην αρχιτεκτονική τους εν γένει. Η παρατήρηση των αποτελεσμάτων πραγματοποιήθηκε μέσω μικροσκοπίου laser και δημιουργήθηκαν τα αντίστοιχα γραφήματα κατανομής της μέσης διαμέτρου των νανοϊνών και κόκκων μέσω του προγραμματιστικού περιβάλλοντος της R. Τέλος, έγινε μελέτη στα θερμικά χαρακτηριστικά του παραχθέντος πλέγματος νανοϊνών πυρήνα/κελύφους PLA 4042D με επικάλυψη νανοσωματιδίων TiO_2 μέσω διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) και θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA).

Λέξεις κλειδιά: electrospinning, σχεδιασμός διάταξης, κατασκευή διάταξης, πλέγμα νανοϊνών, PLA 4042D

Abstract

Nanostructures in the form of fibers, wires, rods, belts, tubes, and rings have attracted plenty of attention due to their novel properties and intriguing applications in many areas in the past few years. A large number of advanced techniques have been developed to fabricate nanostructures with well-controlled morphology and chemical composition. Among these methods, electrospinning seems to be the simplest and most versatile technique capable of generating nanostructures (mainly nanofibers) from a variety of polymers.

Electrospinning affords us a remarkably easy and versatile technique for the formation of very thin fibers with large surface areas and superior mechanical properties. Many desirable properties can be achieved by electrospinning multicomponent mixtures and post-modification with functional reagents to form functional composite nanomaterials.

In the first part of the experimental process, the experimental electrospinning device was designed and constructed to produce nanocomposite materials. Then for the electrospinning process the preparation of polymeric solutions of different concentrations (3 %, 5 % and 7 %) was dissolved by dissolving the semi-crystalline polymer PLA 4042D in chloroform / acetone solution (2/1 v/v), while a solution PLA 4042D to which small amount of Pyridinium Chlorochromate volatile was added, in order to increase the conductivity of the solution. In addition, another solution was created to which TiO₂ nanoparticles were added, in order to be produced core/ shell nanowires by means of coaxial electrospinning. Then, the effect of the parameters of the electrospinning method on the morphology of the produced nanofibres was studied, such as the concentration of the solution, the solution conductivity and the effect of the electric field intensity. The resulting material structures were evaluated qualitatively and quantitatively in terms of the size of their fibers and the size of the beads in their structure and their architecture in general. The observation of the results was performed by means of a laser microscope and the corresponding graphs for the distribution of the average diameter of the nanofibers and beads were created through the programming environment of R. Finally, a study was made on the thermal characteristics of the produced PLA 4042D nanoparticle core / shell matrix coated with TiO₂ nanoparticles via differential scanning calorimetry (DSC) and thermostatic analysis (TGA).

Key words: electrospinning, device design, device construction, nanonofiber mat production, PLA 4042D

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες

Περίληψη

Abstract

Κεφάλαιο 1. Θεωρητικό μέρος

1.	Εισαγωγή.....	1
1.1	Η ιστορία της μεθόδου electrospinning.....	2
1.2	Βασικές αρχές της μεθόδου electrospinning.....	4
1.3	Θεωρητικό υπόβαθρο.....	5
1.3.1	Περιοχή 1: Taylor Cone.....	5
1.3.2	Περιοχή 2: Ο Πίδακας.....	7
1.3.3	Περιοχή 3: Περιοχή αστάθειας.....	9
1.3.4	Περιοχή 4: Ο συλλέκτης.....	11
1.4	Παράμετροι στη μέθοδο electrospinning.....	13
1.4.1	Παράμετροι διαλύματος.....	13
1.4.2	Παράμετροι διεργασίας.....	16
1.4.3	Παράμετροι περιβάλλοντος.....	17
1.5	Παραλλαγές στη μέθοδο electrospinning.....	19
1.5.1	Μέθοδος electrospinning με ομοαξονικό ακροφύσιο.....	19
1.6	Κατηγορίες υλικών.....	20
1.6.1	Φυσικά πολυμερή.....	20
1.6.2	Συνθετικά πολυμερή.....	21
1.6.3	Κεραμικά υλικά.....	22
1.6.4	Άνθρακας.....	23
1.7	Εφαρμογές.....	23
1.7.1	Ηλεκτρονικές και οπτοηλεκτρονικές νανοδιατάξεις.....	23
1.7.2	Βιοισιοθητήρες.....	24
1.7.3	Κατάλυση και ηλεκτροκατάλυση.....	24
1.7.4	Εφαρμογές στο περιβάλλον.....	25
1.7.5	Ενεργειακές εφαρμογές.....	25
1.7.6	Εφαρμογές στη βιοϊατρική.....	26

Κεφάλαιο 2. Πειραματικό μέρος

2. Σχεδιασμός και κατασκευή διάταξης electrospinning.....	29
2.1 Βασικά μέρη.....	29
2.1.1 Γεννήτρια υψηλης τάσης.....	29
2.1.2 Αντλία σύριγγας.....	30
2.1.3 Συλέκτης.....	30
2.2 Δευτερεύοντα μέρη.....	31
2.2.1 Μοτέρ.....	31
2.2.2 Βελόνες.....	32
2.2.3 Ομοαξονικό ακροφλυσιο.....	32
2.2.4 Σύριγγες.....	33
2.2.5 Τριχοειδείς σωλήνες.....	33
2.3 Κατασκευαστικά μέρη.....	34
2.3.1 Στηρίγματα.....	34
2.3.2 Βραχίονας.....	35
2.3.3 Επίπεδη βάση.....	36
2.3.4 Θάλαμος.....	36
2.4 Παρασκευή νανοϊνών PLA.....	39
2.4.1 Υλικά.....	39
2.4.2 Προετοιμασία πολυμερικών διαλυμάτων.....	39
2.4.3 Διαδικασία electrospinning.....	39
2.5 Χαρακτηρισμός μορφολογίας νανοϊνών PLA.....	40
2.6 Προσδιορισμός θερμικών μεταπτώσεων μέσω DSC.....	46
2.7 Προσδιορισμός θερμικής σταθερότητας μέσω TGA.....	49

Κεφάλαιο 3.

3. Συμπεράσματα.....	53
----------------------	----

Βιβλιογραφία.....	55
-------------------	----

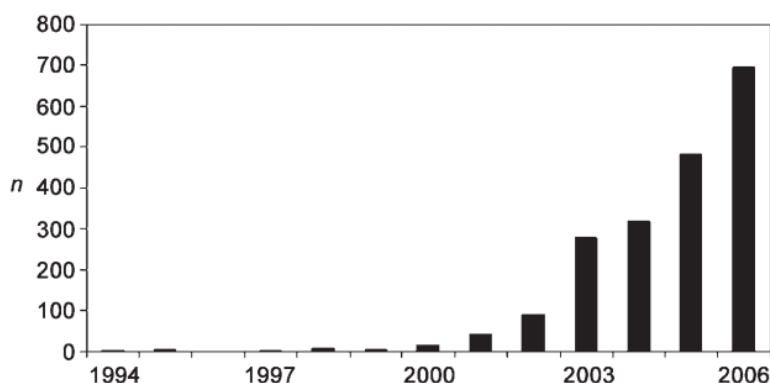
Θεωρητικό μέρος

1. Εισαγωγή

Η νανοτεχνολογία είναι η μελέτη και η ανάπτυξη υλικών σε νανοεπίπεδα. Είναι ένας από τους ταχέως αναπτυσσόμενους επιστημονικούς κλάδους, λόγω των τεράστιων δυνατοτήτων του για τη δημιουργία νέων υλικών που έχουν προηγμένες εφαρμογές. Αυτή η τεχνολογία έχει επηρεάσει ριζικά πολλούς επιστημονικούς και μηχανικούς τομείς, όπως η ηλεκτρονική, η επιστήμη των υλικών και η τεχνολογία πολυμερών. Οι νανοΐνες με την πορώδη δομή τους και την υψηλή αναλογία επιφάνειας προς όγκο είναι πολύ ελπιδοφόρα υλικά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διάφορες εφαρμογές [1].

Υπάρχουν πολλές μέθοδοι για την παραγωγή νανοϊνών όπως σχεδίαση, σύνθεση προτύπου, διαχωρισμός φάσεων, αυτοσυναρμολόγηση, electrospinning κ.λπ. Μεταξύ αυτών των μεθόδων, η μέθοδος electrospinning είναι σήμερα η πιο αποτελεσματική τεχνική που επιτρέπει την κατασκευή συνεχών ινών με διάμετρο έως μερικά νανόμετρα, ενώ παράλληλα μοιράζεται τα χαρακτηριστικά, τόσο του ηλεκτροψεκασμού, όσο και της συμβατικής ξηρής νηματοποίησης [2]. Η μέθοδος electrospinning μπορεί να εφαρμοστεί σε συνθετικά και φυσικά πολυμερή, πολυμερή κράματα, καθώς και σε μέταλλα και κεραμικά. Ίνες με σύνθετες αρχιτεκτονικές, όπως ίνες πυρήνα/κελύφους, ίνες έλικας, πορώδεις ίνες και κοίλες ίνες, μπορούν να παραχθούν με ειδικές μεθόδους electrospinning. Είναι επίσης δυνατόν να παραχθούν δομές που κυμαίνονται από μονές ίνες έως διατεταγμένες διατάξεις ινών [3].

Από τις αρχές αυτού του αιώνα, οι ερευνητές σε όλο τον κόσμο έχουν επανεξετάσει τη διαδικασία electrospinning, η οποία δεν χρησιμοποιείται πλέον μόνο σε πανεπιστημιακά εργαστήρια αλλά επίσης εφαρμόζεται όλο και περισσότερο στη βιομηχανία. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.1, σημειώθηκε σημαντική αύξηση του ετήσιου αριθμού των επιστημονικών δημοσιεύσεων σχετικά με την μέθοδο electrospinning από το 1994, έτος κατά το οποίο δημιουργήθηκε ο όρος «electrospinning» [4].



Σχήμα 1.1: Ετήσιος αριθμός (n) επιστημονικών δημοσιεύσεων απο το έτος 1994, όταν πρωτοεισήχθη ο όρος “electrospinning” [4].

1.1 Η ιστορία της μεθόδου electrospinning

Η ιστορία της μεθόδου electrospinning είναι αρκετά περίπλοκη. Η πρώτη αναφορά στην ηλεκτροστατική έλξη ενός υγρού, ήταν στα τέλη του δέκατου έκτου αιώνα από τον William Gilbert. Παρατήρησε ότι, όταν ένα κατάλληλα ηλεκτρικά φορτισμένο κομμάτι κεχριμπάρι έρχεται κοντά σε ένα σταγονίδιο νερού, το σταγονίδιο νέρου μετατρέπεται σε σχήμα κώνου και μικρά σταγονίδια εκτοξεύονται από την άκρη του κώνου [5]. Το 1745 ο Bose περιέγραψε το σχηματισμό αερολυμάτων που σχηματίζονται από σταγονίδια με υψηλό ηλεκτρικό δυναμικό στις επιφάνειες τους ενώ το 1885 ο Rayleigh αναφέρθηκε στην ποσότητα φορτίου που απαιτείται για την παραμόρφωση των σταγονιδίων, παρέχοντας την πρώτη θεωρητική εξήγηση της μεθόδου electrospinning [6].

Στις αρχές του 1900 η μέθοδος electrospinning κατοχυρώθηκε με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας από τους Cooley και Morton για την παραγωγή ινών [7]. Στη συνέχεια, το 1934 ο Anton Formhals κατοχύρωσε την πρώτη του εφεύρεση σχετικά με τη διαδικασία παραγωγής τεχνητών ινών χρησιμοποιώντας ηλεκτρικά φορτία. Αν και η συγκεκριμένη μέθοδος είχε εφαρμοστεί για μεγάλο χρονικό διάστημα, δεν ήταν υψηλής σημασίας μέχρι την εφεύρεση του Formhals λόγω ορισμένων τεχνικών δυσκολιών, όπως η ξήρανση και η συλλογή των ινών. Μέσω της μεθόδου του Formhals ήταν εφικτή η σύνθεση ευθυγραμμισμένων παράλληλων σπειρώματων στη συσκευή λήψης έτσι ώστε να μπορούν να διαχωρίζονται με συνεχή τρόπο. Η πρώτη μέθοδος ινοποίησης που υιοθέτησε ο Formhals εμφάνιζε ορισμένα τεχνικά μειονεκτήματα, όπως για παράδειγμα η αδυναμία ξήρανσης των ινών μετά τη διαδικασία του electrospinning, εξαιτίας της μικρής απόστασης μεταξύ των ζωνών τροφοδοσίας και συλλογής. Προκειμένου να αντιμετωπιστούν τα συγκεκριμένα προβλήματα, παρουσίασε μια εξελιγμένη μορφή στην οποία αυξήθηκε η απόσταση μεταξύ της τροφοδοσίας του ακροφυσίου και της συσκευής συλλογής με αποτέλεσμα να υπάρχει περισσότερος χρόνος για τη σωστή ξύραση των ινών [8, 9].

Το 1969, ο Taylor μελέτησε το σχήμα του σταγονιδίου πολυμερούς που παράγεται στο άκρο της βελόνας όταν εφαρμόζεται ηλεκτρικό πεδίο και έδειξε ότι είναι ένας κώνος, από τη κορυφή του οποίου εξάγεται ο πίδακας του πολυμερικού διαλύματος. Αυτό το κωνικό σχήμα του πίδακα αναφέρθηκε αργότερα από άλλους ερευνητές ως "Taylor Cone". Με λεπτομερή εξέταση σε διάφορα ιξώδη υγρά, ο Taylor προσδιόρισε ότι απαιτείται γωνία $98,6^\circ$ μοιρών για να εξισορροπηθεί η επιφανειακή τάση του πολυμερούς με τις ηλεκτροστατικές δυνάμεις. Το κωνικό σχήμα του πίδακα είναι σημαντικό επειδή ορίζει την έναρξη της επέκτασης βαθμίδων ταχύτητας στη διαδικασία σχηματισμού ινών. Σαν αποτέλεσμα των παραπάνω, τα επόμενα χρόνια μεγάλο κομμάτι της έρευνας εστιάστηκε στον δομικό χαρακτηρισμό των ινών και την κατανόηση των σχέσεων μεταξύ των δομικών χαρακτηριστικών και των παραμέτρων της διεργασίας [10, 11].

Το 1971 ο Baumgarten ανέφερε τη παραγωγή ακρυλικών μικροϊνών, των οποίων η διάμετρος κυμάνθηκε από 500 έως 1100 nm μέσω της μεθόδου electrospinning. Επίσης, ο Baumgarten προσδιόρισε τα όρια περιδίνησης ενός πολυακρυλονιτριλίου / διμεθυλοφορμαμιδίου (PAN / DMF) και παρατήρησε μια συγκεκριμένη εξάρτηση της διαμέτρου των ινών που παράχθηκαν με το ιξώδες του διαλύματος. Παράλληλα, έδειξε ότι η διάμετρος του πίδακα έφτασε μια ελάχιστη τιμή μετά από μία αρχική αύξηση του εφαρμοσμένου πεδίου και στη συνέχεια έγινε μεγαλύτερη με αυξανόμενα ηλεκτρικά πεδία [12].

Το 1987, ο Hayati και η ομάδα του μελέτησε τους παράγοντες που επηρεάζουν την σταθερότητα των ινών. Συμπέραναν ότι η αγωγιμότητα του υγρού παίζει σημαντικό ρόλο στην ηλεκτροστατική διατάραξη υγρών επιφανειών, ενώ παράλληλα η έρευνα σχετικά με τις νανοίνες κέρδισε δυναμική λόγω του έργου των Doshi και Reneker.

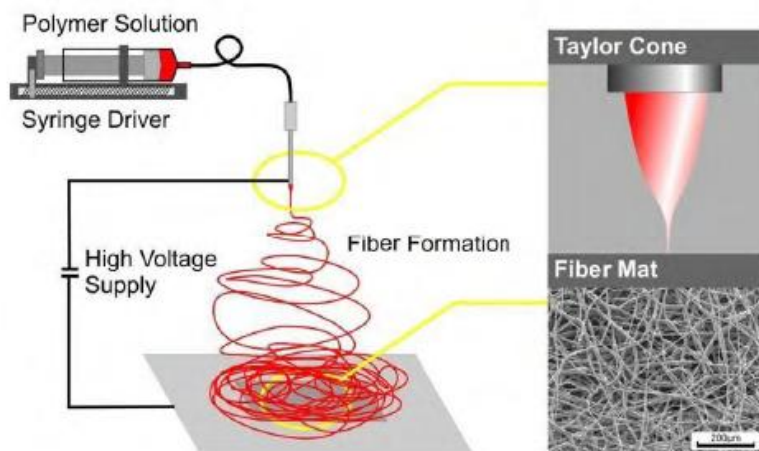
Οι Doshi και Reneker μελέτησαν τα χαρακτηριστικά των νανοϊνών πολυαιθυλενοξειδίου (PEO) μεταβάλλοντας τη συγκέντρωση του διαλύματος και το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό δυναμικό. Η διάμετρος του πίδακα μετρήθηκε ως συνάρτηση της απόστασης από την κορυφή του κώνου και παρατηρήθηκε ότι η διάμετρος του πίδακα μειώνεται με την αύξηση της απόστασης. Επίσης διαπιστώσανε ότι το διάλυμα PEO με ιξώδες λιγότερο από 800 centipoise (cP) ήταν πολύ αραιωμένο για να σχηματίσει ένα σταθερό πίδακα ενώ παράλληλα διαλύματα με περισσότερο ιξώδες από τα 4000 centipoise (cP) ήταν πάρα πολύ πυκνά για να σχηματίσουν ίνες [5, 13, 14].

Τέλος, από τις αρχές του 1990, όλο και περισσότερες επιστημονικές ομάδες έδειξαν ενδιαφέρον και ασχολήθηκαν με μέθοδο electrospinning. Η κινητήριος δύναμη υπήρξε αναμφισβήτητη η επιθυμία κατανόησης και χρήσης νανουλικών, γεγονός που εκτόξευσε τις δημοσιεύσεις περι του θέματος, φτάνοντας τις 1675 το 2012. Με την τεράστια αυτή επιρροή του, η μέθοδος electrospinning τραβάει πάνω της όλα τα φώτα στο τομέα της επιστήμης των υλικών. Αυτό είναι ξεκάθαρο αν κανείς αναλογιστεί το γεγονός πως πάνω από 500 πανεπιστήμια και ερευνητικά κέντρα παγκοσμίως μελετούν διάφορα κομμάτια της μεθόδου electrospinning και τις προκύπτουσες νανοίνες, αλλά και από τις ολοένα αυξανόμενες πατέντες που προκύπτουν από την εφαρμογή της συγκεκριμένης μεθόδου σε πολλούς τομείς της επιστήμης.

1.2 Βασικές αρχές τις μεθόδου electrospinning

Η μέθοδος electrospinning είναι μια σχετικά απλή τεχνική που χρησιμοποιεί την ηλεκτροστατική δύναμη για την παραγωγή πολυμερικών ινών, που κυμαίνονται από τη νανοκλίμακα έως και την μικροκλίμακα. Τα πολυμερή μπορούν να είναι συνθετικά ή φυσικά. Επίσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν σύνθετα υλικά.

Μια τυπική διάταξη electrospinning αποτελείται από 3 βασικά μέρη: μία αντλία σύριγγας, μία πηγή υψηλής τάσης και έναν αγωγίμο συλλέκτη. Κατά τη συγκεκριμένη διαδικασία, στη σύριγγα τοποθετείται ένα τήγμα ή μείγμα πολυμερούς και εφαρμόζεται υψηλή τάση (τυπικά 5-50 kV) μεταξύ του άκρου της βελόνας και του συλλέκτη. Τροφοδοτούμε το διάλυμα στον τριχοειδή σωλήνα με σταθερό ρυθμό χρησιμοποιώντας την αντλία σύριγγας, ενώ παράλληλα εφαρμόζουμε υψηλή τάση. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το σταγονίδιο που βρίσκεται στην άκρη της βελόνας που ενώνεται με τον τριχοειδή σωλήνα να δέχεται δύο τύπους δυνάμεων: την ηλεκτροστατική απωστική δύναμη και την επιφανειακή τάση [15]. Κάτω από τη δράση αυτών των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων, το σταγονίδιο στην άκρη του τριχοειδούς σωλήνα σχηματίζει μία κωνική δομή η οποία ονομάζεται Taylor Cone. Σε μια κρίσιμη τιμή της τάσης, η απωστική δύναμη του φορτισμένου πολυμερούς υπερνικά την επιφανειακή τάση του διαλύματος και ένας φορτισμένος πίδακας εκτοξεύεται από την άκρη του Taylor Cone, ο οποίος κινείται προς το αντίθετο ηλεκτρόδιο και σταδιακά λεπταίνει καθώς φτάνει στον συλλέκτη. Κατά την πορεία του προς το αντίθετο ηλεκτρόδιο, ο διαλύτης εξατμίζεται (ή το τήγμα στερεοποιείται) και στερεές ίνες με διάμετρο που κυμαίνεται από μικρόμετρα έως νανόμετρα, εναποτίθεται με τυχαίο ή μη προσανατολισμό σε μορφή πλέγματος. Το κύριο πλεονέκτημα της συγκεκριμένης τεχνικής είναι ότι μπορεί να σχηματίσει εξαιρετικά λεπτές ίνες με υψηλή αναλογία διαστάσεων και υψηλό πορώδες εάν αυτό είναι απαραίτητο [16, 17]. Μία σχηματική αναπαράσταση της διάταξης παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.2.



Σχήμα 1.2: Σχηματική αναπαράσταση μίας τυπικής διάταξης electrospinning [18]

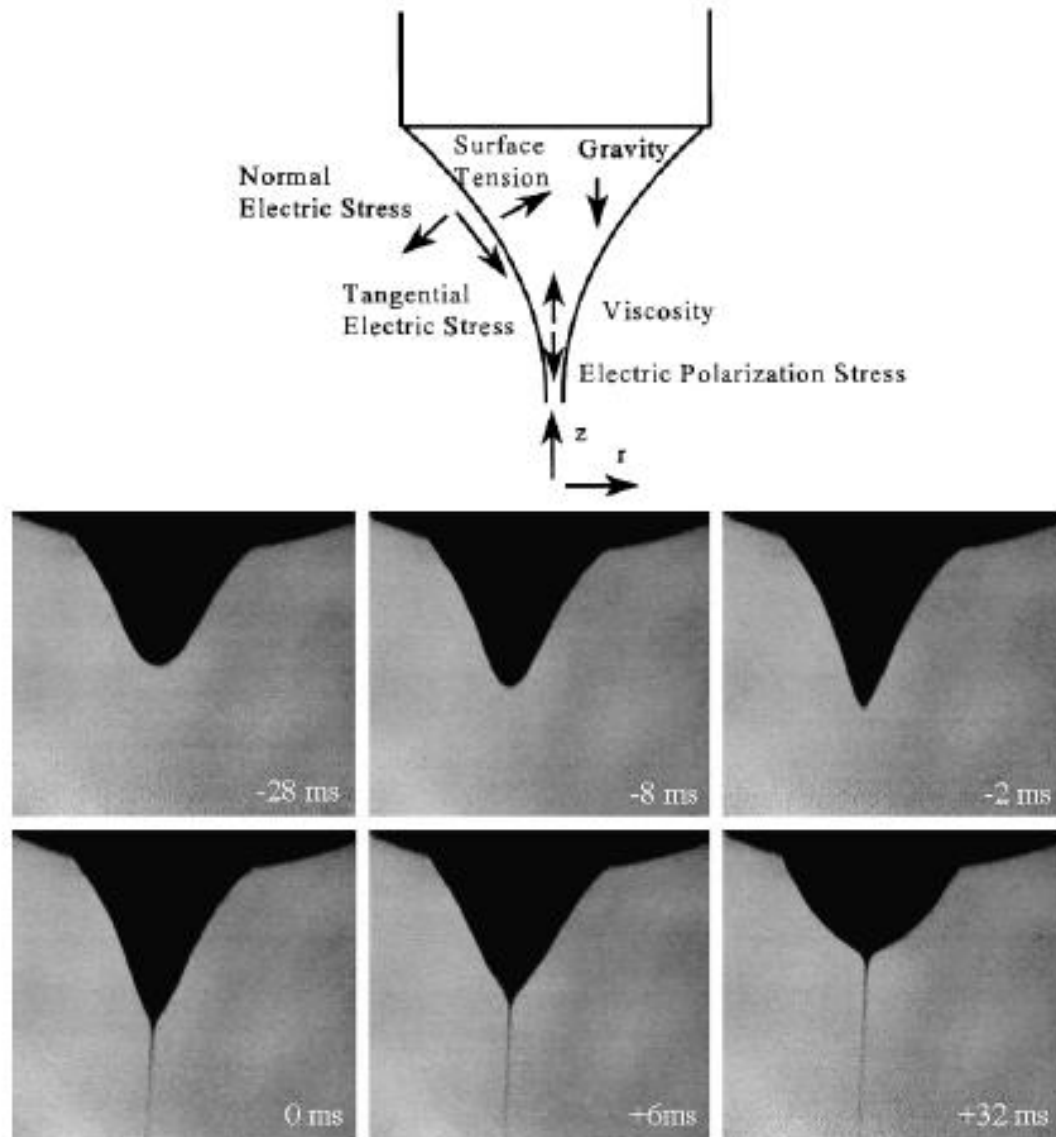
1.3 Θεωρητικό υπόβαθρο

Αν και η μέθοδος είναι μια σχετικά εύκολη διαδικασία, η επιστημονική της εξήγηση δεν είναι τόσο απλή. Η φυσική και η χημεία είναι μερικοί από τους τομείς που χρησιμοποιούνται για την εξήγηση της συγκεκριμένης τεχνικής.

Ο πίδακας είναι καθοριστικής σημασίας για το σχηματισμό νανοϊνών και αποτελείται από τέσσερις περιοχές. Αρχικά, ο πίδακας ξεκινά από το κάτω μέρος του Taylor Cone και κατευθύνεται προς τον γειωμένο συλλέκτη, ενώ παράλληλα η διάμετρός του μειώνεται. Στη συνέχεια ο πίδακας γίνεται ασταθής από τα επιφανειακά φορτία που ασκούνται σε αυτόν και δεν μπορεί να παρατηρηθεί με γυμνό μάτι. Σε αυτό το σημείο βιώνει αυτό που συνήθως αναφέρεται ως «ελικοειδής» αστάθεια, όπου επιταχύνεται, τεντώνεται και στεγνώνει. Η τελική περιοχή όπως περιγράφεται από τον Reneker είναι η περιοχή συλλογής, όπου όλες οι αστάθειες σταματούν και συλλέγονται οι ίνες [19].

