

تولید نانوالیاف ژلاتین از حلالهای آبی: تأثیر پارامترهای الکتروریسی بر مورفولوژی و قطر

نانوالیاف

اعظم طالبیان*

گروه نساجی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شهرری، تهران، ایران

حسین نازداکی

دانش آموخته و کارشناس ارشد مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

شیدا علی اکبر شیرازی

دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی نساجی، دانشگاه گیلان، تهران، ایران

سیما حبیبی

گروه نساجی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شهرری، تهران، ایران

رسید: ۱۳۹۲/۰۲/۲۱، پذیرش: ۱۳۹۲/۰۸/۲۹

چکیده

ژلاتین به عنوان یک پلیمر طبیعی و سازگار با بدن، امروزه در مهندسی بافت برای کاربردهای پزشکی بسیار مورد توجه واقع شده است. اگرچه ژلاتین یک پلیمر محلول در آب است ولیکن الکتروریسی محلولهای آبی آن امکان پذیر نمی باشد. با توجه به اینکه ژلاتین در اسید فرمیک حل می شود در این تحقیق از مخلوط اسیدفرمیک و آب به عنوان حلال استفاده شده است و نانوالیاف ژلاتین از محلولهایی با غلظتهای مختلف ژلاتین در نسبتهای متفاوت آب-اسید، متناسب با ولتاژ تعریف شده برای هر محلول الکتروریسی شده اند. مورفولوژی الیاف به کمک میکروسکوپ الکترونی پویشی و تغییرات ساختار شیمیایی توسط FTIR بررسی شد. نتایج الکتروریسی نشان داد که تولید نانوالیاف ژلاتین از محلولهای با نسبت آب کمتر از ۹۵٪ امکان پذیر بوده است. نتایج حاصل از تصاویر SEM نشان می دهد که با توجه به نوع محلول قطر نانوالیاف بین ۸۲ تا ۲۷۷ نانومتر تغییر می نماید. با افزایش نسبت اسید، غلظت ژلاتین و ولتاژ تعداد دانه تسبیحی در الیاف کاهش می یابد. از طرفی با افزایش نسبت اسید و غلظت ژلاتین، قطر الیاف زیاد می شود. نتایج FTIR بیان می کند لایه نانوالیاف ژلاتین نسبت به پودر ژلاتین ساختار منظم تری داشته و نانوالیاف تهیه شده از محلولهای با مقادیر مختلف اسید، تفاوت ساختاری ندارند.

کلمات کلیدی: ژلاتین، الکتروریسی، حلالهای آبی، نانوالیاف

*مسئول مکاتبات: Emali: aztalebian@gmail.com

مجله علمی پژوهشی فناوری نساجی



۱. مقدمه

نانوالیاف به علت قطر کوچک شان خصوصیات ویژه ای مانند نسبت سطح به حجم بسیار زیاد، انعطاف پذیری در سطح، کاربردهای مکانیکی بهتر (مانند سختی و استحکام کششی) در مقایسه با هر شکل شناخته شده دیگری از مواد از خود نشان می دهند و لایه های نانولیفی تخلخل بالا با ارتباط بین منافذ عالی دارند. نانوالیاف پلیمری با داشتن این خواص برجسته، مورد مناسبی برای خیلی از کاربردهای مهم می باشند. نانوالیاف به روشهای مختلفی از قبیل کشش، ترکیب قالب، جدایی فاز، خود هم آرای و الکترورسی می توانند تولید شوند [۱]. در بین این روشها، الکترورسی بهترین شیوه ای است که می تواند برای تولید انبوه نانوالیاف ممتد مجزا از پلیمرهای مختلف استفاده شود و قطر الیاف از نانومتر تا میکرون قابل تنظیم است. همچنین الکترورسی روشی نسبتا ساده و سریع برای تولید نانوالیاف می باشد [۲-۱]. در فرآیند الکترورسی از ولتاژ چند ده هزار ولت برای به جریان درآوردن سیال پلیمری از درون لوله موئینه و تولید نانوالیاف استفاده می شود. در اثر ولتاژ بالا محلول پلیمر یا مذاب پلیمری شارژ الکتریکی پیدا کرده و از لوله موئینه خارج و به سمت جمع کننده کشیده می شود. قبل از رسیدن جت پلیمر به جمع کننده، حلال تبخیر و الیاف بر روی جمع کننده جمع آوری می شوند [۱-۷-۳].

