

Tekniikan kandidaatintyö

Biopolymeeristen nanokuitujen valmistus electrospinning-menetelmällä

Lappeenranta 2020

Petteri Partanen

TIIVISTELMÄ

<p>Työn tekijä: Petteri Partanen</p> <p>Työn nimi: Biopolymeeristen nanokuitujen valmistus electrospinning-menetelmällä</p>
<p>Aika ja paikka: 2020, Lappeenranta</p>
<p>Kandidaatintyö</p> <p>LUT-yliopisto, LUT School of Engineering Science, Kemianteekniikka</p>
<p>Tarkastajat: Akatemiaturkija Katri Laatikainen, TkT Svetlana Butylina</p>
<p>Asia-/hakusanat: Biopolymeeri, electrospinning, nanokuitu, selluloosa, gelatiini, gluteeni</p>
<p>Keywords: Biopolymer, electrospinning, nanofiber, nanofibre, cellulose, gelatin, gluten</p>
<p>Nanokuituja käytetään useisiin käyttötarkoituksiin, erityisesti lääketieteessä, niiden ominaisuuksiensa takia. Electrospinning on yleisesti käytetyin valmistusmenetelmä nanokuiduille korkean valmistusnopeutensa ansiosta. Biopolymeerit ovat halpa, biohajoava ja myrkytön raaka-aine näiden nanokuitujen valmistukseen.</p> <p>Tässä työssä tarkastellaan erilaisia electrospinning-menetelmällä tapahtuvaan valmistukseen liittyviä vaihtoehtoja selluloosan, gluteenin ja gelatiinin nanokuiduille. Electrospinning-menetelmän perusteet ja kuitujen valmistukseen liittyvät parametrit on esitelty yleisellä tasolla ja aiemmin tehtyjen tutkimusten perusteella on esitelty toimivia parametrejä electrospinningiin tutkittavia biopolymeerejä käytettäessä.</p>

SISÄLLYSLUETTELO

1 Johdanto	5
2 Spinning	7
2.1 Solution spinning	9
2.2 Melt spinning	9
2.3 Gel spinning	9
2.4 Dispersion spinning	10
2.5 Reaction spinning	10
2.6 Muita spinning-menetelmiä	10
3 Electrospinning	11
4 Sähköstatiikka	13
5 Biopolymeerit	15
5.1 Selluloosa	15
5.2 Gelatiini	16
5.3 Gluteeni	17
6 Electrospinningin parametrit	18
6.1 Liuosparametrit	18
6.11 Konsentraatio	19
6.12 Polymeerin molekyylipaino	20
6.13 Viskositeetti	20
6.14 Pintajännitys	21
6.15 Konduktiivisuus	21
6.2 Prosessiparametrit	22
6.21 Jännite	22
6.22 Virtausnopeus	23
6.23 Suuttimen ja keräysalustan välinen etäisyys	23
6.24 Keräysalusta	24
6.3 Ympäröivät parametrit	24
7 Parametrien vaikutus valittuja biopolymeerejä käytettäessä	25
7.1 Selluloosa	25

7.2 Gelatiini	27
7.3 Gluteeni	28
8. Yhteenveto.....	30

1 Johdanto

Tämän työn tarkoituksena on tutkia biopolymeereistä valmistettavien nanokuitujen valmistusta electrospinning-menetelmällä sekä valmistukseen vaikuttavia parametrejä. Työssä on aluksi esitelty kuitujen valmistusta spinning-menetelmällä, erilaisia spinning -menetelmiä sekä electrospinningin perusteet. Tämän jälkeen tarkastellaan suhteellisen uusien ja lupaavien biopolymeerien käyttömahdollisuuksia electrospinningissä sekä erilaisten parametrien vaikutusta kuitujen valmistukseen. Työn lopussa on esitetty aiempien tutkimusten perusteella saatua tietoa tutkittujen biopolymeerien käytöstä electrospinningissä, kuten toimivia liuottimia, sekä käytettyjä parametrejä.

Nanokuidut omaavat uniikkeja ominaisuuksia, kuten korkea pinta-ala tilavuuden suhteen, muuteltava morfologia, jonka seurauksena kiinnostus kuituja kohtaan on suurta useilla eri aloilla, erityisesti farmaseuttisissa ja biolääketieteellisissä käyttökohteissa (Yıldız, Kara et al. 2020). Jo edellä mainittujen ominaisuuksien lisäksi valmistetut nanokuidut omaavat paremmat mekaaniset ominaisuudet kuin mikään muu yleisesti käytetty raaka-aine (Barhoum, Pal et al. 2019).

Electrospinning on useita vuosisatoja vanha nanokuitujen valmistusmenetelmä (Barhoum, Pal et al. 2019). Suurempaa huomiota se on kuitenkin saanut osakseen tutkimusten osalta vasta 1990-luvun puolivälin jälkeen (Barhoum, Pal et al. 2019). Electrospinning on kustannustehokas ja yksinkertainen valmistusmenetelmä nanokuiduille, jossa satoja eri polymeerejä on käytetty nanokuitujen valmistukseen (Barhoum, Pal et al. 2019). Useiden etujensa takia electrospinning on yleisimmin käytetty nanokuitujen valmistusmenetelmä (Yıldız, Kara et al. 2020).

Useat erilaiset biopolymeerit soveltuvat kuitujen valmistukseen (Yıldız, Kara et al. 2020, Dong, Jing, Asandei et al. 2010). Myös valituista selluloosasta, gelatiinista ja gluteenista on aiemmin onnistuttu valmistamaan nanokuituja electrospinningin avulla (Lee, K. Y., Jeong et al. 2009, Laha, Yadav et al. 2016, Dong, Jing, Asandei et al. 2010). Käytetyt biopolymeerit ovat kuitenkin usein vaatineet haitallisia liuottimia, toisia polymeerejä tai muuta vaikeaa käsittelyä nanokuitujen valmistamisen mahdollistamiseksi. Tässä työssä tutkitaan erityisesti

mahdollisuuksia myrkyttömämpien liuotinten ja uudenlaisien käsittelytapojen merkitystä nanokuitujen valmistuksessa näitä biopolymeerejä käytettäessä.

2 Spinning

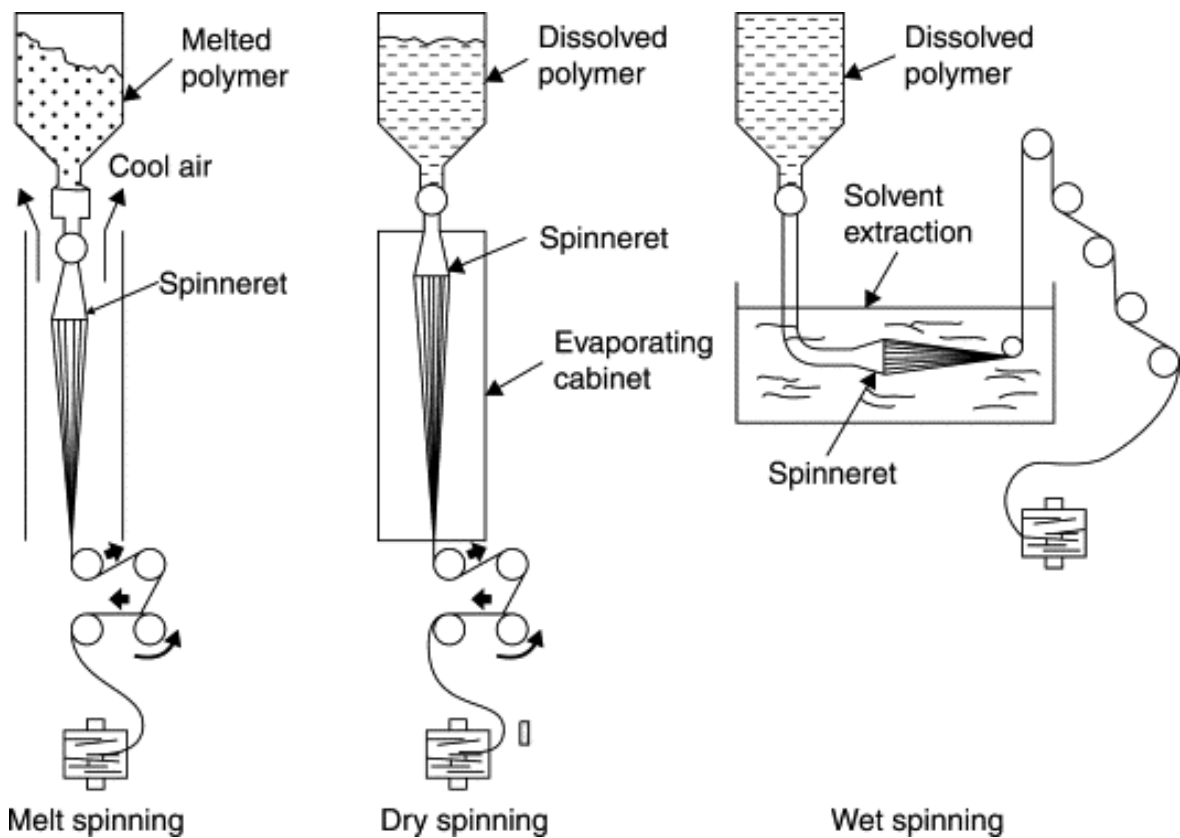
Spinning on kuitujen valmistusmenetelmä, jossa nestemäiseen muotoon saatettu polymeeri puristetaan ohuen suuttimen läpi ja syntynyt säie jähmetetään jatkuvaksi kuiduksi (Pearson, Richardson 1983). Tavanomaisten spinning-menetelmien, kuten wet spinning, dry spinning, melt spinning ja gel spinning, avulla voidaan valmistaa kuituja, joiden halkaisija on mikrometrien luokkaa, kun taas electrospinningin avulla valmistettujen kuitujen halkaisijat saadaan laskettua alle mikrometriin (Ojha 2017). Tässä kappaleessa esitellään yleisesti kuitujen valmistusta spinning-menetelmällä, jonka jälkeen tarkastellaan erilaisia spinning-menetelmiä ja niiden eroja.

Kuitujen valmistuksessa on kolme tärkeää vaihetta, jotka valitaan polymeerin fysikaalisten, kemiallisten, termisten tai mekaanisten ominaisuuksien perusteella. Näiden työvaiheiden valinnan avulla saadaan valmistettua kuitu, jolla on halutunlaiset ominaisuudet.