1.3.1 Περιοχή 1: Taylor Cone

Ο κωνικός σχηματισμός προκύπτει από ένα συνδυασμό μηχανισμών απόρριψης φορτίου και επιφανειακής τάσης. Δεδομένου ότι υπάρχει ένα ηλεκτρικό πεδίο που εφαρμόζεται μεταξύ του ακροφυσίου και ενός αντίθετου ηλεκτροδίου (γειωμένος συλλέκτης), προκαλείται ηλεκτρική τάση στο σταγονίδιο με κανονική και επαπτομενική συνιστώσα (Σχήμα 1.3a). Όταν το ηλεκτρικό πεδίο και ο ρυθμός ροής του υγρού βρίσκονται σε ένα συγκεκριμένο εύρος, η ηλεκτρική τάση θα υπερνικήσει την επιφανειακή τάση του υγρού και το σχήμα του σταγονιδίου στην άκρη της βελόνας θα διαμορφωθεί σε κωνικό σχήμα (Σχήμα 1.3). Το επαπτομενικό ηλεκτρικό πεδίο τότε επιταχύνει τους φορείς φόρτισης στο υγρό, το οποίο στη συνέχεια επιταχύνει το περιβάλλον υγρό προς το αντίθετο ηλεκτρόδιο σε μια προσπάθεια ολοκλήρωσης του κυκλώματος. Η ταχύτητα μετατόπισης των ιόντων σε ένα διάλυμα μπορεί να υπολογιστεί πολλαπλασιάζοντας το ηλεκτρικό πεδίο με τη κινητικότητα του ιόντος. Για παράδειγμα, τα ιόντα νατρίου έχουν κινητικότητα $1,5 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 / (\text{Vs})$ σε νερό σε θερμοκρασία δωματίου και ιξώδες $1,002 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$, όταν το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο είναι περίπου $106 \text{ V} / \text{m}$. Μπορεί τότε να εκτιμηθεί, ότι αυτή η ταχύτητα είναι της τάξης των $0,15 \text{ m} / \text{s}$ για ιόντα νατρίου σε αυτό το υγρό. Αυτό προκαλεί στον κώνο να εκτοξεύσει είτε ένα ψεκασμό είτε ένα πίδακα υγρού ανάλογα με το ιξώδες. Λόγω των υψηλών επιφανειακών φορτίων στο εκτοξευόμενο υλικό, τα σταγονίδια ή οι παραγόμενες ίνες παραμένουν πολύ φορτισμένες μέχρις ότου μπορούν να αποφορτιστούν είτε με κορώννα ιόντων, είτε με ηλεκτρική αγωγιμότητα. Αυτό απαιτεί πολύ χρόνο για υλικά με μεγάλη διηλεκτρική σταθερά. Ο Taylor υπολόγισε ότι η επιφανειακή τάση ισορροπεί τέλεια με την ηλεκτρική κανονική τάση για να δημιουργήσει έναν κώνο με γωνία κορυφής $98,6^\circ$ μοιρών, ο οποίος θεωρείται ότι δεν έχει απώλεια υλικού. Ετσι έχουν προκύψει νόμοι που προβλέπουν το μέγεθος των σταγονιδίων και το ρεύμα ως συνάρτηση των υγρών ιδιοτήτων και των ρυθμών ροής [20]. Υπάρχουν ιδιότητες υλικών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν μαζί με τους συγκεκριμένους νόμους για την εκτίμηση αυτού του κωνικού σχήματος.



Σχήμα 1.3: Α) Οι δυνάμεις που εμπλέκονται κατά τη δημιουργία ενός Taylor Cone [21].

Β) Το σχήμα του σταγονιδίου που βρίσκεται στην άκρη της βελόνας, μετατράπηκε σε κωνικό σχήμα από το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό δυναμικό. Η στρογγυλεμένη άκρη γίνεται πιο έντονη ενώ παράλληλα από την άκρη του κώνου εκτοξεύεται ένας πίδακας, καθώς η ηλεκτροστατική πίεση υπερνικά την επιφανειακή πίεση. Ένας ταχέως επιμηκυντικός και λεπτόρρευτος πίδακας, που μεταφέρει ηλεκτρικό φορτίο, ρέει από το σταγονίδιο, το οποίο διατηρεί σταθερό σχήμα καθώς το πολυμερές που παρασύρεται από τον πίδακα αντικαθίσταται από ρευστό που ρέει μέσα στο σταγονίδιο διαμέσου του ακροφυσίου. Το μήκος της οριζόντιας ακμής κάθε εικόνας είναι 1 mm [22].

1.3.2 Περιοχή 2 : Ο Πίδακας

Ο Hartman και η ομάδα του [83] έχουν επινοήσει έναν νόμο για τη διάμετρο και το επιφανειακό φορτίο μιας ίνας που εκπέμπεται από τον πυθμένα ενός Taylor Cone.

Οι εξισώσεις είναι οι εξής:

$$d_j = b_{jet} \cdot Q^{a_{jet}} \quad (1)$$

$$\sigma = \frac{0.59 I d_{jet}}{4Q} \quad (2)$$

d_j = διάμετρος πίδακα

b_{jet}, a_{jet} = σταθερές κλιμάκωσης
($a_{jet} = 0.71$)

Q = ρυθμός ροής

I = ένταση ρεύματος μέσα στο πίδακα

σ = επιφανειακό φορτίο στο πίδακα

Χωρίς κατάλληλο έλεγχο των συνθηκών λειτουργίας ή των ιδιοτήτων ρευστού μπορούν να σχηματιστούν ίνες με κόκκους κατανεμημένους σε όλη την έκταση τους.

Ο Fridrikh και η ομάδα του προβλέπουν ότι υπάρχει μια τερματική τιμή για τη διάμετρο της πολυμερικής ίνας, η οποία επιτυγχάνεται όταν τελικά προκύψει ισορροπία όλων των δυνάμεων τεντώματος με την επιφανειακή τάση.

Το αποτέλεσμα της εξισορρόπησης όλων των δυνάμεων οδηγεί στην ακόλουθη εξίσωση.

$$h_t = \left(\gamma \bar{\epsilon} \frac{Q^2}{I^2} \frac{2}{\pi(2 \ln \chi - 3)} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3)$$

h_t = τερματική διάμετρος ίνας

$\bar{\epsilon}$ = διαπερατότητα του περιβάλλοντος υγρού

Q = ρυθμός ροής

I = ένταση ρεύματος

χ = ακτίνα καμπυλότητας της ελικοειδούς κίνησης των ιών - ένα μη διαστατικό μήκος κύματος της αστάθειας που είναι υπεύθυνο για τις κανονικές μετατοπίσεις

Επομένως η τερματική τιμή για τη διάμετρο της ίνας εξαρτάται άμεσα από τον ρυθμό ροής, το ηλεκτρικό ρεύμα και την επιφανειακή τάση του ρευστού. Η εξίσωσή τους προέβλεψε επιτυχώς τη διάμετρο ινών για την πολυ-καπρολακτόνη (PCL) όταν εισήχθη μια σταθερά κλίμακας για τη συγκέντρωση του πολυμερούς. Προβλέπει επίσης την τελική διάμετρο για διαλύματα PEO με ακρίβεια 10% και ίνες PAN με ακρίβεια 20%. Ο λόγος που το μοντέλο προβλέπει τη διάμετρο για την PEO και την PAN επιτυχώς χωρίς να χρειάζεται να ενσωματώσει έναν διορθωτικό παράγοντα για τη συγκέντρωση του πολυμερούς, πιθανότατα οφείλεται στον ειδικό φορέα φορτίου που είναι εγγενές στο σύστημα. Η αγωγιμότητα της PCL ήταν $<1 \mu\text{S} / \text{cm}$ και ο φορέας φορτίου ήταν ο διαλύτης. Για τα συστήματα PEO και PAN ο κύριος φορέας φόρτισης είναι το πολυμερές και οι διαλύτες ήταν νερό και N, N-διμεθυλοφορμαμίδιο, τα οποία δεν είναι πολύ πτητικά. Όταν ένας πτητικός διαλύτης είναι ο κύριος φορέας φορτίου, τα φορτία χάνονται καθώς ο διαλύτης εξατμίζεται. Αυτό προκαλεί μια χαμηλότερη πυκνότητα φορτίου επιφάνειας από ότι θεωρητικά υπολογίστηκε, με αποτέλεσμα μια ίνα μεγαλύτερης διαμέτρου. Αυτή η πρόβλεψη είναι υπό την προϋπόθεση ότι δεν υπάρχουν άλλοι μηχανισμοί αραίωσης ινών. Έχει παρατηρηθεί [29] ότι συμβαίνει επίσης ένα φαινόμενο εκτόξευσης. Οι ίνες που παράγονται από τα συμβάντα εκτόξευσης είναι συνήθως το 1/3 της διαμέτρου των ινών του πρωτογενούς πληθυσμού. Με την εκτόξευση της ίνας μπορεί να μειωθεί περαιτέρω η πυκνότητα του επιφανειακού φορτίου, καθιστώντας την έτσι πιο σταθερή [23].

Συνάφεια ινών

Για την κατασκευή μιας ομοιόμορφης ίνας, η επιφανειακή τάση και το επιφανειακό φορτίο ενεργούν σε ανταγωνισμό, ενώ το ιξώδες του πολυμερούς παίζει επίσης σημαντικό ρόλο. Η επιφανειακή τάση προσπαθεί να ελαχιστοποιήσει τη συγκεκριμένη επιφάνεια, αλλάζοντας τους πίδακες σε σφαίρες, ενώ από την άλλη πλευρά, το ηλεκτρικό φορτίο προσπαθεί να αυξήσει την επιφάνεια, γεγονός που θα ευνοούσε την κατασκευή λεπτότερων πιδάκων. Καθόλη τη διάρκεια της διαδικασίας, το ιξώδες των πολυμερών αντιστέκεται στις γρήγορες αλλαγές του σχήματος.

Καθώς το ιξώδες ενός διαλύματος αυξάνεται, το μέγεθος των κόκκων αυξάνεται και το σχήμα τους γίνεται περισσότερο στρογγυλεμένο. Καθώς αυξάνεται η καθαρή πυκνότητα φόρτισης, οι κόκκοι γίνονται μικρότεροι ενώ η μείωση της επιφανειακής τάσης καθιστά τους κόκκους εξαφανισμένους. Επομένως, για ένα λεπτό, σταθερό πίδακα, είναι σημαντικό να αναζητήσει κανείς ισορροπία ιξώδους, πυκνότητας φορτίου και επιφανειακής τάσης.

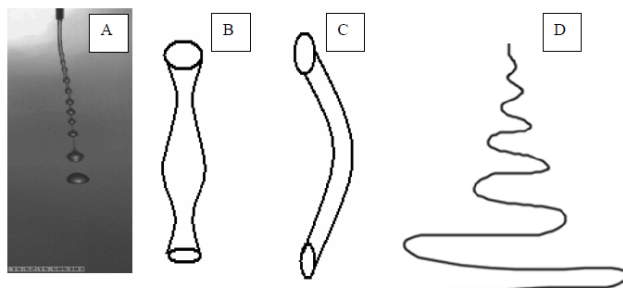
Είναι αρκετά ενδιαφέρον ότι ο Reneker, χρησιμοποίησε μια εκκένωση κορώνας για να εξουδετερώσει το φορτίο στις ίνες καθώς παράγεται. Καθώς οι ίνες εξουδετερώθηκαν, σημειώθηκε περισσότερος σχηματισμός κόκκων, επιβεβαιώνοντας την ανάλυση της πυκνότητας φορτίου επιφάνειας σε σταθερό σχηματισμό ινών [24].

1.3.3 Περιοχή 3: Περιοχή αστάθειας

Καθώς ο πίδακας εκτοξεύεται από τον πυθμένα του Taylor Cone, θα παραμείνει σταθερός για μια συγκεκριμένη απόσταση, η οποία είναι ειδική για κάθε πολυμερικό διάλυμα. Εντατικές ηλεκτρικές σχέσεις συμβαίνουν σε όλο τον πίδακα λόγω του αριθμού των ρευστών, του εξοπλισμού και των λειτουργικών μεταβλητών που μπορούν να αλλάξουν οποιαδήποτε λειτουργία ηλεκτροσυσσωμάτωσης. Δεν υπάρχει θεωρία που να μπορεί να λαμβάνει υπόψη όλες τις μεταβλητές και να περιγράφει τη διαδικασία με ποσοτική ακρίβεια. Ωστόσο, ο Rutledge και η ομάδα του έχουν δημιουργήσει μέχρι σήμερα την πιο εμπειριστατωμένη θεωρία των περιοχών αστάθειας.

Αρχικά θεωρούσαν ότι όταν ο πίδακας υφίσταται κάποια αστάθεια, θα εκτοξευθεί σε πολλαπλές εκτοξεύσεις τάξεις μεγέθους μικρότερες από τον πίδακα. Η φωτογραφία υψηλής ταχύτητας έχει διαψεύσει αυτή τη θεωρία και αποδεικνύει ότι παρόλο που μπορεί να φαίνονται πολλαπλοί πίδακες, στην πραγματικότητα είναι ένας και μόνο πίδακας. Καθώς ο πίδακας κινείται προς τον συλλέκτη, η πυκνότητα της επιφάνειας φορτίου αλλάζει μαζί με τη διάμετρο του πίδακα και έχει ως αποτέλεσμα διάφορες αστάθειες.

Υπάρχουν τρεις κύριες αστάθειες (Σχήμα 1.4) και κάθε μία μπορεί να θεωρηθεί ότι ενεργεί ανεξάρτητα και ανταγωνίζεται για σταθερότητα. Όπως οι διάφορες φάσεις ενός μετάλλου που ανταγωνίζονται για τη θερμοδυναμική σταθερότητα, αυτές οι περιοχές αστάθειας ανταγωνίζονται για σταθερότητα και ένα λειτουργικό διάγραμμα, όπως ένα διάγραμμα φάσης, μπορεί να δημιουργηθεί για μεμονωμένα συστήματα πολυμερικών διαλυμάτων. Αυτές οι αστάθειες ποικίλουν και αυξάνονται με την απόσταση, το ηλεκτρικό πεδίο και τη διάμετρο των ινών με διαφορετικούς ρυθμούς, ανάλογα με τις παραμέτρους του υγρού και τις συνθήκες λειτουργίας. Κάθε αστάθεια μεγαλώνει με διαφορετικό ρυθμό. Όποια αστάθεια είναι μεγαλύτερη σε μια συγκεκριμένη χρονική στιγμή είναι η επικρατέστερη αστάθεια. Για να επιτευχθεί μια επιθυμητή αστάθεια, αυτοί οι υπολογισμοί μπορούν να πραγματοποιηθούν ή κάποιος μπορεί να πραγματοποιήσει αλλαγές και παρατηρήσεις «πραγματικού χρόνου» στις παραμέτρους λειτουργίας για να επιτύχει τα επιθυμητά αποτελέσματα.



Σχήμα 1.4: Αστάθειες στο πίδακα A) Αστάθεια Rayleigh B) Αξονο-συμμετρική αστάθεια C) Αστάθεια κάμψης που οδηγεί σε ελικοειδή κίνηση D) Ελικοειδής αστάθεια

Η πρώτη αστάθεια που συναντάται είναι η αστάθεια Rayleigh στα χαμηλά ηλεκτρικά πεδία και εξαρτάται περισσότερο από την επιφανειακή τάση του υλικού.

Δύο άλλες αστάθειες προκύπτουν με την εφαρμογή υψηλότερων ηλεκτρικών πεδίων και εξαρτώνται από την αγωγιμότητα του διαλύματος. Το μοντέλο στο οποίο γίνεται αναφορά λαμβάνει υπόψιν ότι οι αστάθειες εμφανίζονται με μήκη κύματος που είναι αρκετά μακρύτερα από την ακτίνα του πίδακα. Αυτό επιτρέπει στον πίδακα να διαμορφώνεται σαν ένα λεπτό αντικείμενο μεγάλου μήκους το οποίο απλοποιεί τις εξισώσεις που χρησιμοποιούνται χάρις στο μοντέλο ενός Νευτόνιου υγρού [25, 26].

Αστάθεια Rayleigh

Το πρώτο στάδιο αστάθειας για ένα σταγονίδιο το οποίο δέχεται δυνάμεις από ένα ηλεκτρικό πεδίο, είναι η απομάκρυνση του υλικού από το ακροφύσιο στάγδην (Σχήμα 1.4α). Αυτή η αστάθεια είναι άξονο-συμμετρική και καταστέλλεται όταν το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο (E_{∞}) και η επιφανειακή πυκνότητα φορτίου (σ) υπερβαίνουν ένα όριο που δίνεται από τον τύπο:

$$(\varepsilon - \bar{\varepsilon})E_{\infty}^2 + \frac{4\pi^2\sigma^2}{\bar{\varepsilon}} = \frac{2\pi\gamma}{h} \quad (4)$$

γ = επιφανειακή τάση

ε ($\bar{\varepsilon}$) = διηλεκτρική σταθερά εντός και εκτός του πίδακα

E_{∞} = εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο

h = διάμετρος ίνας

σ = επιφανειακή πυκνότητα φορτίου

Η αστάθεια του Rayleigh αναφέρεται γενικά ως ασταθής κατάσταση μη-αγωγιμότητας, επειδή πρωταρχικό ρόλο έχει η επιφανειακή τάση του μέσου και όχι η αγωγιμότητα του.

Αξονο-συμμετρική αστάθεια

Το επόμενο στάδιο αστάθειας που συναντάται εξαρτάται από την πεπερασμένη μη μηδενική αγωγιμότητα του υγρού. Η αξονο-συμμετρική αστάθεια μπορεί να εμφανιστούν ως ένας άμεσος ανταγωνισμός μεταξύ των επιφανειακών φορτίων με την επιφανειακή τάση της ίνας, ενώ η ίνα κινείται (Σχήμα 1.4 b). Η ίνα τείνει να λεπτύνει και να διογκωθεί σε μια συγκεκριμένη συχνότητα η οποία εξαρτάται από το επιφανειακό φορτίο. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, ένα υψηλό επιφανειακό φορτίο υπάρχει στις διογκώσεις, ενώ μικρότερη πυκνότητα φορτίου υπάρχει στις λεπτές περιοχές της ίνας [24, 25].

Ελικοειδής αστάθεια

Η ελικοειδής αστάθεια είναι μη αξονική και αποδίδει τις μικρές διαμέτρους ινών που μπορούν να παραχθούν μέσω της τεχνικής electrospinning. Αυτή η αστάθεια είναι αποτέλεσμα μικρών κάμψεων στον αρχικό σχηματισμό ομοιομόρφων ινών. Καθώς οι ίνες κάμπτονται, τα επιφανειακά φορτία γύρω από την περιφέρεια του πίδακα δεν είναι πλέον ομοιόμορφα και προκαλείται μία διπολική ροπή $P(z)$ κάθετα προς τον πίδακα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η ροπή να στρέφει τον πίδακα (Εικόνα 1.4 c). Επίσης οι κάμψεις ενισχύονται καθώς ο πίδακας κινείται περαιτέρω, με αποτέλεσμα η ελικοειδής αστάθεια να έχει πρωταρχικό ρόλο στη μείωση της διαμέτρου των ινών (Εικόνα 1.4d). Ο πίδακας μειώνεται περαιτέρω σε διάμετρο (μέχρι 3 τάξεις μεγέθους) με εξάτμιση του διαλύτη και στην περίπτωση των κεραμικών ινών, εξάντληση πολυμερών και κρυστάλλωση.

Υποθέτουμε λοιπόν ότι η μείωση της διαμέτρου λόγω της ελικοειδούς αστάθειας είναι αποτέλεσμα του αυξημένου μήκους διαδρομής που ο πίδακας κινείται και της πολύπλοκης σχέσης μεταξύ επιφανειακής τάσης, ιξώδους και επιτάχυνσης των επιφανειακών φορτίων και των εσωτερικών φορτίων με το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο [27].

1.3.4 Περιοχή 4: Ο συλλέκτης

Ο συλλέκτης είναι η τελική περιοχή της διάταξης electrospinning. Πρέπει να αποτελείται από ηλεκτρόδιο αντίθετου φορτίου για την επιτάχυνση των ινών. Διαφορετικοί τύποι συλλέκτων έχουν χρησιμοποιηθεί από πολλούς ερευνητές, με πιο συχνά χρησιμοποιούμενα: ένα επίπεδο μέταλλο, ένα περιστρεφόμενο τύμπανο ή ένας περιστρεφόμενος δίσκος [15, 28].



Σχήμα 1.5: α) Επίπεδος συλλέκτης, β) Κυλινδρικός συλλέκτης, γ) περιστρεφόμενος δίσκος

Επίπεδος συλλέκτης

Αυτή είναι η πιο διαδεδομένη μέθοδος συλλογής ινών. Ο συλλέκτης μπορεί να είναι στερεό μέταλλο όπως για παράδειγμα ένα φύλλο αλουμινίου [15].

Περιστρεφόμενο τύμπανο

Υπάρχει η μέθοδος χρήσης περιστρεφόμενου κυλίνδρου για τη συλλογή των ινών. Η συλλογή ινών σε περιστρεφόμενο τύμπανο σε ταχύτητες πάνω από την ταχύτητα εκτόξευσης ευθυγραμμίζει τις ίνες κατά τη φορά περιστροφής. Αυτή η μέθοδος συλλογής επεκτείνει περαιτέρω τον πίδακα, οδηγώντας έτσι στην παραγωγή ινών με μικρότερες διαμέτρους [15].

Περιστρεφόμενος δίσκος

Ο περιστρεφόμενος συλλέκτης δίσκου είναι μια παραλλαγή της περιστροφής συλλέκτη τυμπάνου και χρησιμοποιείται για την επίτευξη μονοαξονικά ευθυγραμμισμένων ινών. Η ποιότητα της ευθυγράμμισης των νανοϊνών που επιτυγχάνεται χρησιμοποιώντας το δίσκο είναι πολύ καλύτερη από το περιστρεφόμενο τύμπανο. Ωστόσο, μπορεί να επιτευχθεί μόνο μια μικρή ποσότητα ευθυγραμμισμένων ινών, καθώς συλλέγονται σε μόνο μια μικρή περιοχή στο άκρο του δίσκου [15].

1.4 Παράμετροι στη μέθοδο electrospinning

Η διαδικασία electrospinning επηρεάζεται από πολλές παραμέτρους, οι οποίες μπορούν να ταξινομηθούν στις εξής τρεις κατηγορίες: παράμετροι διαλύματος, παράμετροι διεργασίας και τις περιβαλλοντικές παραμέτρους.

Οι παράμετροι διαλύματος περιλαμβάνουν το ιξώδες, την αγωγιμότητα, το μοριακό βάρος, και την επιφανειακή τάση, ενώ οι παράμετροι της διαδικασίας περιλαμβάνουν το εφαρμοσμένο ηλεκτρικό πεδίο, την απόσταση του ακροφυσίου από τον συλλέκτη και τον ρυθμό τροφοδοσίας του διαλύματος. Κάθε μία από αυτές τις παραμέτρους επηρεάζει σημαντικά τη μορφολογία και τη δομή των νανοϊνών, ενώ παράλληλα μπορούμε να αποκτήσουμε νανοϊνες επιθυμητής μορφολογίας και διαμέτρου με σωστή διαχείριση των συγκεκριμένων παραμέτρων. Στις παραμέτρους περιβάλλοντος περιλαμβάνονται η υγρασία και η θερμοκρασία και διαδραματίζουν επίσης σημαντικό ρόλο στον καθορισμό της δομής των νανοϊνών [29].

1.4.1 Παράμετροι διαλύματος

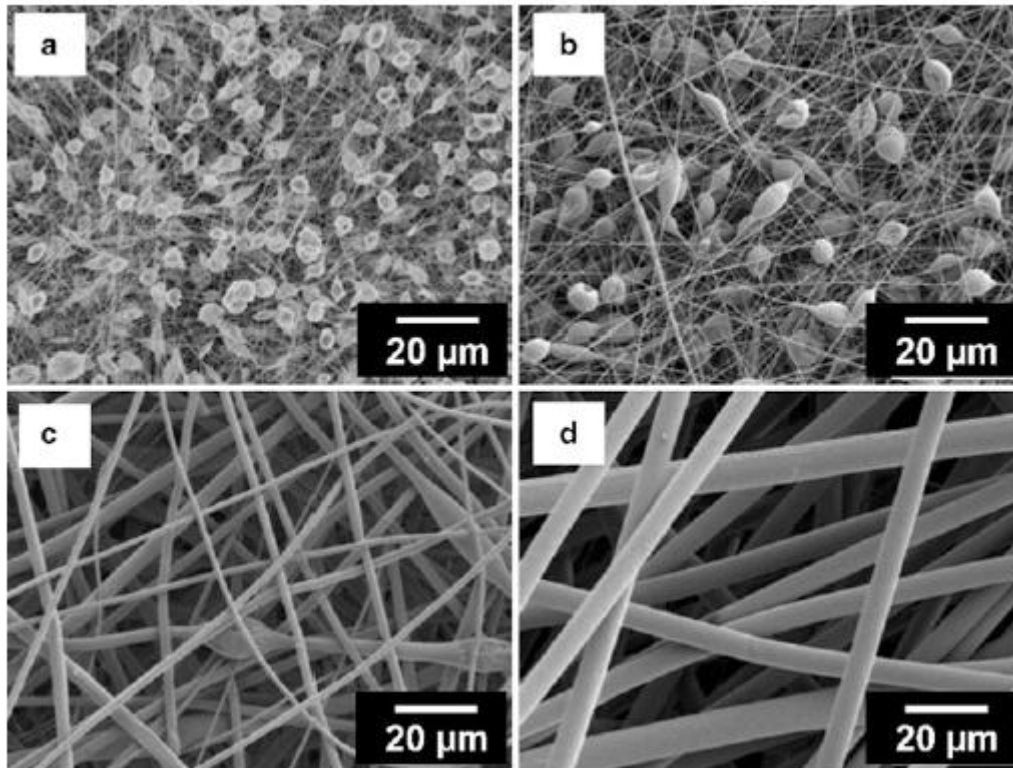
Ιξώδες και συγκέντρωση πολυμερούς

Η συγκέντρωση του πολυμερούς είναι μία από τις πιο βασικές παραμέτρους καθώς σχετίζεται άμεσα με το ιξώδες του διαλύματος. Αύξηση της συγκέντρωσης συνεπάγεται με αύξηση του ιξώδους του διαλύματος.

Το ιξώδες είναι καθοριστική παράμετρος όσον αφορά την μορφολογία των παραγόμενων ινών. Χαμηλές τιμές ιξώδους οδηγούν σε κοκκώδεις ίνες, ενώ ακόμη χαμηλότερες τιμές μπορεί να οδηγήσουν σε ηλεκτροψεκασμό παρά σε ινοποίηση. Ενδιάμεσες τιμές ιξώδους μπορεί να έχουν ως αποτέλεσμα τις επιθυμητές ίνες, ενώ οι υψηλότερες τιμές μπορεί να έχουν ως αποτέλεσμα ίνες με πολύ μεγάλη διάμετρο. Καταλήγουμε έτσι στο συμπέρασμα, ότι ανάλογα με το πολυμερές που επεξεργαζόμαστε, η τιμή ιξώδους πρέπει να είναι κατάλληλα ρυθμισμένη για την παραγωγή των επιθυμητών ινών, αφού δεν είναι όλες οι τιμές του ιξώδους κατάλληλες για κάθε πολυμερές. Έτσι κάθε πολυμερές θα παράγει το επιθυμητό αποτέλεσμα σε ένα διαφορετικό εύρος τιμών ιξώδους.