با توجه به امکان استفاده از تکنیک الکترورسی برای پلیمرهای مصنوعی و پلیمرهای طبیعی اخیرا تولید نانوالیاف از پلیمرهای طبیعی برای کاربردهای پزشکی مانند پانسمان زخم، سیستم انتقال و آزادسازی کنترل شده دارو، داربستهای کشت سلول و... مورد توجه واقع شده است [۳-۲].

در بین پلیمرهای طبیعی، ژلاتین که از تجزیه حرارتی یا شیمیایی کولاژن حاصل می شود، به علت سازگاری با محیط و قابلیت تجزیه پذیری و ارزان بودن مورد توجه بسیار قرار گرفته است. ژلاتین اگرچه یک پلیمر محلول در آب است اما امکان الکترورسی محلولهای آبی آن وجود ندارد زیرا در طی فرایند الکترورسی به سرعت در لوله موئینه ژل و منعقد می گردد. همچنین از آنجائیکه آب به سرعت تبخیر نمی شود حلال مناسبی برای الکترورسی نمی باشد [۹-۸].

بنابراین در تحقیقات انجام شده توسط محققین برای الکترورسی ژلاتین از حلالهای مختلفی همچون ۲، ۲، ۲ - تری فلورو اتانول، دی متیل سولفوکسید، ۱، ۱، ۳، ۳، ۳، ۳ هگزافلورو-۲- پروپانول، اسید استیک، اسید فرمیک استفاده شده است که ژلاتین به تنهایی یا در مخلوط با پلیمرهای مصنوعی و یا طبیعی الکترورسی شده است. از آنجائیکه برخی از این حلالها سمی بوده و یا باعث تجزیه ژلاتین می شوند تلاشهایی در استفاده از حلالهای آبی غیرسمی شده است [۱۱-۹].

Song و همکارانش نانوالیاف ژلاتین کاملا کشیده و بدون دانه تسبیحی را از محلول ۱۰٪ وزنی ژلاتین در حلال آب: اسید استیک: اتیل استات با نسبت ۰/۲: ۰/۴۲: ۰/۲۸ را الکترورسی کردند [۱۲]. Nguyen و همکارش برای الکترورسی ژلاتین از محلول ۱۰٪ وزنی ژلاتین در آب/اسید استیک با نسبت ۱/۹ استفاده کرد که نانوالیاف یکنواخت بدون دانه تسبیحی با قطر ۵۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر تولید شدند اما وقتی که ژلاتین بصورت هیبریدی با پلیمر PLGA ریسیده می شود قطر الیاف بین ۲۰۰ تا ۵۰۰ نانومتر تغییر می کند که در اثر کراس لینک کردن با گلوکارآلدئید قطر الیاف افزایش می یابد [۱۳]. Songchotikunpan و دیگر همکارانش از حلال آبی اسید استیک و یا اسید فرمیک برای دستیابی به نانوالیاف ژلاتینی استفاده کردند و نشان دادند که در محلولهای با غلظت کم ژلاتین (۱۵٪ w/v) و غلظت کم اسید (۱۰ و ۲۰٪ v/v اسید استیک یا ۱۰-۶۰٪ v/v اسید فرمیک) ترکیبی از الیاف صاف و دانه تسبیحی دیده می شود [۱۱].

در این تحقیق نانوالیاف ژلاتین از محلول آبی اسیدفرمیک به روش الکترورسی تهیه شده و اثر نسبت اسید:آب، غلظت ژلاتین و ولتاژ الکترورسی بر مورفولوژی و قطر نانوالیاف بررسی شده است. همچنین تغییر ساختاری لایه نانولیفی مطالعه شده است.

۲. مواد

پلیمر ژلاتین به صورت پودر و اسید فرمیک ۹۸٪ به عنوان حلال از شرکت مرک تهیه شدند.

