

UNIVERZA V LJUBLJANI  
FAKULTETA ZA FARMACIJO



ALJA CESTNIK

MAGISTRSKA NALOGA

**NAČRTOVANJE PROCESA IN OPTIMIZACIJA IZDELAVE  
NANOVLAKEN NA NAPRAVI ZA ELEKTROSTATSKO SUKANJE**

ENOVITI MAGISTRSKI ŠTUDIJ FARMACIJE

Ljubljana, 2016



UNIVERZA V LJUBLJANI  
FAKULTETA ZA FARMACIJO

ALJA CESTNIK

**NAČRTOVANJE PROCESA IN OPTIMIZACIJA IZDELAVE  
NANOVLAKEN NA NAPRAVI ZA ELEKTROSTATSKO  
SUKANJE**

**PROCESS DESIGN AND OPTIMIZATION OF THE PREPARATION  
OF NANOFIBERS ON THE ELECTROSPINNING DEVICE**

Ljubljana, 2016



Magistrsko delo sem opravljala na Fakulteti za farmacijo, Univerze v Ljubljani, na Katedri za farmacevtsko tehnologijo, pod mentorstvom prof. dr. Julijane Kristl in somentorstvom asist. dr. Zorana Lavriča.

Vse SEM analize je naredil asist. dr. Zoran Lavrič na Kemijskem inštitutu v Ljubljani.

### **Zahvala**

*Iskreno se zahvaljujem mentorici prof. dr. Julijani Kristl in somentorju asist. dr. Zoranu Lavriču za vse strokovne nasvete, dosegljivost, spodbudne besede in pomoč, tako tekom dela v laboratoriju, kot tudi pri pisanju magistrske naloge. Najlepša hvala asist. dr. Zoranu Lavriču za vse SEM slike, čas namenjen uvajanju v laboratoriju in velikodušno pomoč tekom eksperimentalnega dela. Hvala tudi vsem zaposlenim na Katedri za farmacevtsko tehnologijo, še posebej Maji Bjelošević, mag. ind. farm., za vso pomoč in spodbudo.*

*Iskrena hvala predsednici komisije prof. dr. Mariji Sollner Dolenc in članu komisije asist. dr. Matjažu Ravnikarju za hiter in temeljit pregled magistrske naloge.*

*Ne nazadnje hvala mojim domačim za vso podporo, še posebej materi, ki me je od malih nog spodbujala, učila, da je potrebno vztrajati, verjela vame in mi omogočila šolanje. Hvala tudi prijateljicam in prijateljem, ki so mi vedno stali ob strani in s katerimi smo doživeli veliko lepih, nepozabnih trenutkov.*

### **Izjava**

Izjavljam, da sem magistrsko delo samostojno izdelala pod vodstvom mentorice prof. dr. Julijane Kristl, mag. farm. in somentorja asist. dr. Zorana Lavriča, mag. farm..

Ljubljana, november 2016

Alja Cestnik

### **Magistrska komisija**

**Predsednica:** prof. dr. Marija Sollner Dolenc

**Mentorica:** prof. dr. Julijana Kristl

**Somentor:** asist. dr. Zoran Lavrič

**Član:** asist. dr. Matjaž Ravnikar



# KAZALO VSEBINE

KAZALO VSEBINE .....	V
KAZALO SLIK .....	VII
KAZALO PREGLEDNIC .....	IX
POVZETEK.....	XI
ABSTRACT .....	XII
KLJUČNE BESEDE/KEY WORDS .....	XIII
SEZNAM OKRAJŠAV .....	XIII
<b>1. UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 NANOVLAKNA.....</b>	<b>1</b>
<b>1.2 ELEKTROSTATSKO SUKANJE .....</b>	<b>2</b>
<b>1.3 NAPRAVA ZA ELEKTROSTATSKO SUKANJE – BIOINICIA FLUIDNATEK LE100 .....</b>	<b>3</b>
<b>1.4 SPREMENLJIVKE, KI VPLIVAJO NA IZDELAVO NANOVLAKEN.....</b>	<b>5</b>
1.4.1 LASTNOSTI RAZTOPINE .....	5
A. Lastnosti polimera .....	5
B. Koncentracija polimera .....	6
C. Topilo.....	6
D. Površinska napetost .....	6
E. Prevodnost.....	7
1.4.2 PROCESNI PARAMETRI.....	7
A. Električna napetost .....	7
B. Razdalja med konico igle in zbiralom .....	8
C. Pretok.....	8
D. Zbiralo .....	8
1.4.3 DEJAVNIKI OKOLJA.....	9
A. Temperatura okolja.....	9
B. Relativna vlažnost.....	9
<b>1.5 PREUČEVANA POLIMERA .....</b>	<b>9</b>
1.5.1 POLIVINILALKOHOL (PVA).....	9
1.5.2 POLIKAPROLAKTON (PCL).....	11
<b>1.6 DESIGN OF EXPERIMENT – NAČRTOVANJE PROCESA .....</b>	<b>12</b>
<b>2. NAMEN DELA.....</b>	<b>14</b>
<b>3. MATERIALI IN METODE .....</b>	<b>15</b>
<b>3.1 MATERIALI .....</b>	<b>15</b>
<b>3.2 NAPRAVE.....</b>	<b>15</b>
<b>3.3 METODE .....</b>	<b>16</b>
3.3.1 PRIPRAVA RAZTOPIN ZA ELEKTROSTATSKO SUKANJE .....	16

3.3.1.1 Priprava raztopin PVA v bidestilirani vodi .....	16
3.3.1.2 Priprava raztopin PCL v različnih topilih .....	17
3.3.2 ELEKTROSTATSKO SUKANJE POLIMERNIH RAZTOPIN.....	18
3.3.3 PROUČEVANJE MORFOLOŠKIH LASTNOSTI NANOVLAKEN .....	20
3.3.4 ANALIZA DOBLJENIH REZULTATOV V PROGRAMU MINITAB .....	21
<b>4. REZULTATI IN RAZPRAVA.....</b>	<b>22</b>
<b><i>4.1 NAČRTOVANJE EKSPERIMENTA ZA IZDELAVO PVA NANOVLAKEN.....</i></b>	<b><i>23</i></b>
4.1.1 PRELIMINARNE RAZISKAVE .....	23
4.1.2 VPLIV KONCENTRACIJE POLIMERA NA NASTANEK NANOVLAKEN .....	24
4.1.3 VPLIV HITROSTI PRETOKA NA NASTANEK NANOVLAKEN .....	26
4.1.4 DOE – VPLIV TEMPERATURE IN RELATIVNE VLAŽNOSTI NA NASTANEK NANOVLAKEN IZ VODNIH RAZTOPIN .....	28
4.1.5 DODATEK (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> – VPLIV NA POROZNOST PVA VLAKEN.....	31
<b><i>4.2 NAČRTOVANJE EKSPERIMENTA ZA IZDELAVO PCL NANOVLAKEN.....</i></b>	<b><i>33</i></b>
4.2.1 PRELIMINARNE RAZISKAVE .....	33
4.2.2 VPLIV VRSTE TOPIL NA NASTANEK NANOVLAKEN .....	35
4.2.3 VPLIV KONCENTRACIJE PCL NA NASTANEK NANOVLAKEN .....	37
4.2.4 VPLIV RAZMERJA KLOROFORM – ACETON NA NASTANEK NANOVLAKEN.....	39
4.2.4.1 Vpliv hitrosti pretoka na nastanek nanovlaken.....	41
4.2.5 DOE – VPLIV TEMPERATURE, RELATIVNE VLAŽNOSTI IN NAPETOSTI NA NASTANEK NANOVLAKEN IZ ORGANSKIH TOPIL.....	45
4.2.6 VPLIV POVEČANJA PREVODNOSTI PCL V RAZLIČNIH TOPILIH NA NASTANEK NANOVLAKEN .....	49
4.2.6.1 Vpliv hitrosti pretoka na nastanek nanovlaken po dodatku NaI .....	51
4.2.7 VPLIV HITROSTI PRETOKA NA PREMER VLAKEN .....	54
4.2.8 VPLIV NA POROZNOST VLAKEN - DODATEK KAFRE IN MENTOLA .....	55
<b>5. SKLEP.....</b>	<b>57</b>
<b>6. LITERATURA .....</b>	<b>59</b>
<b>7. PRILOGE .....</b>	<b>62</b>