Στο σχήμα 1.6 παρουσιάζεται λεπτομερώς η επίδραση της συγκέντρωσης του πολυμερούς στη μορφολογία των ινών πολυστυρενίου (PS) [30]. Το Σχήμα 1.6α δείχνει ότι πολυάριθμοι κόκκοι παρουσιάστηκαν μεταξύ των ινών σε χαμηλή συγκέντρωση πολυμερούς ενώ με την αύξηση της συγκέντρωσης οι κόκκοι μειώθηκαν σημαντικά και τελικά σχηματίστηκαν ομοιόμορφες ίνες με αυξημένες διαμέτρους (Σχήμα 1.6b, c). Στο διάλυμα υψηλής συγκέντρωσης μπορούν να παρατηρηθούν ομοιόμορφες ίνες χωρίς κόκκους, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.6d. Επιπλέον, η διάμετρος των ινών από υψηλής συγκέντρωσης διάλυμα (30% κ.β.) ήταν μία τάξη μεγέθους

μεγαλύτερη από αυτή της χαμηλής συγκέντρωσης (5% κ.β.), υποδεικνύοντας έτσι την αξιοσημείωτη αύξηση της διαμέτρου των ινών με την αύξηση της συγκέντρωσης.



Σχήμα 1.6: Εικόνες SEM ινών πολυουρετανίου για συγκεντρώσεις
α) 5% κ.β, b) 10% κ.β, c) 20% κ.β, d) 30% κ.β [30]

Μετά τις παρατηρήσεις αυτές, προκύπτει η ευθέως ανάλογη σχέση της αύξησης της συγκέντρωσης του πολυμερικού διαλύματος και της διαμέτρου των παραγόμενων νανο-ινών. Παρόμοια αποτελέσματα έχουν επίσης αναφερθεί και για άλλες πολυμερικές ίνες όπως πολυουρεθάνη (PU), πολυ(γαλακτικό οξύ) (PLA), πολυ(βινυλο χλωρίδιο) (PVC), πολυαμίδιο6 (PA6) και χιτοζάνη (CS), γεγονός που καταδεικνύει πόσο σημαντικός είναι ο ρόλος της συγκέντρωσης και του ιξώδους του πολυμερούς στον έλεγχο της δομής των ινών.

Αγωγιμότητα

Για να ξεκινήσει η διεργασία ινοποίησης στη τεχνική electrospinning, θα πρέπει το διάλυμα να αποκτήσει επαρκές φορτίο έτσι ώστε οι απωστικές δυνάμεις εντός του διαλύματος να ξεπεράσουν την επιφανειακή του τάση.

Συνήθως, με την αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του διαλύματος, υπάρχει σημαντική μείωση στη διάμετρο των παραγόμενων νανοϊνών, ενώ διαλύματα με χαμηλή αγωγιμότητα έχουν ως αποτέλεσμα την ανεπαρκή επιμήκυνση του πίδακα με ηλεκτρική δύναμη και την εμφάνιση κόκκων στις παραγόμενες ίνες. Προηγούμενη θεωρητική μελέτη έχει επίσης αναφέρει ότι η διάμετρος των φορτισμένων πιδάκων είναι ανάλογη με την τρίτη δύναμη της αγωγιμότητας του διαλύματος [31]. Η αγωγιμότητα του διαλύματος καθορίζεται κυρίως από τον τύπο του πολυμερούς και το είδος του διαλύτη. Επίσης ο Fong και η ομάδα του [32] έδειξαν ότι η εισαγωγή αλάτων (π.χ. NaCl) θα μπορούσε να αυξήσει σημαντικά την αγωγιμότητα του διαλύματος πολυαιθυλενοξειδίου (PEO) / νερού και να ληφθούν ομοιόμορφες ίνες με χαμηλή διάμετρο και με μικρό αριθμό κόκκων στη δομή τους. Ο Zhang και η ομάδα του [33] έχουν αποδείξει ότι η διάμετρος των ηλεκτροσυνθετικών πολυακρυλονιτριλικών (PAN) νανοϊνών μειώθηκε από 214 σε 159 nm, η οποία οφείλεται στην προφανή αύξηση της αγωγιμότητας από 1,53 σε 10,5 mS / cm. Επίσης ο Wang και η ομάδα του [34] διαπιστώσανε ότι με την προσθήκη NaCl (0,1% κ.β.) στη μορφολογία της ζελατίνης, η διάμετρος των ινών (90 nm) ήταν σχεδόν μία τάξη μεγέθους μικρότερη από τις ίνες χωρίς προσμίξεις (730 nm) και η ομοιομορφία της διαμέτρου των ινών ενισχύθηκε επίσης. Η στρατηγική της αύξησης της αγωγιμότητας του διαλύματος με τη χρήση της προσθήκης αλάτων έχει επίσης χρησιμοποιηθεί για άλλα πολυμερή όπως PLA, PA6 και πολυακρυλικό οξύ (PAA). Με η χρήση αλάτων, η ομοιομορφία των ινών αυξάνεται και υπάρχει μείωση των κόκκων.

Επιφανειακή τάση

Η επιφανειακή τάση τείνει να μειώνει την επιφάνεια ανά μονάδα μάζας ενός υγρού. Κατά τη μέθοδο electrospinning πρέπει να ξεπεραστεί η επιφανειακή τάση για να δωθεί το επιθυμητό σχήμα στο πολυμερές. Ωστόσο, καθώς ο πίδακας κινείται προς την πλάκα συλλογής, η επιφανειακή τάση μπορεί να προκαλέσει το σχηματισμό σφαιριδίων κατά μήκος του πίδακα. Το γεγονός αυτό καθιστά αναγκαία την εξεύρεση τρόπου μείωσης της επιφανειακής τάσης. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί είτε με την προσθήκη ορισμένων επιφανειοδραστικών ουσιών είτε με την προσθήκη διαλυτών χαμηλής επιφανειακής τάσης, όπως η αιθανόλη. Και οι δύο τρόποι έχουν ως αποτέλεσμα τη μετάβαση στην ομαλή μορφολογία ινών. Ο Zeng και η ομάδα του [35] μελέτησαν την επίδραση της επιφανειακής τάσης στη δομή των ινών PLA και το αποτέλεσμα του πειράματος έδειξε ότι με την προσθήκη επιφανειοδραστικού η επιμήκυνση του πίδακα αυξήθηκε καθώς μειώθηκε η επιφανειακή τάση, δημιουργώντας νανοίνες με μεγάλη ομοιομορφία. Γενικότερα, ο σχηματισμός σταγονιδίων και κόκκων στις ίνες εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την επιφανειακή τάση του διαλύματος.

1.4.2 Παράμετροι διεργασίας

Ηλεκτρικό πεδίο

Ένα κρίσιμο στοιχείο στην ηλεκτροσυσσωμάτωση είναι η εφαρμογή υψηλής τάσης στο διάλυμα. Η υψηλή τάση θα προκαλέσει τα απαραίτητα φορτία στο διάλυμα και μαζί με το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο θα ξεκινήσει τη διαδικασία ινοποίησης όταν η ηλεκτροστατική δύναμη ξεπεράσει την επιφανειακή τάση του διαλύματος. Γενικά, τόσο οι αρνητικές όσο και οι θετικές τάσεις που υπερβαίνουν τα 6 kV είναι ικανές να προκαλέσουν την παραμόρφωση του σταγονιδίου στο άκρο της βελόνας σε σχήμα ενός Taylor Cone. Παράλληλα, εφαρμόζοντας υψηλότερη τάση, ο πίδακας επιταχύνεται, με αποτέλεσμα μεγαλύτερη ποσότητα του πολυμερούς να εκτοξεύεται δημιουργώντας πολλές φορές αστάθεια στη περιοχή Taylor Cone. Περαιτέρω, εάν η ποσότητα του πολυμερούς που φθάνει στον συλλέκτη είναι υψηλότερη από την παροχή, υπάρχει η πιθανότητα ο κώνος να υποχωρήσει στην άκρη της βελόνας [36]. Στην πλειονότητα των περιπτώσεων, η υψηλότερη τάση, η οποία μεταφράζεται σε μεγαλύτερες δυνάμεις και ισχυρότερο ηλεκτρικό πεδίο, θα προκαλέσει τάνυση του εκτοξευμένου πολυμερούς με αποτέλεσμα το στένεμα της διαμέτρου των ινών. Ο Fong και η ομάδα του [32] ανέφεραν ότι η δομή ινών PEO ενισχύθηκε με την αύξηση της τάσης από τα 5 στα 18 kV και η διάμετρος της ίνας μειώθηκε. Παρόμοια συμπεριφορά της εφαρμοζόμενης τάσης στην δομή των ινών παρατηρείται επίσης για την πολυβινυλική αλκοόλη (PVA), την PLA, την πολυκαπρολακτόνη (PCL) και το πολυστυρένιο (PS) [37]. Επίσης η τάση σχετίζεται με το σχηματισμό κόκκων καθώς η αύξησή της ευνοεί τη δημιουργία τους και την αλλαγή στο σχήμα τους, από ατρακτοειδές σε σφαιρικό. Επιπλέον, αξίζει να σημειωθεί ότι η τάση μπορεί επηρεάζει τη διάμετρο ινών, αλλά το επίπεδο σπουδαιότητας ποικίλλει ανάλογα με τη συγκέντρωση διαλύματος πολυμερούς και την απόσταση μεταξύ του ακροφυσίου με τον συλλέκτη [38].

Απόσταση ακροφυσίου με συλλέκτη

Η απόσταση μεταξύ του συλλέκτη και ακροφυσίου της σύριγγας επηρεάζει άμεσα τον σχηματισμό ινών. Κατά τον σχηματισμού των ινών, θα πρέπει να υπάρχει αρκετός χρόνος για να μπορέσουν να εξατμιστούν οι διαλύτες από τον φορτισμένο πίδακα. Εάν η απόσταση είναι πολύ μικρή, οι ίνες δεν θα έχουν το χρόνο να στερεοποιηθούν πριν φθάσουν στον συλλέκτη και ακόμη και αν καταφέρουν να στερεοποιηθούν, τότε μπορεί να δημιουργηθούν κόκκοι. Από την άλλη πλευρά, εάν η απόσταση είναι πολύ μεγάλη, μπορεί να παρατηρηθεί και πάλι σχηματισμός κόκκων, ενώ παράλληλα η διάμετρος των ινών θα αυξηθεί καθώς μειώνεται η ισχύς του ηλεκτροστατικού πεδίου. Γενικότερα, υπάρχει μια βέλτιστη απόσταση μεταξύ του ακροφυσίου και του συλλέκτη που ευνοεί την εξάτμιση του διαλύτη για κάθε διεργασία [1].

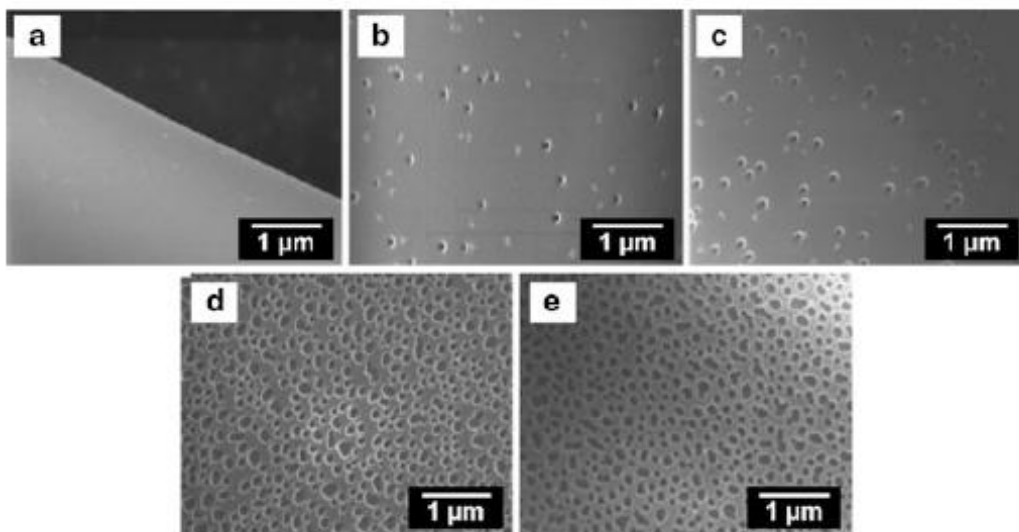
Ρυθμός τροφοδοσίας

Ο ρυθμός τροφοδοσίας θα καθορίσει την ποσότητα του διαθέσιμου διαλύματος για την ινοποίηση. Για μια δεδομένη τάση, υπάρχει ένας αντίστοιχος ρυθμός τροφοδοσίας για να διατηρείται σταθερός ο Taylor Cone. Όταν αυξηθεί ο ρυθμός τροφοδοσίας, υπάρχει αντίστοιχη αύξηση στη διάμετρο ινών ή το μέγεθος των κόκκων [1]. Ο Hartman και η ομάδα του [39] έδειξαν ότι η διάμετρος του φορτισμένου πίδακα (D) σχετίζεται με τον ρυθμό τροφοδοσίας (Q) με τη σχέση $D \sim Q^{0.48}$.

1.4.3 Παράμετροι περιβάλλοντος

Υγρασία

Η υγρασία μπορεί να έχει σημαντική επίδραση στο πολυμερικό διάλυμα κατά τη διάρκεια της διαδικασίας. Σε συνθήκες υψηλής υγρασίας, είναι πιθανό το νερό που βρίσκεται στην ατμόσφαιρα να συμπυκνώνεται στην επιφάνεια των νανοϊνών, με αποτέλεσμα να επηρεάζει τη μορφολογία τους, ειδικότερα αν εμπεριέχονται στο πολυμερικό διάλυμα πτητικοί διαλύτες. Ο Casper και η ομάδα του [40] μελέτησαν την επίδραση της υγρασίας στη πορώδη δομή των νανοϊνών PS (σχήμα 1.7). Είναι σαφές ότι με την αύξηση της υγρασίας, αυξήθηκαν σημαντικά το μέγεθος και το βάθος των σχετικών πόρων στις νανοΐνες.



Σχήμα 1.7: Εικόνες SEM νανοϊνών πολυστυρενίου (PS) για διάφορες τιμές υγρασίας: (α) $<25\%$, (β) $31-38\%$, (γ) $40-45\%$, (δ) $50-59\%$, και (ε) $60-72\%$ [40]

Επίσης, η υγρασία καθορίζει το ρυθμό της εξάτμισης του διαλύτη στο διάλυμα. Έτσι σε πολύ χαμηλή υγρασία, ο διαλύτης μπορεί να στεγνώσει πολύ γρήγορα, με αποτέλεσμα η διαδικασία να διεξαχθεί μόνο για λίγα λεπτά πριν το ακροφύσιο φράξει.

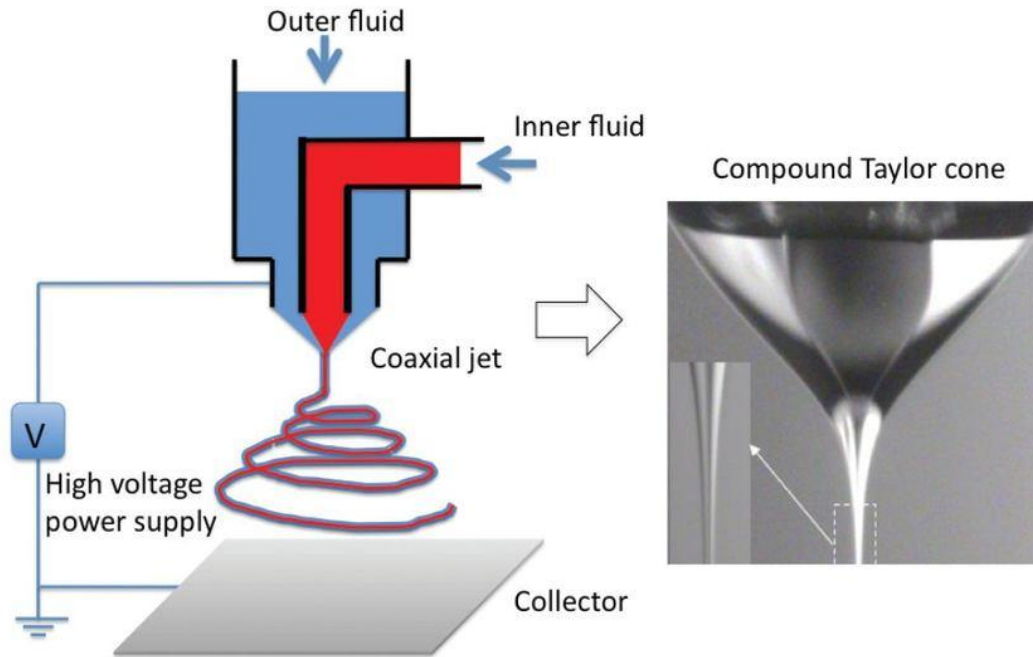
Θερμοκρασία

Η θερμοκρασία του διαλύματος έχει διπλή δράση, αφού αυξάνει τον ρυθμό της εξάτμισης του διαλύματος και μειώνει το ιξώδες του, διευκολύνοντας την διαδικασία ινοποίησης του πολυμερικού διαλύματος σε θερμοκρασία δωματίου. Για παράδειγμα, το υαλουρονικό οξύ είναι ένας φυσικός πολυηλεκτρολύτης που είναι δύσκολο να ινοποιηθεί με τη μέθοδο electrospinning σε θερμοκρασία δωματίου. Ο Li και η ομάδα του [41] χρησιμοποίησαν υψηλότερη θερμοκρασία από τη θερμοκρασία πηκτώματος του υαλουρονικού οξέος (40 ° C) με αποτέλεσμα την επιτυχή κατασκευή σύνθετων νανοϊνών οξέος με ομοιόμορφη μορφολογία. Παρόμοια μέθοδος χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή άλλων φυσικών πολυμερών όπως το αλγινικό και η ζελατίνη [42]. Ο Demir και η ομάδα του [43] έδειξαν ότι η υψηλότερη θερμοκρασία θα μπορούσε να επιτρέψει στις ίνες πολυουρεθάνης να έχουν περισσότερο ομοιόμορφη διάμετρο, η οποία θα μπορούσε να αποδοθεί στο χαμηλότερο ιξώδες του διαλύματος και τη μεγαλύτερη διαλυτότητα του πολυμερούς στον διαλύτη. Ωστόσο, όταν προστίθενται βιολογικές ουσίες όπως ένζυμα και πρωτεΐνες στο διάλυμα, η χρήση υψηλής θερμοκρασίας μπορεί να προκαλέσει την απώλεια της λειτουργικότητας των παραγόμενων νανοϊνών.

1.5 Παραλλαγές στη μέθοδο electrospinning

1.5.1 Μέθοδος electrospinning με ομοαξονικό ακροφύσιο

Για να ενσωματωθούν διάφορες λειτουργικές ιδιότητες στην επιφάνεια των νανοϊνών, διατηρώντας παράλληλα τις εγγενείς ιδιότητες τους, δημιουργήθηκαν οι νανοϊνες πυρήνα-κελύφους. Σε αυτό το είδος νανοϊνών, το εξωτερικό στρώμα (κέλυφος) μπορεί να περιλαμβάνει δραστικούς παράγοντες για τη μεταβίβαση διάφορων λειτουργικών ιδιοτήτων. Η διάταξη που χρησιμοποιείται για τη συγκεκριμένη τεχνική είναι παρόμοια με αυτή της συμβατικής, αλλά με τη διαφορά ότι το ακροφύσιο που χρησιμοποιείται αποτελείται από ένα ζευγάρι ομοαξονικών βελονών με το μικρότερο τοποθετημένο μέσα στο μεγαλύτερο, έτσι ώστε να παράγεται το ομοαξονικό υλικό. Έτσι ένας ομοαξονικός πίδακας σχηματίζεται όταν δύο διαφορετικά υγρά ρέουν μέσω των εξωτερικής και εσωτερικής βελόνας ταυτόχρονα, με αποτέλεσμα οι νανοϊνες να ενοποιούνται με την εξάτμιση του διαλύτη καθώς ωθούνται προς τον συλλεκτή από το ηλεκτροστατικό πεδίο. Το πάχος του κελύφους της νανοϊνας μπορεί να ελεγχθεί μέσω των παραμέτρων που αναλύθηκαν παραπάνω [44]. Στο Σχήμα 1.8, παρουσιάζεται μία σχηματική αναπαράσταση της συγκεκριμένης τεχνικής.



Σχήμα 1.8: Σχηματική αναπαράσταση τεχνικής electrospinning με ομοαξονικό ακροφύσιο [45]

1.6 Κατηγορίες υλικών

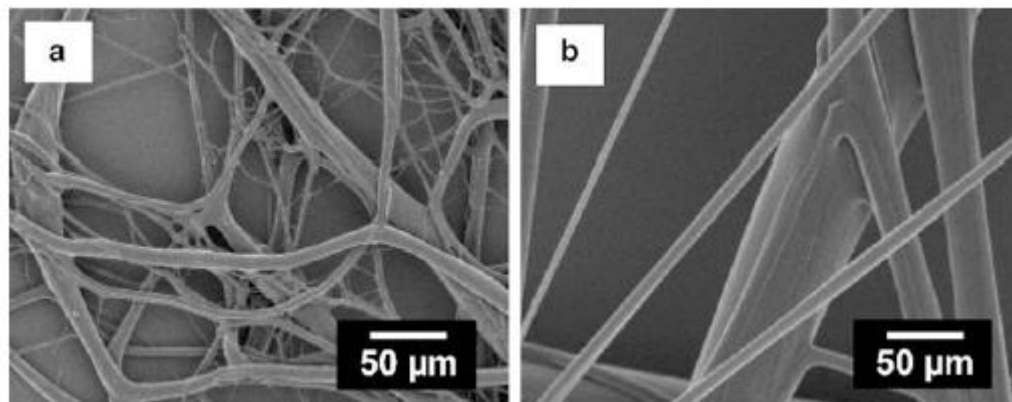
Υπάρχουν πάρα πολλοί τύποι υλικών που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν στη τεχνική electrospinning και είναι απαραίτητο να λαμβάνονται υπόψη οι μεμονωμένες τους ιδιότητες, ανάλογα με τις εφαρμογές που θέλουμε να τα χρησιμοποιήσουμε. Μέχρι τώρα, περισσότεροι από 200 τύποι νανοϊνών έχουν κατασκευαστεί με τη συγκεκριμένη μέθοδο, από υλικά όπως: φυσικά πολυμερή, συνθετικά πολυμερή, κεραμικά και άνθρακα. Έτσι, είναι σημαντικό να έχουμε μία βασική κατανόηση των διαφορετικών ομάδων υλικών πριν από την επιλογή των περισσότερων για συγκεκριμένες εφαρμογές.

1.6.1 Φυσικά πολυμερή

Ένα από τα μεγαλύτερα δυναμικά των ηλεκτροσυνθετικών ινών είναι στον τομέα της βιοτεχνολογίας. Για πολλές βιοϊατρικές εφαρμογές, τα χρησιμοποιούμενα υλικά πρέπει να είναι Α. Έτσι, τα φυσικά πολυμερή έχουν ένα ξεχωριστό πλεονέκτημα έναντι των συνθετικών υλικών, καθώς μπορούν να αποικοδομηθούν από φυσικά ένζυμα και να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές όπου επιθυμούνται προσωρινά εμφυτεύματα ή σε απελευθέρωση φαρμάκου. Είναι επίσης δυνατόν να ελεγχθεί ο ρυθμός αποικοδόμησης του εμφυτευμένου πολυμερούς με χημικά διασύνδεσης ή άλλων χημικών τροποποιήσεων, επιτρέποντας έτσι μεγαλύτερη ευελιξία στο σχεδιασμό του εμφυτεύματος [10, 46].

Η κυτταρίνη είναι ένα από τα πιο άφθονα πολυμερή της φύσης που έχει λάβει προσοχή στην έρευνα για να τροποποιηθεί η φυσική / χημική της δομή για να βελτιωθούν οι ιδιότητές της και να διευρυνθούν οι εφαρμογές της. Ο Frey και η ομάδα του [47] ανέφεραν την κατασκευή κυτταρινικών νανοϊνών από υλικά αποβλήτων κυτταρίνης, γεγονός που υποδηλώνει έναν υποσχόμενο τρόπο για την ανακύκλωση αυτών των πόρων βιομάζας. Το 2006, ο Viswanathan και η ομάδα του [48] χρησιμοποίησαν για πρώτη φορά μη πτητικό ιοντικό υγρό ως διαλύτη για την ινοποίηση κυτταρίνης. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.9, οι σχετικές ίνες έχουν ομαλή επιφάνεια με υψηλή δομή πρόσφυσης, η οποία θα μπορούσε να αποδοθεί στο υψηλό ιξώδες και τη μη πτητική ιδιότητα ιοντικού υγρού διαλύματος. Αν και αρκετές μελέτες έχουν δείξει την παρασκευή κυτταρινικών νανοϊνών με απευθείας χρήση κυτταρίνης ως υλικά, ο ισχυρός δεσμός υδρογόνου στην κυτταρίνη κατέστησε δύσκολο να διαλυθεί με κοινό διαλύτη. Έτσι, η χρήση του μη πτητικού ιοντικού υγρού διαλύτη περιόρισε τον έλεγχο της ινώδους δομής.

Εναλλακτικά παράγωγα κυτταρίνης όπως οξική κυτταρίνη, αιθυλοκυτταρίνη και υδροξυπροπυλομεθυλοκυτταρίνη που έχουν καλή αναλογία εμβαδού προς όγκο, ενθαρρύνουν την προσκόλληση κυττάρων, την ανάπτυξη, και πολλαπλασιασμό, πράγμα που συνεπάγεται να αποτελούν ένα εξέχον υλικό με πολλές εφαρμογές.



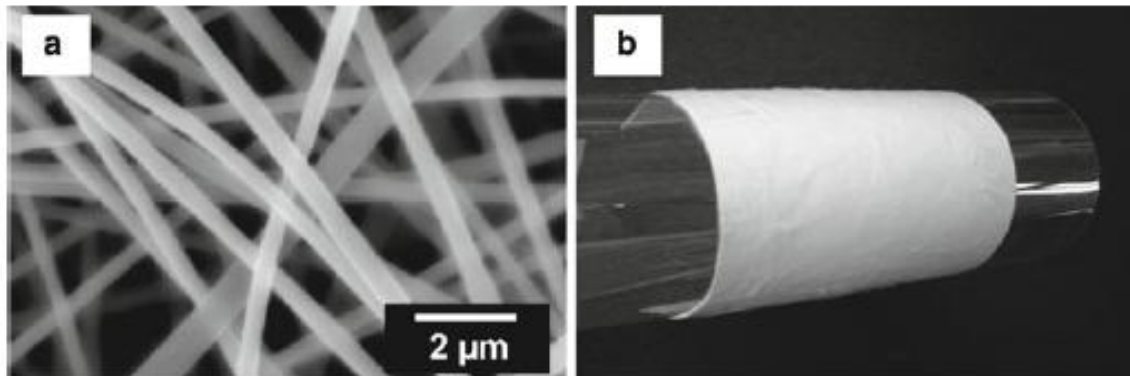
Σχήμα 1.9: a) Εικόνα SEM νανοϊνων κυτταρίνης και b) Εικόνα SEM νανοϊνων κυτταρίνης σε υψηλή μεγέθυνση [48]

1.6.2 Συνθετικά πολυμερή

Μέχρι σήμερα, υπάρχουν πολλά συνθετικά πολυμερή που χρησιμοποιούνται στη τεχνική electrospinning. Υπάρχουν τα υδατοδιαλυτά πολυμερή όπως είναι το PVA, PAA, πολυβινυλοπυρρολιδόνη (PVP), πολυακρυλαμίδιο (PAM), πολυαιθυλενογλυκόλη (PEG) και πολυαιθυλενοϊμίνη (PEI). Το πλεονέκτημα αυτών των πολυμερών είναι ότι χρησιμοποιείται νερό ως διαλύτης, με αποτέλεσμα να αποφεύγεται η επεξεργασία των ατμών τοξικών οργανικών διαλυτών. Από την άλλη πλευρά, οι νανοϊνες των υδατοδιαλυτών πολυμερών είναι εύκολο να διογκωθούν ή να καταρρεύσουν με την υγρασία. Έτσι, οι λαμβανόμενες νανοϊνες πρέπει να διατηρούνται σε ειδικό ξηρό περιβάλλον για να αποτραπεί η καταστροφή τους. Εκτός από τα υδατοδιαλυτά πολυμερή, τα περισσότερα συνθετικά πολυμερή είναι αδιάλυτα στο νερό και θα πρέπει να διαλύονται σε οργανικό διαλύτη όπως: το πολυ(L-γαλακτικό οξύ) (PLLA), PCL, πολυ(ηλεκτρικός-co-τερεφθαλικός βουτυλεστέρας) (PBST), πολυυδροξυαλκανοϊκά (PHA), πολυ(ηλεκτρικός βουτυλεστέρας) (PBS), PAN, πολυσουλφόνη (PSF), πολυϊμίδιο (PI), πολυαιθυλενο-co-βινυλική αλκοόλη (PEVA), Ρu, πολυπυρρόλη (PPγ), πολυοξυμεθυλένιο (POM), Ρδ, πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας) (PMMA), PVC, φθοριούχο πολυβινυλιδένιο (PVDF), πολυ(τερεφθαλικός τριμεθυλεστέρας) (PTT), πολυ(τερεφθαλικός βουτυλεστέρας) (PBT), πολυ-N-βινυλκαρβαζόλη (PVK), πολυμεθυ-φαινυλένιο ισοφθαλαμίδιο (PMIA), πολυ(τερεφθαλικός αιθυλεστέρας) (PET), πολυανθρακικό (PC), πολυβενζιμιδαζόλιο (PBI), πολυ(οξικός βινυλεστέρας) (PVAc), πολυβινυλοβουτυράλη (PVB), και οξικό πολυαιθυλένιο-συν-βινύλιο (PEV) [49].