۳. روش کار

۳-۱- آماده سازی محلول

محلولهای مختلف مطابق طرح آزمایش به روش آماری رویه پاسخ انتخاب شد که در این طرح نسبت آب و اسید، غلظت ژلاتین و ولتاژ دستگاه به عنوان فاکتورهای آزمایش و قطر الیاف به عنوان فاکتور پاسخ در نظر گرفته شدند. دامنه تغییر غلظت ژلاتین بین ۲۰ تا ۳۰٪ وزنی، نسبت اسید بین ۰ تا ۱۰۰ و ولتاژ الکترورسی بین ۱۵ تا ۲۵ کیلوولت لحاظ گردید. نتایج طرح آزمایش و به عبارتی شرایط محلولهای الکترورسی در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱: طرح آزمایش جهت انجام الکترورسی

std	Run	فاکتور ۱: غلظت ژلاتین (% وزنی)	فاکتور ۲: نسبت اسید	فاکتور ۳: ولتاژ (kV)	پاسخ: قطر (nm)
۱	۱	۲۲/۴۸	۲۰/۵۷	۱۷/۰۰	۱۴۸
۶	۲	۲۷/۵۲	۲۰/۵۷	۲۳/۰۰	۱۲۲
۱۷	۳	۲۵/۰۰	۵۰/۰۰	۲۰/۰۰	۱۲۱
۱۹	۴	۲۵/۰۰	۵۰/۰۰	۲۰/۰۰	۸۲
۴	۵	۲۷/۵۲	۷۹/۴۳	۱۷/۰۰	۲۱۴
۹	۶	۲۰/۷۶	۵۰/۰۰	۲۰/۰۰	۱۰۳
۱۰	۷	۲۹/۳۴	۵۰/۰۰	۲۰/۰۰	۱۱۱
۱۱	۸	۲۵/۰۰	۰/۵۰	۲۰/۰۰	۲۷۷
۱۲	۹	۲۵/۰۰	۹۹/۵۰	۲۰/۰۰	۱۴۸
۱۵	۱۰	۲۵/۰۰	۵۰/۰۰	۲۰/۰۰	۱۸۶
۸	۱۱	۲۷/۵۲	۷۹/۴۳	۲۳/۰۰	۱۹۵
۱۶	۱۲	۲۵/۰۰	۵۰/۰۰	۲۰/۰۰	۱۹۳
۷	۱۳	۲۲/۴۸	۷۹/۴۳	۲۳/۰۰	۱۸۳
۲	۱۴	۲۷/۵۲	۲۰/۵۷	۱۷/۰۰	۱۸۸
۱۴	۱۵	۲۵/۰۰	۵۰/۰۰	۲۵/۰۵	۲۰۱
۳	۱۶	۲۲/۴۸	۷۹/۴۳	۱۷/۰۰	۱۸۵
۱۸	۱۷	۲۵/۰۰	۵۰/۰۰	۲۰/۰۰	۱۲۵
۵	۱۸	۲۲/۴۸	۲۰/۵۷	۲۳/۰۰	۱۴۹
۱۳	۱۹	۲۵/۰۰	۵۰/۰۰	۱۴/۹۵	۱۳۰
۲۰	۲۰	۲۵/۰۰	۵۰/۰۰	۲۰/۰۰	۱۵۷

۳-۲- الکترورسی

به منظور الکترورسی، محلول های ژلاتین در حلال آب/ اسید با توجه به نسبت های ارائه شده در طرح آزمایش (جدول ۱) در دمای اتاق آماده شد. سپس هر محلول در دستگاه الکترورسی افقی ساخت ایران با نرخ تغذیه ثابت ۰/۵ ml/h در ولتاژ تعریف

شده طبق طرح آزمایش رسیده شد. فاصله نوک لوله موئین تا صفحه جمع کننده ۱۰ cm و قطر لوله موئین ۰/۷mm بود. نانوالیاف بر روی یک فویل آلومینیومی جمع آوری شدند.

۳-۳- بررسی میکروسکوپی

جهت بررسی نحوه شکل گیری و مورفولوژی نانوالیاف ژلاتین، به کمک میکروسکوپ الکترونی پویشی مدل KYKY-EM3200 تصاویری تحت ولتاژ 20 kV و بزرگنمایی ۵۰۰۰ تهیه شده و قطر الیاف از روی تصاویر به کمک نرم افزار Measurement اندازه گیری شده است.