## KAZALO SLIK

Slika 1: Shematski prikaz področij uporabe nanovlaken (3).....	1
Slika 2: Shema elektrostatskega sukanja (6).....	2
Slika 3: Naprava Fluidnatek LE100. ....	3
Slika 4: Sestavni deli delovnega prostora v napravi Fluidnatek LE100.....	4
Slika 5: Spremenljivke, ki pri procesu elektrostatskega sukanja vplivajo na izdelavo NV. ....	5
Slika 6: SEM sliki vzorcev z nižjo in višjo koncentracijo polimera. A)10 % PVA v bidestilirani vodi (pogoji: $d = 15 \text{ cm}$ , $T = 17 \text{ }^\circ\text{C}$ , $RV = 45 \%$ , $\phi = 1 \text{ mL/h}$ , $+9 \text{ kV}$ , $-5 \text{ kV}$ , povečava $10 \text{ K x}$ ); B)30 % PVA v bidestilirani vodi (pogoji: $d = 15 \text{ cm}$ , $T = 22^\circ\text{C}$ , $RV = 53 \%$ , $\phi = 0,25 \text{ mL/h}$ , $+14 \text{ kV}$ , $-5 \text{ kV}$ , povečava $15,72 \text{ K x}$ ). ....	6
Slika 7: Vpliv večanja električne napetosti na obliko curka med elektrostatskim sukanjem (10). ....	7
Slika 8: Strukturna formula PVA (18). ....	10
Slika 9: Strukturna formula PCL (22). ....	11
Slika 10: Topnost PCL pri sobni temperaturi (26). ....	11
Slika 11: Fazi razgradnje PCL v telesu (26, 27, 28).....	12
Slika 12: Potek načrtovanja eksperimenta (29). ....	13
Slika 13: Sestavni deli šobe.....	19
Slika 14: Prikaz podatkov na monitorju naprave Fluidnatek LE100. ....	19
Slika 15: Prikaz šobe, vpete v držalo in povezane z virom napetosti.....	20
Slika 16: Delovna komora v vrstičnem elektronskem mikroskopu, Supra35 VP. ....	21
Slika 17: Barvna koda velikostnih razredov povprečnih premerov vlaken, ki so prikazana v magistrski nalogi. ....	22
Slika 18: Barvna koda velikostnih razredov standardnih odklonov (STDEV), ki so prikazani v magistrski nalogi. ....	22
Slika 19: Prikaz parametrov, ki smo jih uporabili v preliminarnih raziskavah. ....	23
Slika 20: SEM sliki 20 % (m/m) PVA v bidestilirani vodi pri pogojih centralne točke ( $ID = 0,7 \text{ mm}$ , $d = 15 \text{ cm}$ , $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$ , $53 \%$ RV, $\phi = 1 \text{ mL/h}$ , $+16 \text{ kV}$ , $-5 \text{ kV}$ ). ....	28
Slika 21: Graf signifikantnosti vpliva (Pareto graf) temperature in relativne vlažnosti na premer nastalih NV pri elektrostatskem sukanju 20 % raztopine PVA v bidestilirani vodi ( $\alpha = 0,1$ ).....	30
Slika 22: Kombinacije parametrov, pri katerih smo izvajali elektrostatsko sukanje tekom preliminarnih raziskav.....	33
Slika 23: SEM slika 10 % (m/m) PCL v acetonu ( $ID = 0,7 \text{ mm}$ ). ....	34
Slika 24: SEM slika 15 % (m/m) PCL v acetonu ( $ID = 0,7 \text{ mm}$ ). ....	35
Slika 25: Porozen vozec 15 % (m/m) PCL v $\text{CHCl}_3$ :aceton = 1:1, pri 10080-kratni povečavi ( $ID = 0,7 \text{ mm}$ , $d = 15 \text{ cm}$ , $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$ , $RV = 53 \%$ , $\phi = 2 \text{ mL/h}$ , $+10 \text{ kV}$ , $-5 \text{ kV}$ ) ....	43

Slika 26: Graf signifikantnosti vpliva (Paretto graf) različnih procesnih faktorjev na premer nastalih NV pri elektrostatskem sukanju 15 % raztopine PCL v acetonu ( $\alpha = 0,1$ ). .....	47
Slika 27: Graf signifikantnosti vpliva (Paretto graf) različnih procesnih faktorjev na premer nastalih vozlov pri elektrostatskem sukanju 15 % raztopine PCL v acetonu ( $\alpha = 0,1$ ). .....	48
Slika 28: Vpliv dodatka 0,03 % NaI na prevodnost 15 % PCL raztopin. ....	49
Slika 29: Vpliv dodatka 0,03 % NaI 15 % raztopinam PCL na premer vlaken. ....	51