Ensimmäisenä vaiheena on polymeerin valmistelu. Polymeeri valmistellaan muuttamalla se nestemäiseen tilaan liuottamalla, sulattamalla tai muodostamalla geeli (Preston 2016).

Kun haluttu polymeeri, tai polymeerit, on saatu nestemäiseen muotoon, alkaa valmistuksen toinen vaihe. Tässä työvaiheessa halutut polymeerit pakotetaan suuttimessa olevan reiän läpi pumppaamalla (Doshi, Reneker 1993). Suuttimien ulostuloreiän kokoa muuttamalla voidaan vaikuttaa valmistuvan kuidun halkaisijaan ja yksinkertaisimmissa kuidunvalmistusmenetelmissä reiän koko on lähes suoraan valmistuvan kuidun halkaisija (Preston 2016). Nesteen tullessa ulos suuttimesta, liuossäikeestä poistetaan liuotin, tai nestemäinen polymeeri jähmetetään takaisin kiinteään muotoon (Pearson, Richardson 1983). Tässä prosessivaiheessa polymeerin jähmettäminen riippuu suuresti käytetystä spinning-menetelmästä. Polymeereihin vaikuttaa suuttimesta ulostulon jälkeen pitkittäinen jännite, joka aiheutuu siirtymisestä kaasun tai nesteen ympäröimään tilaan, jossa hieman jähmettynyt liuossäie liikkuu sattumanvaraisesti (Lucia, Lucia et al. 2018). Nopeuden ja suunnan muutokset aiheuttavat osittain jähmettyneeseen liuossäikeeseen venymistä ja muutosta molekyylien orientaatioon, kunnes liuos on täysin jähmettynyt kiinteään muotoon (Lucia, Lucia et al. 2018).

Venymistä aiheutetaan menetelmästä riippuen esimerkiksi rullien avulla, joiden kautta lopulta jähmettynyt kuitu kerätään talteen (Lucia, Lucia et al. 2018). Electrospinningissä tällaista mekaanista venytystä ei tarvita, vaan venyminen saadaan aikaiseksi jännite-erojen avulla (Lucia, Lucia et al. 2018). Orientaation muuttuessa polymeeriketju venyy molekyyalitasolla molekyylien asettuessa samansuuntaisesti aiemman täysin sattumanvaraisen järjestyksensä sijaan (Mackley 1978). Tämä parantaa kuidun kestävyyttä, kasvattaa tiheyttä ja pienentää kuidun halkaisijaa (Ward, Sweeney 2012).



Kuva 1. Melt, dry ja wet spinning laitteistot. Jähmettyvän kuidun venyminen saadaan aikaiseksi pyörivien rullien avulla. (Ojha 2017)

Kolmannessa vaiheessa kuitua käsitellään esimerkiksi lisäämällä kemiallisia lisäaineita, lämpökäsittelyllä tai mekaanisella käsittelyllä, jotta kuiduille saadaan halutunlaisia

ominaisuuksia (Lucia, Lucia et al. 2018). Seuraavaksi on esitelty lyhyesti erilaisia kuidunvalmistukseen käytettäviä spinning-menetelmiä.

2.1 Solution spinning

Solution spinning -menetelmään sisältyy sekä wet spinning- että dry spinning -menetelmät. Molemmissa solution spinning -menetelmissä käytettävät kuidut saadaan nestemäiseen muotoon liuottimen avulla. Wet spinning -menetelmässä suutin, josta liuos puristetaan läpi, on upotettu kokonaan koagulaationesteeseen, jonka avulla säie saostetaan takaisin kiinteään muotoon. Nesteenä käytetään liuosta, joka ei hajota tai liuota kuituja. Koagulaationeste pestään tämän jälkeen kuiduista. (Lucia, Lucia et al. 2018.)

Dry spinning suodattimen läpi puristettua liuosäiettä jäähdytetään tai liuotin poistetaan kaasun avulla. Dry spinning -menetelmässä liuos puristetaan suuttimen läpi pumpaamalla. Solution blow spinning -menetelmä toimii kuten dry spinning, mutta menetelmässä kaasun avulla kuidut sekä erotetaan liuottimesta että puristetaan suuttimen läpi. Menetelmä on yksinkertaisempi, koska se koostuu vain yhdestä vaiheesta. (Daristotle, Behrens et al. 2016.)

2.2 Melt spinning

Melt spinning -menetelmässä käytettävä polymeeri sulatetaan paineen ja lämmön avulla, jonka jälkeen sulatettu materiaali pumpataan suuttimen läpi. Melt spinning eroaa solution spinning -menetelmästä kuitujen nestemäiseen muotoon saattamisavassa, sillä kuituja ei liuoteta, kun ne saatetaan nestemäiseen muotoon. Mekaaninen vetäminen on erityisen tärkeää Melt spinning -menetelmää käytettäessä. Kuitujen mahdollinen venytyspituus vaihtelee, mutta jopa kahdeksankertaiseksi venyttäminen on mahdollista. (Yarin, Pourdeyhimi et al. 2014.)

2.3 Gel spinning

Gel spinning on yhdistelmä wet – tai dry spinningiä. Valmistusmenetelmässä käytetään suuren molekyyli­massan omaavia polymeerejä. Polymeereistä valmistetaan erittäin matalakonsentraatioinen liuos, jolla on taten korkea viskositeetti. Tämä liuos on suuttimesta tullessaan geeli, joka koostuu polymeeristä ja liuottimesta. Liuossäie kuivataan ilman avulla ja viilennetään koagulaationesteessä kuten wet spinning -menetelmässä. (Lucia, Lucia et al. 2018.)

2.4 Dispersion spinning

Dispersion spinning -menetelmässä korkean sulamispisteen omaava polymeeri hajotetaan termisesti hajoavan polymeerin vesiliuoksessa, jolloin saadaan aikaan homogeeninen dispersio. Suuttimen läpi tulleesta liuossäikeestä joko poistetaan liuotin tai säie saostetaan, jolloin syntyy kuitu. Tämän jälkeen kuitu käsitellään lämmöllä, jolloin termisesti hajoava kuidun kasannut polymeeri hajoaa ja samanaikaisesti halutuista polymeereistä sulautuu kuitu. (Lucia, Lucia et al. 2018.)

2.5 Reaction spinning

Reaction spinning -menetelmässä polymeeri ja reagenssi sekoitetaan sopivaan liuottimeen. Valmistunut polymeeriliuos voidaan käsitellä kahdella eri tavalla. Liuos voidaan pumpata suuttimen läpi koagulaatioaltaaseen kuten wet spinning -menetelmässä, tai siihen voidaan lisätä kolmas aine ja liuotin poistetaan kaasun avulla kuten dry spinning -menetelmässä. Molekyylien välillä tapahtuva silloittuminen vasta valmiiden kuitujen syntymisen jälkeen erottaa reaction spinning -menetelmän muista menetelmistä. (EPA 1990)

2.6 Muita spinning-menetelmiä

Polymeereistä valmistetaan kuituja useilla erilaisilla menetelmillä, jotka määritellään polymeerien termisten, kemikaalisten, mekaanisten tai sähköisten ominaisuuksien mukaan.

Aiemmin läpikäydyt valmistusmenetelmät eivät ole ainoita ja uusia kehitetään jatkuvasti. Tällaisia uusia valmistusmenetelmiä ovat esimerkiksi gas jet spinning, nozzle-free centrifugal spinning, flash spinning ja rotary jet spinning (Daristotle, Behrens et al. 2016).

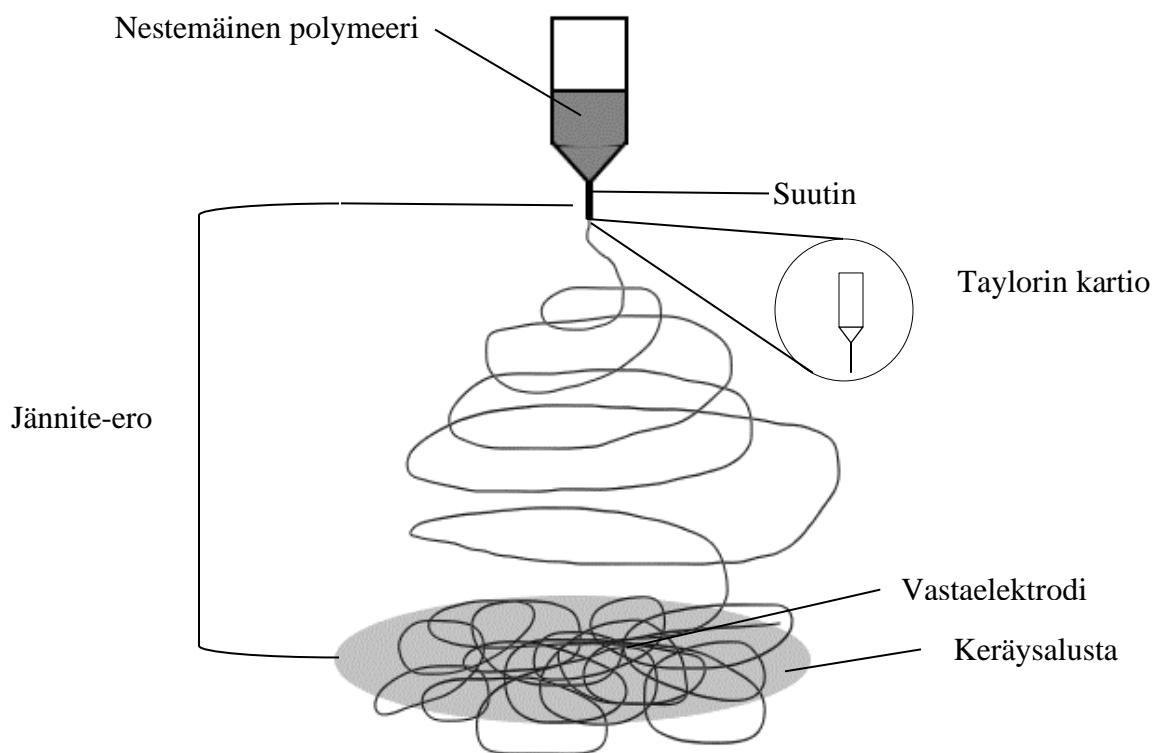
3 Electrospinning

Electrospinning-menetelmä on helppo ja kustannustehokas tapa nanokuitujen valmistamiseen. Menetelmässä voidaan käyttää raaka-aineena useita eri polymeerejä. Nanokuitujen rakenne mahdollistaa suuren pinta-alan tilavuuteen verrattuna, minkä ansiosta kuiduilla on useita käyttötarkoituksia ja kysyntää. Electrospinning-menetelmällä voidaan valmistaa sekä onttoja, että täysiä nanokuituja. Kuitujen halkaisijaa voidaan muunnella, ja valmistettaessa ne ovat yhtä yhtenäistä kuitua, jonka rakennetta voidaan kontrolloida.