1.6.3 Κεραμικά υλικά

Κεραμικά είναι τα υλικά που αποτελούνται από μεταλλικά και μη μεταλλικά στοιχεία και κοινώς υπάρχουν ως ενώσεις οξειδίων, νιτριδίων και καρβιδίων. Ενώ τα περισσότερα κεραμικά είναι κρυσταλλικά, υπάρχουν και μη κρυσταλλικά όπως το άμορφο (υαλώδες) διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2). Καθώς η ατομική σύνδεση είναι είτε ιοντική ή ομοιοπολική, δεν υπάρχουν "ελεύθερα" ηλεκτρόνια στα κεραμικά, καθιστώντας τα εξαιρετικούς μονωτές [1, 50]. Η ισχυρή ιοντική και ομοιοπολική σύνδεση δίδει την πολύπλοκη δομή των κεραμικών υλικών και πλεονεκτημάτα όπως η σταθερότητα στις υψηλές θερμοκρασίες, αντίσταση σε χημικές επιθέσεις και προσρόφηση ξένων ατόμων, με αποτέλεσμα να έχουν ευρείες εφαρμογές σε ηλεκτρονικές και οπτικές συσκευές, χημικούς και βιολογικούς αισθητήρες, κατάλυση και ηλεκτροκατάλυση, υπερωδροφοβικές επιφάνειες και στο πεδίο της βιοϊατρική [51, 10]. Μέχρι σήμερα, δεκάδες κεραμικές νανοϊνες έχουν παραχθεί επιτυχώς με τη μέθοδο electrospinning. Ακριβώς όπως τα παρθένα κεραμικά υλικά, η ισχυρή ιοντική και ομοιοπολική σύνδεση προσδίδει στις κεραμικές νανοϊνες υψηλή ευθραυστότητα. Το 2010, ο Ding και η ομάδα του [52] για πρώτη φορά ανέφερε την παρασκευή εύκαμπτων νανοϊνων SiO_2 μέσω electrospinning. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.10a, b, οι νανοϊνες SiO_2 οι νανοϊνες είχαν διάμετρο ινών 300-500 nm με μεγάλη ευκαμψία.



Σχήμα 1.10: a) Εικόνα SEM νανοϊνων SiO_2 b) Εικόνα SEM εύκαμπτων νανοϊνων SiO_2 [52]

1.6.4 Άνθρακας

Με την ανάπτυξη της νανοτεχνολογίας στα πεδία των ινών, οι νανοϊνες άνθρακα (CNF) προσελκύουν σταδιακά πολύ μεγάλη προσοχή μετά την ανακάλυψη νανοσωλήνων άνθρακα από την Iijima το 1991. Οι νανοϊνες άνθρακα παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον, λόγω του υψηλού λόγου διαστάσεων, αντοχή σε υψηλή θερμοκρασία και καλές ηλεκτρικές / θερμικές αγωγιμότητες, και έχουν διάφορες εφαρμογές όπως: ηλεκτροχημικοί ανιχνευτές, ηλεκτρόδια αποθήκευσης ενέργειας, φίλτρα υψηλής θερμοκρασίας και καταλύτες [1,53]. Η μέθοδος electrospinning είναι μια ευέλικτη διαδικασία για τη λήψη συνεχών νανοϊνών άνθρακα με χαμηλό κόστος. Γενικά, η πλέον αναφερθείσα μέθοδος για τη παρασκευή CNFs που προέρχονται από τη διαδικασία electrospinning, είναι με πρόδρομο PAN, καθώς το συγκεκριμένο υλικό είναι ένας πολύ γνωστός πρόδρομος για τις παραδοσιακές μικροσκοπικές ίνες άνθρακα. Έχουν επίσης αναφερθεί και άλλοι πρόδρομοι, όπως η πίσσα, το PVDF, το PAA, το PI, η κυτταρίνη, το PBI, το PVA και η πολυβενζοξαζίνη (PBZ). Συγκεκριμένα, πολύ άκαμπτα πολυμερή (π.χ. PAA, PI, PBI και PBZ), τα οποία δεν έχουν την ανάγκη της χρονοβόρας και δαπανηρής διαδικασίας σταθεροποίησης, έχουν μεγάλη σημασία ως πρόδρομες ουσίες, καθώς παρέχουν δυνητικά μεγάλη εξοικονόμηση ενέργειας [84,85]. Η απόδοση των νανοϊνών που προκύπτουν εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη χημική και φυσική φύση των πρόδρομων νανοϊνών, η οποία οφείλεται στο γεγονός ότι τα εσωτερικά και επιφανειακά ελαττώματα των προδρόμων μπορούν εύκολα να μεταφερθούν στα προκύπτοντα CNF που οδηγούν σε επιδείνωση της απόδοσης. Επομένως, ο προσεκτικός έλεγχος των παραμέτρων στη διαδικασία είναι ζωτικής σημασίας για να δημιουργηθούν υψηλής απόδοσης πρόδρομες νανοϊνες.

1.7 Εφαρμογές

Η τεχνική electrospinning αποτελεί μία πολύ απλή και αποτελεσματική μέθοδο για την παραγωγή σύνθετων νανοϋλικών. Λόγω της πολυλειτουργικότητας των σύνθετων υλικών, εφαρμόζεται σε πολλούς τομείς, όπως: η νανοηλεκτρονική και η οπτική, σε χημικούς και βιολογικούς αισθητήρες, σε καταλύτες και ηλεκτροκατάλυση και στη βιοιατρική.

1.7.1 Ηλεκτρονικές και οπτοηλεκτρονικές νανοδιατάξεις

Τα τελευταία χρόνια, η προσοχή έχει στραφεί στις ηλεκτρικές και οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες των μεταλλικών και ημιαγωγικών νανοϊνών, εξερευνώντας τις πιθανές τους εφαρμογές στην παραγωγή ηλεκτρονικών και οπτοηλεκτρονικών συσκευών στη νανοκλίμακα. Πρόσφατα, σύνθετα νανοϋλικά παράχθηκαν με τη μέθοδο electrospinning και μελετήθηκαν για πιθανή χρήση τους σε αυτές τις νανοδιατάξεις. Ο Johnson και οι συνεργάτες του [55], δημιούργησαν νανοϊνες με διαφορετικές διαμέτρους αποτελούμενες από πολυανιλίνη/ πολυαιθυλενοξειδιο

PANI/PEO μέσω electrospinning και παρατήρησαν πως η αγωγιμότητα των ινών ήταν εξαρτώμενη από τη διάμετρό τους· δηλαδή ίνες με διάμετρο μικρότερη από 15 nm ήταν ηλεκτρικοί μονωτές. Οι ηλεκτρικά δισταθείς συσκευές αντιπροσωπεύουν μια ιδανική εφαρμογή για τα νανοσύνθετα υλικά. Η κατασκευή νανοσύνθετου υλικού Ag-NP / TCNQ / PVP με τη μέθοδο electrospinning παρουσίασε μία πολύ ενδιαφέρουσα δισταθή ηλεκτρική συμπεριφορά. Για δυναμικό χαμηλότερο από 29 V, το ρεύμα ήταν πολύ χαμηλό, υποδεικνύοντας ότι οι νανοϊνες είχαν πολύ μεγάλη αντίσταση, αλλά όταν η τιμή του δυναμικού ήταν υψηλότερη από 29 V, παρατηρήθηκε απότομη αύξηση του ρεύματος, που αντιστοιχεί στην αλλαγή της αντίστασης του από $1,5 \times 10^6$ στα 100 Ω [54]. Αυτές οι παρατηρήσεις είναι πολύ χρήσιμες για την κατασκευή οπτοηλεκτρονικών συσκευών.

1.7.2 Βιοαισθητήρες

Τα νανοσύνθετα υλικά μπορούν να λειτουργήσουν ως βιοαισθητήρες, μετατρέποντας ένα βιολογικό σήμα σε μία ηλεκτρική έξοδο. Ο Sawicka και η ομάδα του κατασκεύασαν νανοϊνες PVP με ουρία σε διάλυμα αιθανόλης με τη μέθοδο electrospinning, το οποίο θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως βιοαισθητήρας ουρίας [56]. Το πλέγμα νανοϊνών PVP / ουρίας είχε μεγάλη επιφάνεια, η οποία προσέφερε βελτιωμένο ρυθμό απορρόφησης και μείωσε τον χρόνο απόκρισης. Η αντίδραση άρχισε μόλις το νανοσύνθετο πλέγμα εισήχθη στο διάλυμα ουρίας και συνεχίστηκε για 20 λεπτά παραμένοντας ενεργοποιημένο μετά από ψύξη για μία εβδομάδα. Το όριο ανίχνευσης του υλικού ήταν από 0,5 έως 2,5 mM σε διάλυμα ουρίας. Παρόλο που η συγκεκριμένη τεχνική παρέχει μια οικονομικά αποδοτική ανίχνευση ουρίας θα πρέπει ο χρόνος απόκρισης, το όριο ανίχνευσης και η σταθερότητα αποθήκευσης να βελτιωθούν. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με την εισαγωγή αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μορίων ανίχνευσης και των νανοϊνών. Ο Wei και οι συνεργάτες του, έχουν δείξει ότι διάφορα ένζυμα θα μπορούσαν να εγκλωβιστούν σε νανοϊνες από πυριτία (SiO_2) με τη μέθοδο electrospinning και να λειτουργήσουν ως εξαιρετικοί βιοαισθητήρες [57].

1.7.3 Κατάλυση και ηλεκτροκατάλυση

Η μέθοδος electrospinning παρέχει έναν αποτελεσματικό τρόπο για την κατασκευή ενός κεραμικού ή πολυμερικού πλέγματος νανοϊνών, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί καταλλήλως ως φωτοκαταλύτης, όπως για παράδειγμα νανοϊνες TiO_2 και ZnO [59] καθώς παρέχουν μεγάλη επιφάνεια και υψηλό πορώδες. Ο Erman και οι συνεργάτες του, έδειξαν την κατασκευή καταλυτικών νανοσωματιδίων παλλαδίου σε συμπολυμερές από ακρυλονιτριλίο και ακρυλικό οξύ (PAN-AA) [58] και μελέτησαν την καταλυτική δραστηριότητα των σύνθετων νανοϊνών PAN-AA / Pd σε υδρογόνωση του dehydrolinalool (DHL) σε τολουόλιο στους 90 ° C. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα νανοσωματίδια Pd που ενσωματώθηκαν στις νανοϊνες PAN/AA έχουν 4,5 φορές υψηλότερη καταλυτική δραστηριότητα από τον συμβατικό καταλύτη Pd / Al_2O_3 .

Ο Xia και η ομάδα του έδειξαν ότι είναι εφικτή η επικάλυψη νανοσωματιδίων Pt στην επιφάνεια νανοϊνών TiO_2 με τη χρήση μεθόδου αναγωγής πολυολίου παρουσία PVP. Επιπλέον, με τη προσθήκη ιόντων Fe (III) στη διαδικασία αναγωγής, δημιουργήθηκαν και νανοΐνες Pt με διάμετρο ~ 7 nm και μήκος 125 nm. Οι παραχθείσες νανοΐνες Pt μπορούσαν επίσης να επικαλυφθούν στην επιφάνεια των νανοϊνών TiO_2 . Τα προκύπτοντα πλέγματα ινών εμφάνισαν εξαιρετικές καταλυτικές δράσεις για την υδρογόνωση του ερυθρού του μεθυλίου. Τα αποτελέσματα επίσης έδειξαν ότι η καταλυτική ικανότητα της επικαλυμμένης νανοΐνας, με νανοΐνες Pt ήταν πολύ καλύτερη από εκείνη που ήταν επικαλυμμένη με νανοσωματίδια Pt, το οποίο αποδόθηκε στο μεγαλύτερο ενεργό εμβαδόν των ινών. Έχει επίσης αναφερθεί μια ηλεκτροκαταλυτική μελέτη για άμεση οξείδωση μεθανόλης από νανοδομές επικαλυμμένες με Pt. Σε σύγκριση με έναν εμπορικό καταλύτη Pt / C, οι νανοΐνες TiO_2 με επικάλυψη νανοσωματιδίων Pt (2 nm) εμφανίζουν βελτιωμένη καταλυτική ανθεκτικότητα, η οποία οφείλεται στη συνεργατική επίδραση των νανοϊνών TiO_2 και μικρού μεγέθους των νανοσωματιδίων Pt [60].

Ο Han και οι συνεργάτες του απέδειξαν επίσης, την κατασκευή νανοϊνών άνθρακα με νανοσωματίδια Pt χρησιμοποιώντας τη μέθοδο electrospinning για τη μελέτη των ηλεκτροκαταλυτικών τους ιδιοτήτων [61]. Η απόθεση των νανοσωματιδίων Pt στην επιφάνεια των ινών άνθρακα έγινε με τη χρήση μεθόδου κυκλικής βολταμετρίας (CV) πολλαπλού κύκλου. Έτσι κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η απόδοση των νανοςύνθετων ινών άνθρακα / Pt ήταν ανώτερες από αυτές του εμπορικού Pt / άνθρακα από την άποψη της ηλεκτροκαταλυτικής δραστηριότητας και της σταθερότητας προς την οξείδωση της μεθανόλης. Επίσης, η υψηλή απόδοση του παραχθέντος υλικού συσχετίστηκε με τη σχετικά υψηλή αγωγιμότητα και την στενή επαφή μεταξύ των σωματιδίων Pt και των νανοϊνών άνθρακα. Σύμφωνα με τα παραπάνω, νανοςύνθετα υλικά από άνθρακα θα μπορούσαν να λειτουργήσουν ως υποστηρικτικά υλικά για καταλύτες από ευγενή μέταλλα με υψηλότερες αποδόσεις.

1.7.4 Εφαρμογές στο περιβάλλον

Η μόλυνση του νερού από τοξικά βαρέα μέταλλα και του αέρα από δηλητηριώδη αέρια και πτητικές οργανικές ενώσεις είναι ένα πολύ σοβαρό παγκόσμιο περιβαλλοντικό πρόβλημα. Οι μέθοδοι με βάση την απορρόφηση θεωρούνται οι πιο κατάλληλες για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από το νερό ή των δηλητηριωδών αερίων από τον αέρα. Πλέγματα νανοϊνών κατασκευασμένα με τη τεχνική electrospinning είναι ένας πιθανός υποψήφιος ως υλικό καθαρισμού του περιβάλλοντος λόγω της μεγάλης επιφάνειας, της πορώδους δομής και της οικονομικά αποδοτικής προετοιμασίας. Πιο αναλυτικά, τα υλικά που περιέχουν ανόργανα νανοσωματίδια ενσωματωμένα σε νανοΐνες είναι ελκυστικότερος για το καθαρισμό νερού καθώς μπορεί να αποτραπεί η απελευθέρωση νανοσωματιδίων στο περιβάλλον και να αποφευχθεί ή να μειωθεί το κόστος που συνδέεται με το διαχωρισμό των νανοϋλικών από το επεξεργασμένο νερό. Ο Hota και οι συνεργάτες έδειξαν ότι τα νανοσωματίδια βαιμίτη θα μπορούσαν να ενσωματωθούν τόσο στο υδρόφιλο νάϊλον όσο και στο υδρόφοβο πολυμερές PCL [62]. Ο Park και οι συνεργάτες του σύνθεσαν νανοςύνθετες ίνες μαλλιού κερατόζης (WK) /

ινώδους μεταξιού (SF) για την αφαίρεση ιόντων βαρέων μετάλλων με προσρόφηση [63]. Οι νανοίνες μαλλιού κερατόζης (WK) παρουσίασε καλύτερη απόδοση από το SF ως ένα απορροφητικό ιόντων βαρέων μετάλλων, επειδή το WK έχει πολύ περισσότερα αμινοξέα που έχουν πολικά πλευρικά υπολείμματα αλλά ο συνδυασμός SF με WK βελτίωσε τη δομική σταθερότητα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα νανοσύνθετα πλέγματα ινών είχαν καλή απόδοση για την προσρόφηση μεταλλικών ιόντων ενώ παράλληλα, η ικανότητα προσρόφησης τους χρησιμοποιείται και σε αρκετές διαδικασίες ανακύκλωσης.

1.7.5 Ενεργειακές εφαρμογές

Η παραγωγή ενέργειας είναι ένα από τα σημαντικότερα παγκόσμια προβλήματα που αντιμετωπίζει η κοινωνία τον 21ο αιώνα. Προς το παρόν, τα ορυκτά καύσιμα, συμπεριλαμβανομένου του άνθρακα, του πετρελαίου και του φυσικού αερίου, τροφοδοτούν το μεγαλύτερο μέρος της ενέργειας που καταναλώνεται. Ωστόσο, τα ορυκτά καύσιμα δεν είναι ανανεώσιμα και κατά τη διάρκεια της καύσης τους υποβαθμίζεται το περιβάλλον. Επομένως, η ανάπτυξη υψηλής απόδοσης τεχνολογίας για ενέργεια φιλική προς το περιβάλλον είναι μια σημαντική πρόκληση. Η αποδοτική χρήση της ενέργειας είναι που συχνά συνδεδεμένη με συσκευές εξοικονόμησης ενέργειας, όπως οι ηλιακές κυψέλες, οι κυψέλες καυσίμου και οι συσκευές αποθήκευσης ενέργειας όπως οι υπερσυσσωρευτές [64].

Οι νανοδομές μεταλλικών οξειδίων, στις ηλιακές κυψέλες, με μονοδιάστατη μορφολογία εμφανίζουν πολύ καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και παρουσιάζουν αύξηση της αποδοτικότητας της ενεργειακής μετατροπής. Οι νανοίνες TiO_2 είναι από τα ευρέως μελετημένα υλικά καθώς χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρόδια σε ηλιακές κυψέλες [65]. Φωτοβολταϊκά με οργανική βάση μπορούν να πραγματοποιηθούν με ανάμειξη ημιαγωγικών μεταλλικών οξειδίων και μήτρας πολυμερούς, μεταξύ των οποίων θα πραγματοποιείται μεταφορά φορτίων. Έτσι αναμένεται ότι η τεχνική electrospinning θα προσφέρει μία εύκολη και πολύπλευρη μέθοδο για την προετοιμασία πολλών τέτοιων νανοσύνθετων υλικών για φωτοβολταϊκές εφαρμογές.

Οι κυψέλες καυσίμου προσελκύουν επίσης μεγάλο ενδιαφέρον για εφαρμογές σε οχήματα χαμηλών εκπομπών και γεννήτριες ηλεκτρικού ρεύματος. Μεταξύ των διαφόρων ειδών κυψελών καυσίμου, οι κυψέλες καυσίμου μεθανόλης (DMFCs) έχουν μελετηθεί ευρέως για τους λειτουργία τους σε θερμοκρασία δωματίου και την υψηλή ενεργειακή τους πυκνότητα. Στις συγκεκριμένες κυψέλες, τα υλικά υποστήριξης είναι απαραίτητα για φόρτωση των νανοσωματιδίων πλατίνας ή του κράματος κι έχει αποδειχθεί ότι έχουν μεγάλη επίδραση στην καταλυτική δράση των νανοσωματιδίων πλατίνας. Για να βελτιωθεί η απόδοση του καταλύτη ανόδου, τα υποστηρικτικά υλικά θα πρέπει να είναι σταθερά, με υψηλή αγωγιμότητα ηλεκτρονίων και να έχουν μεγάλη επιφάνεια. Ως εκ τούτου, διάφορα υλικά άνθρακα όπως οι ίνες άνθρακα και οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως ως υποστηρίγματα υποστρώματα για DMFCs [66,67].

Οι υπερσυσσωρευτές θεωρούνται ευρέως ως τα πλέον ελπιδοφόρα συστήματα ηλεκτροχημικής αποθήκευσης ενέργειας με ευρείες εφαρμογές στον τομέα των κινητών συσκευών και των ηλεκτρικών οχημάτων. Σε σύγκριση με τις μπαταρίες ιόντων λιθίου και τους

συμβατικούς πυκνωτές, οι υπερσυσσωρευτές έχουν το πλεονέκτημα τόσο της υψηλής πυκνότητας ισχύος όσο και της σταθερής ζωής του κύκλου. Μέσω της τεχνικής electrospinning έχουν παραχθεί νανοσύνθετες ίνες άνθρακα που περιέχουν CNTs με σκοπό την εφαρμογή τους σε υπερσυσσωρευτές [68]. Η χωρητικότητα των ηλεκτρικών πυκνωτών διπλής στρώσης των ενσωματωμένων νανοσωματιδίων άνθρακα είναι σχεδόν διπλάσια από αυτή των παρθένων νανοϊνών άνθρακα ως ηλεκτρόδια. Ο Lee και οι συνεργάτες [69] του έχουν ετοιμάσει σύνθετα νανοϋλικά τριών συστατικών πολυπροπυλίου/ νανοϊνών άνθρακα /CNT για υπερσυσσωρευτές. Η χωρητικότητα των σύνθετων νανοϋλικών πολυπροπυλενίου / άνθρακα νανοϊνες / CNT είναι 333 Fg^{-1} , η οποία είναι πολύ υψηλότερη από τις παρθένες νανοϊνες άνθρακα και τις νανοσύνθετες ίνες άνθρακα / CNT, γεγονός που δείχνει ότι οι ηλεκτροχημικές ιδιότητες μπορούν να βελτιωθούν σημαντικά με την εισαγωγή των αγώγιμων πολυμερών.

1.7.6 Εφαρμογές στη βιοιατρική

Από βιολογική άποψη, οι νανοϊνες είναι το πιο ελπιδοφόρο υλικό που μπορεί να εφαρμοστεί στην ιατρική και τη φαρμακοβιομηχανία, επειδή σχεδόν όλοι οι ανθρώπινοι ιστοί και όργανα, συμπεριλαμβανομένου του οστού, της οδοντίνης, του κολλαγόνου, του χόνδρου και του δέρματος, έχουν διαστάσεις της ίδιας τάξης. Κατά τη διάρκεια των τελευταίων ετών, το πεδίο εφαρμογής των νανοϊνών από πολυμερή αναπτύχθηκε πολύ γρήγορα, με μια σειρά φυσικών πολυμερών, όπως πρωτεΐνες, πολυσακχαρίτες, λιπίδια και συνθετικά πολυμερή όπως PU, PVA, PEO, PCL, PLA, πολυγλυκολίδιο (PGA) η πολυδιοξανόνη, τα παράγωγα πολυφωσφαζενίου. Τέτοιου είδους υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τεχνική ιστών, επούλωση τραυμάτων, τεχνητά αιμοφόρα αγγεία, την παροχή φαρμάκων κλπ. [70,71]. Ως εκ τούτου, οι νανοσύνθετες ίνες αποτελούν μία ελκυστική επιλογή.

Παροχή φαρμάκων

Οι νανοϊνες για την παροχή φαρμάκων έχουν πολλά πλεονεκτήματα, όπως εύκολη εφαρμογή, μικρή επίδραση στη δραστηριότητα του φαρμάκου και καλά ελεγχόμενο ρυθμό απελευθέρωσης. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η απελευθέρωση υδατοδιαλυτών φαρμάκων ενσωματωμένα σε υδατοδιαλυτό πολυμερές θα παρουσιάσει πρόωμη έκλυση του φαρμάκου. Ως εκ τούτου, η μέθοδος electrospinning προτάθηκε για την ηλεκτροσύνθεση του γαλακτώματος ενός συστήματος φαρμάκου / πολυμερούς / διαλύματος για την ενθυλάκωση των φαρμάκων μέσα σε πολυμερικές νανοϊνες [72]. Ο Hsiao και οι συνεργάτες τους απέδειξαν ότι το (PLGA / PLA / PEG-b-PLA) έδειξε προφίλ παρατεταμένης απελευθέρωσης μετά την αρχική έκλυση σε σύγκριση με το ικρίωμα PLGA [73]. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το φάρμακο θα μπορούσε να παγιδευτεί σε νανοϊνες ως ένα σύνθετο, με το υδρόφιλο μπλοκ του PEG-b-PLA, με αποτέλεσμα τη συμπεριφορά παρατεταμένης απελευθέρωσης. Ωστόσο, μια τέτοια μέθοδος δεν θα μπορούσε να αποφύγει την πρόωμη έκλυση φαρμάκου. Από την άλλη η μέθοδος electrospinning με ομοαξονικό ακροφύσιο θα μπορούσε επίσης να ενθυλακώσει τα

φάρμακα στις ίνες PCL, σχηματίζοντας μια δομή πυρήνα/κελύφους [74]. Οι ρυθμοί αποικοδόμησης και απελευθέρωσης φαρμάκου των σύνθετων νανοϊνών σχετίζονται με την υδροφιλικότητα των φαρμάκων και ήταν ομαλή, ενώ δεν προέκυψε έκλυση.