## KAZALO PREGLEDNIC

Preglednica I: Najnižje in najvišje nastavljive vrednosti posameznih parametrov naprave Fluidnatek LE100.....	3
Preglednica II: Predstavitev parametrov, ki jih bomo spreminjali med elektrostatskim sukanjem..	14
Preglednica III: Razmerje kloroforma in acetona pri pripravi vzorcev.....	17
Preglednica IV: Prikaz vpliva koncentracije PCL v bidestilirani vodi na nastanek NV (ID = 0,7 mm). .....	25
Preglednica V: SEM slike 30 % (m/m) PVA v bidestilirani vodi pri različnih pretokih (ID = 0,7 mm). .....	27
Preglednica VI: Načrt dela, ki ga je postavil MiniTab in naše vrednosti posameznih parametrov, pri čemer je 0 centralna točka, - pomeni nižjo vrednost parametra in + pomeni višjo vrednost parametra. .....	28
Preglednica VII: Vpliv T in RV pri 20 % (m/m) PVA v bidestilirani vodi na premer vlaken, prikazan s SEM slikami pri manjši in večji povečavi (ID = 0,7 mm, d = 15 cm, $\phi$ = 1 mL/h).....	29
Preglednica VIII: SEM slike vzorcev 20 in 30 % (m/m) PVA v bidestilirani vodi, brez in z dodatkom 5 % (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (ID = 0,7 mm).....	32
Preglednica IX: Vpliv topila na nastanek NV, prikazan s SEM slikami vzorcev 15 % PCL v različnih topilih s pripadajočimi parametri (ID = 0,7 mm). ....	36
Preglednica X: Pregled vpliva koncentracije na nastanek NV s pripadajočimi parametri in SEM slikami za 5, 10, 15 in 20 % (m/m) PCL v acetonu (ID = 0,7 mm). ....	38
Preglednica XI: Vpliv razmerja kloroform-aceton pri 15 % (m/m) PCL na nastanek NV (ID = 0,7 mm). ....	40
Preglednica XII: Vpliv pretoka 15 % (m/m) PCL v različnih topilih (CHCl <sub>3</sub> :aceton = 3:1, CHCl <sub>3</sub> :aceton = 1:1, CHCl <sub>3</sub> :aceton = 1:3 in CHCl <sub>3</sub> ) na premer NV (ID = 0,7 mm, d = 15 cm, T = 22 °C, RV = 53 %). ....	41
Preglednica XIII: SEM slike 15 % (m/m) PCL v acetonu pri različnih pretokih in pogojih (ID = 0,7 mm). ....	42
Preglednica XIV: SEM slike, ki prikazujejo vpliv pretoka 15 % (m/m) PCL v različnih topilih (CHCl <sub>3</sub> :aceton = 3:1, CHCl <sub>3</sub> :aceton = 1:1, CHCl <sub>3</sub> :aceton = 1:3 in CHCl <sub>3</sub> ) na premer NV (ID = 0,7 mm). ....	44
Preglednica XV: Kombinacije vplivov, ki smo jih preverili z DOE (A – temperatura, B – relativna vlažnost, C – napetost). ....	45
Preglednica XVI: Prikaz parametrov elektrostatskega sukanja 15 % (m/m) PCL v acetonu s pripadajočimi SEM slikami (ID = 0,7 mm, d = 15 cm, $\phi$ = 12 mL/h). ....	46
Preglednica XVII: Vpliv dodatka 0,03 % NaI 15 % raztopinam PCL v različnih topilih na nastanek NV (ID = 0,7 mm, d = 15 cm, T = 22 °C, RV = 53 %). ....	50

Preglednica XVIII: Vpliv pretoka na premer NV 15 % (m/m) PCL v različnih topilih (CHCl <sub>3</sub> :aceton = 3:1, CHCl <sub>3</sub> :aceton = 1:1, CHCl <sub>3</sub> :aceton = 1:3 in CHCl <sub>3</sub> ) po dodatku 0,03 % NaI (ID = 0,7 mm, d = 15 cm, T = 22 °C, RV = 53 %). .....	51
Preglednica XIX: SEM slike, ki prikazujejo vpliv pretoka na nastanek NV iz 15 % (m/m) PCL v različnih topilih (CHCl <sub>3</sub> :aceton = 3:1, CHCl <sub>3</sub> :aceton = 1:1, CHCl <sub>3</sub> :aceton = 1:3 in CHCl <sub>3</sub> ) po dodatku 0,03 % NaI (ID = 0,7 mm). .....	52
Preglednica XX: Vpliv hitrosti pretoka 15 % (m/m) PCL v različnih topilih na premer vlaken (ID = 0,7 mm, d = 15 cm, T = 22 °C, RV = 53 %). .....	54
Preglednica XXI: Vpliv pretoka na premer vlaken iz 15 % PCL v različnih topilih po dodatku kafre in mentola (ID = 0,7 mm, d = 15 cm, T = 22 °C, RV = 53 %). .....	55
Preglednica XXII: Primerjava vzorcev 15 % PCL v CHCl <sub>3</sub> :aceton = 3:1 + 0,03 % NaI brez in z dodatkom kafre/mentola (ID = 0,7 mm, d = 15 cm, T = 22°C, 53 % RV, $\phi$ = 2 mL/h). .....	56

## POVZETEK

Nanovlakna predstavljajo eno od možnih ureditev snovi, za katero je značilna vlaknasta zgradba z veliko specifično površino. Ker po svoji zgradbi posnemajo osnovne gradnike zunajceličnega ogrodja tkiv, so izredno obetavna farmacevtska oblika za uporabo v biomedicini.

V magistrski nalogi smo načrtovali proces in optimirali izdelavo nanovlaken z metodo elektrostatskega sukanja na napravi Fluidnatek LE100, ki je zaradi svojega načina delovanja omogočala, da smo med procesom elektrostatskega sukanja vzdrževali konstantno temperaturo, relativno vlažnost, pretok in napetost. Uporabili smo dva med seboj različna polimera, hidrofilni polivinilalkohol (PVA) in hidrofobni polikaprolakton (PCL). Cilj našega raziskovalnega dela je bil izdelati porozna nanovlakna, s premerom od 300 do 600 nm, z enakomerno porazdelitvijo debeline, brez vozlov in delcev, kar smo ovrednotili z vrstično elektronsko mikroskopijo (SEM). Proučevali smo vpliv koncentracije polimera, topila, razdalje med konico igle in zbiralom, hitrosti pretoka, prevodnosti polimerne raztopine, temperature in relativne vlažnosti na nastanek in premer nanovlaken. Za najbolj optimalno se je izkazala 15 cm razdalja med šobo in zbiralom. Elektrostatsko sukanje smo najlažje izvedli z uporabo šobe, katere notranji premer je bil 0,7 mm. Gladka PVA nanovlakna, enakomernih debelin smo dobili pri 30 % (m/m) koncentraciji PVA v bidestilirani vodi. PCL nanovlakna brez delcev in vozlov smo izdelali iz 15 % (m/m) PCL, ko smo kot topilo uporabili kombinacijo kloroforma in acetona v razmerju 3:1, 1:1 in 1:3 z dodatkom 0,03 % NaI. Slednji je povečal prevodnost polimernih raztopin in zmanjšal premer vlaken. Ugotovili smo, da se z večanjem pretoka veča premer vlaken. Tudi z večanjem koncentracije je bil premer vlaken večji. Z načrtovanjem eksperimentov (DOE – Design of Experiment) smo ugotovili, da ima na premer vlaken pri vodnih polimernih raztopinah največji vpliv relativna vlažnost, pri uporabi organskih topil pa je največji vpliv izkazala temperatura. Porozna PVA nanovlakna smo poskušali pripraviti z dodatkom  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , pri PCL pa z dodatkom kafe oz. mentola. Ta pristop ni bil uspešen.

Ugotovili smo, da na nastanek nanovlaken vpliva veliko parametrov, ki so med seboj močno povezani in že majhne spremembe enega izmed njih lahko onemogočijo izdelavo nanovlaken.

## ABSTRACT

Nanofibers represent one of the possible arrangements of materials. They are characterized by the fibrous structure with a high specific surface area. Due to their morphological resemblance to the extracellular matrix, they are a very promising pharmaceutical formulation for use in biomedicine.