Electrospinning-menetelmässä käytettävät polymeerit voidaan saattaa nestemäiseen muotoon sekä sulattamalla, että liuottamalla. Sulatettujen polymeerien ongelmaksi muodostuu lämpötilan säätely, korkea viskositeetti ja heikko johtokyky. Näiden ongelmien takia liuoksen käyttö on yleisempää (Zhou, Kim et al. 2006). Nestemäinen polymeeriaines puristetaan suuttimen läpi, joka toimii samaan aikaan elektrodina, jonka avulla sähkökenttä luodaan. Suuttimen kärkeen muodostuu tippa, joka sähköisen varuksen seurauksena muuttuu Taylorin kartion muotoon (Huang, Y., Duan et al. 2001). Kun liuoksen pintajännitys ylittyy, purkautuu kartion kärjestä liuossuihku vastaelektrodia kohti. Vastakkainen elektrodi on usein yhdistetty kuitujen keräysalustaan. Spinning suoritetaan yleensä siten, että suutin ja siinä oleva elektrodi on ylhäällä ja keräysalusta suoraan suuttimen alapuolella, noin 10-25 senttimetrin päässä laboratorioolosuhteissa (kuva 1). Laitteisto on kuitenkin mahdollista asettaa myös vaakatasoon tai päinvastaiseen järjestykseen, jossa suutin on alapuolella ja keräysalusta yläpuolella (Greiner, Wendorff 2007). Elektrodien välille luodaan jännite, joka saa suuttimen läpi puristetun polymeeriaineksen liikehtimään kartiomaiseen muotoon. Liikkuessaan kohti vastaelektrodia liuossäie kulkee aluksi lähes suorassa linjassa, jonka jälkeen se alkaa liikehtimään epäsäännöllisesti kartiomaisessa muodossa. Mutkitellessaan kuitu altistuu elongaatiovoimille ja ohentuu, molekyylien orientaatio paranee ja samalla käytetty liuotinaine haihtuu, tai

polymeerisula jähmettyy. Valmiit kuidut päätyvät keräysalustalle sattumanvaraiseen asetelmaan. Optimaalisessa tilanteessa pystytään tuottamaan yhtä, jatkuvaa kuitua, mutta yleensä suuttimesta lähtee useita eri polymeerisuihkuja.

Electrospinning-menetelmässä valmistuvien kuitujen ominaisuudet riippuvat useista eri tekijöistä. Kuitujen halkaisija, muoto ja mahdolliset virheet rakenteessa aiheutuvat näiden tekijöiden summana. Kuitujen valmistukseen vaikuttavia parametrejä ovat polymeerin ominaisuudet, käytetyn polymeeriliuoksen tai sulan polymeerin ominaisuudet, käytetyn tilan ilmankosteus ja lämpötila, käytetyn suuttimen halkaisija, suuttimen ja keräysalustan etäisyys sekä jännite. Valmistettuihin kuituihin voi aiheutua virheitä: helmiä, jotka ovat pallomaisia muotoja kuidun keskellä, suuria vaihteluja halkaisijassa tai tasaisia kohtia, joissa kuitu ei ole pyöreä. (Greiner, Wendorff 2007.)



Kuva 2. Electrospinning-laitteisto

4 Sähköstaikka

Electrospinningissä kuidun valmistus tapahtuu keräysalustan ja suuttimen välisen potentiaalieron aiheuttamassa sähkökentässä. Jotta prosessi alkaa, täytyy liuoksen sähköstaattisen voiman ylittää liuoksen pintajännitys, jolloin Taylorin kartion päästä purkautuu liuossuihku (Li, Z., Wang 2013). Sähkökentän voima on elektrodin ja vastaelektrodin suuntainen, joko niitä yhteen vetävän voiman suuruinen, jos varaukset ovat vastakkaisia, tai hylkivän voiman suuruinen, jos elektrodien varaus on saman merkinen. Sähkökentän voima saadaan Coulombin laista (Ramakrishna 2005).

$$F = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon d^2} \quad (1)$$

Jossa	F	sähkökentän voima
	q	varaus
	ϵ	väliaineen permitiivisyys
	d	elektrodien etäisyys

Tätä lakia voidaan käyttää vain pistemäisille varauksille. Kenttää käytetään todellisuudessa laajemmin ja sen suuruus annetaan voimakkuuden mukaan.

$$F = qE \quad (2)$$

Jossa	F	sähkökentän voima
	q	varaus
	E	sähkökentän voimakkuus

Positiivisella varauksella voima on samansuuntainen kuin kentän voimakkuuden aiheuttama voima. Negatiivisella varauksella voima taas on vastakkaisuuntainen. Kun varaus q ja etäisyys d tunnetaan, saadaan kentän voimakkuus laskettua kaavasta

$$E = \frac{q}{4\pi\epsilon d^2} \quad (3)$$

Jossa	F	sähkökentän voima
	q	varaus
	ϵ	väliaineen permitiivisyys
	d	elektrodien etäisyys

Tietyn pisteen potentiaali lasketaan työstä, joka vaaditaan aikaansaamaan varaus, jonka varaus vaatii siirtyäkseen referenssipisteestä loppupisteeseen. Potentiaali lasketaan kaavasta

$$V = \frac{dW}{dQ} \quad (4)$$

Jossa	V	sähköinen potentiaali
	W	teho
	Q	sähkövaraus

Sähkökentässä jännite on yhtä suuri kuin potentiaaliero kahden pisteen välillä, joka saadaan kaavasta

$$U_{1,2} = V_2 - V_1 \quad (5)$$

Jossa	U	potentiaaliero
	V	sähköinen potentiaali

5 Biopolymeerit

Biopolymeerit ovat erilaisten luonnossa esiintyvien eliöiden tuottamia orgaanisia polymeerejä, jotka ovat biohajoavia ja ympäristölle myrkyttömiä (Soldo, Miletić et al. 2020). Tähän työhön tutkittaviksi biopolymeereiksi valitut selluloosa, gelatiini ja gluteeni ovat lisäksi halpoja ja helposti saatavilla olevia raaka-aineita.

5.1 Selluloosa

Selluloosa koostuu useista β -D-glukoosimolekyyleistä ja se on yleisin orgaaninen polymeeri (Klemm, Heublein et al. 2005). Laajan saatavuutensa ja uusiutuvuutensa vuoksi selluloosa on saanut osakseen huomiota myös nanokuitujen valmistukseen liittyen. Selluloosapohjaisia aineita on käytetty biolääketieteessä esimerkiksi filttareiden, keinotekoisien kudoksen sekä ihon ja suojaavien vaatteiden valmistukseen (Lee, K. Y., Jeong et al. 2009). Selluloosan käyttö on kuitenkin rajoittunutta, sillä sitä ei voida sulattaa nestemäiseen muotoon ja sen vuoksi electrospinningissä käytetään liuosta. Selluloosaa on haastavaa liuottaa yleisesti käytettäviin orgaanisiin liuottimiin ja esimerkiksi veteen täysin liuetakseen se vaatii 320 °C lämpötilan ja 25 MPa paineen (Lee, K. Y., Jeong et al. 2009). Liuottimena on tutkittu ja käytetty N-metyyli-

morfoliini-N-oksidiä ja N,N-dimetyyliasetamidiliumkloridiseosta, nämä liuokset eivät kuitenkaan täysin haihdu prosessin aikana, ja jälkikäteen niiden poistaminen on vaikeaa (Lee, K. Y., Jeong et al. 2009). Selluloosasta on myös valmistettu johdannaisia, joiden liukenemisominaisuuksia on yritetty parantaa tavallisesta selluloosasta ja täten helpottaa nanokuitujen valmistusta. Tällaisia johdannaisia ovat esimerkiksi selluloosa asetaatti, selluloosa triasetaatti, hydroksipropyylimetyyliselluloosa, etyyliselluloosa ja metyyliiselluloosa (Lee, K. Y., Jeong et al. 2009). Selluloosalle liuottimena on käytetty myös ioninesteitä, joiden käyttöön liuottimena tässä työssä keskitytään. Room temperature ionic liquids eli RTIL:t ovat usein orgaanisesta kationista ja epäorgaanisesta anionista koostuvia liuotinta, joilla voidaan tehokkaasti liuottaa muokkaamatonta selluloosaa (Nagy, Geissler et al. 2020). RTIL:en etuna on helppo muokattavuus ioneita vaihtamalla, korkea terminen stabiilius ja ne ovat myös helposti kierrätettäviä haihtumattomuutensa ansiosta (Xu, S., Zhang et al. 2008, Freire, Teles et al. 2011).

5.2 Gelatiini

Gelatiinia, eli puhekielessä liivatetta, valmistetaan kollageenistä hydrolyysin avulla, ja se koostuu 19 peptidisidoksilla yhdistyneestä aminohaposta (Wei, Guo et al. 2011). Gelatiini on biohajoava, myrkytön ja halpa polymeeri, jonka takia sitä käytetään laajasti ruoka- ja lääketieteellisyydessä (Laha, Sharma et al. 2016). Hyvän biokompatibiliteettinsa takia gelatiinia on tutkittu ja jo käytetty useissa biolääketieteellisissä käyttökohteissa, kuten luun ja ihon kudostekniikassa, leikkaushoidoissa ja palovammojen, sekä haavojen suojaamisessa (Li, J., He et al. 2006). Matalan vesiliukoisuutensa ansiosta gelatiinin nanokuituja voidaan käyttää myös lääkkeiden kuljetukseen, koska kehon sisäinen ympäristö ei vaikuta lääkkeen vapautumiseen ja vaikutukset saadaan kohdistettua vain haluttuun osaan elimistöä (Laha, Yadav et al. 2016).