Μηχανική των ιστών

Τα ικρίωματα των ηλεκτροσυνθετικών νανοϊνών έχουν μεγάλη επιφάνεια και υψηλό πορώδες, το οποίο τα καθιστά πολύ καλό υποψήφιο για την εφαρμογή τους στην μηχανική των ιστών. Διάφορα βιοσυμβατά και βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή έχουν παραχθεί μέσω electrospinning για να σχηματίσουν ικρίωματα ινών. Ωστόσο, δεν υπάρχουν πολλές αναφορές για την κατασκευή ικριωμάτων με βάση το πολυμερές /πολυμερές ή πολυμερές / ανόργανου υλικού, τα οποία μπορούν να ενισχύσουν τόσο τις φυσικές ιδιότητες, όσο και τη βιολογική λειτουργικότητα. Ο Zhang και η ομάδα του έδειξε ότι θα μπορούσε να γίνει παρασκευή νανოსύνθετων ινών PCL / ζελατίνης μέσω της μεθόδου electrospinning [75], με ταυτόχρονη βελτίωση της διαβρεξιμότητας και των μηχανικών τους ιδιοτήτων. Επιπλέον, ως ελπιδοφόρο ικρίωμα για την καλλιέργεια στρωματικών κυττάρων μυελού των οστών (BMSC), αποτελούν οι νανοςύνθετες ίνες PCL / ζελατίνη, καθώς ήταν πιο ευνοϊκές για την ανάπτυξη των BMSC από ό,τι το ικρίωμα PCL μόνο. Αυτό οφείλεται στην καλή υδροφιλικότητα, στην κυτταρική συγγένεια και στη διάλυση των σύνθετων νανοϊνών PCL / ζελατίνης κατά τη διάρκεια της κυτταρικής καλλιέργειας καθώς και στις ιδιότητες επιμήκυνσης και παραμόρφωσης του σύνθετου ικριώματος. Ακόμα, πολλά βιολογικά μόρια ενθυλακώνονται επίσης σε πολυμερικές νανοΐνες για την εφαρμογή τους στην ιστο-μηχανική. Ο Koh και η ομάδα του με επιτυχία δημιούργησαν νανοΐνες PLLA / laminin μέσω τριών διαφορετικών μεθόδων: ομοιοπολική δέσμευση, φυσική προσρόφηση και electrospinning. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η τεχνική electrospinning παρέχει μια χρήσιμη και εύκολη μέθοδο για την τροποποίηση των πολυμερικών νανοϊνών για την παραγωγή σύνθετων βιομιμητικών ικριωμάτων σε σύγκριση με τις άλλες δύο μεθόδους, με πιθανές εφαρμογές στην επισκευή νευρικών ιστών [76].

Σύνθετες νανοΐνες με δομή πυρήνα/ κελύφους μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για εφαρμογές στην ιστομηχανική. Ο Zhang και οι συνεργάτες του παρασκεύασαν νανοΐνες πυρήνα/ κελύφους κολλαγόνου/PCL μέσω electrospinning με ομοαξονικό ακροφύσιο [77]. Έτσι, το συνθετικό πολυμερές (PCL) χρησιμοποιήθηκε για τη καλύτερη μηχανική του απόδοσης ως πυρήνας και το φυσικό πολυμερές (κολλαγόνο) για λειτουργικούς σκοπούς. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι συγκεκριμένες νανοΐνες ευνόησαν τον πολλαπλασιασμό των κυττάρων και η ανθρώπινη δερματική πυκνότητας ινοβλαστών (HDF) αυξήθηκε γραμμικά κατά 19,5% (δύο ημέρες), 22,9% (τέσσερις ημέρες) και 31,8% (έξι ημέρες) σε σύγκριση με εκείνη των νανοϊνών PCL. Επιπλέον, οι επικαλυμμένες μεμβράνες PCL ενθάρρυναν τη μετανάστευση κυττάρων μέσα στα ικρίωματα, υποδεικνύοντας την εξαιρετική ενσωμάτωση μεταξύ των κυττάρων και των ικριωμάτων.

Επίδεση πληγής

Σε σύγκριση με τα συμβατικά υποκατάστατα δέρματος από μέθοδο λυοφιλοποίησης, η μέθοδος electrospinning παρουσιάζει το πλεονέκτημα της μείωσης της νοσηρότητας των υλικών επίδεσης πληγών. Οι νανοσύνθετες ίνες πολυμερούς / Ag έχουν μελετηθεί ευρέως για την εφαρμογή τους στην επίδεση τραύματος καθώς το στοιχείο Ag έχει χρησιμοποιηθεί ως αντιμικροβιακός παράγοντας για δεκαετίες. Ο Χονγκ και οι συνεργάτες του [78] έδειξαν ότι οι σύνθετες νανοΐνες PVA / Ag μπορούν να παρασκευαστούν μέσω της τεχνικής electrospinning και διαθέτουν εξαιρετική αντιβακτηριακή δράση. Ωστόσο, το μειονέκτημα ήταν ο γκρίζος-μπλε αποχρωματισμός στο δέρμα. Για να μειωθεί ο αποχρωματισμός, τα νανοσωματίδια φωσφορικού ζirkονίου με άργυρο έχουν επίσης μελετηθεί ως υλικά επίδεσης τραυμάτων [79]. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι σύνθετες ίνες διατηρούσαν τις ισχυρές τους ικανότητες έναντι των βακτηριακών στελεχών, αν και υπήρχε άργυρος στα νανοσωματίδια φωσφορικού ζirkονίου. Πρόσφατα, ο Young και οι συνεργάτες του απέδειξαν ότι η ενθυλάκωση του αζώτου-ιμιδαζόλης-κυκλοφάνης σε υδρόφιλες νανοΐνες Tecophilic παρουσιάζει εξαιρετική βακτηριοκτόνο δράση [80]. Επίσης οι νανοσύνθετες ίνες ως ικρίωμα βρέθηκαν να είναι αποτελεσματικές έναντι *E. coli*, *P. aeruginosa*, *S. aureus*, *C. albicans*, *A. niger*, και *S. Cerevisi* [82].

Πειραματικό μέρος

2. Σχεδιασμός και κατασκευή διάταξης electrospinning

Για την παραγωγή νανοϊνών με την μέθοδο electrospinning, χρειάστηκε πρώτα ο σχεδιασμός και η υλοποίηση της διάταξης. Βασικά κριτήρια που έπρεπε να πληρεί η διάταξη ήταν να είναι εργονομική, οικονομική, να έχει μικρό μέγεθος ώστε να χωράει σε έναν πάγκο εργαστηρίου και να αποτελείται από υλικά ικανά να αντέξουν κάθε διαλύτη που θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί στο πείραμα.

2.1 Βασικά μέρη

Όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο, για τη δημιουργία μίας διάταξης electrospinning χρειάζονται τρία βασικά εξαρτήματα:

- μία γεννήτρια υψηλής τάσης
- μία αντλία σύριγγας
- ένας αγώγιμος συλλέκτης

2.1.1 Γεννήτρια υψηλής τάσης

Η γεννήτρια υψηλής τάσης ΚΝΗ35 (Σχήμα 2.1) που χρησιμοποιήθηκε στη διάταξη, αγοράστηκε από την ELTEX και αποτελεί μία ολοκληρωμένη μονάδα τροφοδοσίας με μέγιστη τιμή τάσης 30 kV. Η εγκατάστασή της είναι πολύ εύκολη, ενώ ο απαιτούμενος χώρος που χρειάζεται είναι ελάχιστος με αποτέλεσμα να είναι ιδανική για εφαρμογή σε εργαστήριο. Ο χειρισμός της, είναι φιλικός προς το χρήστη και γίνεται από το πίνακα ελέγχου που διαθέτει.



Σχήμα 2.1: Εικόνα γεννήτριας υψηλής τάσης ΚΝΗ35

2.1.2 Αντλία σύριγγας

Το μοντέλο NE-4000 που χρησιμοποιήθηκε είναι μια διπλή αντλία σύριγγας ικανή για έγχυση και αναρρόφηση. Ελέγχεται από ένα σύστημα βασισμένο σε μικροελεγκτή που οδηγεί ένα βηματικό μοτέρ, επιτρέποντας ένα μεγάλο εύρος ρυθμών άντλησης διαμορφωμένο στην εσωτερική διάμετρο της φορτισμένης σύριγγας. Οι σύριγγες κινούνται από ένα μηχανισμό κίνησης με βίδα και μηχανισμό παξιμαδιών. Ο χειρισμός της, είναι φιλικός προς το χρήστη και γίνεται από το πίνακα ελέγχου που διαθέτει. Για τη βαθμονόμηση της αντλίας και τη δόση ενός επιλεγμένου λόγου όγκου και ροής, είναι σημαντικό η ρύθμιση της εσωτερικής διαμέτρου της σύριγγας, μια τιμή που χρησιμοποιείται από τον έλεγχο προγράμματος του εξοπλισμού. Η τιμή της διαμέτρου της σύριγγας χρησιμοποιείται επίσης για την αυτόματη ρύθμιση της αναλογίας όγκου και ροής, αντίστοιχα. Η διάμετρος της σύριγγας μπορεί να εισαχθεί απευθείας ή μπορεί να ταυτοποιείται από μια λίστα συριγγών που διατηρείται στη μνήμη του λογισμικού που χρησιμοποιείται.



Σχήμα 2.2: Αντλία σύριγγας NE-4000

2.1.3 Συλλέκτης

Ο κυλινδρικός συλλέκτης που χρησιμοποιήθηκε στη διάταξη, αγοράστηκε από την Linari Biomedical και είναι κατασκευασμένος από κοίλο αλουμίνιο υψηλής αντοχής για να μειωθεί στο ελάχιστο τόσο το βάρος του, όσο και η αδράνειά του ώστε να μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε υψηλές ταχύτητες περιστροφής χωρίς να προκαλούνται επικίνδυνες δονήσεις. Το μήκος του είναι 120 mm και η εξωτερική του διάμετρος είναι 30 mm. Εικόνα του κυλινδρικού συλλέκτη παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.3.



Σχήμα 2.3: Κυλινδρικός συλλέκτης από Linari Biomedical

2.2 Δευτερεύοντα μέρη

2.2.1 Μοτέρ

Το μοντέλο του μοτέρ που χρησιμοποιήθηκε για τη περιστροφή του κυλινδρικού συλλέκτη, είναι το Minas Liqi Servo motor MSMD082J1 και αγοράστηκε από την Panasonic. Η ισχύς του είναι 750 W και η μέγιστη ταχύτητα περιστροφής του 3000 rpm. Ο χειρισμός του είναι φιλικός προς το χρήστη και γίνεται από το πίνακα ελέγχου που διαθέτει.



Σχήμα 2.4: Μοτέρ που χρησιμοποιήθηκε για τη περιστροφή του κυλινδρικού συλλέκτη

2.2.2 Βελόνες

Οι βελόνες που χρησιμοποιήθηκαν στη πειραματική διάταξη αγοράστηκαν από τη Linari Biomedical (Σχήμα) και είναι κατασκευασμένες από ανοξείδωτο χάλυβα με διάμετρο 0,4 mm, ενώ διαθέτουν σύνδεση Luer Lock. Οι συγκεκριμένες βελόνες διαθέτουν επίπεδο άκρο, καθώς σε σύγκριση με τις βελόνες με κωνικό άκρο, επιτρέπουν τον ακριβέστερο έλεγχο του ηλεκτρικού πεδίου, διασφαλίζοντας την απόλυτη συμμετρία του και μειώνοντας τον τοπικό ιονισμό (αποτέλεσμα Corona) του άκρου που μπορεί να μεταβάλει το διάλυμα όταν χρησιμοποιούνται τιμές υψηλής τάσης.



Σχήμα 2.5: Βελόνες ανοξείδωτου χάλυβα από Linari Biomedical

2.2.3 Ομοαξονικό ακροφύσιο

Ομοαξονικό ακροφύσιο αγοράστηκε από την Linari Biomedical, για την πειραματική διάταξη με σκοπό τη παραγωγή νανοϊνών πυρήνα/κελύφους. Το ομοαξονικό ακροφύσιο είναι κατασκευασμένο από ανοξείδωτο χάλυβα AISI 316, συναρμολογημένο εξ ολοκλήρου με μια διαδικασία συγκόλλησης με λέιζερ για μέγιστη ακρίβεια γεωμετρίας και υψηλά επίπεδα καθαριότητας, ώστε να αποφεύγεται κάθε κίνδυνος μόλυνσης των διαλυμάτων. Χάρη στο υλικό κατασκευής, είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί οποιοσδήποτε τύπος πολυμερούς, ακόμη και με τους πιο διαβρωτικούς διαλύτες, σε θερμοκρασία έως 120 ° C. Η εξωτερική διάμετρος στην εσωτερική βελόνα είναι 0,83 mm και η εσωτερική 0,51 mm, ενώ στην εξωτερική βελόνα η εξωτερική διάμετρος είναι 1,83 mm και η εσωτερική 1,37 mm. Το ομοαξονικό ακροφύσιο παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.6.



Σχήμα 2.6: Ομοαξονικό ακροφύσιο ανοξείδωτου χάλυβα από την Linari Biomedical

2.2.4 Σύριγγες

Οι σύριγγες που χρησιμοποιήθηκαν είναι κατασκευασμένες από PVC και είναι χωρητικότητας 50 ml, ενώ διαθέτουν Luer Lock.



Σχήμα 2.7: Σύριγγα χωρητικότητας 50 ml με Luer Lock

2.2.5 Τριχοειδείς σωλήνες

Οι τριχοειδείς σωλήνες που χρησιμοποιήθηκαν για τη μεταφορά του διαλύματος από τη σύριγγα στη βελόνα, είναι κατασκευασμένες από Teflon για να μη διαβρώνονται από τους διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν και διαθέτουν σύνδεση Luer Lock.



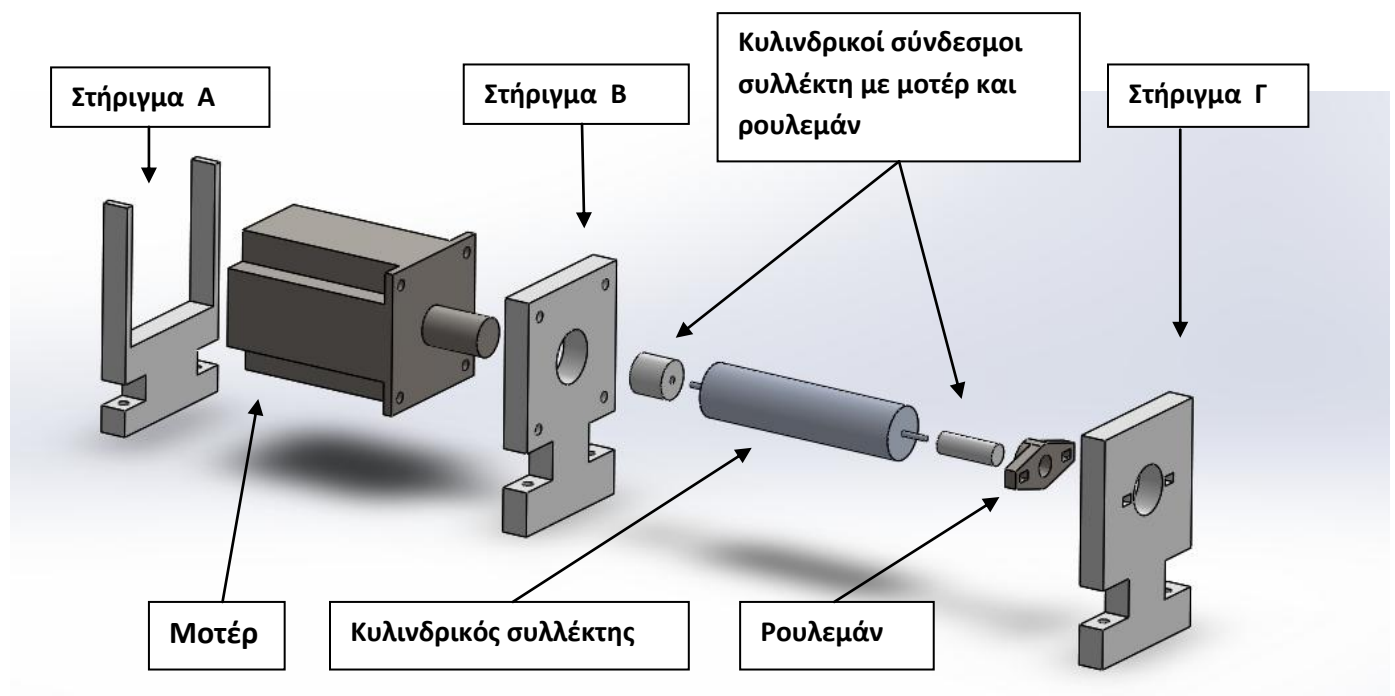
Σχήμα 2.8: Τριχοειδής σωλήνας από Teflon με σύνδεση Luer Lock

2.3 Κατασκευάσιμα μέρη

Στη συνέχεια σχεδιάστηκαν, μέσω του προγράμματος μηχανολογικού σχεδιασμού SolidWorks, τα υπόλοιπα μέρη που ήταν απαραίτητα για την υλοποίηση της διάταξης electrospinning και κατασκευάστηκαν από το μηχανουργείο του TU Clausthal.

2.3.1 Στήριγματα

Τα στηρίγματα που παριστάνονται στο Σχήμα 2.9 αποτελούνται από υλικό Teflon και έχουν διαστάσεις 130 X 80 X 15 mm. Το στήριγμα Α πλαισιώνει το μοτέρ στο κέντρο βάρους του, ενώ το στήριγμα Β συνδέεται μέσω βιδών με το εμπρόσθιο μέρος του μοτέρ, επιτυγχάνοντας την σταθεροποίηση και την ομαλή λειτουργία του. Ο άξονας κίνησης του μοτέρ εξέρχεται από την οπή του Στήριγματος Β και ενώνεται με τον κυλινδρικό συλλέκτη μέσω συνδέσμου υλικού Teflon. Αντίστοιχος σύνδεσμος ενώνει την άλλη άκρη του συλλέκτη με ρουλεμάν, το οποίο συνδέεται στο στήριγμα Γ μέσω βιδών.



Σχήμα 2.9 : Σχηματική αναπαράσταση των στηριγμάτων της πειραματικής διάταξης

2.3.2 Βραχίονας

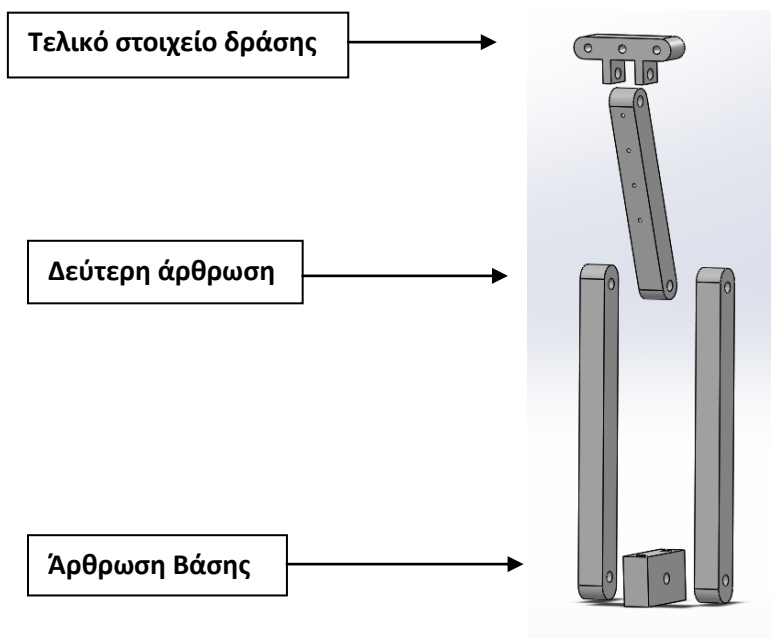
Όπως αναφέρθηκε στο θεωρητικό μέρος, η απόσταση του ακροφυσίου από το συλλέκτη αποτελεί πολύ σημαντική παράμετρο στη μέθοδο electrospinning. Για το λόγο αυτό, σχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε βραχίονας από υλικό Teflon στον οποίο τοποθετείται το ακροφυσίο, έτσι ώστε να είναι δυνατή η αυξομείωση της απόστασης.

Ο βραχίονας τριών στροφικών αρθρώσεων του σχήματος 2.10 αποτελείται από τις εξής αρθρώσεις:

Α) Άρθρωση βάσης: Η άρθρωση βάσης έχει διαστάσεις 40 X 28 X15 mm και συνδέεται με τον βραχίονα μέσω βίδας.

Β) Δεύτερη άρθρωση: Η δεύτερη άρθρωση αποτελείται από τρία μέρη. Τα δύο μέρη έχουν διαστάσεις 180 X 15 X 15 mm και το τρίτο μέρος 120 X 15 X 15 mm. Τα τρία αυτά μέρη συνδέονται μεταξύ τους μέσω μίας βίδας.

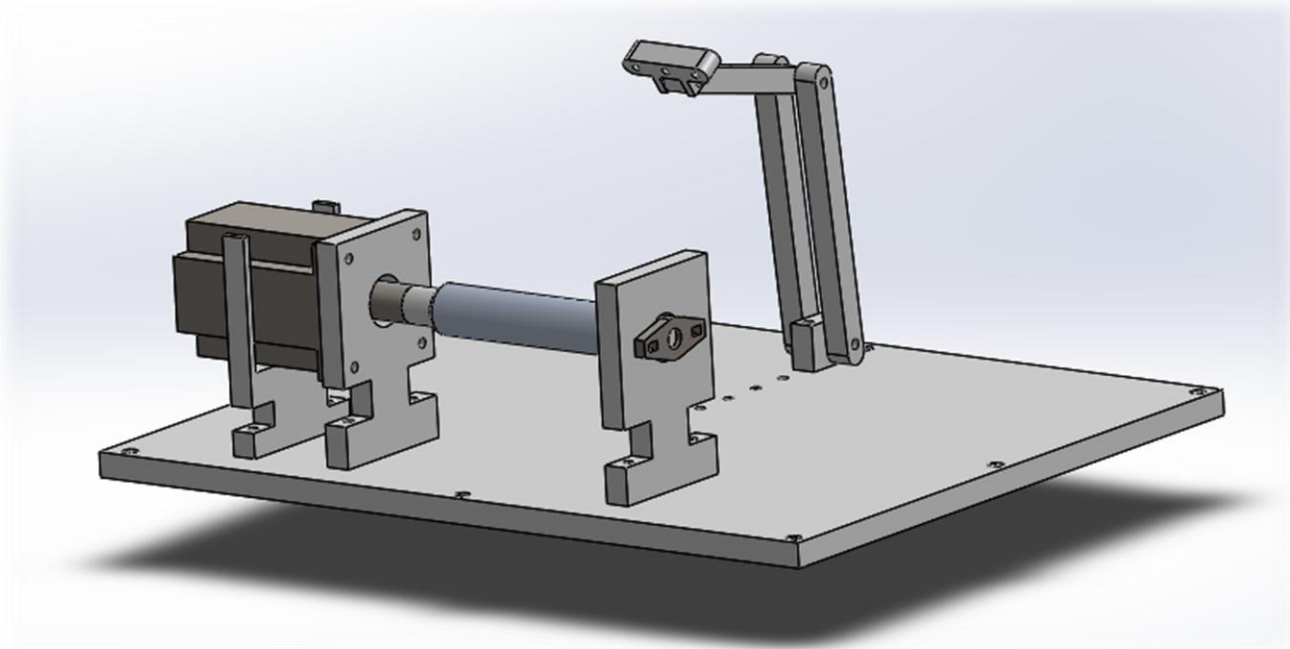
Γ) Τελικό στοιχείο δράσης (κεφαλή): Η κεφαλή έχει διαστάσεις 60 X 25 X 15 mm και διαθέτει τρεις οπές όπου εφαρμόζεται το ακροφύσιο. Η κεφαλή συνδέεται με τον υπόλοιπο βραχίονα μέσω βίδας.



Σχήμα 2.10: Βραχίονας τριών στροφικών αρθρώσεων

2.3.3 Επίπεδη Βάση

Στη συνέχεια σχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε η επίπεδη βάση από υλικό Teflon, στην οποία συνδέθηκαν με βίδες όλα τα παραπάνω κομμάτια όπως φαίνεται στο σχήμα 2.11. Οι διαστάσεις της είναι 500 X 400 X 15 mm, ενώ παράλληλα σε κάθε πλευρά δημιουργήθηκαν τρεις οπές για την τοποθέτηση ρυθμιζόμενων ποδιών, έτσι ώστε να υπάρχει μεγαλύτερη σταθερότητα κατά τη λειτουργία της πειραματικής διάταξης.