In this master thesis, we were designing a process and optimizing the production of nanofibers by electrospinning on the electrospinning Fluidnatek LE100 device, which, due to its technical ability maintains a constant temperature, relative humidity, flow rate and voltage. We used two different polymers, hydrophilic polyvinyl alcohol (PVA) and hydrophobic polycaprolactone (PCL). The aim of our work was to produce porous nanofibers, with a diameter between 300 and 600 nm, with uniform thickness, without beads and particles. The morphology of the nanofibers was evaluated by scanning electron microscopy. We studied the impact of the polymer concentration, solvent, distance from needle tip to collector, flow rate, conductivity, temperature and relative humidity on the formation and diameter of nanofibers. As we found, a 15 cm distance between needle and collector and a needle with 0,7 mm inner diameter are most suitable for electrospinning. Smooth PVA nanofibers with uniform thickness were obtained from 30 % (w/w) PVA in bidistilled water. The best PCL nanofibers, without particles and beads, were made from 15 % (w/w) PCL, when a combination of chloroform and acetone in a ratio 3:1, 1:1, 1:3 with the addition of 0,03 % NaI, was used as solvent. NaI increased the conductivity of polymer solutions and decreased the nanofiber diameter. We found that increasing flow rate also increases the diameter of the fibres. This is also reflected in the concentration. With the help of Design of Experiments (DOE) we found out that in the case of aqueous polymer solutions the relative humidity had the greatest influence on the nanofiber diameter, whereas the temperature had the greatest impact at organic solvents. To prepare porous nanofibers  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  to PVA solutions and camphor and menthol to PCL solutions were tested. This approach has not proved successful.

These findings show that nanofiber formation is influenced by many parameters, which are strongly interconnected. A small change in one of them may prevent the production of nanofibers formation.

## **KLJUČNE BESEDE/KEY WORDS**

Elektrostatsko sukanje, načrtovanje eksperimenta, nanovlakna, polivinilalkohol, polikaprolakton

Electrospinning, design of experiment, nanofibers, polyvinyl alcohol, polycaprolactone

## **SEZNAM OKRAJŠAV**

d – razdalja med šobo in zbiralom

ID – notranji premer šobe

NV – nanovlakna

PCL – polikaprolakton

PVA – polivinilalkohol

RV – relativna vlažnost

SEM – vrstični elektronski mikroskop

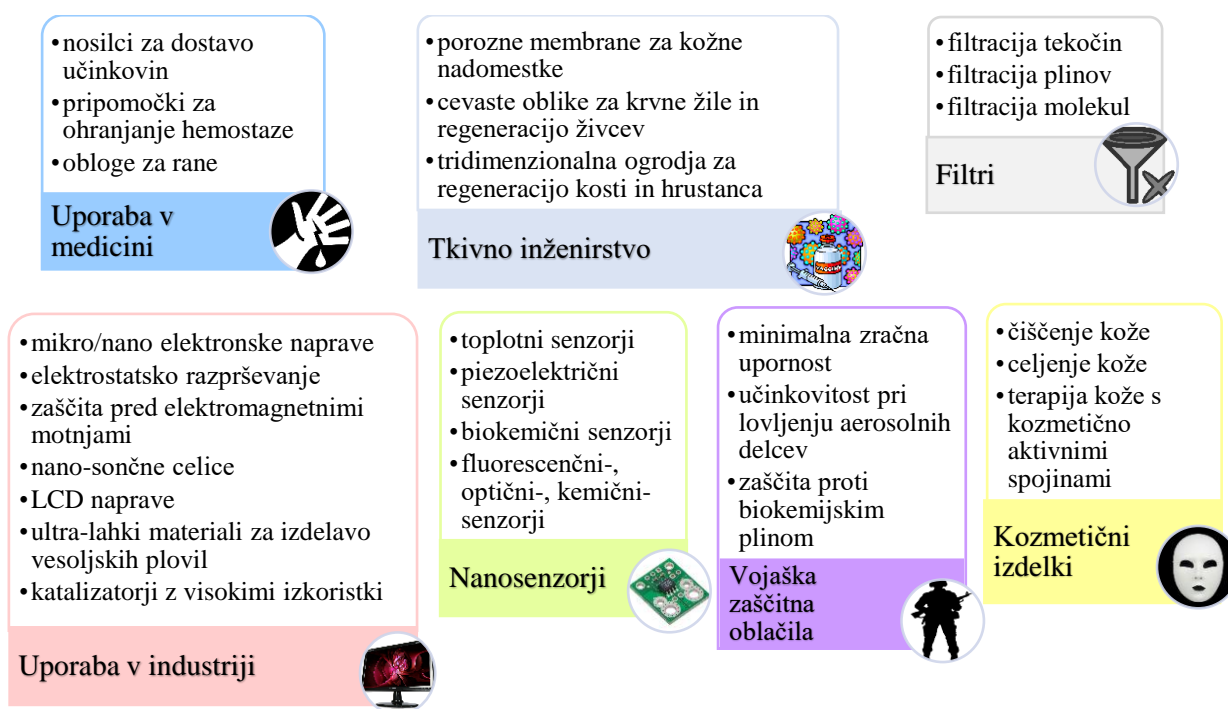
T – temperatura

U – napetost

# 1. UVOD

## 1.1 NANOVLAKNA

Nanovlakna (NV) so definirana kot tanka, trda vlakna, nanometerskega premera in teoretično neskončne dolžine. Zanje je značilna zelo velika površina na enoto mase. V primerjavi s katerokoli obliko enakega materiala večjih dimenzij imajo NV večjo prožnost in mehansko trdnost. Njihova prednost je, da jih lahko oblikujemo v sisteme poljubnih velikosti in oblik. Ključna lastnost NV pa je, da po obliki, velikosti in mehanskih lastnostih posnemajo osnovne gradnike zunajceličnega ogrodja. Prav ta nam odpira široke možnosti na področju uporabe NV v biomedicini. NV se uporabljajo na področju medicine kot tkivni nadomestki, kot sodobne obloge za celjenje ran ali pa kot dostavni sistemi za vnos zdravilnih učinkovin. Poleg medicine uporabljajo NV tudi na drugih področjih (1, 2). Nekaj izmed teh je predstavljenih na sliki 1.



**Slika 1:** Shematski prikaz področij uporabe nanovlakn (3).

Materiali, iz katerih so NV izdelana, morajo ustrezati določenim zahtevam. Idealni biomaterial je ne le biokompatibilen in biorazgradljiv, ampak tudi netoksičen, hidrofilen in ima primerno mehansko trdnost (1).