Gelatiinin ollessa vesiliukoinen materiaali myös siitä valmistetut kuidut ovat vesiliukoisia, mikä rajoittaa niiden käyttökohteita (Laha, Yadav et al. 2016). Vesiliukoisuutta voidaan vähentää muokkaamalla gelatiinin rakennetta amino-, karboksyyli- ja hydroksyyli-ryhmiä muuttamalla (Zhang, Y. Z., Venugopal et al. 2006). Tavallinen muokkaustapa on molekyylien

silloitus eli crosslinking (Lee, J. B., Ko et al. 2017). Silloitus voidaan saada aikaseksi joko kemiallisen tai fysikaalisen käsittelyn avulla. Kemiallinen käsittely voidaan suorittaa esimerkiksi glutaraldehydin (GTA), EDC:n (1-ethyl-3-(3-dimethylamino propyl) carbodiimide hydrochloride) tai genipinin avulla (Lee, J. B., Ko et al. 2017). Fysikaalinen käsittely taas voidaan suorittaa esimerkiksi dehydrotermisen käsittelyn avulla tai vaihtoehtoisesti plasmalle, ultravioletisäteilylle tai gammasäteilylle altistamalla (Lee, J. B., Ko et al. 2017). Kemiallinen käsittely on yleisesti tehokkaampaa, mutta silloittamisen astetta ei voida kontrolloida tarkasti (Choi, Hong et al. 1999). Silloittumisen määrä on tärkeää, jotta valmistettavalle nanokuidulle saadaan halutut ominaisuudet.

5.3 Gluteeni

Gluteeni on gliadiini- ja gluteliini-ryhmien proteiineista muodostuva proteiini (Han, Chen 2013). Gluteenia esiintyy vehnässä, ohrassa, rukiissa ja kaurassa. Jokaisella viljalla on omat gluteenia muodostavat aineensa, joista yleisesti puhutaan gluteenina. Electrospinningissä nanokuitujen valmistukseen käytetään vehnästä saatavaa gluteenia, jota myös tässä työssä tarkastellaan.

Vehnägluteenia valmistetaan maailmanlaajuisesti satoja tuhansia tonneja vuosittain ja se on erittäin halpa raaka-aine nanokuitujen valmistukseen (Smith 2005, Woerdeman, Veraverbeke et al. 2004). Vehnägluteeni on laajasti käytössä samoissa biolääketieteellisissä käyttökohteissa gelatiinin kanssa biohajoavuutensa ja biokompatibiliteettinsa takia (Dong, J., Asandei et al. 2010). Tämän lisäksi vehnägluteenista valmistetaan syötävää kalvoa lääke- ja ruokateollisuuden käyttöön. Erinomaisen joustavuuden, kestävyuden ja kaasusulkuominaisuuksiensa takia vehnägluteeni on myös potentiaalinen biohajoava korvike pakkaus- ja pinnoitusmateriaaleille (Zhang, X., Hoobin et al. 2006). Gluteenin gliadiini liukenee veteen, mutta gluteliini ei molekyylien välisten sidostensa takia liukene. Tästä johtuen vehnägluteeni ei sellaisenaan ole käyttökelpoista vesipohjaisia liuoksia käytettäessä.

Useissa tutkimuksissa gluteenin liuottimena on käytetty polyvinyylialkoholia (PVA), joka myrkyttömyytensä, biologisen hajoavuutensa ja mekaanisten ominaisuuksiensa ansiosta on hyvä liuotin polymeeriliuosta valmistettaessa (Dhandayuthapani, Mallampati et al. 2014, Woerdeman, Veraverbeke et al. 2004, Smith 2005, Yıldız, Kara et al. 2020, Dong, Jing, Asandei et al. 2010). Vedestä ja 1-propanolista tehtyjä liuoksia on myös käytetty liuottimena, mutta valmistuneet kuidut olivat litteitä ja nauhamaisia (Dong, J., Asandei et al. 2010). 1,1,1,3,3,3-heksafluori-2-propanolia liuottimena käytettäessä kuituihin aiheutuu korroosiota ja myrkyllinen liuotin on mahdotonta poistaa valmiista kuiduista, mikä rajoittaa käyttökohteita esimerkiksi lääketeollisuudessa (Dong, J., Asandei et al. 2010). Tioliyhdisteet ovat osoittautuneet lupaavaksi vaihtoiseksi liuottimeksi (Dong, Jing, Asandei et al. 2010). Tutkitut tioliyhdisteet tioli polyvinyylialkoholi (TPVA) ja ditiotreitoli (DTT) vähentävät gluteliiniproteiinien välisiä disulfidi-sidoksia tiolin ja disulfidin korvautumisreaktiolla (Lagrain, Brijs et al. 2005, Dong, Jing, Asandei et al. 2010).

6 Electrospinningin parametrit

Electrospinningissä parametrien muutokset vaikuttavat valmistettävien kuitujen morfologiaan. Parametrien merkitys on tärkeää sekä electrospinningin toimintaperiaatteen että kuitujen konversion ymmärtämisen takia. Oikein asetettujen parametrien avulla voidaan varmistaa halutun halkaisijan ja morfologian kuitujen valmistuminen. Parametrit voidaan jakaa liuosparametreihin, prosessiparametreihin ja ympäristöparametreihin. (Li, Z., Wang 2013)

Tässä kappaleessa esitellään näiden osa-alueiden parametrit ja niiden vaikutus kuitujen valmistukseen.

6.1 Liuosparametrit

Liuosparametrien muutoksilla saadaan muuteltua valmistuvien kuitujen morfologiaa. Parametrien muuntelu ei kuitenkaan ole yksiselitteistä, sillä liuosparametrien muutokset ovat

riippuvaisia toisistaan ja usein yhden parametrin muutos vaikuttaa myös yhteen tai useampaan muuhun parametriin. Näitä riippuvaisuuksia parametrien muutosten välillä on esitelty seuraavissa liuosparametrejä käsittelevissä kappaleissa.

6.11 Konsentraatio

Polymeeriliuoksen konsentraatiolla on tärkeä osa valmistuvien kuitujen rakenteessa. Kuitujen valmistus on mahdollista vain tiettyjen konsentraatioiden välillä, jotka riippuvat käytettävistä polymeereistä, liuoksen pintajännityksestä sekä liuoksen viskositeetistä. Liuoksen viskositeettiä pystytään vuorostaan muuttamaan konsentraatiota muuttamalla (Ki, Baek et al. 2005). Yleisesti konsentraation kasvaessa myös valmistuvien kuitujen halkaisija kasvaa näiden rajakonsentraatioiden sisällä pysyessä (Deitzel, Kleinmeyer et al. 2001). Erittäin matala konsentraatioista polymeeriliuosta käytettäessä kuitujen valmistus ei onnistu ollenkaan ja electrospinningin sijaan tapahtuu electrospraying (Deitzel, Kleinmeyer et al. 2001). Erittäin korkea konsentraatioista polymeeriliuosta käytettäessä taas kuitujen halkaisija kasvaa niin suureksi, että valmistuvat kuidut eivät ole nanomittakaavassa (Yang, Q., Li et al. 2004). Taulukossa 1 on esitelty kriittisiä konsentraatioita sekä näissä konsentraatioissa valmistuvien tuotteiden morfologiaa.

Taulukko 1. polymeeriliuoksen neljä kriittistä konsentraatiota (Deitzel, Kleinmeyer et al. 2001), (Li, Z., Wang 2013), (Yang, Q., Li et al. 2004)

Liuoksen konsentraatio	Electrospinningillä valmistunut tuote
Erittäin matala konsentraatio	Polymeerisiä mikro- tai nanopartikkeleita, ei kuituja.
Hieman korkeampi konsentraatio, edelleen sopivan konsentraatioalueen alapuolella	Sekoitus kuituja ja helmiä
Kuitujen valmistukseen sopiva konsentraatio	Tasaisia nanokuituja
Erittäin korkea konsentraatio	Nanokokoa suurempia kierteellä olevia mikrokuituja

6.12 Polymeerin molekyylipaino

Valittujen polymeerien molekyylipaino kertoo molekyylien keskinäisestä sotkeutumisesta liuoksessa. Molekyylipainon kasvaessa polymeerit sotkeutuvat enemmän toisiinsa nostoen liuoksen viskositeettiä. Valitun polymeerin molekyylipaino vaikuttaa tarvittavaan konsentraatioon, jotta electrospinningissä valmistuu tasaisia nanokuituja. Liian matalaa konsentraatiota käytettäessä syntyy kuitujen lisäksi helmiä, kun taas liian korkeaa konsentraatiota käytettäessä kuidut eivät enää pysy nanomittakaavassa. (Li, Z., Wang 2013)

Jos polymeerin molekyylimassa on liian suuri, syntyy helpommin mikrokuituja nanokuitujen sijaan jopa pienillä konsentraatioilla (Zhao, Yang et al. 2005). Lisäksi tutkimuksesta selviää, että erittäin suuren molekyylimassan omaavia polymeerejä käytettäessä valmistuneet kuidut omaavat tietynlaisen aiemmin mainitun kierrakerakenteen, kuten aiemmin mainittu kierrakerakenne myös erittäin pieniä konsentraatioita käytettäessä (Zhao, Yang et al. 2005). Molekyylipaino ei kuitenkaan ole yhtä merkityksellinen, jos molekyylin väliset vuorovaikutukset voidaan saada aikaan esimerkiksi oligomeerin avulla (Li, Z., Wang 2013).