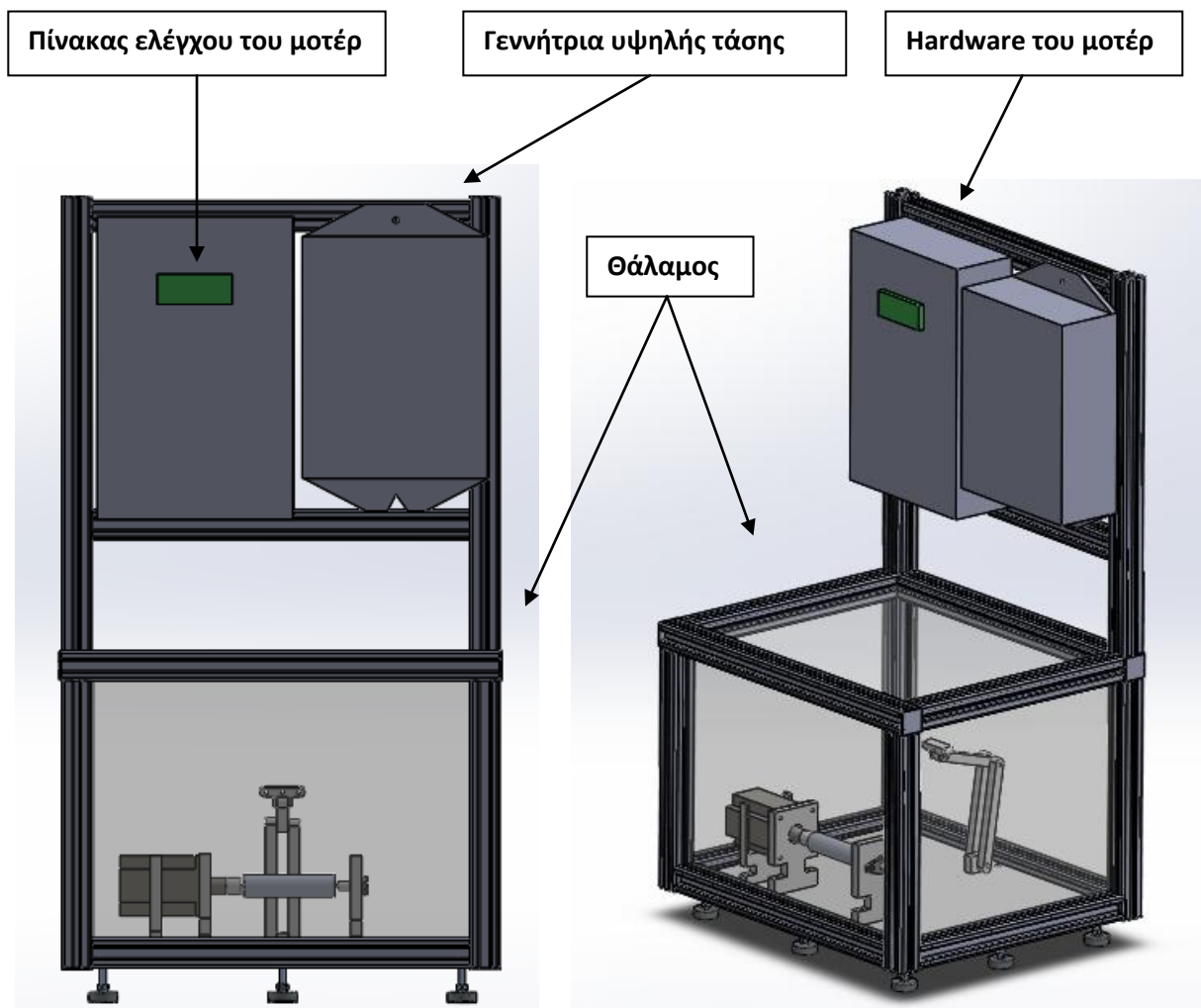


Σχήμα 2.11 : Σχηματική αναπαράσταση της επίπεδης βάσης, συνδεδεμένη με διάφορα κομμάτια της πειραματικής διάταξης

2.3.4 Θάλαμος

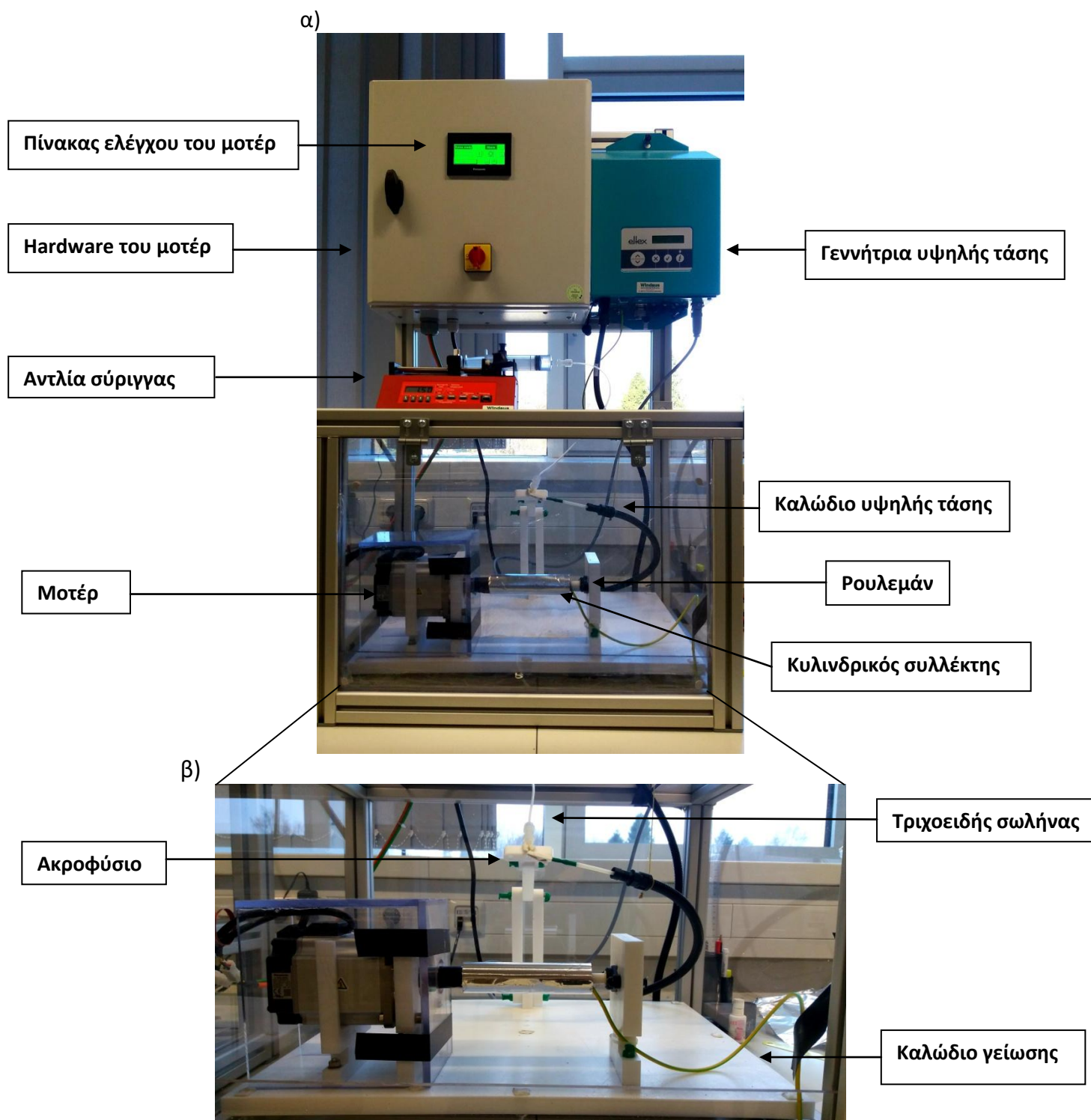
Κατά τη διάρκεια της λειτουργίας της πειραματικής διάταξης electrospinning, το σχετικό ρεύμα στο σύστημα μπορεί να είναι μέχρι και λίγα μικρο-αμπέρ σε πολύ υψηλές τάσεις. Επομένως, αυτό μπορεί να είναι πολύ επικίνδυνο για το ανθρώπινο σώμα. Ένα άλλο επιβλαβές στοιχείο είναι ο διαλύτης, ο οποίος εξατμίζεται κατά τη διάρκεια της κίνησης του πίδακα από το ακροφύσιο στην επιφάνεια του κυλινδρικού συλλέκτη και ενδέχεται να διαφύγουν επικίνδυνες αναθυμιάσεις από την εγκατάσταση. Ως εκ τούτου, πρέπει να χρησιμοποιηθούν ειδικές προφυλάξεις ασφαλείας, όπως η δημιουργία ενός θαλάμου που θα περικλείει τη πειραματική διάταξη. Ο θάλαμος που κατασκευάστηκε αποτελείται από αλουμινένια προφίλ 40 X 40 mm και plexiglass πάχους 5 mm, τα οποία αγοράστηκαν από την Item24 και συναρμολογήθηκαν στο εργαστήριο. Οι διαστάσεις του θαλάμου είναι 500 X 400 X 380 mm. Επίσης, αλουμινένια

προφίλ μήκους 600 mm συνδέθηκαν στο πάνω μέρος του θαλάμου για τη στήριξη της γεννήτριας υψηλών τάσεων και του hardware του μοτέρ. Σχηματική αναπαράσταση παρουσιάζεται στο σχήμα 2.12.



Σχήμα 2.12 : Σχηματική αναπαράσταση του θαλάμου που περικλείει τη πειραματική διάταξη electrospinning

Σύμφωνα με τα παραπάνω, στο Σχήμα 2.13 παρουσιάζεται η ολοκληρωμένη διάταξη electrospinning.



Σχήμα 2.13 : α)Εικόνα της ολοκληρωμένης πειραματικής διάταξης electrospinning και β) μεγέθυνση ενός μέρους πειραματικής διάταξης electrospinning

2.4 Παρασκευή νανοϊνών PLA

2.4.1 Υλικά

Το υλικό που χρησιμοποιήθηκε για τη παραγωγή νανοϊνών και συνεπώς για τον έλεγχο καλής λειτουργίας της διάταξης electrospinning που κατασκευάστηκε, είναι το ημικρυσταλλικό πολυγαλακτικό οξύ PLA 4042D, το οποίο είναι ένας βιοδιασπάσιμος και βιοδραστικός θερμοπλαστικός αλειφατικός πολυεστέρας που προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές, όπως το άμυλο, οι ρίζες ταπιόκα σε φλούδες και το ζαχαροκάλαμο. Το 2010, το PLA είχε το δεύτερο υψηλότερο όγκο κατανάλωσης όλων των βιοπλαστικών στον κόσμο. Το PLA αγοράστηκε από την Natureworks και έχει μέσο μοριακό βάρος $M_w = 188$ kDa.

2.4.2 Προετοιμασία πολυμερικών διαλυμάτων

Το πολυμερικό διάλυμα παρασκευάστηκε με τη διάλυση του PLA 4042D σε διάλυμα 2/1 χλωροφόρμιου/ακετόνης (v/v) για να ληφθούν οι συγκεντρώσεις 3%, 5% και 7%. Επίσης παρασκευάστηκε πολυμερικό διάλυμα συγκέντρωσης 3% PLA 4042D με 0,8 % Pyridinium chlorochromate με σκοπό να αυξηθεί η αγωγιμότητα του διαλύματος. Παράλληλα, παρασκευάστηκε και πολυμερικό διάλυμα συγκέντρωσης 3% με 0,8 % Pyridinium και 0,3% νανοσωματίδια TiO_2 , για τη παραγωγή νανοϊνών πυρήνα/κελύφους. Για την παρασκευή όλων των διαλυμάτων, οι διαλύτες προστέθηκαν σε μια προκαθορισμένη ποσότητα πολυμερούς σε μία γυάλινη φιάλη. Όλα τα διαλύματα αναδεύτηκαν μαγνητικά σε θερμοκρασία δωματίου (20-22 °C) για 4 ώρες, μέχρις ότου ολοκληρωθεί η διάλυση του πολυμερούς.

2.4.3 Διαδικασία electrospinning

Κατά τη διαδικασία electrospinning χρησιμοποιήθηκε παροχή ρεύματος υψηλής τάσης για τη δημιουργία ενός ηλεκτρικού πεδίου 25 kV και 15 kV μεταξύ του κυλινδρικού συλλέκτη και του ακροφυσίου. Το διάλυμα πολυμερούς τοποθετήθηκε σε πλαστική σύριγγα των 50 ml και χρησιμοποιήθηκε η αντλία σύριγγας για να τροφοδοτήσει το πολυμερικό διάλυμα στο ακροφύσιο με σταθερό ρυθμό 2,0 ml / h. Επίσης, χρησιμοποιήθηκε ένας τριχοειδής σωλήνας από Teflon για τη σύνδεση της σύριγγας με το ακροφύσιο (εσωτερική διάμετρος 0,6 mm). Η ταχύτητα περιστροφής του κυλινδρικού συλλέκτη ήταν 3000 rpm, ενώ παράλληλα ήταν επικαλυμμένος με φύλλο αλουμινίου και τοποθετημένος σε απόσταση 15 cm από το ακροφύσιο διαμέτρου 0,4 mm. Ο χρόνος ινοποίησης για κάθε διάλυμα σταθεροποιήθηκε στα 30 λεπτά και τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου (~ 20 °C).

Οι τιμές των παραμέτρων που εφαρμόστηκαν κατά τη διαδικασία, παρουσιάζονται αναλυτικά στο Πίνακα 1.

Πίνακας 1. Τιμές παραμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διαδικασία electrospinning

Πολυμερές	Διαλύτες	Συγκέντρωση διαλύματος	Ηλεκτρική τάση	Απόσταση ακροφυσίου από συλλέκτη	Ρυθμός ροής	Διάμετρος ακροφυσίου
PLA 4042D	Χλωροφόρμιο /Ακετόνη (2/1 v/v)	3%	25kV	15 cm	2 ml/h	0,4 mm
		5%	25kV			
		7%	15kV			
		3% PLA + 0.8% Pyridinium Chlorochromate + 0.3% TiO ₂	25kV	1 ml/h	0.51/0.83 mm 1.37/1.83 mm	

2.5 Χαρακτηρισμός μορφολογίας νανοϊνών PLA

Ο χαρακτηρισμός της μορφολογίας των νανοϊνών PLA που παράχθηκαν έγινε με μικροσκόπιο Laser (Σχήμα 2.14) και χρησιμοποιώντας λογισμικό εικόνας (ImageJ) λήφθηκαν μετρήσεις για τη διάμετρο των νανοϊνών PLA. Για κάθε δείγμα έγιναν 80 μετρήσεις για να προσδιοριστεί η μέση διάμετρος νανοϊνών και 30 μετρήσεις για να προσδιοριστεί η μέση διάμετρος των κόκκων. Στη συνέχεια κατασκευάστηκαν τα αντίστοιχα διαγράμματα της κατανομής της μέσης διαμέτρου των νανοϊνών και των κόκκων με χρήση του προγραμματιστικού περιβάλλοντος της R.

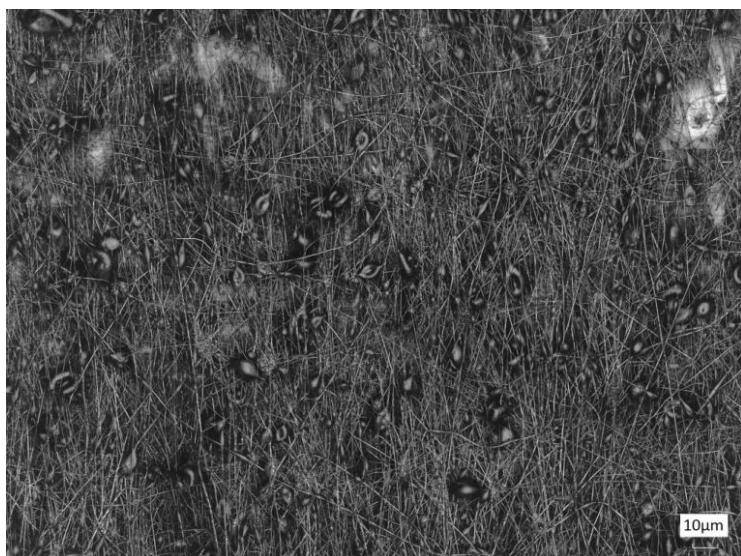


Σχήμα 2.14 : Εικόνα μικροσκοπίου Laser Accurion

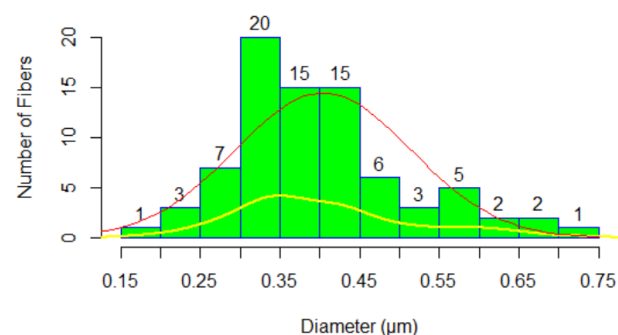
Στο Σχήμα 2.15 παρουσιάζεται η εικόνα της μορφολογίας των παραγόμενων νανοϊνών από διάλυμα PLA, συγκέντρωσης 3% και εφαρμοζόμενης τάσης 25kV μαζί με τις γραφικές παραστάσεις για τη μέση διάμετρο των νανοϊνών και τη διάμετρο των κόκκων. Παρατηρείται, ότι η μέση διάμετρος των παραγόμενων νανοϊνών είναι 400 nm, ενώ παράλληλα εμφανίζονται αρκετοί κόκκοι μέσης διαμέτρου 3.7 μm . Σύμφωνα με όσα αναφέρθηκαν στο θεωρητικό μέρος, είναι λογικό καθώς σε τόσο χαμηλές συγκεντρώσεις, το ιξώδες είναι μικρό και δημιουργούνται νανοΐνες με αρκετά μικρή διάμετρο, αλλά παράλληλα ευνοείται και η ανάπτυξη κόκκων.

Αντίστοιχα, στο Σχήμα 2.16 παρουσιάζεται η εικόνα της μορφολογίας των παραγόμενων νανοϊνών από διάλυμα PLA, συγκέντρωσης 3% και εφαρμοζόμενης τάσης 25kV στο οποίο έχει γίνει προσθήκη 0.8% Pyridinium Chlorochromate με σκοπό την αύξηση της αγωγιμότητας του διαλύματος. Από τα αντίστοιχα διαγράμματα, παρατηρείται ότι με την αύξηση της αγωγιμότητας του διαλύματος, η μέση διάμετρος των νανοϊνών μειώθηκε στα 270 nm, ενώ παράλληλα μειώθηκε αισθητά η διάμετρος και ο αριθμός των κόκκων.

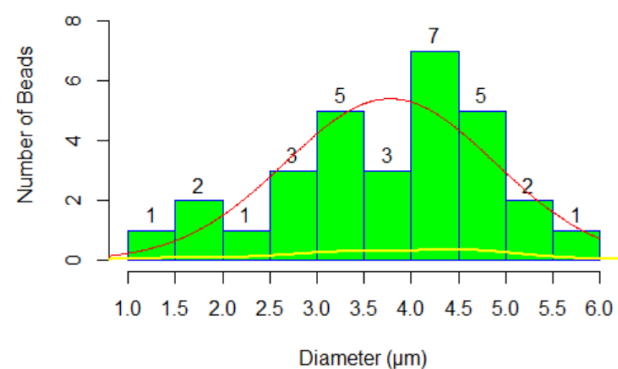
α)



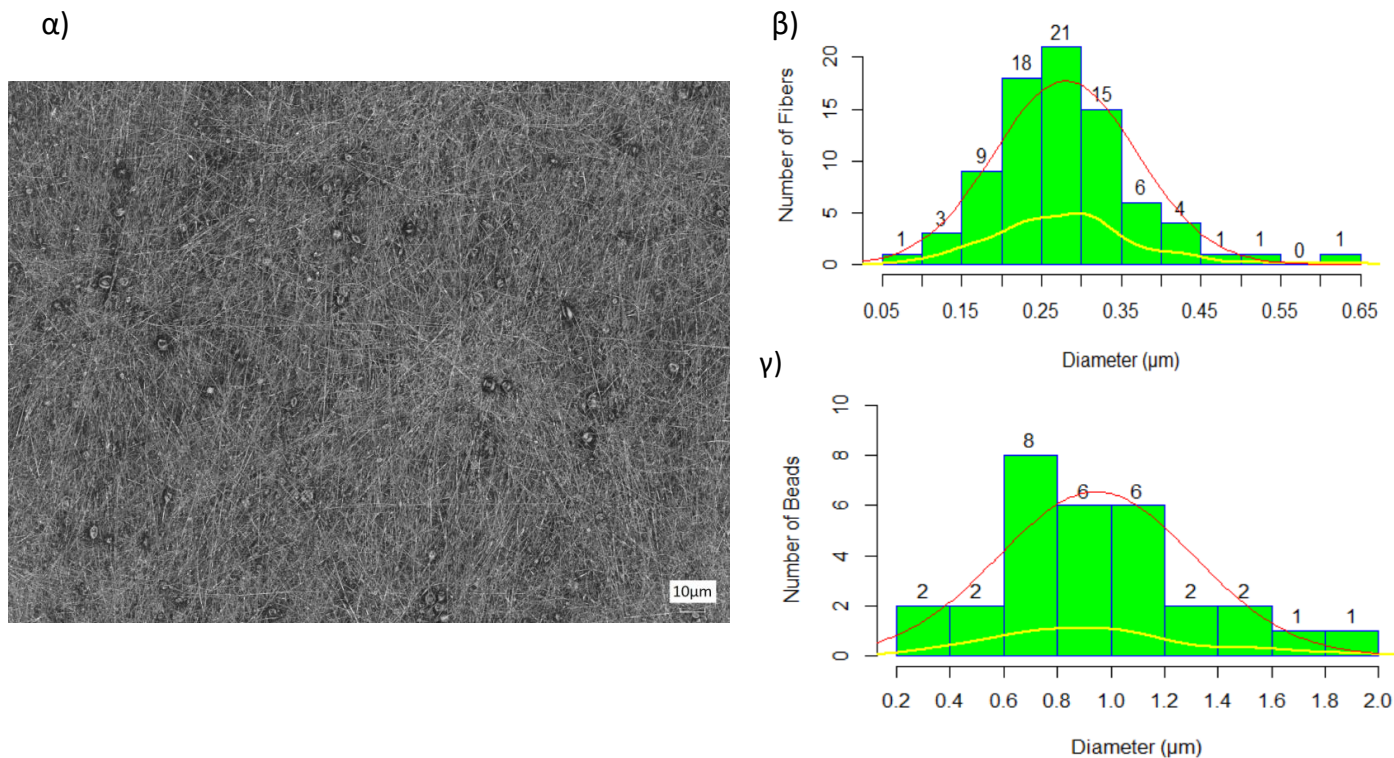
β)



γ)



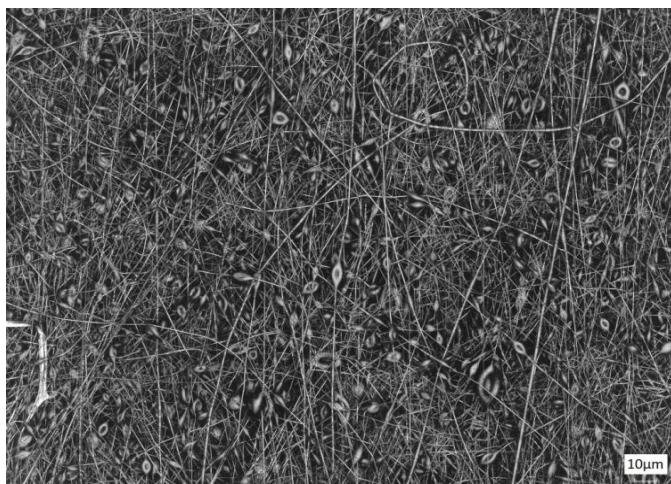
Σχήμα 2.15 : α) Εικόνα της μορφολογίας των νανοϊνών PLA από διάλυμα συγκέντρωσης 3% και εφαρμοζόμενης τάσης 25 kV, β) γράφημα της κατανομής της μέσης διαμέτρου των νανοϊνών και των γ) κόκκων



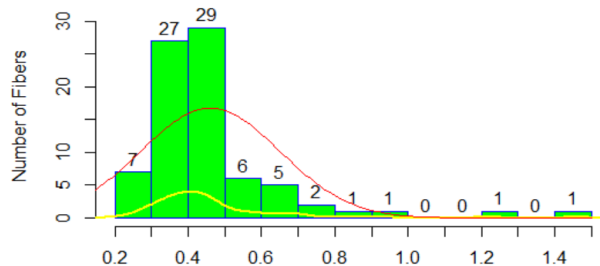
Σχήμα 2.16 : α) Εικόνα της μορφολογίας των νανοϊνών PLA από διάλυμα συγκέντρωσης 3% με προσθήκη 0.8% Pyridinium Chlorochromate και εφαρμοζόμενης τάσης 25 kV, β γράφημα της κατανομής της μέσης διαμέτρου των νανοϊνών και των γ) κόκκων

Στα σχήματα 2.17 και 2.18 παρουσιάζονται οι εικόνες της μορφολογίας των παραγόμενων νανοϊνών από διάλυμα PLA, συγκέντρωσης 5% και 7%, με εφαρμοζόμενη τάση 25kV μαζί με τις γραφικές παραστάσεις για τη μέση διάμετρο των νανοϊνών και των κόκκων αντίστοιχα. Από την ανάλυση των διαγραμμάτων, παρατηρείται ότι με αύξηση της συγκέντρωσης στο πολυμερικό διάλυμα, υπάρχει αντίστοιχη αύξηση στη διάμετρο των νανοϊνών και των κόκκων. Αυτό συμβαίνει διότι με την αύξηση της συγκέντρωσης, ταυτόχρονα αυξάνεται και το ιξώδες του πολυμερικού διαλύματος και κατά τη διαδικασία, ο πίδακας να είναι δυσκολότερο να επιμηκυνθεί έτσι ώστε να μειωθεί αρκετά η διαμετρός του. Η μέση διάμετρος των νανοϊνών από τα πολυμερικά διαλύματα 5% και 7% είναι 450 nm και 580 nm, ενώ η μέση διάμετρος των κόκκων είναι 3.7 μm και 4.5 μm αντίστοιχα. Επίσης, φαίνεται από τις εικόνες ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης στο πολυμερικό διάλυμα, ο αριθμός των κόκκων μειώθηκε αισθητά. Ειδικότερα, στις νανοΐνες που παράχθηκαν από το πολυμερικό διάλυμα 7%, παρατηρούνται ελάχιστοι κόκκοι.

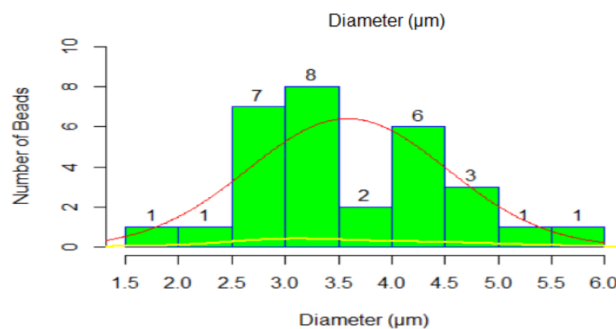
α)



β)

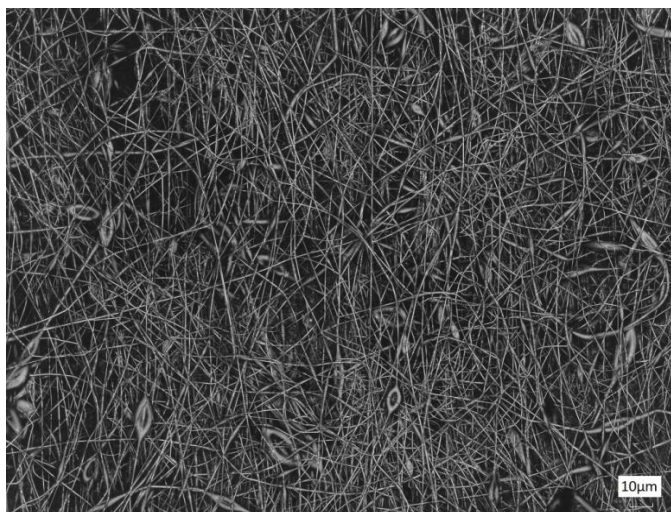


γ)

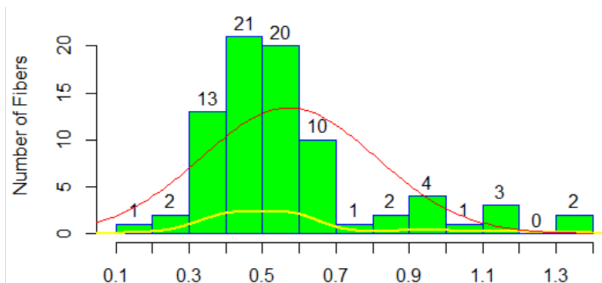


Σχήμα 2.17 : α) Εικόνα της μορφολογίας των νανοϊνών PLA από διάλυμα συγκέντρωσης 5% και εφαρμοζόμενης τάσης 25 kV, β) γράφημα κατανομής της μέσης διαμέτρου των νανοϊνών και των γ) κόκκων

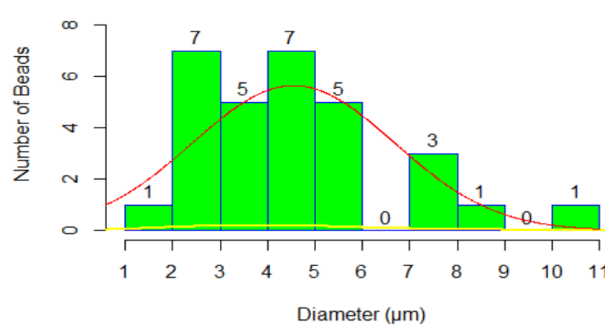
α)



β)



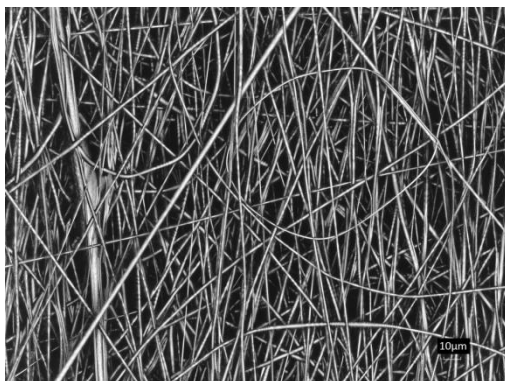
γ)



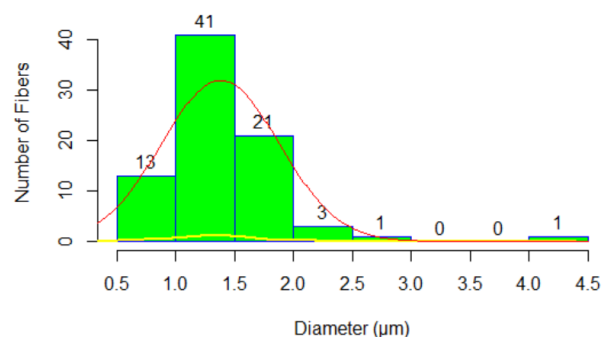
Σχήμα 2.18 : α) Εικόνα της μορφολογίας των νανοϊνών PLA από διάλυμα συγκέντρωσης 7% και εφαρμοζόμενης τάσης 25 kV, β) γράφημα κατανομής της μέσης διαμέτρου των νανοϊνών και των γ) κόκκων

Στα σχήματα 2.19 και 2.20 παρουσιάζονται οι μορφολογίες των παραγόμενων νανοϊνών από διάλυμα PLA, συγκέντρωσης 5% και 7%, με εφαρμοζόμενη τάση 15kV μαζί με τις γραφικές παραστάσεις για τη μέση διάμετρο των νανοϊνών και των κόκκων αντίστοιχα. Από την ανάλυση των διαγραμμάτων, παρατηρείται ότι η μέση διάμετρος των νανοϊνών και των κόκκων αυξήθηκε σημαντικά σε σύγκριση με τα προηγούμενα δείγματα. Αυτό συμβαίνει διότι εφαρμόζοντας μικρότερη ηλεκτρική τάση, το ηλεκτρικό πεδίο δεν είναι αρκετά ισχυρό έτσι ώστε να προκαλέσει μεγάλη επιμήκυνση στον πίδακα κατά τη διάρκεια που εκτοξεύεται από το ακροφύσιο προς τον κυλινδρικό συλλέκτη, με αποτέλεσμα να μην υπάρχει μεγάλο στένεμα στη διάμετρο των νανοϊνών. Από την άλλη κανένα από τα δείγματα δεν παρουσίασε κόκκους στη μορφολογία του. Η μέση διάμετρος των νανοϊνών για τα συγκεκριμένα πολυμερικά διαλύματα είναι 1.3 μm και 1.5 μm αντίστοιχα.