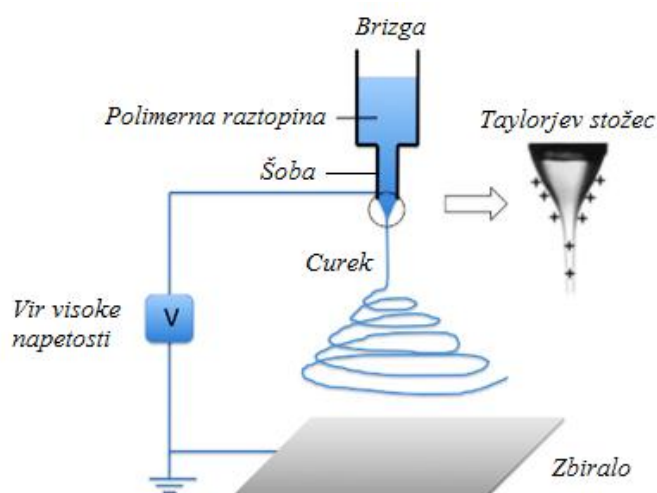
Polimerna NV lahko izdelajo na vrsto različnih načinov. Poznamo fizikalne, kemijske, elektrostatske in termične metode za izdelavo NV. Med metode za izdelavo NV sodijo npr. elektrostatsko sukanje (*ang. electrospinning*), spontana tvorba (*ang. self-assembly*), fazna



separacija (*ang. phase separation*), uporaba predložnih membran (*ang. template synthesis*), metoda vlečenja (*ang. drawing*), ekstrakcija (*ang. extraction*), metoda polimerizacije parne faze (*ang. vapour phase polimerization*), sukanje pod vplivom centrifugalne sile (*ang. forcespinning*), medfazna polimerizacija (*ang. interfacial polymerization*) in izpihovanje taline (*ang. melt blowing*) (1, 4, 5).

## 1.2 ELEKTROSTATSKO SUKANJE

Elektrostatsko sukanje je dokaj stara metoda za izdelavo nanovlaken. Sama beseda »electrospinning« je bila sicer uporabljena šele leta 1994, a začetki te metode segajo že dolgo nazaj. Prvi jo je leta 1897 preučeval Rayleigh. Sledilo je Zelenyjevo raziskovanje elektrorazprševanja (1914), nato pa jo je leta 1934 prvi s patentom zaščitil Antonin Formhals. Sledila so desetletja raziskovanj in odkritij na področju elektrostatskega sukanja. Zanimanje za to metodo se je povečevalo s širjenjem uporabe nanotehnologij, vse do danes, ko se z raziskovanjem elektrostatskega sukanja ukvarja že več kot 200 univerz in raziskovalnih ustanov po svetu (2).



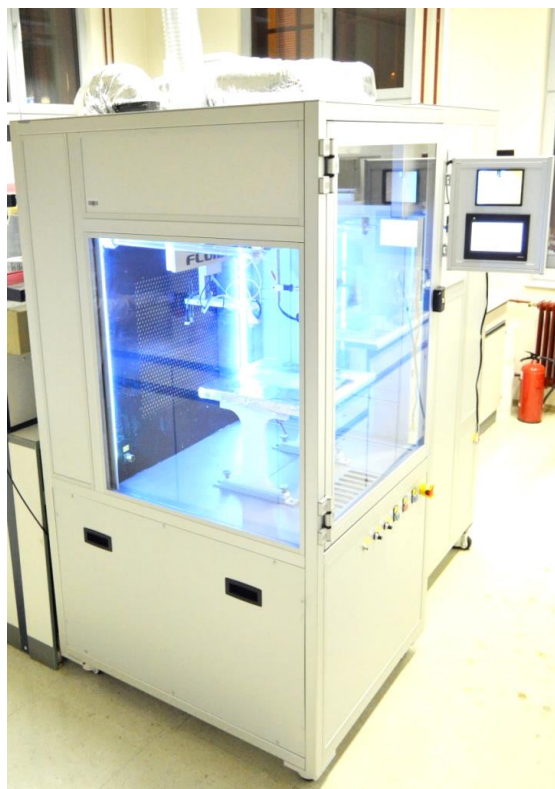
**Slika 2:** Shema elektrostatskega sukanja (6).

Izmed vseh, že prej omenjenih metod za izdelavo NV, je najpogosteje uporabljena prav metoda elektrostatskega sukanja (slika 2), ki proizvaja NV iz polimernih raztopin s pomočjo vira napetosti. Le-ta je priključen na šobo, skozi katero poteka elektrostatsko sukanje. Ko vključimo električno napetosti, v raztopino uvajamo električni naboj. Le-ta se porazdeli po površini kapljice, ki se zaradi vpliva sile teže in površinske napetosti tvori na konici igle. Pri večanju napetosti se površina kapljice, zaradi prisotnih naraščajočih odbojnih sil med istovrstnimi naboji v raztopini in privlačnih sil med nasprotno nabitim zbiralom in raztopino, izoblikuje v Taylorjev stožec. Kapljica preide iz sferične oblike v stožčasto. Ko sile

električne napetosti presežejo sile površinske napetosti površine polimerne raztopine, se iz vrha Taylorjevega stožca tvori nabit curek, ki pospešeno potuje k zbiralu. Na tej poti pride do izhlapevanja topila, curek se tanjša, polimerne verige se raztegnejo in kot take ostanejo tudi na zbiralu, kjer se odlagajo trdna, suha NV (2, 4, 7, 8).

### ***1.3 NAPRAVA ZA ELEKTROSTATSKO SUKANJE – BIOINICIA FLUIDNATEK LE100***

Fluidnatek LE100 je naprava, ki omogoča raziskovanje in razvoj NV in nanodelcev pod nadzorovanimi pogoji, saj lahko zaradi njenega načina delovanja vzdržujemo konstantno



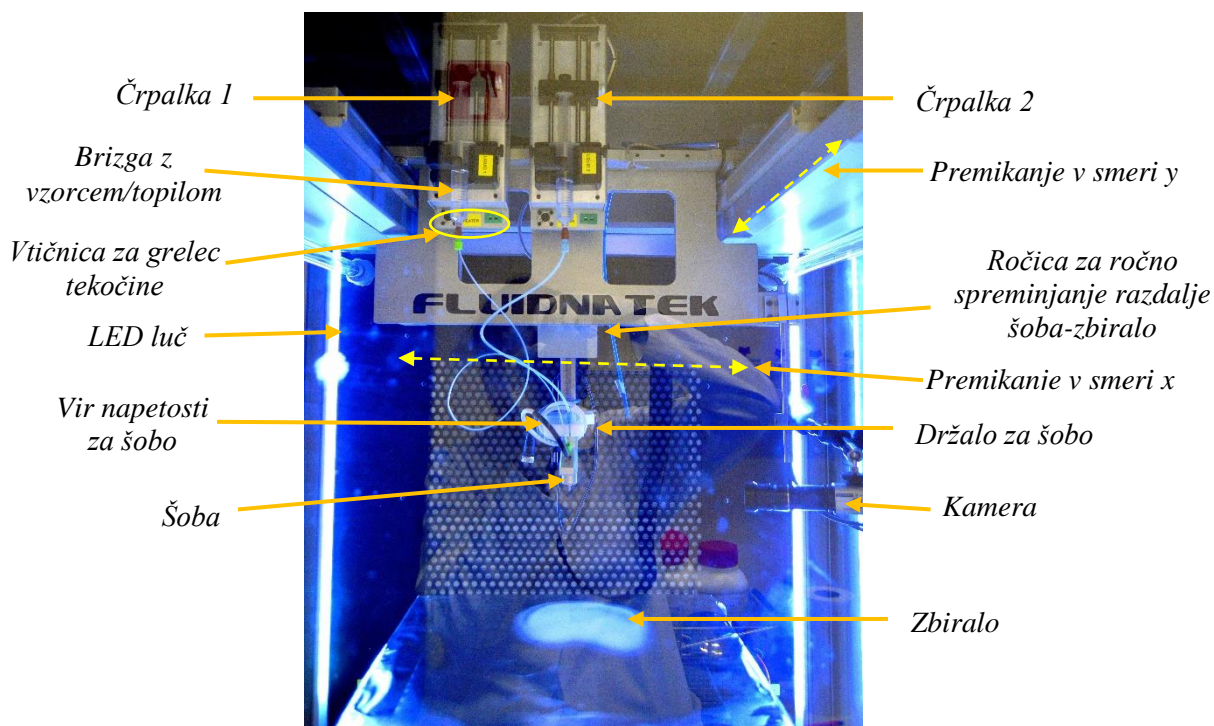
relativno vlažnost (RV), temperaturo (T), čistost in sterilnost (slika 3). Kljub temu, da naprava pri svojem delovanju uporablja visoke vrednosti električne napetosti (do več deset kV), je oblikovana tako, da sledi vsem evropskim standardom in smernicam, kar zagotavlja, da je uporabnik varen pred tveganji, povezanimi z uporabo visokih napetosti in organskih topil. Varen način delovanja nam omogoča, da se ob odprtju vrat komore, izključijo vsi procesi v napravi – črpalka, električna napetost, gibanje sistema itd. (8).