6.13 Viskositeetti

Polymeeriliuoksen viskositeettiä pidetään eniten valmistuvien kuitujen morfologiaan vaikuttavana parametrinä (Amariei, Manea et al. 2017). Tasaisia kuituja valmistettaessa konsentraation tulee olla tiettyjen rajojen sisällä, jotka vaihtelevat eri polymeerien välillä (Li, Z., Wang 2013). Viskositeetti on riippuvainen konsentraatiosta ja käytetyn polymeerin molekyylipainosta ja kuten edellä on mainittu, viskositeettiä voidaan muuttaa parametrien välisen riippuvuuden takia liuoksen konsentraatiota muuttamalla. Liian matalaviskositeettistä liuosta käytettäessä pelkkien helmien, tai helmiä sisältävien kuitujen syntyminen on mahdollista (Ki, Baek et al. 2005). Tällaisessa tilanteessa liuoksen korkea pintakonsentraatio ja matala viskositeetti aiheuttaa suuttimen päässä olevan Taylorin kartion muodon vaihtelua, jonka seurauksena liuossuihkuun syntyy pisaroita, jotka liuottimen haihtuessa aiheuttavat kuituun helmiä (Ki, Baek et al. 2005). Joissain tapauksissa suihku ei ole ollenkaan jatkuvaa ja electrospinningin sijaan tapahtuu electrospraying, jonka takia jatkuvan kuidun sijaan syntyy

pelkkiä helmiä tai nanopartikkeleita (Ki, Baek et al. 2005). Liian korkean viskositeetin omaavaa liuosta käytettäessä valmistuvien kuitujen halkaisija kasvaa, kuituihin syntyy helmiä ja liuoksen pumppaaminen suuttimen kautta muuttuu haastavaksi, jopa mahdottomaksi (Amariei, Manea et al. 2017).

6.14 Pintajännitys

Kuten liian matalan viskositeetin omaavan liuoksen tapauksessa, myös pintajännityksen ollessa liian korkea aiheutuu Taylorin kolmion muotoon muutoksia, jotka aiheuttavat pisaroita liuossuihkuun (Haghi, Akbari 2007). Liuoksen pintajännitystä ja viskositeettiä voidaan muuttaa liuotinten suhdetta muuttamalla. Tällöin tasaisia kuituja voidaan valmistaa muuttamatta muita liuosparametrejä. Pintajännitys määrittääkin rajat, joiden sisällä electrospinningillä on mahdollista valmistaa nanokuituja, kun muut liuosparametrit pidetään vakiona (Li, Z., Wang 2013). Matala pintajännitys myös mahdollistaa heikomman sähkökentän käytön (Haghi, Akbari 2007). Pintajännityksen madaltaminen ei kuitenkaan aina ole kannattavaa ja jännityksen laskiessa liian pieneksi on jatkuvien kuitujen valmistaminen mahdotonta.

6.15 Konduktiivisuus

Konduktiivisuudella tarkoitetaan liuoksen sähkönjohtavuutta, joka on riippuvainen käytetyille aineille ominaisista arvoista. Käytetty polymeeri, liuotin ja mahdolliset suolat määrittävät liuoksen konduktiivisuuden. Polymeeriliuoksen konduktiivisuutta voidaan kuitenkin hieman muuttaa, esimerkiksi erilaisten suolojen lisääminen käytettävään liuokseen nostaa pintavaraustiheyttä, jonka seurauksena suuttimesta sähkökenttään ohjautuva liuossuihku altistuu suuremmalle määrälle elongaatiovoimia (Zong, Kim et al. 2002). Elongaatiovoimien kasvaessa kuidun venyminen kasvaa, jonka takia halkaisija pienenee. Erilaiset suolat aiheuttavat erisuuruisten muutoksen syntyvän kuidun halkaisijaan (Zong, Kim et al. 2002). Tämä voidaan selittää sekä liuossuihkun pintavaraustiheyden vaihtelulla että itse suolojen ionikoolla. Pienemmällä ioneilla on korkeampi varaustiheys ja täten korkeampi liikkuvuus ulkoisen

sähkökentän alla (Zong, Kim et al. 2002). Korkeampi konduktiivisuus voidaan saavuttaa myös käyttämällä erilaisia liuottimia. Esimerkiksi orgaanista liuotinta käyttämällä voidaan polymeeriliuoksen konduktiivisuutta kasvattaa ja täten valmistaa ohuempia kuituja (Li, Z., Wang 2013). Ultraohuiden nanokuitujen valmistamisessa käytetään erittäin matalakonsentraatioista polymeeriliuosta, jonka seurauksena kuituihin syntyy usein helmiä (Huang, C., Chen et al. 2006). Huang, C., Chen et al.:n Tutkimuksessa liuoksen konduktiivisuutta nostettiin suolan avulla, jonka jälkeen helmiä ei syntynyt ja tasaista ultraohutta nanokuitua pystyttiin valmistamaan. Myös Zong, Kim et al. huomasi tutkimuksessaan korkeamman konduktiivisuuden sekä ohentavan valmistuneita kuituja että pienentävän syntyneitä helmiä ja niiden määrää. Yleisesti voidaan siis olettaa korkeamman konduktiivisuuden olevan kannattavaa nanokuituja valmistettaessa.

6.2 Prosessiparametrit

Prosessiparametrien optimoinnin avulla pystytään vaikuttamaan valmistuvien kuitujen morfologiaan kuten liuosparametrienkin avulla. Prosessiparametrien muuttaminen on kuitenkin huomattavasti helpompaa, koska parametrien välillä ei ole riippuvuutta kuten liuosparametrien tapauksessa. Käytetty laitteisto asettaa prosessiparametreille minimi- ja maksimiarvot laitteiston ominaisuuksista riippuen.

6.21 Jännite

Sähkökentän jännityksen tulee minimissään olla suurempi kuin liuoksen pintajännitys, jotta Taylorin kartiosta purkautuu liossuihku. Käytettäessä polyeteeni oksidia (PEO) polymeerinä electrospinningissä sähkökentän jännitteellä ei ole juurikaan merkitystä valmistuvan kuidun halkaisijaan (Reneker, Chun 1996). Kun taas polyvinyylialkoholilla (PVA) ja veden liuosta käytettäessä jännitteen kasvattaminen kasvatti myös valmistuvien kuitujen halkaisijaa (Zhang, C., Yuan et al. 2005). Useissa tutkimuksissa on myös huomattu jännitteen kasvattamisen ohentavan valmiita kuituja. Esimerkiksi Yuan, Zhang et al. huomasi tutkimuksessaan

valmistettujen kuitujen halkaisijan pienenevän jännitettä kasvatettaessa (Yuan, Zhang et al. 2004). Jännitteen vaikutus valmistuvien kuitujen morfologiaan ei olekaan täysin yksiselitteinen, vaan vaikutukset ja niiden suuruus riippuu käytetystä polymeeristä sekä suuttimen, josta liuos johdetaan, ja keräysalustan välisestä etäisyydestä (Li, Z., Wang 2013). Lisäksi jännitteen kasvattaminen nostaa myös kuituun syntyvien helmien todennäköisyyttä (Deitzel, Kleinmeyer et al. 2001).

6.22 Virtausnopeus

Virtausnopeus, jolla polymeeriliuosta pumpataan suodattimen läpi, vaikuttaa kuivumisaikaan ja kuituja venyttävien voimien määrään (Yuan, Zhang et al. 2004). Matalaa virtausnopeutta käytettäessä liuos on tarpeeksi pitkän ajan sähkökentässä, jotta liuotin haihtuu ja kuituun kohdistuu pidentäviä voimia. Suuria virtausnopeuksia käytettäessä kuituihin jää helmiä ja halkaisija on huomattavasti suurempi (Yuan, Zhang et al. 2004). Sähkökentälle altistumisen aikaa voidaan kasvattaa suuttimen ja keräysalustan välistä etäisyyttä kasvattamalla, mikä saattaa auttaa ohuempien kuitujen valmistuksessa (Yuan, Zhang et al. 2004).

6.23 Suuttimen ja keräysalustan välinen etäisyys

Suuttimen ja keräysalustan välinen etäisyys vaikuttaa liuossuihkun sähkökentälle altistumisen pituuteen, mikä vaikuttaa syntyvien kuitujen morfologiaan. Mitä lyhyempi väli on, sitä lyhyempi on myös altistumisaika sähkökentälle. Liian lyhyt altistumisaika seurauksena liuotin ei haihdu kokonaan ja kuituun ei kohdistu yhtä paljoa venyttäviä voimia (Li, Z., Wang 2013). Liian pitkä etäisyys voi puolestaan aiheuttaa helmien muodostumista kuituihin. Suuttimen ja keräysalustan etäisyys kannattaa tästä syystä olla optimaalinen halutunlaisen morfologian omaavien kuitujen valmistusta varten, pidempi etäisyys suosii ohuempien kuitujen syntymistä (Yuan, Zhang et al. 2004). Normaaleissa laboratorio-olosuhteissa etäisyys on usein noin 10-25 senttimetriä (Greiner, Wendorff 2007).

6.24 Keräysalusta

Keräysalusta toimii usein johtokykyisenä substraattina varautuneiden kuitujen talteen ottamiseksi. Alumiinifolio on yleisesti käytetty materiaali, mutta kuitujen siirtäminen alumiinifolion päältä käyttöä varten toisille substraateille on haastavaa (Li, Z., Wang 2013). Tästä johtuen erilaisia vaihtoehtoisia keräystapoja ja -laitteita on kehitetty. Esimerkiksi pyöriviä keräysalustoja, erilaisia emtallilankaverkkoja ja nestekylpyjä (Xu, C. Y., Inai et al. 2004, Wang, X., Um et al. 2005, Ki, Kim et al. 2007). Keräysalustan valinnalla on myös merkitystä valmistuvien kuitujen morfologiaan ja polymeerien electrospinningin mahdollisuuksiin (Wang, X., Um et al. 2005). Nestekylpyä kerääjänä käytettäessä valmistuneet kuidut muodostavat lisäksi 3D-rakenteen, joka ei tavallista tasomaista kerääjää käytettäessä ole mahdollista (Ki, Kim et al. 2007). Lisäksi Ki, Kim et al. pystyivät tutkimuksessaan nestekylvyn konsentraatiota muuttamalla vaikuttamaan valmistuvien kuitujen kokoon.

6.3 Ympäröivät parametrit

Ympäristön parametreja ovat tilan, jossa electrospinning tapahtuu, ominaisuudet. Lisäksi ympäröiviin parametreihin kuuluu myös käytetyn polymeeriliuoksen lämpötila. Näistä parametreista ilmankosteuden, ilmavirran ja liuoksen lämpötilan on todistettu vaikuttavan kuitujen morfologiaan (Casper, Stephens et al. 2004, Mit-uppatham, Nithitanakul et al. 2004, Doshi, Reneker 1993).