α)

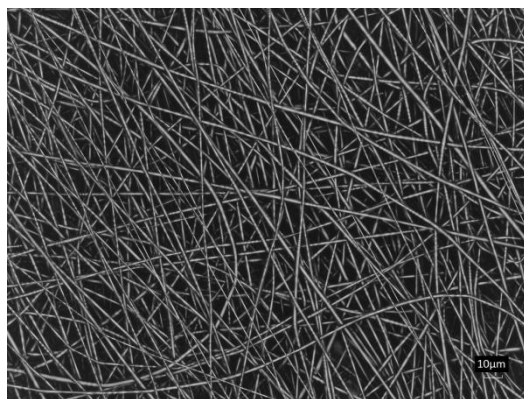


β)

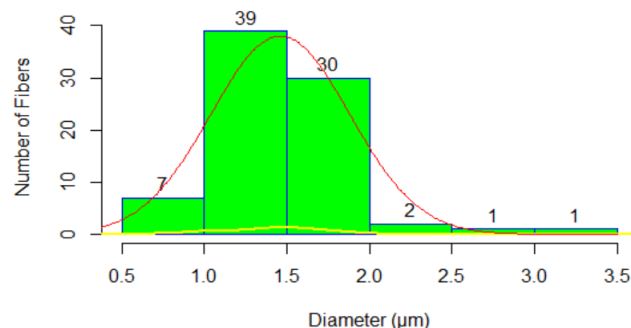


Σχήμα 2.19 : α) Εικόνα της μορφολογίας των νανοϊνών PLA από διάλυμα με συγκέντρωση 5% και εφαρμοζόμενη τάση 15 kV, β) γράφημα κατανομής της μέσης διαμέτρου των νανοϊνών

α)



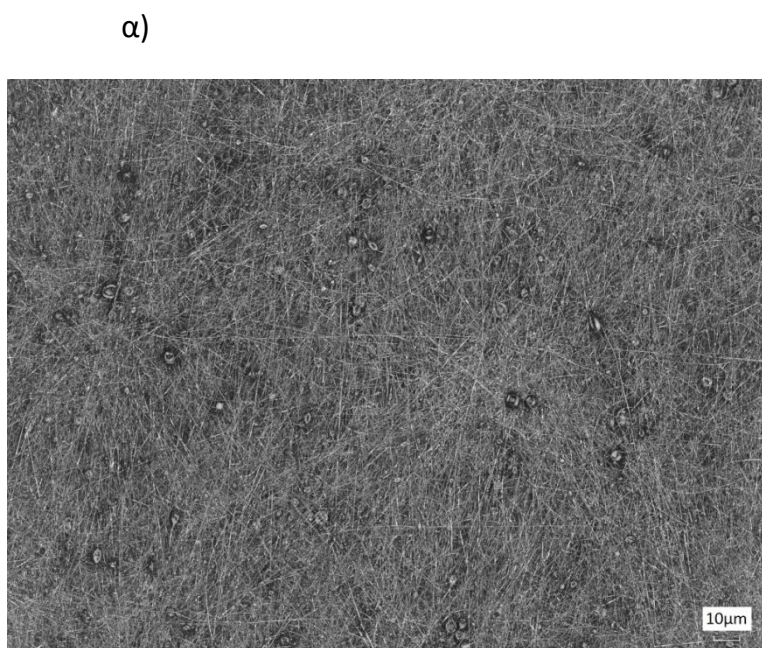
β)



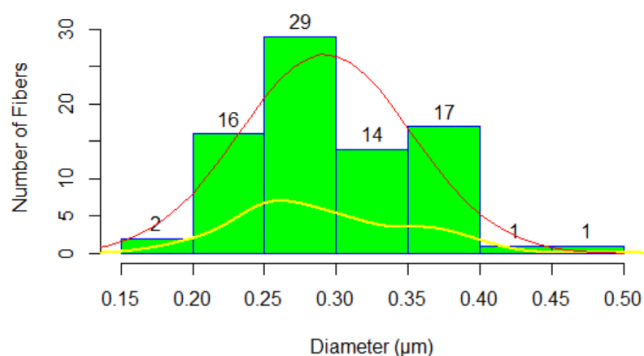
Σχήμα 2.20 : α) Εικόνα της μορφολογίας των νανοϊνών PLA από διάλυμα με συγκέντρωση 7% και εφαρμοζόμενη τάση 15 kV, β) γραφική παράσταση κατανομής της μέσης διαμέτρου των νανοϊνών

Στο Σχήμα 2.21 α) παρουσιάζεται η μορφολογία των παραγόμενων νανοϊνών πυρήνα/κελύφους που κατασκευάστηκαν με ομοαξονικό ακροφύσιο.

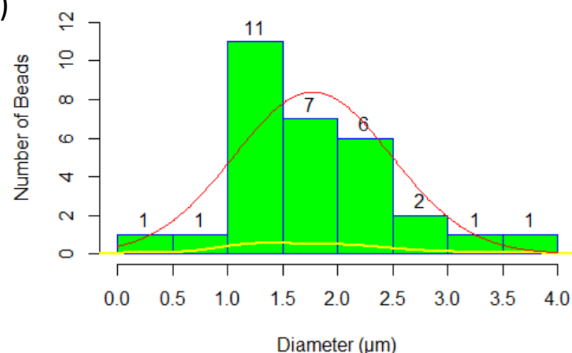
Ως πυρήνας χρησιμοποιήθηκε διάλυμα PLA, συγκέντρωσης 3% στο οποίο έχει γίνει προσθήκη 0.8% Pyridinium Chlorochromate, ενώ ως κέλυφος χρησιμοποιήθηκε διάλυμα PLA, συγκέντρωσης 3% στο οποίο έχει γίνει προσθήκη 0.8% και 0.3% νανοσωματιδίων TiO_2 και εφαρμοζόμενης τάσης 25kV. Η απόσταση του ομοαξονικού ακροφυσίου από τον κυλινδρικό συλλέκτη ήταν 15 cm και ο ρυθμός ροής 1 ml/h. Η ταχύτητα του κυλινδρικού συλλέκτη ήταν 3000 rpm και η διαδικασία διήρκεσε 6 ώρες. Η μέση διάμετρος των νανοϊνών και των κόκκων που παρήχθησαν υπολογίστηκε στα 270 nm και 1.7 μm αντίστοιχα. Παρότι υπάρχει επικάλυψη νανοσωματιδίων TiO_2 στις νανοϊνες που παρήχθησαν, κάτι τέτοιο δεν είναι εμφανές στο Σχήμα 2.20 α) καθώς το μικροσκόπιο Laser δεν έχει τόσο μεγάλη διακριτική ικανότητα. Στο σχήμα 2.20 β) παρουσιάζονται οι γραφικές παραστάσεις κατανομής της μέσης διαμέτρου των νανοϊνών και γ) των κόκκων.



β)



γ)



Σχήμα 2.21 : α) Εικόνα της μορφολογίας των νανοϊνών PLA πυρήνα/κελύφους από διάλυμα συγκέντρωσης 3% με προσθήκη 0.8% Pyridinium Chlorochromate και 0.3% νανοσωματιδίων TiO_2 εφαρμοζόμενη τάση 25 kV, β) γράφημα κατανομής της μέσης διαμέτρου των νανοϊνών

2.6 Προσδιορισμός θερμικών ιδιοτήτων μέσω DSC

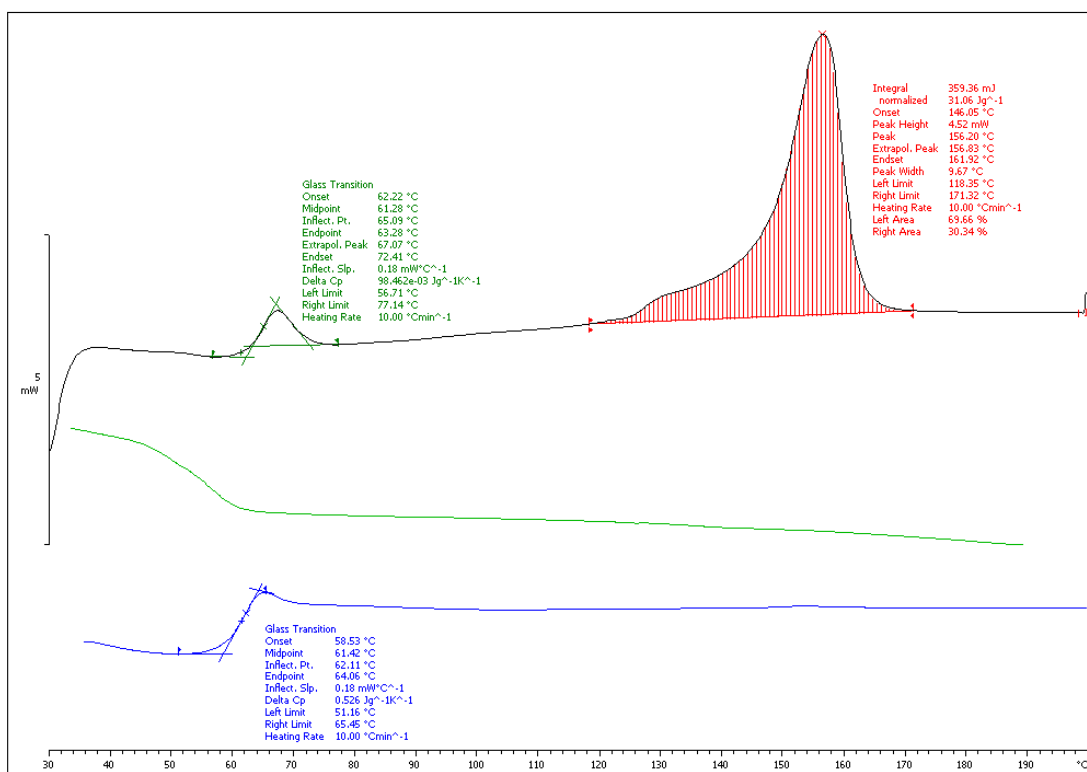
Η πειραματική διαδικασία πραγματοποιήθηκε με χρήση της συσκευής DSC 1 STAR System της Mettler Toledo. Η προετοιμασία των δειγμάτων περιλαμβάνει την τοποθέτησή τους σε κατάλληλα κυλινδρικά καψίδια (pans) αλουμινίου, ζύγιση των δειγμάτων και σφράγιση των καψιδίων με μεταλλικά καλύμματα με τη βοήθεια ειδικής πρέσας. Πριν τη σφράγιση δημιουργείται οπή εξαερισμού στο μέγεθος της μύτης βελόνας στο κάλυμμα. Μετά την ανωτέρω διαδικασία το εκάστοτε δείγμα είναι έτοιμο προς τοποθέτηση στον αντίστοιχο υποδοχέα της διάταξης DSC [81].



Σχήμα 2.22 : Συσκευή Mettler DSC 1 STAR System [81]

Οι θερμοκρασιακές συνθήκες πραγματοποίησης της μέτρησης διαφέρουν από δείγμα σε δείγμα, ωστόσο κυμαίνονται στο θερμοκρασιακό εύρος -140 έως και 700 °C . Οι μετρήσεις DSC πραγματοποιούνται εν γένει σε δείγματα μάζας 3 από έως 15 mg , οπότε το μικρό μέγεθος του δείγματος προϋποθέτει μέριμνα ώστε το δείγμα να είναι όσο το δυνατό πιο αντιπροσωπευτικό της κύριας μάζας του πολυμερούς. Στο περιβάλλον των υποδοχέων δημιουργείται συνήθως αδρανής ατμόσφαιρα με ροή αζώτου [81]. Τα δείγματα που εξετάστηκαν, ήταν το πολυμερές PLA 4042D σε μορφή κόκκων και το πολυμερές PLA 4042D σε μορφή νανοϊνών, στο οποίο είχε γίνει επικάλυψη νανοσωματιδίων TiO_2 .

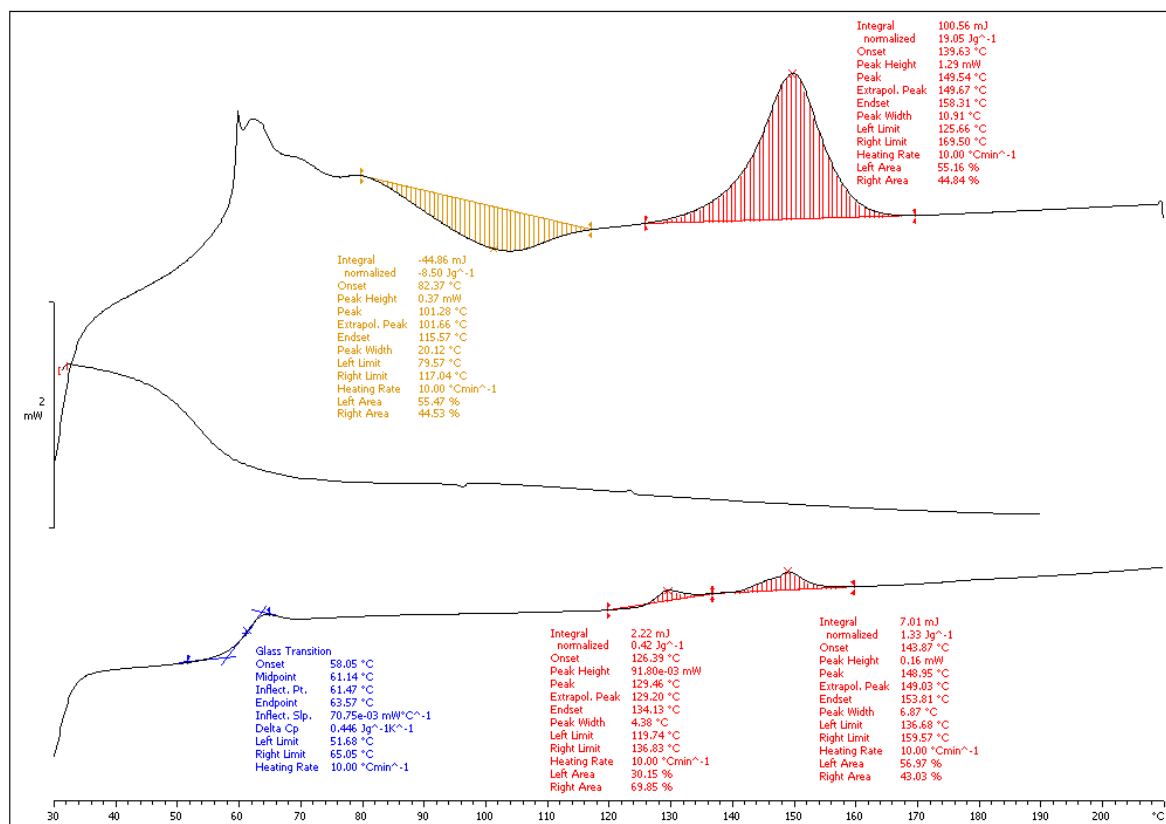
Στα σχήματα 2.23 και 2.24 παρουσιάζονται τα γραφήματα που προέκυψαν κατά τη θερμική ανάλυση ακολουθούμενα από τον αντίστοιχο πίνακα με τα θερμικά χαρακτηριστικά του κάθε δείγματος.



Σχήμα 2.23 : Γράφημα DSC του PLA 4042D σε μορφή κόκκων

Πίνακας 2. Θερμικά χαρακτηριστικά κόκκων PLA 4042D

Κόκκοι PLA 4042D	T _g (°C)	T _c (°C)	ΔH _c (J·g ⁻¹)	T _m (°C)	ΔH (J·g ⁻¹)	X _c
1 ^η Θέρμανση	61.3	-	-	156.2	31.1	33%
Ψύξη	-	-	-	-	-	-
2 ^η Θέρμανση	61.4	-	-	-	-	-



Σχήμα 2.24 : Γράφημα DSC νανοϊνών PLA 4042D με επικάλυψη νανοσωματιδίων TiO₂

Πίνακας 3. Θερμικά χαρακτηριστικά νανοϊνών PLA 4042D με επικάλυψη νανοσωματιδίων TiO₂

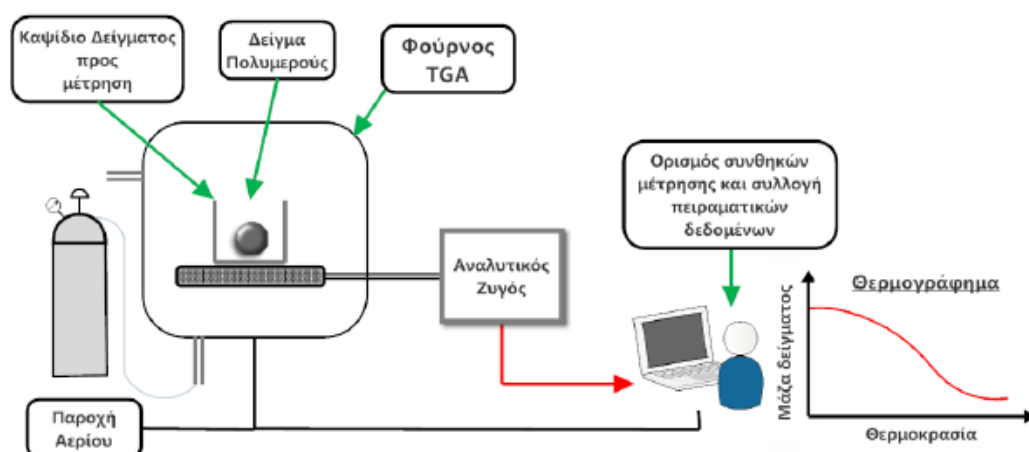
Νανοϊνες PLA 4042D + νανοσωματιδια TiO ₂	T _g (°C)	T _c (°C)	ΔH _c (J·g ⁻¹)	T _m (°C)		ΔH (J·g ⁻¹)		X _c
1 ^η Θέρμανση	-	101.3	- 9.35	149.5		20.9		13%
Ψύξη	-	-	-	-		-		-
2 ^η Θέρμανση	61.1	-	-	129.5	148.9	0.46	1.46	0.5%

όπου T_g : η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, T_c : θερμοκρασία κρυστάλλωσης, ΔH_c : ενθαλπία κρυστάλλωσης, T_m : η θερμοκρασία τήξης (σημείο στο οποίο παρατηρείται μέγιστος ρυθμός τήξης του υλικού), ΔH : η ενθαλπία τήξης του υλικού, x_c : η κρυσταλλικότητα του υλικού η οποία προκύπτει από το λόγο της διαφοράς της μετρούμενης ενθαλπίας τήξης με την ενθαλπία κρυστάλλωσης του υλικού προς την αντίστοιχη ενθαλπία του υλικού όταν είναι 100% κρυσταλλικό

Τα δεδομένα που παρουσιάζονται στο Πίνακα 3 έχουν υποστεί κανονικοποίηση, δηλαδή από τη πειραματική τιμή έχει αφαιρεθεί η εκτιμώμενη συμβολή των νανοσωματιδίων TiO_2 στις μετρηθείσες ιδιότητες μέσω της τεχνικής DSC. Η συμβολή του TiO_2 υπολογίστηκε από τη σχέση μαζών των διαλυμένων συστατικών στο διάλυμα που χρησιμοποιήσαμε κατά τη διαδικασία electrospinning (~10% TiO_2). Το πολυμερές PLA 4042D που χρησιμοποιήθηκε κατά τη πειραματική διαδικασία χαρακτηρίζεται ως ημικρυσταλλικό λαμβάνοντας υπόψη την υπολογιζόμενη x_c ($x_c = \frac{\Delta H - \Delta H_c}{\Delta H_0}$, όπου $\Delta H_0 = 93.1 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$). Τα θερμικά χαρακτηριστικά του παρασκευασθέντος υλικού με τη τεχνική electrospinning (νανοϊνες PLA 4042D με επικάλυψη νανοσωματιδίων TiO_2) εμφανίζουν αξιοσημείωτες διαφορές σε σχέση με το καθαρό πολυμερές σε μορφή κόκκων. Οι διαφορές αυτές εκτιμούμε ότι οφείλονται αφενός στην ενσωμάτωση νανοσωματιδίων TiO_2 στη πολυμερική δομή και αφετέρου στη μορφολογική διαφορά ανάμεσα στη κοκκώδη δομή του πολυμερούς με την δομή νανοϊνών του νέου υλικού. Ως εκ τούτου, παρατηρούμε σοβαρή μείωση της κρυσταλλικότητας (από 33.3% σε 11,4%) και αξιόλογη ταπείνωση του σημείου τήξεως T_m (απο 155,2 σε 149,5 °C). Επίσης, στο Σχήμα 2.24, μπορεί να παρατηρηθεί ότι η καμπύλη της 1^{ης} θέρμανσης δεν είναι πολύ καθαρή, έτσι ώστε να είναι εφικτό να υπολογιστεί το T_g . Παράλληλα, φαίνεται ότι κατά τη 2^η θέρμανση και τα δύο δείγματα έχουν μετατραπεί σε άμορφα υλικά και η τιμή του T_g παρέμεινε ίδια και στα δύο δείγματα.

2.7 Προσδιορισμός θερμικής σταθερότητας μέσω TGA

Η θερμοσταθμική ή θερμοβαρυμετρική ανάλυση (Thermogravimetric Analysis ή TGA) αποτελεί μία διαδεδομένη θερμική μέθοδο ανάλυσης. Η TGA είναι η τεχνική η οποία καταγράφει τη μάζα (βάρος) του δείγματος, καθώς αυτό θερμαίνεται σε ελεγχόμενο περιβάλλον. Το βασικότερο τμήμα του οργάνου είναι ένας αναλυτικός ζυγός μεγάλης ακρίβειας μέσα σε ένα φούρνο. Το όργανο καλείται και θερμοζυγός (thermobalance) εξαιτίας του ζυγού που φέρει. Τα κύρια τμήματα μία σύγχρονης TGA διάταξης είναι ο ζυγός, ο φούρνος και το σύστημα ελέγχου των λειτουργικών παραμέτρων/επεξεργασίας δεδομένων (Σχήμα 2.25) [81].



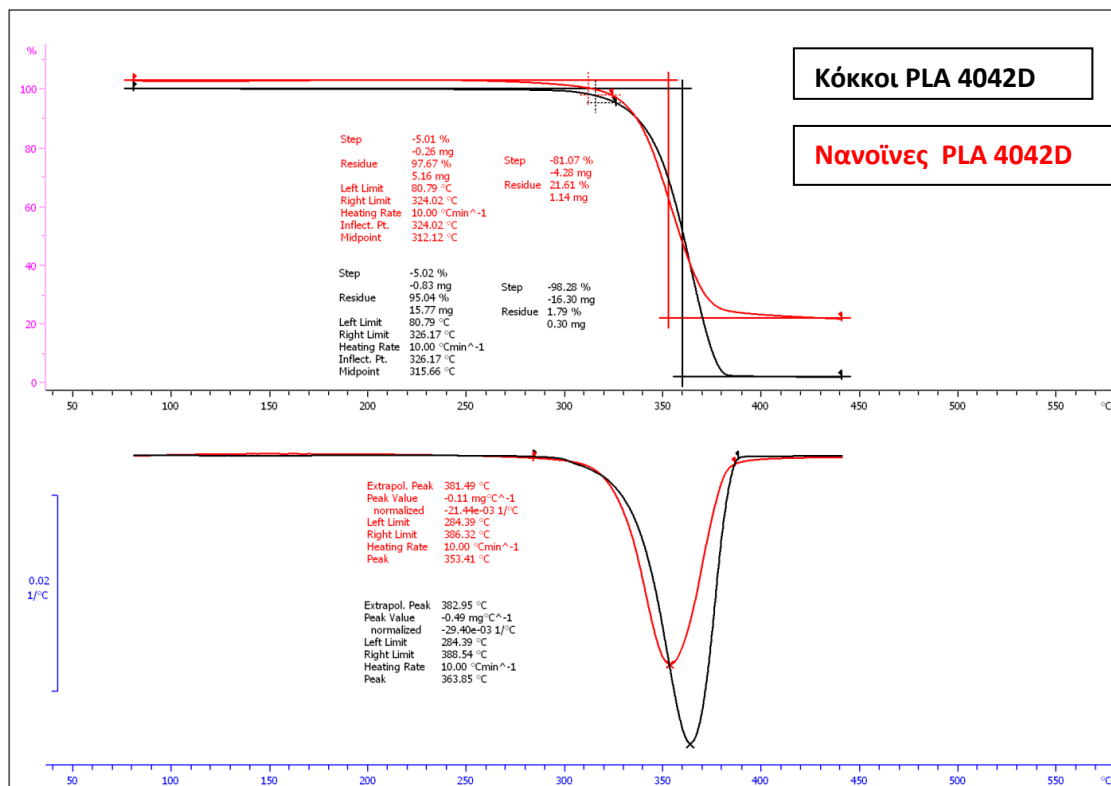
Σχήμα 2.25 : Απλοποιημένη απεικόνιση διάταξης TGA [81]

Η θερμοσταθμική ανάλυση μελετά τη θερμική συμπεριφορά των υλικών και πιο συγκεκριμένα εφαρμόζεται συνήθως για τη μελέτη της θερμικής διάσπασης και της θερμικής σταθερότητάς τους, όταν αυτά θερμαίνονται κάτω από διάφορες συνθήκες. Η έκθεση του δείγματος σε ελεγχόμενο θερμοκρασιακό πρόγραμμα οδηγεί στη συλλογή πληροφοριών για τις διεργασίες που έχουν σαν αποτέλεσμα την αλλαγή στο βάρος του δείγματος. Αυτές οι διεργασίες δύναται να είναι θερμική διάσπαση του υλικού, οξείδωση του υλικού, αντιδράσεις με αέρια, αφαίρεση της υγρασίας ή διαλυτών και άλλες φυσικές ή χημικές διαδικασίες που σχετίζονται με αλλαγή στο βάρος του δείγματος. Επιπλέον, χρησιμοποιείται για τη μελέτη της κινητικής των φυσικοχημικών δράσεων που εμφανίζονται κατά τη θερμική καταπόνηση του υλικού [81].