**Slika 3:** *Naprava Fluidnatek LE100.*

**Preglednica I:** *Najnižje in najvišje nastavljive vrednosti posameznih parametrov naprave Fluidnatek LE100.*

<i>Parameter</i>	<i>Najnižja vrednost</i>	<i>Najvišja vrednost</i>
Položaj šobe v smeri x	0 mm	290 mm
Položaj šobe v smeri y	0 mm	300 mm
Napetost na šobi (+)	0 kV	30 kV
Napetost na zbiralu (-)	0 kV	30 kV
Pretok raztopine (pri 20 ml brizgi)	0,03 mL/h	3440 mL/h
Temperatura	15 °C	45 °C
Relativna vlažnost	20 %	80 %

Konstanten pretok tekočin, je pri procesu elektrostatskega sukanja ključnega pomena. Nastavljanje in delovanje črpalk v napravi Fluidnatek LE100 je enostavno in natančno, upravljamo pa ju s pomočjo zaslona na dotik.



**Slika 4:** Sestavni deli delovnega prostora v napravi Fluidnatek LE100.

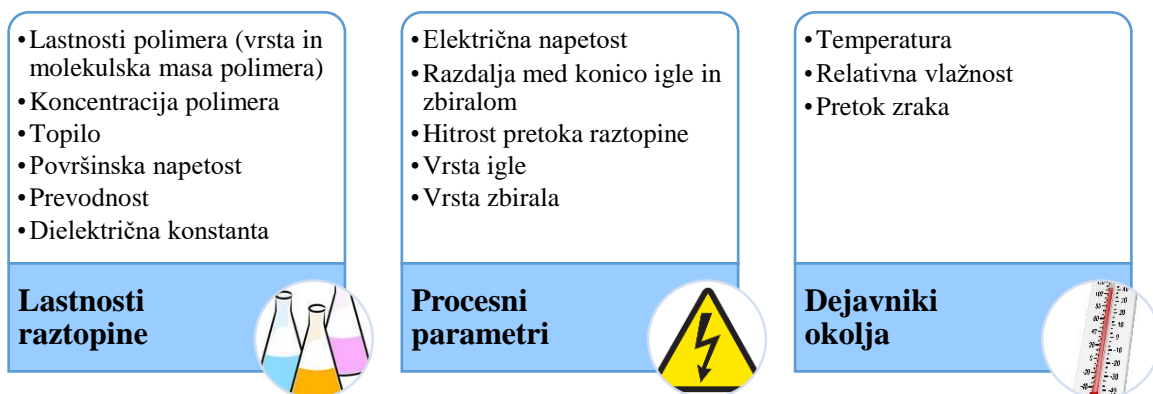
V napravi lahko uporabimo enojne (uniaksialne), dvojne (koaksialne) in trojne (triaksialne) šobe, kar omogoča izvedbo običajnega enofaznega in večfaznega elektrorazprševanja ter elektrostatskega sukanja. Uporabimo lahko šobe različnih premerov in dolžin (slika 4) (8).

Vsi deli naprave, ki so v stiku s tekočinami, so narejeni iz anodiziranega aluminija, PFTE, POM (polioksimetilena) in nerjavečega jekla. Ti materiali so kemično odporni na večino topil in raztopin. Vseeno pa moramo biti previdni pri uporabi močnih kislin in baz, saj lahko poškodujejo dele, ki so iz aluminija in nerjavečega jekla. Po vsaki uporabi je igle in šobo potrebno temeljito sprati, in sicer s topilom, ki smo ga predhodno uporabili pri delu (8).

Zbiralo je lahko v obliki planarne kovinske plošče ali vrtečega se valja. Pri raziskovanju smo uporabljali planarno ploščo iz nerjavečega jekla, velikosti 400 mm x 400 mm.

Naprava nam omogoča spreminjanje razdalje med konico igle in zbiralom. Za doseganje čim bolj homogenih vzorcev pa imamo možnost recipročnega premikanja šobe v smereh x in y (preglednica I) (8). Kamera, ki je vgrajena v sistem, nam omogoča sprotno spremljanje Taylorjevega stožca in s tem hkratno prilagajanje in spreminjanje procesnih parametrov.

## 1.4 SPREMENLJIVKE, KI VPLIVAJO NA IZDELAVO NANOVLAKEN



**Slika 5:** Spremenljivke, ki pri procesu elektrostatskega sukanja vplivajo na izdelavo NV.

V nadaljevanju je podrobneje opisan vpliv dejavnikov, ki smo jih proučevali pri našem eksperimentalnem delu (slika 5).

### 1.4.1 LASTNOSTI RAZTOPINE

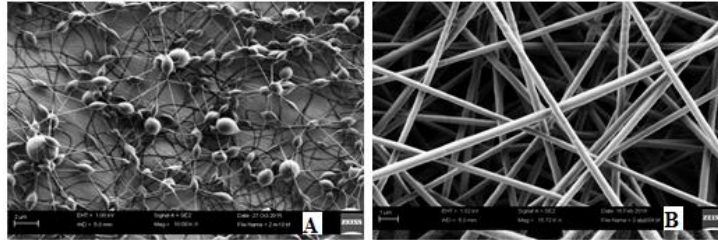
#### A. Lastnosti polimera

Vrsta polimera in njegova molekulska masa sta tisti značilnosti polimera, ki znatno vplivata na reološke in električne lastnosti raztopine, kot so viskoznost, površinska napetost, prevodnost in dielektrična konstanta (2). Te lastnosti vplivajo na zmožnost raztegovanja polimernih verig v raztopini, kar nato vpliva na morfologijo nastalih NV. Večja kot je molekulska masa polimera, manjša je potrebna koncentracija polimera za doseganje ustreznih lastnosti raztopin, primernih za elektrostatsko sukanje. Običajno želimo pri procesu elektrostatskega sukanja uporabiti polimere z višjo molekulsko maso, saj imajo polimeri z nižjo molekulsko maso večjo težnjo do tvorbe vozlov in delcev med vlakni, česar si ne želimo. Polimeri z višjo molekulsko maso dajejo vlakna z večjimi premeri. Molekulska masa odraža število povezav med polimernimi verigami in s tem viskoznost polimerne raztopine (1, 2, 9).