۳-۴- تعیین ساختار شیمیایی نانوالیاف ژلاتین

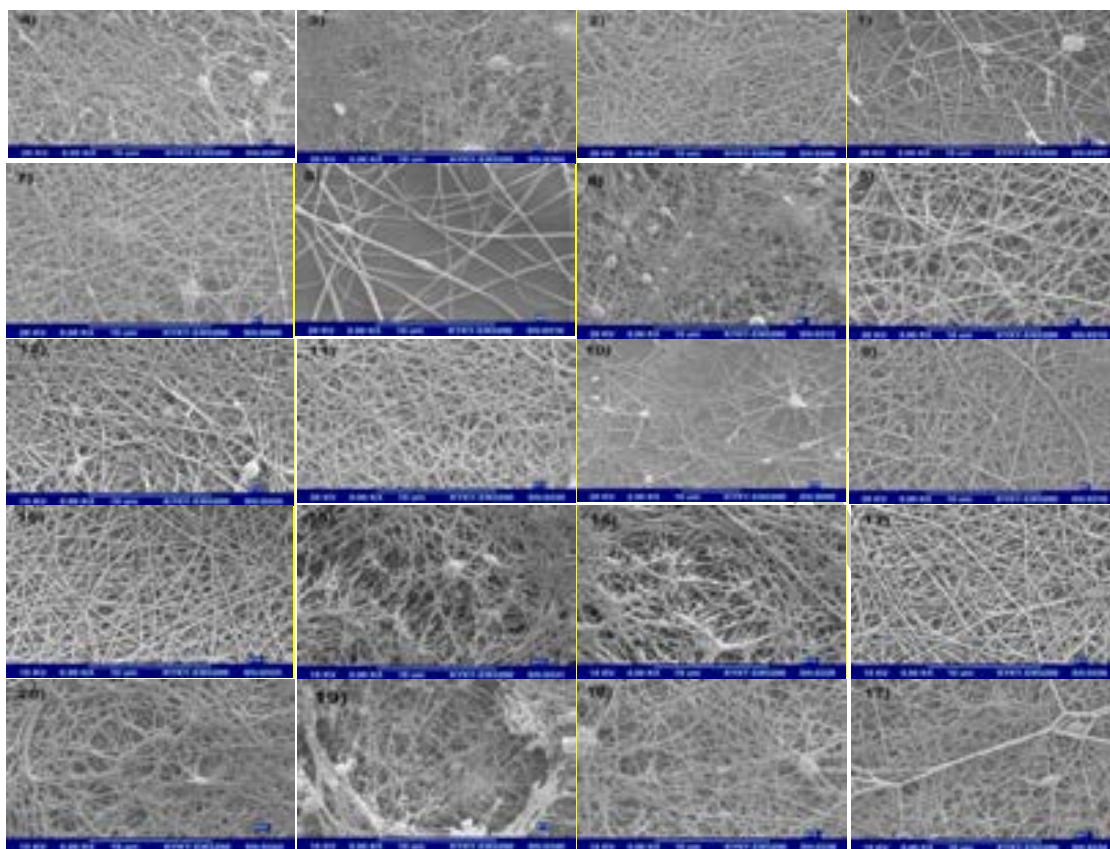
طیف ATR-FTIR لایه نانوالیاف ژلاتین و پودر ژلاتین به کمک اسپکتروفتومتر مادون قرمز BRUKER مدل TENSOR 27 در محدوده عدد موجی $3500-500 \text{ cm}^{-1}$ تعیین گردید. طیف، به صورت میزان انتشار در عدد موجی های مختلف گزارش شده است.

۴. تجزیه و تحلیل

نتایج الکتروریسی نشان می دهد در همه موارد بجز نمونه شماره ۸، الکتروریسی با موفقیت انجام شده و نانوالیاف بصورت یک لایه تارنکبوتی (web) روی فویل آلومینیومی تشکیل شدند. در نمونه ۸، نسبت حلالهای اسید-آب، ۰/۵-۹۵/۵ بوده، بدین معنی که در این محلول مقدار آب بسیار زیاد و مقدار اسید در حد ناچیز بود. با شروع عملیات الکتروریسی این محلول، لایه نانوالیاف تنها برای چند ثانیه شکل گرفته و پس از آن ژلاتین در لوله موئین منعقد شده و امکان ادامه الکتروریسی وجود نداشته است؛ لذا بهترین شرایط برای تولید نانوالیاف در درصد های کمتر از ۹۵٪ آب پیشنهاد میشود. همانطور که سایر محققین نیز عدم امکان الکتروریسی محلولهای ژلاتین در آب را گزارش کرده اند [۹].