Κατά την TG ανάλυση το υπό εξέταση δείγμα θερμαίνεται σε ορισμένες από το χρήστη συνθήκες ανάλυσης και καταγράφεται συνεχώς το βάρος του, η θερμοκρασία και ο χρόνος [81]. Οι σημαντικότερες παράμετροι του πειράματος είναι ο ρυθμός θέρμανσης του δείγματος, η αρχική και τελική θερμοκρασία του φούρνου, ο χρόνος ισοθερμοκρασιακής καταπόνησης, το περιβάλλον αερίου μέσα στο φούρνο και η ποσότητα του αναλυόμενου δείγματος [81]. Όσον αφορά το περιβάλλον αερίου δύναται να είναι αδρανές (π.χ He, N₂, Ar), οξειδωτικό (π.χ O₂, αέρας) ή αναγωγικό (π.χ H₂) [81].

Ένα τυπικό διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης παρουσιάζει συνήθως την αλλαγή στο βάρος (w) του δείγματος συναρτήσει της θερμοκρασίας και το ρυθμό μεταβολής του βάρους (dw/dT). Ως θερμοκρασία αποικοδόμησης/διάσπασης (T_d) ορίζεται συχνά η θερμοκρασία όπου παρατηρείται η μέγιστη μεταβολή βάρους. Το σημείο αυτό καθορίζεται εύκολα μέσω του γραφήματος της πρώτης παραγώγου της μεταβολής βάρους (dw) ως προς τη θερμοκρασία.

Στο σχήμα 2.26 παρουσιάζεται το θερμογράφημα των πολυμερικών κόκκων PLA 4042D και των νανοϊνών PLA 4042D με επικάλυψη νανοσωματιδίων TiO₂.



Σχήμα 2.26 : Γράφημα TGA του PLA 4042D σε μορφή κόκκων και των νανοϊνών PLA 4042D με επικάλυψη νανοσωματιδίων TiO₂

Πίνακας 4. Πειραματικά αποτελέσματα από TGA

Υλικό	Td _{5%} (°C)	Td _{max} (°C)	Υπόλειμα (%)
Κόκκοι PLA 4042D	326	363.8	1.78
Νανοϊνες PLA 4042D	324	353.4	21.6

όπου $T_{d_{5\%}}$: η θερμοκρασία κατά την οποία το υλικό αποικοδομήθηκε 5%, $T_{d_{max}}$: η θερμοκρασία της μέγιστης αποικοδόμησης του υλικού και τέλος το υπόλειμμα αντιστοιχίζεται στη μάζα του υλικού που δεν υπέστη θερμική διάσπαση

Αξιοσημείωτες διαφοροποιήσεις παρατηρούμε στη θερμοκρασία αποικοδόμησης και στη ποσότητα του υπολείμματος ανάμεσα στο αρχικό υλικό και τις παρασκευασθείσες νανοΐνες. Στη θερμοκρασία αποικοδόμησης $T_{5\%}$ παρατηρείται μία πολύ μικρή διαφορά (2 °C), ενώ στη θερμοκρασία της μέγιστης αποικοδόμησης η διαφορά διευρύνεται στους 10.4 °C. Το πιο σημαντικό εύρημα είναι η μεγάλη ποσότητα υπολείμματος που απομένει στις νανοΐνες (21.6% έναντι 1.78%). Εκτιμάται, ότι η μεγάλη αύξηση του υπολείμματος συνδέεται με τη παρουσία του TiO_2 στο νέο υλικό (~10% w/w), καθώς και με την ισχυρή σύνδεσή του με τμήματα του πολυμερούς, με αποτέλεσμα δομικές αλλαγές που δεν διευκολύνουν την αποικοδόμησή του.

3. Συμπεράσματα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε ο σχεδιασμός και η κατασκευή μίας ολοκληρωμένης πειραματικής διάταξης electrospinning με στόχο τη παρασκευή νανοσύνθετων υλικών. Μέσω της συγκεκριμένης πειραματικής διάταξης, παρασκευάστηκαν πλέγματα νανοϊνών από πολυμερικά διαλύματα PLA 4042D διαφορετικών συγκεντρώσεων (3%, 5% και 7%), καθώς και πλέγματα νανοϊνών πυρήνα/κελύφους με τη προσθήκη νανοσωματιδίων TiO_2 στο πολυμερικό διάλυμα. Στη συνέχεια, μελετήθηκε η επίδραση των παραμέτρων που επηρεάζουν τη διαδικασία electrospinning, στη μορφολογία των παραχθέντων πλεγμάτων νανοϊνών όπως η συγκέντρωση του πολυμερικού διαλύματος, η αγωγιμότητά του και η ένταση της εφαρμοζόμενης τάσης. Επιπροσθέτως, το πλέγμα νανοϊνών πυρήνα/κελύφους μελετήθηκε και για τις θερμικές του ιδιότητες μέσω DSC και TGA.

Στα παραχθέντα πλέγματα νανοϊνών, παρατηρήθηκε ότι η συγκέντρωση του πολυμερικού διαλύματος, διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στη μορφολογία και στη διάμετρο των νανοϊνών, καθώς η συγκέντρωση του πολυμερικού διαλύματος είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με το ιξώδες του. Με τη μείωση της συγκέντρωσης, παράγονται νανοϊνες μικρότερης διαμέτρου, αλλά παράλληλα εμφανίζονται κόκκοι στη δομή τους. Επιπροσθέτως, παρατηρήθηκε ότι με την προσθήκη πτητικού άλατος Pyridinium Chlorochromate αυξάνεται η αγωγιμότητα του διαλύματος, το οποίο έχει ως αποτέλεσμα την περαιτέρω μείωση της διαμέτρου των νανοϊνών και την μεγάλη μείωση του αριθμού των κόκκων που υπάρχουν στη δομή του πλέγματος.

Παρατηρήθηκε επίσης, ότι με τη μείωση της έντασης της εφαρμοζόμενης ηλεκτρικής τάσης (από 25kV σε 15kV), παράχθηκαν νανοϊνες με αρκετά μεγαλύτερη διάμετρο, αλλά χωρίς να παρουσιαστούν κόκκοι στη δομή τους. Αυτό συμβαίνει διότι εφαρμόζοντας μικρότερη ηλεκτρική τάση, το ηλεκτρικό πεδίο δεν είναι αρκετά ισχυρό έτσι ώστε να προκαλέσει μεγάλη επιμήκυνση στον πίδακα κατά τη διάρκεια που εκτοξεύεται από το ακροφύσιο προς το κυλινδρικό συλλέκτη, με αποτέλεσμα να μην υπάρχει μεγάλο στένεμα στη διάμετρο των νανοϊνών.

Σημαντικά συμπεράσματα προέκυψαν και από τα γραφήματα TGA και DSC για το αρχικό πολυμερές PLA 4042D σε κοκκώδη μορφή και για το παραχθέν πλέγμα νανοϊνών πυρήνα/κελύφους. Από τα γραφήματα DSC παρατηρήθηκε ότι η δόμη του πολυμερούς που χρησιμοποιήθηκε είναι ημικρυσταλλική, ενώ μετά τη διαδικασία ινοποίησης υπήρξε σοβαρή μείωση της κρυσταλλικότητας (από 33.3% σε 11,4%) και αξιόλογη ταπείνωση του σημείου τηξεως T_m (από 155,2 σε 149,5 °C) για το παραχθέν υλικό. Επιπροσθέτως, από τα γραφήματα TGA παρατηρείται μία πολύ μικρή διαφορά (2 °C), στη θερμοκρασία αποικοδόμησης του PLA

4042D σε κοκκώδη μορφή από το παραχθέν πλέγμα νανοϊνών, ενώ αυτή η διαφορά, διευρύνεται στους 10.4 °C στη θερμοκρασία μέγιστης αποικοδόμησης. Επίσης, σημαντικό εύρημα αποτελεί η μεγάλη ποσότητα υπολείματος που απομένει από το παραχθέν πλέγμα νανοϊνών (21.6% έναντι 1.78%). Εκτιμάται, ότι η μεγάλη αύξηση του υπολείματος συνδέεται με τη παρουσία του TiO₂ στο νέο υλικό (~ 10% w/w), καθώς και με την ισχυρή σύνδεσή του με τμήματα του πολυμερούς, με αποτέλεσμα δομικές αλλαγές που δεν διευκολύνουν την αποικοδόμησή του.

Βιβλιογραφία

- [1] S. Ramakrishna, An introduction to electrospinning and nanofibers, World Scientific, 2005.
- [2] D. Li and Y. Xia, *Advanced Materials* 2004, *16*, 1151-1170 .
- [3] S. Ramakrishna, K. Fujihara, W. E. Teo, T. Yong, Z. Ma and R. Ramaseshan, *Electrospun nanofibers: solving global issues*, *Materials Today* 2006.
- [4] Zheng-Ming Huang, Z. Zhang, M. Kotakic, S. Ramakrishna, A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites, *Composites Science and Technology*, 2003.
- [5] Wendorff J., Agarwal S, Greiner A, *Electrospinning: materials, processing, and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, 2012.
- [6] Wang Z., *One-dimensional nanostructures*, vol 3. Springer, Heidelberg, 2008.
- [7] Ramakrishna S., *An introduction to electrospinning and nanofibers*, World Scientific, Singapore, 2005.
- [8] Tucker N., Stanger JJ., Staiger MP., Razzaq H., Hofman K., The history of the science and technology of electrospinning from 1600 to 1995, *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 2012.
- [9] De Vrieze S., De Clerck K., 80 years of electrospinning, *International conference on latest advances in high-tech textiles and textile-based materials*, Ghent University, 2009.
- [10] Greiner A., Wendorff J., *Electrospinning: a fascinating method for the preparation of ultrathin fibers*, *Angewandte Chemie International Edition*, 2007.
- [11] Bhardwaj N., Kundu SC *Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique*, *Biotechnology Advanced*, (2010).
- [12] Sahoo G., Rana S., Cho JW, Li L., Chan SH., *Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes*, *Progress in polymer science*, 2010.
- [13] McNally T., Pötschke P., Halley P., Murphy M., Martin D., Bell SEJ., Brennan G., Bein D., Lemoine P., Quinn JP., *Polyethylene multiwalled carbon nanotube composites*, *Polymer*, 2010.
- [14] Osswald S, Havel M, Gogotsi Y, *Monitoring oxidation of multiwalled carbon nanotubes by Raman spectroscopy*, *Journal of Raman Spectroscopy*, 2007.

- [15] Teo W. E., Ramakrishna S., A review on electrospinning design and nanofibre assemblies, Nanotechnology, 2006.
- [16] Hou H., Ge J., Zeng J., Li Q., Reneker D. H., Greiner A., Cheng S., Electrospun polyacrylonitrile nanofibers containing a high concentration of well-aligned multiwall carbon nanotubes, Chemistry Materials 17, 2005.
- [17] Zhang H, Xu L, Yang F, Geng L , The synthesis of polyacrylonitrile/carbon nanotube microspheres by aqueous deposition polymerization under ultrasonication, Carbon, 2010.
- [18] M. Nieuwland, P. Geerdink, P. Brier, P. Van Den Eijnden, J. T. Henket, M. L. Langelaan and A. Martin, "Food-grade electrospinning of proteins," Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2013.
- [19] D. H. Reneker, I.C., Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning, Nanotechnology, 1996.
- [20] A. M. Ganan-Calvo, J.D., A. Barrero, Current and droplet size in the electro-spraying of liquid scaling laws, Journal of Aerosol Science, 1997.
- [21] Hartman, R., Electrohydrodynamic atomization in the cone-jet mode physical modeling of the liquid cone and jet, Journal of Aerosol science, 1999.
- [22] Reneker, D.H. and A.L. Yarin, Electrospinning jets and polymer nanofibers, Polymer, 2008.
- [23] Sergey V. Fridrikh, J.H.Y., Michael P. Brenner, Gregory C. Rutledge, Controlling the fiber diameter during electrospinning, Physical Review Letters, 2003.
- [24] H. Fong, I.C., D. H. Reneker, Beaded nanofibers formed during electrospinning, Polymer, 1999.
- [25] Y. M. Shin, M.M.H., M. P. Brenner, G. C. Rutledge, Experimental characterization of electrospinning: the electrically forced jet and instabilities, Polymer, 2001.
- [26] Moses Hohman, M.S., Gregory Rutledge, Michael P. Brenner, Electrospinning and electrically forced jets, Stability theory, Physics of Fluids, 2001.
- [27] Dan Li, Y.X., Fabrication of titania nanofibers by electrospinning, Nano Letters, 2003.

- [28] Zheng-Ming Huang, Y.Z.Z., M. Kotaki, S. Ramakrishna, A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites, *Composites Science and Technology*, 2003.
- [29] Jin XD., Doctoral thesis, development and characterization of carbon nanotube based functional nanocomposites, Shinshu University, Ueda, 2012.
- [30] Ma Y., Wu S., Wu T., Chang Y., Hua M., Chen JP., Magnetically targeted thrombolysis with recombinant tissue plasminogen activator bound to polyacrylic acid - coated nanoparticles, *Biomaterials*, 2009.
- [31] Al-Saleh MH, Sundararaj U., Electromagnetic interference shielding mechanisms of CNT/polymer composites, *Carbon* 47, 2009.
- [32] Fong H., Chun I., Reneker D., Beaded nanofibers formed during electrospinning, *Polymer* 40, 1999.
- [33] Zhang C., Yuan X., Wu L., Han Y., Sheng J., Study on morphology of electrospun poly (vinyl alcohol) mats, *European Polymer Journal* 2005.
- [34] Wang X., Ding B., Yu J., Yang J., Large-scale fabrication of two-dimensional spiderweb-like gelatin nano-nets via electro-netting. *Colloids Surf B Biointerfaces*, 2011.
- [35] Zeng J., Xu X., Chen X., Liang Q., Bian X., Yang L., Jing X., Biodegradable electrospun fibers for drug delivery, *Control Release*, 2003.
- [36] Bhardwaj N., Kundu SC., Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnol Adv*, 2010.
- [37] Zong X., Kim K., Fang D, Ran S, Hsiao BS, Chu B, Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes, *Polymer* 4, 2002.
- [38] Lee M, Bae J, Lee J, Lee S, Hong S, Wang ZL, Self-powered environmental sensor system driven by nanogenerators, *Energy Environment Science*, 2011.
- [39] Hartman R., Brunner D., Camelot D., Marijnissen J., Scarlett B., Jet break-up in electrohydrodynamic atomization in the cone-jet mode, *Aerosol Science*, 2000.
- [40] Casper CL, Stephens JS, Tassi NG, Chase DB, Rabolt JF, Controlling surface morphology of electrospun polystyrene fibers: effect of humidity and molecular weight in the electrospinning process, *Macromolecules*, 2004.

- [41] Li J., He A., Zheng J., Han C. C., Gelatin and gelatin-hyaluronic acid nanofibrous membranes produced by electrospinning of their aqueous solutions, *Biomacromolecules*, 2006.
- [42] Nie H., He A., Wu W., Zheng J., Xu S., Li J., Han C., Effect of poly (ethylene oxide) with different molecular weights on the electrospinnability of sodium alginate, *Polymer*, 2009.
- [43] Demir M., Yilgor I., Eea Y., Erman B., Electrospinning of polyurethane fibers, *Polymer*, 2002.
- [44] Khajavi R., Abbasipour M., Electrospinning as a versatile method for fabricating coreshell, hollow and porous nanofibers, *Scientia Iranica*, 2012
- [45] Amariei N., Berteau A. P., Cramariuc R., Berteau A., Electrospinning Polyaniline for Sensors, *Materials Science and Engineering*, 2017.
- [46] Bhardwaj N., Kundu S. C., Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique, *Biotechnology Advanced*, 2010.
- [47] Kim C. W., Frey M., Marquez M., Joo Y., Preparation of submicron-scale, electrospun cellulose fibers via direct dissolution, *Polymer Physics*, 2005.
- [48] Viswanathan G., Murugesan S., Pushparaj V., Nalamasu O., Ajayan P., Linhardt R., Preparation of biopolymer fibers by electrospinning from room temperature ionic liquids, *Biomacromolecules*, 2006.
- [49] Farah E. A., Boor S. L., Raed Hashaikeh, A review on electrospinning for membrane fabrication: Challenges and applications, *Desalination*, 2014.
- [50] Li D., Xia Y., Electrospinning of nanofibers: reinventing the wheel, *Advanced Materials*, 2004.
- [51] Ramakrishna S., Fujihara K., Teo W. E., Yong T., Ma Z., Ramaseshan R., Electrospun nanofibers: solving global issues, *Materials Today*, 2006.
- [52] Guo M., Ding B., Li X., Wang X., Yu J., Wang M., Amphiphobic nanofibrous silica mats with flexible and high-heat-resistant properties, *Physical Chemistry*, 2009.
- [53] Liu C., Lai K., Liu W., Yao M., Sun R., Preparation of carbon nanofibres through electrospinning and thermal treatment, *Polymer International*, 2009.
- [54] N. J. Pinto, A. T. Johnson, A. G. MacDiarmid, C. H. Mueller, N. Theofylaktos, D. C. Robinson, F. A. Miranda, *Applied Physics*, 2003.

- [55] Y. Zhou, M. Freitag, J. Hone, C. Staii, A. T. Johnson, N. J. Pinto, A. G. MacDiarmid, Fabrication and electrical characterization of polyaniline-based nanofibers with diameter below 30 nm, *Applied Physics*, 2003.
- [56] K. Sawicka, P. Gouma, S. Simon, Electrospun biocomposite nanofibers for urea biosensing, *Sensors Actuators*, 2005.
- [57] A. C. Patel, S. X. Li, J M Yuan, Y. Wei, In Situ Encapsulation of Horseradish Peroxidase in Electrospun Porous Silica Fibers for Potential Biosensor Applications, *Nano Letters*, 2006.
- [58] M. Demir, M. A. Gulgun, Y. Z. Menciloglu, B. Erman, S. Abramchuk, E. Makhaeva, R. Khokhlov, V G Matveeva, M G Sulman, Palladium Nanoparticles by Electrospinning from Poly(acrylonitrile-co-acrylic acid)-PdCl₂ Solutions, Relations between Preparation Conditions, Particle Size, and Catalytic Activity, *Macromolecules*, 2004.
- [59] S. Doh, C. Kim, G. Lee, S. J. Lee, H. Kim, Development of photocatalytic TiO₂ nanofibers by electrospinning and its application to degradation of dye pollutants, *Journal of Hazardous Materials*, 2008.
- [60] E. Formo, Z. Peng, E. Lee, X. Lu, H. Yang, Y. Xia, Direct Oxidation of Methanol on Pt Nanostructures Supported on Electrospun Nanofibers of Anatase, *The physical chemistry letters*, 2008
- [61] M. Y. Li, G. Y. Han, B. S. Yang, Fabrication of the catalytic electrodes for methanol oxidation on electrospinning-derived carbon fibrous mats, *Electrochemistry Communications*, 2008
- [62] G. Hota, B. R. Kumar, S. Ramakrishna, Fabrication and characterization of a boehmite nanoparticle impregnated electrospun fiber membrane for removal of metal ions, *Journal of Material Science*, 2008
- [63] C. S. Ki, E. H. Gang, N. C. Um, Y. H. Park, Nanofibrous membrane of wool keratose/silk fibroin blend for heavy metal ion adsorption, *Journal of Membrane Science*, 2007.
- [64] V. Thavasi, G. Singh, S. Ramakrishna, Electrospun nanofibers in energy and environmental applications, *Energy & Environmental Science*, 2008.
- [65] K. Fujihara, A. Kumar, R. Jose, S. Ramakrishna, Spray deposition of electrospun TiO₂ nanorods for dye-sensitized solar cell, *Nanotechnology*, 2007.

- [66] J. Liu, Z. R. Yue, H. Fong, Continuous nanoscale carbon fibers with superior mechanical strength, *Carbon fibers*, 2009.
- [67] L. W. Ji, A. J. Medford, X. W. Zhang, Fabrication of carbon fibers with nanoporous morphologies from electrospun polyacrylonitrile/poly(L-lactide) blends, *Journal of Polymer Science*, 2009.
- [68] H. Guo, X. Zhou, X. Li, S. L. Chen, A. Seema, A. Greiner, H. Q. Hou, Supercapacitors based on hybrid carbon nanofibers containing multiwalled carbon nanotubes, *Journal of Materials Chemistry*, 2009.
- [69] Y. W. Ju, G. R. Choi, H. R. Jung, W. J. Lee, Electrochemical properties of electrospun PAN/MWCNT carbon nanofibers electrodes coated with polypyrrole *Electrochimica Acta*, 2008.
- [70] S. Agarwal, J. H. Wendorff, A. Greiner, Use of electrospinning technique for biomedical applications, *Polymer*, 2008.
- [71] J. Fang, H. T. Niu, T. Lin, Applications of electrospun nanofibers, *Chinese science bulletin*, 2008.
- [72] X. L. Xu, L. X. Yang, X. Y. Xu, X. Wang, X. S. Chen, Q. Z. Liang, J. Zeng, X. B. Jing, Ultrafine medicated fibers electrospun from W/O emulsions, *Controlled Release*, 2005.
- [73] K. Kim, Y. K. Luu, C. Chang, D. F. Fang, B. S. Hsiao, B. Chu, M. Hadjiargyrou Incorporation and controlled release of a hydrophilic antibiotic using poly (lactide-co-glycolide)-based electrospun nanofibrous scaffolds, *Controlled Release* 2004
- [74] Z. M. Huang, C. L. He, Z. Yang, Y. Z. Zhang, X. J. Han, J. L. Yin, Q. S. Wu, Encapsulating drugs in biodegradable ultrafine fibers through co-axial electrospinning, *Journal of Biomedical Materials Research*, 2005.
- [75] M. Y. Li, Y. Guo, Y. Wei, A. G. MacDiarmid, P. I. Lelkes, Electrospinning polyaniline-contained gelatin nanofibers for tissue engineering applications, *Biomaterials*, 2006.

- [76] H. S. Koh, T. Yong, C. K. Chan, S. Ramakrishna, Enhancement of neurite outgrowth using nano-structured scaffolds coupled with laminin, *Biomaterials*, 2008
- [77] Y. Z. Zhang, J. Venugopal, Z.-M. Huang, C. T. Lim, S. Ramakrishna, Characterization of the surface biocompatibility of the electrospun PCL-collagen nanofibers using fibroblasts, *Biomacromolecules*, 2005.
- [78] K. H. Hong, Preparation and properties of electrospun poly (vinyl alcohol)/silver fiber web as wound dressings, *Polymer Engineering & Science*, 2007
- [79] Y. Y. Duan, J. Jia, S. H. Wang, W. Yan, L. Jin, Z. Y. Wang, Preparation of antimicrobial poly (ϵ -caprolactone) electrospun nanofibers containing silver-loaded zirconium phosphate nanoparticles, *Journal of Applied Polymer Science*, 2007
- [80] A. Melaiye, Z. H. Sun, K. Hindi, A. Milsted, D. Ely, D. H. Reneker, C. A. Tessier, W. J. Youngs, Imidazole Cyclophane gem-Diol Complexes Encapsulated by Electrospun Tecophilic Nanofibers: Formation of Nanosilver Particles and Antimicrobial Activity, *Journal of the American Chemical Society*, 2005.
- [81] Α. Καμπουκάκης, Εγκλεισμός μορίων με αντιβιοεπιστρωτική δράση (antifouling) σε νανοσωματίδια πολυ(γαλακτικού οξέος), *Διπλωματική Εργασία*, 2015.
- [82] G. Vimbela, S. M. Ngo, C. Frazee, L. Yang, D. Stout, Antibacterial properties and toxicity from metallic nanomaterials, *Nanomedicine*, 2017.
- [83] R. P. A. Hartman, D. J. Brunner, D. M. A. Camelot, J. C. M. Marijnissen and B. Scarlett, Electrohydrodynamic atomization in the cone-jet mode physical modeling of the liquid cone and jet, 1999
- [84] Si Y., Ren T., Ding B., Yu J., Sun G., Synthesis of mesoporous magnetic Fe₃O₄@ carbon nanofibers utilizing in situ polymerized polybenzoxazine for water purification, *Journal of Material Chemistry*, 2012.
- [85] Ren T., Si Y., Yang J., Ding B., Yang X., Hong F., Yu J., Polyacrylonitrile / polybenzoxazine based Fe₃O₄@carbon nanofibers: hierarchical porous structure and magnetic adsorption property, *Journal of Material Chemistry*, 2012.

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

ΟΝΟΜ/ΠΩΝΥΜΟ : Τσώνος Γρηγόριος

ΓΕΝΝΗΘΕΙΣ : Αθήνα, 09 Φεβρουαρίου 1992

ΔΙΕΥΘΥΝΣΗ : Σιμπούλου 11, Τ.Κ. 11522, Αμπελόκηποι, Αθήνα

τηλ. : 210-6427275, 6982445137

e-mail: tsonosgrigorios@gmail.com

ΣΤΡΑΤΙΩΤΙΚΕΣ

ΥΠΟΧΡΕΩΣΕΙΣ: Ολοκληρωμένες, 09/03/2015 - 09/12/2015 (Στρατός ξηράς)

ΣΠΟΥΔΕΣ -

ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ : **Πτυχίο Φυσικής, 2016**

Τμήμα Φυσικής, Σχολή Θετικών Επιστημών, Πανεπιστήμιο Πατρών.

Λίαν καλώς.

Διπλωματική Εργασία με θέμα: «Μελέτη της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και της μεταβατικής φωτοαγωγιμότητας σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία, δισκίων οξειδίου του Ψευδαργύρου.

Πανεπιστήμιο Πατρών, 2016.

Πρακτική άσκηση με θέμα: «Μελέτη υλικών για πιο αποδοτικά ηλεκτρόδια μπαταριών Li-ion».

Ινστιτούτο Επιστημών Χημικής Μηχανικής, Πάτρα

01/10/2014 έως 31/12/2014.

Απόφοιτος ΓΕΛ Βαρβακείου Σχολής.

ΞΕΝΕΣ

ΓΛΩΣΣΕΣ : **ΑΓΓΛΙΚΑ – επίπεδο B2**

Certificate of Competency in English (ECCE Michigan).

ΧΡΗΣΗ Η/Υ : **Πολύ καλή χρήση Η/Υ.**

Windows 10, Microsoft office, Solidworks, Origin 8.

ΕΠΙΜΟΡΦΩΣΗ: 14ο Πανελλήνιο Συνέδριο Φυσικής με θέμα: «Ανιχνεύοντας το τοπίο της Σύγχρονης Φυσικής - Αναδυόμενοι χώροι και νέες Τάσεις»
29/03 έως 01/04 2012, Καμένα Βούρλα.