Poleg molekulske mase polimera lahko omenimo še to, da so pri procesu elektrostatskega sukanja zaželeni linearni polimeri, saj dajejo boljši izkoristek. Nelinearni polimeri namreč zelo radi tvorijo zelo viskozne raztopine in tudi gele, ki pa za elektrostatsko sukanje niso primerni. Izogibamo se tudi polimerov, ki se obnašajo kot polielektroliti. Le-te zelo težko podvržemo procesu elektrostatskega sukanja, saj zaradi intenzivnih odbojnih sil prihaja do nestabilnosti curka, poleg tega pa so že pri nizkih koncentracijah polimera zelo viskozni (1, 2).

## B. Koncentracija polimera

Koncentracija polimera močno korelira z viskoznostjo polimerne raztopine. Raztopine z nižjimi koncentracijami dajejo pri elektrostatskem sukanju zmes vlaken in vozlov, medtem ko raztopine z višjimi koncentracijami polimera in posledično višje viskoznosti dajejo homogena vlakna z večjimi premeri (slika 6) (1, 2, 9).



**Slika 6:** SEM slike vzorcev z nižjo in višjo koncentracijo polimera. A) 10 % PVA v bidestilirani vodi (pogoji:  $d = 15$  cm,  $T = 17$  °C,  $RV = 45$  %,  $\phi = 1$  mL/h, +9 kV, -5 kV, povečava 10 K x); B) 30 % PVA v bidestilirani vodi (pogoji:  $d = 15$  cm,  $T = 22$  °C,  $RV = 53$  %,  $\phi = 0,25$  mL/h, +14 kV, -5 kV, povečava 15,72 K x).

## C. Topilo

Prava izbira topila je pri procesu elektrostatskega sukanja zelo pomembna. Topilo mora ustrezati naslednjim zahtevam:

- izbrani polimer mora biti v njem dobro topen,
- imeti mora nizek parni tlak (t.j. je dobro hlapno)
- in ohranjati mora homogenost polimerne raztopine.

Poleg omenjenih lastnosti je pomembna tudi temperatura vrelišča topila, še posebej, kadar polimerno raztopino segrevamo. Topilo ima pri elektrostatskem sukanju dve ključni vlogi – raztapljanje molekul polimera in tvorbo curka ter prenos raztopljenih molekul polimera do zbirala (2, 4).

## D. Površinska napetost

Površinska napetost je težnja površine tekočine, ki se upira spremembi zaradi zunanje sile in je odvisna od značilnosti topila in topljenca. Je glavna sila, ki nasprotuje oblikovanju Taylorjevega stožca in nato curka polimerne raztopine. Njena povezava z morfologijo NV še ni povsem pojasnjena, na splošno pa lahko rečemo, da daje nizka površinska napetost NV z malo ali brez vozlov. Visoke površinske napetosti uporabljenih raztopin vodijo do nestabilnega stožca, kar vodi do nabiranja kapljic na zbiralu in pojava velikega števila vozlov med nastalimi NV. Površinsko napetost lahko spremenimo z dodatkom površinsko aktivnih

snovi (PAS). Vendar pa le znižana površinska napetost ne more rešiti problema zaradi nizke molekulske mase polimera (1, 2, 4, 9).

### E. Prevodnost

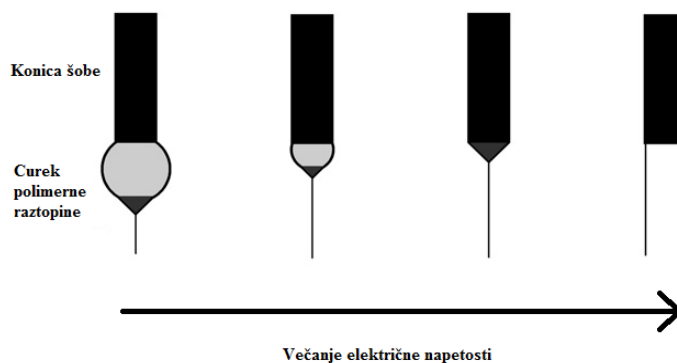
Raztopin z nizko prevodnostjo ne moremo elektrostatsko sukati, saj nimajo površinskega naboja, ki ga potrebujemo za tvorbo Taylorjevega stožca. Tudi pri raztopinah z zelo visoko prevodnostjo naletimo na težavo, saj so ob prisotnosti močnega električnega polja curki izjemno nestabilni, kar vodi v nastanek vlaken s široko porazdelitvijo premerov. Za elektrostatsko sukanje so tako primerne raztopine s srednjo stopnjo prevodnosti, saj dajejo tanjša vlakna že pri nizki napetosti (1, 2, 4, 9, 10).

Prevodnost lahko spremenimo z dodatkom soli in s tem vplivamo na morfologijo in premer nastalih vlaken. Takšne soli so npr.  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  in  $\text{NaCl}$ . Pomagajo pri nastanku homogenih vlaken brez vozlov in s premeri, ki se nahajajo v območju od 200 do 1000 nm (1, 2).

## 1.4.2 PROCESNI PARAMETRI

### A. Električna napetost

Po navadi se pri elektrostatskem sukanju uporabljajo napetosti med 5 in 40 kV. Pri vodnih raztopinah, ki imajo nizko prevodnost in visoko površinsko napetost in/ali visoko viskoznost, moramo za uspešen proces dovesti visoko električno napetost in obratno. Z električno napetostjo v našo raztopino dovajamo naboj, ki je bistven za nastanek elektrostatskih sil. Le-te nato nasprotujejo silam površinske napetosti v raztopini polimera, s tem raztegujejo curek in tvorijo NV. Če je napetost previsoka, obstaja verjetnost za nastanek vozlov zaradi nestabilnega Taylorjevega stožca, če pa je električna napetost prenizka, do tvorbe curka sploh ne pride (slika 7) (1, 2, 4, 10, 11).



**Slika 7:** Vpliv večanja električne napetosti na obliko curka med elektrostatskim sukanjem (10).

## **B. Razdalja med konico igle in zbiralom**

Če je razdalja med konico igle in zbiralom premajhna, se curek na poti do zbirala ne uspe strditi, zaradi česar pride do zlepljanja polimernih vlaken. S povečanjem razdalje lahko zmanjšamo premer vlaken, saj s tem podaljšamo čas, ki je na voljo za izhlapevanje topila in za raztezanje nastajajočih NV. Običajno se povečanje razdalje izvede sočasno z manjšim povečanjem pretoka in električne napetosti. Po drugi strani pa povečanje razdalje poveča verjetnost za nastanek vozlov (1, 2, 4, 10).