شکل ۱ تصاویر SEM تهیه شده از نانوالیاف الکتروریسی شده در شرایط مختلف را نشان می دهد. تصاویر SEM بیانگر آن است که نانوالیاف در همه شرایط شکل گرفته اند؛ و لیکن بسته به شرایط آزمایش، مواردی مانند پارگی در الیاف و چند شاخه ای شدن، دانه تسبیح و چسبندگی بین الیاف خصوصا در نقاط اتصال مشاهده می گردد.

نتایج اندازه گیری قطر نانوالیاف از روی تصاویر SEM در جدول ۱ ارائه شده است. قطر الیاف الکتروریسی شده ژلاتین از محلولهای آب/اسید در مقیاس نانو بوده بطوریکه قطر نانوالیاف بین ۸۲ تا ۲۷۷ نانومتر متغیر می باشد. تغییر در قطر الیاف ناشی از تغییر شرایط محلول و شرایط الکتروریسی می باشد.



شکل ۱: تصاویر SEM نانوالیاف ژلاتین الکترورسی شده تحت شرایط مختلف ارائه شده در جدول ۱

با توجه به اینکه در طراحی محلولهای آزمایش، غلظت ژلاتین، درصد حضور اسید و ولتاژ متغیر بوده است می توان مشاهده نمود که هر دو نانوالیاف الکترورسی شده تحت دو پارامتر ثابت و یک پارامتر متغیر تولید شده اند که در این راستا نتایج حاصل شده است.

۴-۱- نتایج حاصل از تاثیر ولتاژ بر مورفولوژی نانوالیاف الکترورسی شده

در نانوالیاف ۱ و ۱۸ غلظت ژلاتین (۲۲/۴۸٪) و نسبت اسید (۲۰/۵۷) ثابت و ولتاژ متغیر بوده، بطوریکه نمونه های ۱ و ۱۸ به ترتیب با ولتاژ ۱۷ و ۲۳ کیلوولت رسیده شده اند. شکل ۱ نشان می دهد در ولتاژ کمتر، تعداد دانه تسبیحی بیشتر می باشد. با افزایش ولتاژ، پارگی در الیاف دیده می شود و همچنین، الیاف در محل تقاطع به همدیگر متصل شده اند. قطر نانوالیاف تقریباً با هم برابر است: به ترتیب ۱۴۸ و ۱۴۹ نانومتر.

به همین ترتیب هر زوج نانوالیاف (۲ و ۱۴)، (۵ و ۱۱)، (۱۳ و ۱۶) و (۱۹ و ۲۰) در شرایط غلظت ژلاتین و نسبت اسید یکسان و ولتاژ متفاوت رسیده شده اند. که با مقایسه مورفولوژی و قطر این زوج نانوالیاف مشخص می شود که با افزایش ولتاژ، تعداد دانه تسبیحی و قطره کاهش می یابد. ولتاژ تاثیر معناداری در اندازه قطر الیاف، میزان پارگی و اتصال الیاف نداشته و از روند معینی تبعیت نمی کند.

۴-۲- نتایج حاصل از تأثیر نسبت اسید در محلول آبی ژلاتین بر مورفولوژی نانوالیاف الکترورسی شده

در نمونه ۱ و ۱۶ غلظت ژلاتین ۲۲/۴۸٪ و ولتاژ الکترورسی ۱۷ کیلوولت بوده و نسبت اسید به ترتیب ۲۰/۵۷ و ۷۹/۴۳ می باشد. شکل ۱ نشان می دهد نانوالیاف نمونه ۱ دارای دانه تسبیحی هستند، اما نانوالیاف نمونه ۱۶ کاملاً یکنواخت و فاقد دانه تسبیح می باشند. قطر الیاف به ترتیب ۱۴۸ و ۱۸۵ نانومتر می باشد.