Liuoksen lämpötilan muutos vaikuttaa syntyvien kuitujen halkaisijaan, mutta ei vähennä kuituihin syntyvien helmien määrää tai muuten muuta niiden morfologiaa (Mit-uppatham, Nithitanakul et al. 2004). Liuoksen lämpötilan nostaminen aiheuttaa kuitujen halkaisijan pienenemistä, joka johtuu viskositeetin, pintajännityksen ja konduktiivisuuden laskusta (Mit-uppatham, Nithitanakul et al. 2004).

Electrospinning-tilan ilmankosteus vaikuttaa syntyvien kuitujen morfologiaan. Kuiduissa on huokosia, joiden määrä kasvaa ilmankosteuden kasvaessa. Huokokset syntyvät liuossuihkun

ollessa sähkökentässä, jolloin liuotin haihtuu ja kuidun pinnalle jää pieniä vesipisaroita, jotka haihtuessaankin jättävät jälkeensä painauman kuituun. (Casper, Stephens et al. 2004)

7 Parametrien vaikutus valittuja biopolymeerejä käytettäessä

7.1 Selluloosa

Selluloosan liuottaminen veteen tai yleisimpiin orgaanisiin liuottimiin on erittäin vaikeaa ja käytettävät liuottimet ovat haastavia sekä ympäristölle haitallisia (Meli, Miao et al. 2010). Tässä työssä keskitytäänkin ioninesteiden käyttöön vaihtoehtoisena liuottimena. Ioninesteiden poistaminen valmistetuista kuiduista on helpompaa, nesteet ovat helposti kierrätettäviä ja omaavat uniikkeja ominaisuuksia, kuten matalan sulamispisteen, termisen stabiiliuden ja erittäin pienen höyrynpaineen (Freire, Teles et al. 2011).

Kymmenet erilaiset ioninesteet liuottavat selluloosaa (Zakrzewska, Bogel-Lukasik et al. 2010). Taulukossa 2 on esitetty ioninesteitä, joita käytettäessä electrospinningillä on onnistuttu valmistamaan nanokuituja.

Taulukko 2. Ioninesteet, joita käytettäessä electrospinningillä on onnistuttu valmistamaan nanokuituja.

1-butyylimidi-3-metyylimidiatsoli kloridi	BMIMCl	(Quan, Kang et al. 2010)
1-allyylimidi-3-metyylimidiatsoli kloridi	AMIMCl	(Xu, S., Zhang et al. 2008)
1-etyylimidi-3-metyylimidiatsoli kloridi	EMIMCl	(Freire, Teles et al. 2011)

Liuottimen valinta vaikuttaa liuosparametreihin, jotka vaikuttavat valmistuneiden kuitujen morfologiaan. Pääliuottimen lisäksi joudutaan joskus käyttämään lisäaineita, kuten 1-dekyylimidi-

3-metyyli-imidatsolikloridia EMIMCl:n kanssa, tai dimetyylidulfoksidia (DMSO) AMIMCl:n ja BMIMCl:n kanssa (Quan, Kang et al. 2010, Freire, Teles et al. 2011, Xu, S., Zhang et al. 2008).

EMIMCl:ää liuottimena käytettäessä 1-dekyyli-3-metyyli-imidatsolikloridia lisätään liuokseen pintajännityksen kontrollointia varten (Freire, Teles et al. 2011). Freire, Teles et al. huomasi tutkimuksessaan yhdeksän osaa 8 m% selluloosaa sisältävän EMIMCl liuoksen ja yhden osan 1-dekyyli-3-metyyli-imidatsolikloridia sisältävän seoksen olevan optimaalinen kuitujen valmistusta varten 25 °C lämpötilassa ja tärkeimpien vaikuttavien parametrien olevan liuosparametrit sekä selluloosan liuenneisuusaste. Enemmän liuennutta selluloosaa sisältävää liuosta käytettäessä syntyy ohuempia ja homogeenisempiä kuituja (Freire, Teles et al. 2011). Näillä liuosparametreilla Freire, Teles et al suoritti electrospinningin 20 kV jännitteessä, suuttimen ja keräysalustan ollessa 12 senttimetrin etäisyydellä toisistaan. Keräysalustana käytettiin vesikylyä, jonka avulla myös liuottimet poistettiin valmistuneista kuiduista.

BMIMCl:n ja selluloosan liuokseen lisätään DMSO:ta edistämään kuitujen turpoamista, jotta viskositeettia saadaan laskettua (Quan, Kang et al. 2010). Electrospinning suoritettiin useissa eri liuoksen lämpötiloissa, joista 100 °C lämpötila oli optimaalinen, jotta selluloosa pysyisi liuenneena ja liuoksen viskositeetti sopivana (Quan, Kang et al. 2010). Quan, Kang et al:n tutkimustuloksissa huomattiin 4 m% selluloosaa, sekä noin 0,33 m% DMSO:ta sisältävän liuoksen omaavaan optimaaliset parametrit kuitujen valmistukseen. Näiden liuosparametrien kanssa Quan, Kang et al:n tutkimuksessa käytettiin 15 senttimetrin etäisyyttä suuttimen ja keräysalustan välillä, sekä 15 kV jännitettä sähkökentässä. Keräysalustana käytettiin vesikylyä, koska vesi liottaa käytetyn ioninesteen, mutta ei selluloosaa.

DMSO:ta lisätään AMIMCl:n ja selluloosan liuokseen samasta syystä eli viskositeetin madaltamiseksi (Xu, S., Zhang et al. 2008). Tutkimuksessaan Xu S., Zhang et al. sai tuotettua ohuimpia kuituja käyttäessään liuosta, joka koostui yhdestä osasta 5 m% selluloosaa sisältävää AMIMCl liuosta ja neljästä osasta DMSO:ta. Jännitteenä tällaiselle liuokselle käytettiin 15kV ja etäisyytenä suuttimen ja keräysalustan välillä 12 senttimetriä. Keräysalustana käytettiin pyörivää metallilankarullaa. Myös vesikylyyn käyttö keräysalustana olisi mahdollista, koska AMIMCl liukenee veteen ja kuidut pestään valmistumisen jälkeen vedellä liuottimen

poistamiseksi (Xu, S., Zhang et al. 2008). Ilmankosteuden nostaminen kasvattaa valmistuvan kuidun määrää, mutta vaikeuttaa liuottimen pesemistä valmiista kuiduista, sillä vedellä pesemisen sijaan kuituja täytyy liottaa etanolissa useiden tuntien ajan (Xu, S., Zhang et al. 2008).

7.2 Gelatiini

Gelatiinista valmistettujen kuitujen käyttökohteet ovat rajalliset korkean vesiliukoisuutensa takia, josta johtuen gelatiinista valmistetut nanokuidut ovat aiemmin usein sisältäneet lisäksi myös toista polymeeriä vesiliukoisuuden vähentämiseksi (Laha, Yadav et al. 2016). Esimerkiksi gelatiinin ja polykarbolaktonin (PCL) sekä gelatiinin ja polyvinyylialkoholin (PVA) seoksista on aiemmin valmistettu nanokuituja (Yang, D., Li et al. 2007, Chong, Phan et al. 2007). Nämä polymeeriseokset voidaan kuitenkin korvata pelkästä gelatiinista valmistetuilla nanokuiduilla, jos gelatiinin rakennetta muutetaan silloituksen avulla vettähylykivämpään muotoon, jolloin nanokuitujen laajempi käyttö eri tarkoituksissa on mahdollista (Laha, Yadav et al. 2016).

Gelatiinin silloitus voidaan aikaansaada useilla erilaisilla kemiallisilla ja fysikaalisilla reaktioilla. Kemialliset keinot ovat kuitenkin selvästi tehokkaampia ja eniten käytetty kemikaali gelatiinin silloitukseen on glutaraldehydi (GTA) (Zhang, Y. Z., Venugopal et al. 2006). GTA on tehokas, nopea, halpa ja helposti saatavilla oleva orgaaninen yhdiste, jota käytetään esimerkiksi desinfiointiaineena ja säilöntäaineena sekä yleisesti orgaanisessa kemiassa. GTA:n haittapuolena on mahdollinen soluille haitallisten sytoksisten aineiden syntyminen, mikä pystytään kuitenkin välttämään käyttämällä lyhyttä reaktioaikaa silloittumisreaktiossa (Wang, H., Feng et al. 2011, Laha, Yadav et al. 2016).

Silloitus GTA:ta käytettäessä voidaan aikaansaada altistamalla valmistetut kuidut kylläiselle GTA höyrylle, tai lisäämällä electrospinningiin käytettävään polymeeriliuokseen GTA:ta (Lu, Ma et al. 2015, Laha, Yadav et al. 2016). Tutkimuksessaan Lu, Ma et al. sai polymeeriliuokseen lisätyn GTA:n avulla tasaisemmin silloittuneita ja suuremman vetolujuuden omaavia kuituja höyryn avulla silloitettuihin verrattuna. Stabiileimmat nanokuidut valmistuivat käytettäessä 10 m% gelatiiniliuosta, joka sisälsi 1,0 mol/L GTA:ta (Lu, Ma et al. 2015). Kuitenkin myös höyryn

avulla suoritettulla silloittumisella saadaan aikaiseksi liukenemisen madaltumista sekä termistä vakautta (Laha, Yadav et al. 2016, Lu, Ma et al. 2015).

Electrospinning-laitteistossaan Laha, Yadav et al. käytti 12 kV jännitettä, 10 cm etäisyyttä ja keräysalustana käytettiin alumiinifoliota. Polymeeriliuoksena käytettiin 20 m% gelatiinia sisältävää tislattua vettä ja electrospinning suoritettiin 27 °C lämpötilassa 50% ilmankosteudessa. Näitä parametrejä käytettäessä gelatiinista pystyttiin valmistamaan halkaisijaltaan huomattavasti alle mikrometrisiä kuituja (Laha, Yadav et al. 2016).

7.3 Gluteeni

Gluteenin ollessa veteen liukenematon aine electrospinningiä varten valmistettavan polymeeriliuoksen aikaansaamiseksi tulee liuokseen lisätä gluteenin lisäksi liukenevuutta parantavaa lisäainetta. Useita erilaisia tapoja kuitujen valmistuksen mahdollistamiselle on esitetty ja sopivin polymeeriliuos riippuu kuidun halutuista ominaisuuksista. Vehnägluteeni on yleisesti electrospinningiin käytetty polymeeri ja kaikissa gluteenia käsittelevissä tutkimuksissa, joihin tässä työssä on viitattu, käytettiin vehnägluteenia tai sen osia.