در بررسی تصاویر SEM سایر زوج نانوالیاف با غلظت ژلاتین و ولتاژ یکسان و نسبت اسید متغیر ((۲ و ۱۱)، (۵ و ۱۴)، (۸ و ۹)، (۱۳ و ۱۸)) نتیجه می شود که با افزایش غلظت اسید، تعداد دانه تسبیحی کاهش یافته و قطر الیاف افزایش می یابد؛ بجز نانوالیاف تهیه شده از محلول با مقدار بسیار کم اسید (۸)، که در مقایسه با نانوالیاف تهیه شده از محلول با مقدار بسیار زیاد اسید (۹)، قطر الیاف کمتر می باشد.

۴-۳- نتایج حاصل از تأثیر غلظت ژلاتین بر مورفولوژی نانوالیاف الکترورسی شده

در نمونه ۱ و ۱۴، نسبت اسید در محلول ۲۰/۵۷ و غلظت ژلاتین به ترتیب ۲۲/۴۸ و ۲۷/۵۲٪ بود و نانوالیاف در ولتاژ ۱۷ کیلوولت از این محلولها رسیده شد. تصاویر SEM (شکل ۱) نشان می دهد که نانوالیاف ۱ دارای دانه تسبیحی بوده و در نانوالیاف ۱۴، دانه تسبیحی مشاهده نمی شود. اما الیاف دارای پارگی بسیار بوده و در محل تقاطع به هم متصل شده اند. قطر الیاف به ترتیب ۱۴۸ و ۱۸۸ نانومتر میباشد.

با مشاهده و مقایسه تصاویر سایر زوج نانوالیاف رسیده شده در شرایط یکسان نسبت اسید و ولتاژ، با غلظت ژلاتین متفاوت ((۲ و ۱۸)، (۵ و ۱۶)، (۷ و ۶)، (۱۱ و ۱۳)) مشخص می گردد با افزایش غلظت ژلاتین، قطر الیاف افزایش می یابد؛ و همچنین باعث کاهش تعداد دانه تسبیحی می شود. اگرچه در نمونه های با نسبت اسید زیاد (۷۹/۴۳)، غلظت ژلاتین تأثیری در ایجاد دانه تسبیحی نداشته و در این شرایط، نانوالیاف فاقد هر گونه دانه تسبیحی می باشند.

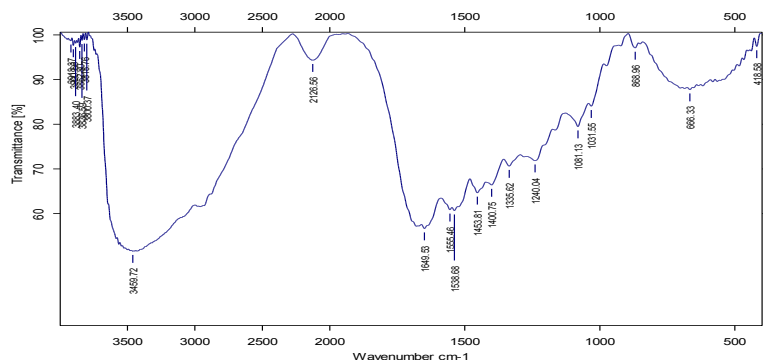
۴-۴- نتایج اسپکتروسکوپی FTIR

شکلهای ۲ تا ۵ طیف ATR-FTIR پودر ژلاتین و لایه های نانوالیاف ژلاتین تهیه شده از محلولهای مختلف که با شماره های ۱، ۳ و ۹ در جدول ۱ مشخص شده اند را نشان می دهد. مقدار ژلاتین در این سه لایه نانولیفی به مقدار حدود ۲،۵٪ متفاوت است اما نسبت اسید در محلولهای نانوالیاف ۱، ۳ و ۹ به ترتیب ۲۰/۵۷، ۵۰ و ۹۹،۵ بوده است.

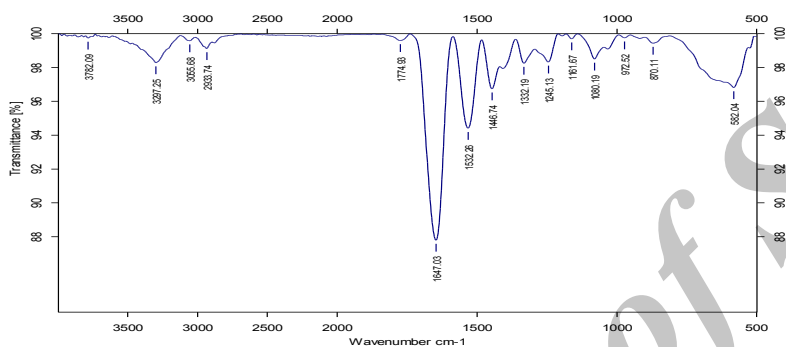
در طیف FTIR پودر ژلاتین (شکل ۲)، باندهای جذبی در ناحیه 1649 ، 1538 و 1240 cm^{-1} به ترتیب مربوط به آمید I، II و امید III که از مشخصه های پروتئین ها می باشد مشاهده می گردد. در طیف ATR-FTIR لایه های نانوالیاف ژلاتین (شکل ۳ تا ۵) باندهای جذبی مربوط به آمید I، II و III به ترتیب در حدود ناحیه 1647 ، 1532 و 1245 cm^{-1} ظاهر شده و شدت آنها نسبت به پودر ژلاتین بیشتر است.

با توجه به اینکه هرچه شدت پیک آمید I، II و III کمتر باشد نشانه ای از بی نظمی در ژلاتین است که در رابطه با فقدان حالت مارپیچ سه تایی می باشد [۱۴] می توان گفت لایه نانوالیاف ژلاتین نسبت به پودر ژلاتین ساختار منظم تری داشته و حالت مارپیچ سه تایی در زنجیرهای ژلاتین بیشتر است.

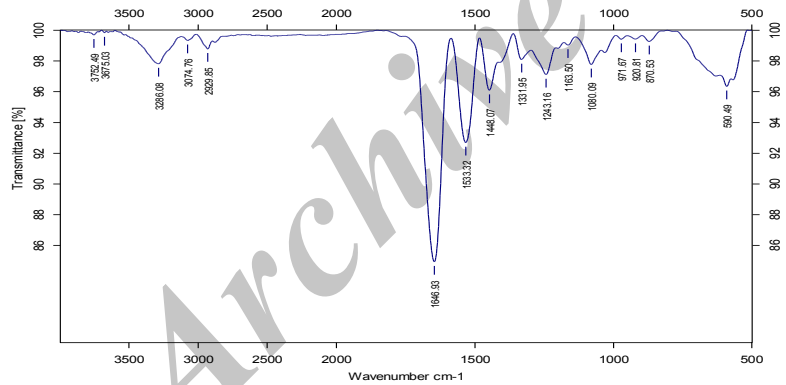
در مقایسه طیفهای ATR سه لایه نانوالیاف ژلاتین (شکلهای ۳-۵) مشاهده می گردد پیکهای آن با هم تفاوتی نداشته اگرچه مقدار اسید و به عبارتی مقدار آب در محلول این سه لایه نانوالیاف متفاوت بوده است. بنابراین مقدار اسید تأثیری بر ساختار نانوالیاف ندارد.