PVA (polyvinyylialkoholi) on yleisesti käytetty lisäaine, jonka ansiosta gluteenista voidaan valmistaa vesipohjainen polymeeriliuos (Han, Chen 2013, Dong, Jing, Asandei et al. 2010, Yıldız, Kara et al. 2020). PVA on toimiva liuotin myrkyttömyytensä, biologisen hajoavuutensa ja mekaanisten ominaisuuksiensa ansiosta (Dhandayuthapani, Mallampati et al. 2014).

Tioliryhmän sisältävät lisäaineet vähentävät disulfidi-sidoksien määrää proteiinien välillä, mikä kasvattaa gluteenin vesiliukoisuutta (Dong, Jing, Asandei et al. 2010). Käytettäessä ditiotreitolia (DTT) ja polyvinyylialkoholia (TPVA), jossa on substituenttina vety- ja rikkiatomin muodostama tioliryhmä, lisäaineena korkean gluteenikonsentraation (11 g/dL) liuoksessa valmistuneet kuidut ovat ohuempia kuin käytettäessä PVA:ta vastaavassa konsentraatioissa lisäaineena (Dong, Jing, Asandei et al. 2010). Matalissa konsentraatioissa (9 g/dL) PVA:ta käytettäessä saadaan kuitenkin ohuempia ja parempilaatuisia kuituja (Dong, Jing, Asandei et al. 2010).

Koko gluteenimolekyylin käyttämisen sijaan on gluteenin sisältämien gliadiini- ja gluteliini-ryhmien erottelu toisistaan mahdollista (Han, Chen 2013). Gluteliini-ryhmän proteiineissa esiintyvillä disulfidi-vety -sidoksilla on merkittävä vaikutus gluteenin rakenteellisiin ja viskoelastisiin ominaisuuksiin (Yıldız, Kara et al. 2020). Tästä johtuen gluteliiniproteiinin erotus itse gluteenista on tiettyjä mekaanisia ominaisuuksia tavoiteltaessa kannattavaa valmistettaessa kuituja electrospinningin avulla. Erotettu proteiini voidaan liuottaa PVA:n avulla vesipohjaiseen liuokseen (Han, Chen 2013). Vehnägluteenista erotettavan gluteniinin ja PVA:n ominaisuudet toimivat yhdessä siten, että yhdistelmäpolymeerissä aineet parantavat toistensa ominaisuuksia. PVA:n lisäys parantaa gluteniinin vetolujuutta ja joustavuutta, kun taas gluteniini kasvattaa PVA:n elastisuutta, ilmanläpäisevyyttä ja vesiliukoisuutta (Han, Chen 2013).

Vehnägluteenia käytettäessä myös gliadiini-ryhmän proteiini voidaan erottaa ja käyttää polymeerinä nanokuitujen valmistukseen (Yıldız, Kara et al. 2020). Gliadiini liukenee etanoliin ja sen ominaisuuksia pystytään muuttamaan käyttämällä etanolin lisäksi toista liuotinta (Yıldız, Kara et al. 2020). Gliadiinia käytetään gluteniinia useammin lääketieteellisissä sovelluksissa (Yıldız, Kara et al. 2020).

Koska gluteenia käytettäessä useita erilaisia liuotin ja valmistelutapoja on mahdollista käyttää, myös electrospinningin parametrien vaikutus ja optimointi vaihtelee. Taulukossa 3 on esitetty eri prosesseissa käytettyjä parametrejä mahdollisimman ohuiden ja helmettömien kuitujen valmistamiseksi.

Taulukko 3. Gluteenia, gluteniinia ja gluteliinia käytettäessä optimoidut parametrit electrospinningiin. Aineet on esitetty muodossa Biopolymeeri/lisäaine. (Han, Chen 2013, Dong, Jing, Asandei et al. 2010)

	Gluteeni/PVA	Gluteeni/TPVA	Gluteeni/DTT	Gluteniini/PVA	Gliadiini
Jännite (kV)	20	20	20	20	15
Etäisyys (cm)	10	10	10	15	10
Virtausnopeus (mL/h)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Lämpötila (°C)	25	25	25	25	25
Lisäaineen määrä	4,66 m%	3,52 m%	0,28 m%	6,5 g/dL	-
Biopolymeerin määrä	55,3 m%	73,9 m%	88,1 m%	2 g/dL	22,5 mol/L

Gluteeni/PVA, gluteeni/TPVA ja gluteeni/DTT seoksissa liuottimena käytettiin veden ja 1-propanolin seosta, jossa kumpaakin ainetta oli sama tilavuus (Dong, Jing, Asandei et al. 2010). Gluteniinin ja PVAn seos liuotettiin kahdesti tislattuun veteen, johon lisättiin 2,5 g/dL Natriumlauryylisulfaattia (Han, Chen 2013). Gliadiinista valmistettiin liuos käyttämällä 70% etanolia ja 30% vettä sisältävää liuotinta (Akman, Bozkurt et al. 2019).

8 Yhteenveto ja johtopäätökset

Työssä tutustuttiin nanokuitujen valmistukseen electrospinning-menetelmällä, menetelmään vaikuttaviin parametreihin sekä tutkittiin mahdollisuuksia valittujen biopolymeerien käyttöön valmistuksen raaka-aineena. Gluteenin, gelatiinin ja selluloosan käytön tutkiminen ilman toista polymeeriä on vielä vähäistä, mutta positiivisia tuloksia ja uusia käsittelytapoja valmistuneiden kuitujen ominaisuuksien parantamiseksi on löydetty.

Selluloosaa polymeerinä käytettäessä polymeeriliuoksen valmistus on onnistunut käytettäessä ympäristöystävällisiä ja kierrätettäviä ioninesteitä liuottimena. Taulukossa 2 on esitelty kolme erilaista ioninestettä, joita käytettäessä nanokuitujen valmistus on onnistunut.

Gelatiinista on onnistuttu valmistamaan vettähylykiviä nanokuituja ilman toisena polymeerinä käytettävää polykarbolaktonia tai polyvinyylialkoholia silloittamalla gelatiinipolymeerit joko ennen electrospinningiä tai sen jälkeen. Silloittamiseen on useita erilaisia kemiallisia ja fysikaalisia menetelmiä, joista yleisimmin käytetty on silloitus glutaraldehydin avulla joko altistamalla valmistetut kuidut kylläiselle höyrylle tai lisäämällä ainetta polymeeriliuokseen.

Vehnägluteenista pystytään valmistamaan laadukkaita kuituja useilla eri tavoilla. Gluteenin osia, gluteeniinia ja gliadiinia, voidaan erottaa ja käyttää kuitujen valmistukseen polyvinyylialkoholin ja etanolin avulla. Vehnägluteenia voidaan myös käyttää suoraan raaka-aineena ja polyvinyylialkoholin korvaamiseksi on esitetty tioli-yhdisteiden käyttöä lisäaineena. Vehnägluteenista nanokuituja valmistettaessa vaaditut ominaisuudet määrittelevät suurelta osin optimaalisen lisäaineen ja käsittelytavan, sillä kaikilla kappaleessa 7.3 mainituilla valmistustavoilla nanokuituja onnistuttiin valmistamaan.

Tässä työssä esiteltyjen tutkimustuloksien perusteella kaikkien kolmen biopolymeerin käyttö nanokuitujen valmistukseen electrospinning -menetelmällä on mahdollista. Lisäksi näiden kolmen biopolymeerin käyttö mahdollistaa ympäristöystävällisemmän nanokuitujen valmistuksen työssä esitettyjen valmistustapojen ja liuotin- sekä lisäaineiden myötä.

SISÄLLYSLUETTELO

AKMAN, P.K., BOZKURT, F., BALUBAID, M. and YILMAZ, M.T., 2019. Fabrication of Curcumin-loaded Gliadin Electrospun Nanofibrous Structures and Bioactive Properties. *Fibers and Polymers*, **20**(6), pp. 1187-1199.

AMARIEI, N., MANEA, L.R., BERTEA, A.P., BERTEA, A. and POPA, A., 2017. The influence of polymer solution on the properties of electrospun 3D nanostructures, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 2017, IOP Publishing, pp. 012092.

BARHOUM, A., PAL, K., RAHIER, H., ULUDAG, H., KIM, I.S. and BECHELANY, M., 2019. *Nanofibers as new-generation materials: From spinning and nano-spinning fabrication techniques to emerging applications*.

CASPER, C.L., STEPHENS, J.S., TASSI, N.G., CHASE, D.B. and RABOLT, J.F., 2004. Controlling surface morphology of electrospun polystyrene fibers: effect of humidity and molecular weight in the electrospinning process. *Macromolecules*, **37**(2), pp. 573-578.

CHOI, Y.S., HONG, S.R., LEE, Y.M., SONG, K.W., PARK, M.H. and NAM, Y.S., 1999. Study on gelatin-containing artificial skin: I. Preparation and characteristics of novel gelatin-alginate sponge. *Biomaterials*, **20**(5), pp. 409-417.

CHONG, E.J., PHAN, T.T., LIM, I.J., ZHANG, Y.Z., BAY, B.H., RAMAKRISHNA, S. and LIM, C.T., 2007. Evaluation of electrospun PCL/gelatin nanofibrous scaffold for wound healing and layered dermal reconstitution. *Acta biomaterialia*, **3**(3), pp. 321-330.

DARISTOTLE, J.L., BEHRENS, A.M., SANDLER, A.D. and KOFINAS, P., 2016. A Review of the Fundamental Principles and Applications of Solution Blow Spinning. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **8**(51), pp. 34951-34963.

DEITZEL, J.M., KLEINMEYER, J., HARRIS, D. and BECK TAN, N.C., 2001. *The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles*.

DHANDAYUTHAPANI, B., MALLAMPATI, R., SRIRAMULU, D., DSOUZA, R.F. and VALIYAVEETIL, S., 2014. PVA/gluten hybrid nanofibers for removal of nanoparticles from water. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **2**(4), pp. 1014-1021.

DONG, J., ASANDEI, A.D. and PARNAS, R.S., 2010. *Aqueous electrospinning of wheat gluten fibers with thiolated additives*.

DONG, J., ASANDEI, A.D. and PARNAS, R.S., 2010. *Aqueous electrospinning of wheat gluten fibers with thiolated additives*.