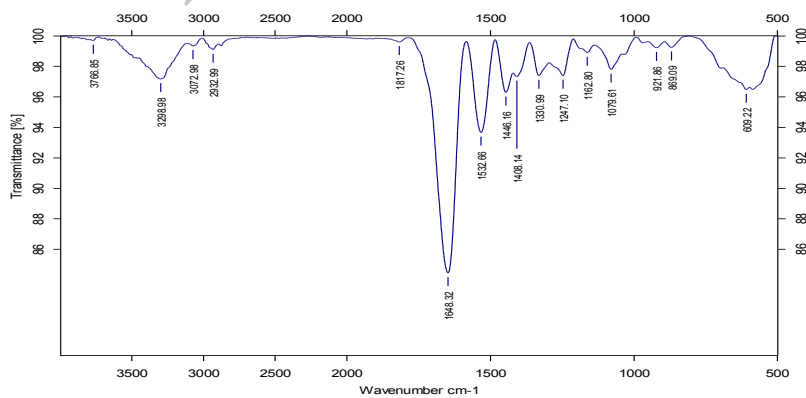
شکل ۲- طیف FTIR پودر ژلاتین



شکل ۳- طیف FTIR نانوالیاف ژلاتین
نمونه ۱ از جدول ۱



شکل ۴- طیف FTIR نانوالیاف
ژلاتین نمونه ۳ از جدول ۱



شکل ۵- طیف FTIR نانوالیاف
ژلاتین نمونه ۹ از جدول ۱

۵. نتیجه گیری

استفاده از ترکیب آب/ اسید فرمیک با نسبت آب کمتر از ۹۵٪ می تواند به عنوان حلال برای الکتروریسی ژلاتین استفاده شود و منجر به تولید نانوالیاف ژلاتین با قطر ۸۲ تا ۲۷۷ نانومتر می گردد. افزایش نسبت اسید در محلول ژلاتین، افزایش غلظت ژلاتین و افزایش ولتاژ الکتروریسی سبب کاهش دانه تسبیحی در نانوالیاف تولیدی می شود. همچنین افزایش نسبت اسید و غلظت ژلاتین منجر به افزایش قطر الیاف می گردد. براساس نتایج FTIR لایه نانوالیاف ژلاتین نسبت به پودر ژلاتین ساختار منظم تری داشته و نانوالیاف تهیه شده از محلولهای با مقادیر مختلف اسید، تفاوت ساختاری ندارند.

تشکر و قدردانی

تحقیق فوق برگرفته از طرح پژوهشی تحت عنوان " تولید نانوالیاف ژلاتین برپایه حلال دوستدار محیط زیست به روش الکتروریسی " می باشد که با حمایت مالی دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهرری به اجرا درآمده است. بدینوسیله از آن واحد محترم تقدیر و تشکر بعمل می آید.

منابع

- [1] Huang Z.M., 2003, A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites *Composites Science and Technology* **63** : 2223-2253.
- [2] Jian F., HaiTao N., Tong L., XunGai W., 2008, Applications of electrospun nanofibers, *Chinese Science Bulletin* **35** (15) : 2265-2286.
- [3] Bhardwaj N., Kundu S. C., 2010, Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique, *Biotechnology Advances* **28**: 325-347.
- [4] Taylor G., 1964, Disintegration of Water Drops in an Electric Field, *Proceedings the Royal Society, London* **280**: 383-397.
- [5] Deitzel J. M., Kleinmeyer J., Harris D., 2001, The Effect of Processing Variables on the Morphology of Electrospun Nanofibers and Textiles, *Polymer, Tan N.C.B Polymer* **42**: 261-272.
- [6] Pawlowski K.J., Belvin H.L., Raney D.L., J. Su, Harrison J.S., Siochi E.J., 2003, Electrospinning of a micro-air vehicle wing skin, *Polymer* **44**: 1309- 13 14.
- [7] Zhao S.L., Wu X.H., Wang L.G., Huang Y., 2004, Electrospinning of ethyl-cyanoethyl cellulose tetrahydrofuran solutions, *Journal of Applied Polymer Science* **91**: 242-246.
- [8] Bigi A., Panzavolta S., Rubini K., 2004, Relationship between triple helix content and mechanical properties of gelatin films, *Biomaterials* **25**: 5675-5680.
- [9] Huang Z., Zhang Y.Z., Ramakrishna ., Limb C.T., 2004, Electrospinning and mechanical characterization of gelatin nanofibers, *Polymer* **45**: 5361-5368.
- [10] Li Y M., Guo Y., Weib Y., MacDiarmid A.G., Lelkes P.I., 2006, Electrospinning polyaniline-contained gelatin nanofibers for tissue engineering applications, *materials* **27**: 2705-2715.
- [11] Songchotikunpan P., Tattiyakul J., Supaphol P., 2008, *Extraction and electrospinning of gelatin from fish skin* , *International Journal of Biological Macromolecules* **42**:247-255.
- [12] Song J.H., Kim H. E., Kim H. W., 2008, Electrospun fibrous web of collagen-apatite precipitated nanocomposite for bone regeneration, *Journal of Materials Science* **19**(8):2925-2932
- [13] Nguyen T-H., Lee B-T., 2012, The effect of cross-linking on the microstructure, mechanical properties and biocompatibility of electrospun polycaprolactone-gelatin/PLGA-gelatin/PLGA-chitosan hybrid composite, *Science and Technology Advanced Materials* **13**(3): 10.
- [14] Muyonga J.H., Cole C.G.B., Duodu K.G., 2004, Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopic study of acid soluble collagen and gelatin from skins and bones of young and adult Nile perch (*Lates niloticus*), *Food Chemistry* **86**: 325-332.