DOSHI, J. and RENEKER, D.H., 1993. Electrospinning process and applications of electrospun fibers, *Conference Record of the 1993 IEEE Industry Applications Conference Twenty-Eighth IAS Annual Meeting 1993*, IEEE, pp. 1698-1703.

EPA, 1990. *AP 42 Emissions factors*.

FREIRE, M.G., TELES, A.R.R., FERREIRA, R.A., CARLOS, L.D., LOPES-DA-SILVA, J.A. and COUTINHO, J.A., 2011. Electrospun nanosized cellulose fibers using ionic liquids at room temperature. *Green Chemistry*, **13**(11), pp. 3173-3180.

GREINER, A. and WENDORFF, J.H., 2007. Electrospinning: a fascinating method for the preparation of ultrathin fibers. *Angewandte Chemie International Edition*, **46**(30), pp. 5670-5703.

HAGHI, A.K. and AKBARI, M., 2007. Trends in electrospinning of natural nanofibers. *physica status solidi (a)*, **204**(6), pp. 1830-1834.

HAN, Y. and CHEN, H., 2013. Enhancement of nanofiber elasticity by using wheat glutenin as an addition. *Polymer Science Series A*, **55**(5), pp. 320-326.

HUANG, C., CHEN, S., LAI, C., RENEKER, D.H., QIU, H., YE, Y. and HOU, H., 2006. Electrospun polymer nanofibres with small diameters. *Nanotechnology*, **17**(6), pp. 1558.

HUANG, Y., DUAN, X., WEI, Q. and LIEBER, C.M., 2001. Directed assembly of one-dimensional nanostructures into functional networks. *Science*, **291**(5504), pp. 630-633.

KI, C.S., BAEK, D.H., GANG, K.D., LEE, K.H., UM, I.C. and PARK, Y.H., 2005. *Characterization of gelatin nanofiber prepared from gelatin-formic acid solution*.

KI, C.S., KIM, J.W., HYUN, J.H., LEE, K.H., HATTORI, M., RAH, D.K. and PARK, Y.H., 2007. Electrospun three-dimensional silk fibroin nanofibrous scaffold. *Journal of Applied Polymer Science*, **106**(6), pp. 3922-3928.

KLEMM, D., HEUBLEIN, B., FINK, H. and BOHN, A., 2005. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte chemie international edition*, **44**(22), pp. 3358-3393.

LAGRAIN, B., BRIJS, K., VERAVERBEKE, W.S. and DELCOUR, J.A., 2005. *The impact of heating and cooling on the physico-chemical properties of wheat gluten-water suspensions*.

LAHA, A., SHARMA, C.S. and MAJUMDAR, S., 2016. Electrospun gelatin nanofibers as drug carrier: effect of crosslinking on sustained release. *Materials Today: Proceedings*, **3**(10), pp. 3484-3491.

- LAHA, A., YADAV, S., MAJUMDAR, S. and SHARMA, C.S., 2016. *In-vitro release study of hydrophobic drug using electrospun cross-linked gelatin nanofibers*.
- LEE, J.B., KO, Y., CHO, D., PARK, W.H. and KWON, O.H., 2017. Modification and optimization of electrospun gelatin sheets by electron beam irradiation for soft tissue engineering. *Biomaterials research*, **21**(1), pp. 14.
- LEE, K.Y., JEONG, L., KANG, Y.O., LEE, S.J. and PARK, W.H., 2009. Electrospinning of polysaccharides for regenerative medicine. *Advanced Drug Delivery Reviews*, **61**(12), pp. 1020-1032.
- LI, J., HE, A., ZHENG, J. and HAN, C.C., 2006. Gelatin and Gelatin–Hyaluronic Acid Nanofibrous Membranes Produced by Electrospinning of Their Aqueous Solutions. *Biomacromolecules*, **7**(7), pp. 2243-2247.
- LI, Z. and WANG, C., 2013. *One-dimensional nanostructures: electrospinning technique and unique nanofibers*. Springer.
- LU, W., MA, M., XU, H., ZHANG, B., CAO, X. and GUO, Y., 2015. *Gelatin nanofibers prepared by spiral-electrospinning and cross-linked by vapor and liquid-phase glutaraldehyde*.
- LUCIA, L., LUCIA, L. and AYOUB, A., 2018. *Polysaccharide-based Fibers and Composites : Chemical and Engineering Fundamentals and Industrial Applications*. Cham: Springer International Publishing.
- MACKLEY, M.R., 1978. Polymer processing: the physics of stretching chains. *Physics in Technology*, **9**(1), pp. 13-19.
- MELI, L., MIAO, J., DORDICK, J.S. and LINHARDT, R.J., 2010. Electrospinning from room temperature ionic liquids for biopolymer fiber formation. *Green Chemistry*, **12**(11), pp. 1883-1892.
- MIT-UPPATHAM, C., NITHITANAKUL, M. and SUPAPHOL, P., 2004. Ultrafine electrospun polyamide-6 fibers: effect of solution conditions on morphology and average fiber diameter. *Macromolecular Chemistry and Physics*, **205**(17), pp. 2327-2338.
- NAGY, B., GEISSLER, E. and LÁSZLÓ, K., 2020. *Room temperature ionic liquids to tailor resorcinol – Formaldehyde polymer gels*.
- OJHA, S., 2017. *10 - Structure–property relationship of electrospun fibers*. Woodhead Publishing.
- PEARSON, J.R.A. and RICHARDSON, S.M., 1983. *Computational Analysis of Polymer Processing*.

- PRESTON, J., 2016. Man-Made Fibres. *Encyclopædia Britannica*, **2**.
- QUAN, S.-., KANG, S.-. and CHIN, I.-., 2010. *Characterization of cellulose fibers electrospun using ionic liquid*.
- RAMAKRISHNA, S., 2005. *An introduction to electrospinning and nanofibers*.
- RENEKER, D.H. and CHUN, I., 1996. Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning. *Nanotechnology*, **7**(3), pp. 216.
- SMITH, R., 2005. *Biodegradable polymers for industrial applications*. CRC Press.
- SOLDO, A., MILETIĆ, M. and AUAD, M.L., 2020. Biopolymers as a sustainable solution for the enhancement of soil mechanical properties. *Scientific Reports*, **10**(1), pp. 1-13.
- WANG, H., FENG, Y., ZHAO, H., LU, J., GUO, J., BEHL, M. and LENDLEIN, A., 2011. Controlled heparin release from electrospun gelatin fibers. *Journal of Controlled Release*, **152**.
- WANG, X., UM, I.C., FANG, D., OKAMOTO, A., HSIAO, B.S. and CHU, B., 2005. *Formation of water-resistant hyaluronic acid nanofibers by blowing-assisted electro-spinning and non-toxic post treatments*.
- WARD, I.M. and SWEENEY, J., 2012. *Mechanical properties of solid polymers*. John Wiley & Sons.
- WEI, X.W., GUO, G., GONG, C.Y., GOU, M.L. and QIAN, Z.Y., 2011. Biodegradable polymers: research and applications. *A Handbook of Applied Biopolymer Technology*. pp. 365-387.
- WOERDEMAN, D.L., VERAVERBEKE, W.S., PARNAS, R.S., JOHNSON, D., DELCOUR, J.A., VERPOEST, I. and PLUMMER, C.J.G., 2004. *Designing new materials from wheat protein*.
- XU, C.Y., INAI, R., KOTAKI, M. and RAMAKRISHNA, S., 2004. *Aligned biodegradable nanofibrous structure: a potential scaffold for blood vessel engineering*.
- XU, S., ZHANG, J., HE, A., LI, J., ZHANG, H. and HAN, C.C., 2008. Electrospinning of native cellulose from nonvolatile solvent system. *Polymer*, **49**(12), pp. 2911-2917.
- YANG, D., LI, Y. and NIE, J., 2007. Preparation of gelatin/PVA nanofibers and their potential application in controlled release of drugs. *Carbohydrate Polymers*, **69**(3), pp. 538-543.
- YANG, Q., LI, Z., HONG, Y., ZHAO, Y., QIU, S., WANG, C.E. and WEI, Y., 2004. Influence of solvents on the formation of ultrathin uniform poly (vinyl pyrrolidone) nanofibers

with electrospinning. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **42**(20), pp. 3721-3726.

YARIN, A.L., POURDEYHIMI, B. and RAMAKRISHNA, S., 2014. *Fundamentals and applications of micro-and nanofibers*. Cambridge University Press.

YILDIZ, A., KARA, A.A. and ACARTÜRK, F., 2020. *Peptide-protein based nanofibers in pharmaceutical and biomedical applications*.

YUAN, X., ZHANG, Y., DONG, C. and SHENG, J., 2004. Morphology of ultrafine polysulfone fibers prepared by electrospinning. *Polymer International*, **53**(11), pp. 1704-1710.

ZAKRZEWSKA, M.E., BOGEL-ŁUKASIK, E. and BOGEL-ŁUKASIK, R., 2010. Solubility of carbohydrates in ionic liquids. *Energy & Fuels*, **24**(2), pp. 737-745.

ZHANG, C., YUAN, X., WU, L., HAN, Y. and SHENG, J., 2005. *Study on morphology of electrospun poly(vinyl alcohol) mats*.

ZHANG, X., HOOBIN, P., BURGAR, I. and DO, M.D., 2006. pH effect on the mechanical performance and phase mobility of thermally processed wheat gluten-based natural polymer materials. *Biomacromolecules*, **7**(12), pp. 3466-3473.

ZHANG, Y.Z., VENUGOPAL, J., HUANG, Z., LIM, C.T. and RAMAKRISHNA, S., 2006. Crosslinking of the electrospun gelatin nanofibers. *Polymer*, **47**(8), pp. 2911-2917.

ZHAO, Y.Y., YANG, Q.B., LU, X., WANG, C. and WEI, Y., 2005. Study on correlation of morphology of electrospun products of polyacrylamide with ultrahigh molecular weight. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **43**(16), pp. 2190-2195.

ZHOU, H., KIM, K., GIANNELIS, E. and JOO, Y.L., 2006. Nanofibers from polylactic acid nanocomposites: Effect of nanoclays on molecular structures. ACS Publications, .

ZONG, X., KIM, K., FANG, D., RAN, S., HSIAO, B.S. and CHU, B., 2002. *Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes*.