## **C. Pretok**

Hlapnost topila vpliva na velikost pretoka. Kadar uporabljamo zelo hlapna organska topila, potrebujemo hitrejši pretok. Pri višjih pretokih pa se poveča verjetnost za nastanek vozlov, saj polimerne verige nimajo dovolj časa, da bi se uredile, topilo pa nima dovolj časa, da bi izhlapelo. Na splošno so pri procesu elektrostatskega sukanja zaželeni nižji pretoki (t.j. manj od 10 mL/h na šobo), da ima topilo dovolj časa za izhlapevanje iz polimerne raztopine (1, 2, 10).

## **D. Zbiralo**

Zbiralo je lahko v obliki statične prevodne ravne plošče, vrtljivega diska ali valja. Vrsta zbirala, ki ga uporabljamo, vpliva na morfologijo in orientacijo nastalih vlaken. Pri našem delu smo uporabljali zbiralo v obliki ravne plošče, pri čemer smo dobili naključno urejena vlakna. V nasprotju z ravno ploščo, na kateri se vlakna odlagajo neurejeno, so vlakna pri uporabi vrtečega zbirala urejena vzporedno (1, 12). Pri slednjem je potrebno paziti, da hitrost vrtenja zbirala ni previsoka, saj bi vlakna sicer poškodovali (1). Z izbiro zbirala ne vplivamo le na urejenost vlaken, temveč tudi na velikost por med nastalimi vlakni. Na to vpliva tudi prevodnost podlage, na kateri zbiramo vzorec. Na podlagi, ki je dobro prevodna (npr. aluminijasta folija), nastanejo vlakna, med katerimi so manjše pore in obratno – na slabo prevodnih zbiralih (npr. papir) je gostota vlaken manjša, zato so med vlakni prisotne večje pore. Do tega pojava pride zato, ker se preostali naboj na polimernih verigah na dobro prevodnih zbiralih razprši, zaradi česar ostanejo vlakna bolj skupaj. Pri slabo prevodnih zbiralih pa do tega ne pride, ker povečan zaostanek električnega naboja na vlaknih povzroči odboj med njimi, kar vodi do nastanka večjih por (10).

### **1.4.3 DEJAVNIKI OKOLJA**

#### **A. Temperatura okolja**

Temperatura okolja je pri procesu elektrostatskega sukanja zelo pomemben dejavnik, saj vpliva na izhlapevanje topila iz polimerne raztopine. Višja temperatura okolja vodi v hitrejšo izhlapevanje topila in s tem nastanek debelejših vlaken ter obratno. Na viskoznost pa ima temperatura okolja ravno nasprotni vpliv, višja kot je temperatura okolja, nižja bo viskoznost polimerne raztopine ali taline, kar bo vodilo v nastanek tanjših vlaken. Temperatura okolja poleg vsega naštetega pomembno vpliva na relativno vlažnost, katere vpliv je pojasnjen v nadaljevanju (1, 2).

#### **B. Relativna vlažnost**

Vpliv relativne vlage na elektrostatsko sukanje je odvisen od same sestave polimerne raztopine. Če gre za hidrofobne polimere, ki so raztopljeni v organskem topilu, se voda obnaša kot netopilo, zato v tem primeru višje vrednosti relativne vlage vodijo v nastanek poroznih nanovlaken. Do nastanka por pride zato, ker se zaradi izhlapevanja topila na površini curka naredi tanek film posušenega polimera, skozi katerega difundirajo molekule topila. Če imamo vodne polimerne raztopine, lahko s spreminjanjem relativne vlažnosti vplivamo na premer in mehanske lastnosti nanovlaken. Pri nizkih vrednostih relativne vlažnosti, pride do hitrejšega izhlapevanja topila in s tem nastanka debelejših nanovlaken, saj je polimerna raztopina krajši čas izpostavljena električnemu polju. Kadar delamo z zelo hlapnimi topili pa se lahko zgodi, da se nam polimerna raztopina že takoj na konici igle posuši in jo tako tudi zamaši (1, 2, 4, 7, 13).

### ***1.5 PREUČEVANA POLIMERA***

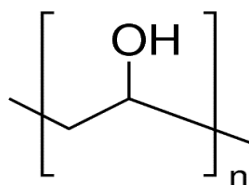
V naši nalogi smo se usmerili na izdelavo nanovlaken iz polivinilalkohola, ki smo ga raztopili v vodi, in polikaprolaktona, pri katerem smo uporabljali različna topila. V nadaljevanju sta podrobno predstavljena preučevana polimera.

#### **1.5.1 POLIVINILALKOHOL (PVA)**

Polivinilalkohol je hidrofilen, netoksičen, nekancerogen, biokompatibilen in biorazgradljiv semikristaliničen polimer, ki sta ga leta 1924 odkrila Herrman in Haehnel (slika 8) (14). Je dobro kemijsko in termično stabilen sintezni polimer (15). Topen je v zelo polarnih in hidrofilnih topilih (npr. voda, dimetilsulfoksid, etilenglikol, N-metilpirolidon), netopen pa



je v organskih topilih (16). PVA pri sobni T v vodi gelira (11). Zanj je značilno, da ga zlahka elektrostatsko sukamo, zato je že od samih začetkov preučevanja NV privlačen polimer za njihovo izdelavo (15). Ker so se PVA NV v vodnem okolju izkazala za dokaj nestabilna, se njihova stabilnost lahko poveča z uporabo premreževalnih reagentov (npr. natrijev alginat), s kopolimerizacijo ali z namakanjem vlaken v etanolu in metanolu (17).



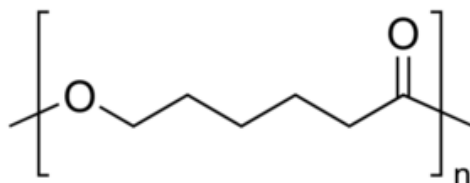
**Slika 8:** *Strukturna formula PVA (18).*

Pridobivamo ga lahko z delno ali popolno hidrolizo polivinilacetata. Pri tem dobimo delno ali popolno hidroliziran PVA. Prvi ima temperaturo tališča 180 – 190 °C, drugi pa 230 °C (11, 16). Obstajajo različne oblike PVA, ki se med seboj razlikujejo po stopnji hidrolize in polimerizacije. Le-ti vplivata na mnoge fizikalno-kemijske lastnosti polimera. PVA, katerega stopnja hidrolize je med 87 in 89 %, ima nižjo natezno trdnost kot tisti, ki ima stopnjo hidrolize med 98 in 99,9 % (14). Prav tako ima stopnja hidrolize velik vpliv tudi na topnost PVA v vodi, saj PVA in voda tvorita intermolekularne vodikove vezi, in večja kot je stopnja hidrolize, manjša bo topnost tega polimera v vodi (16). Na lastnosti polimera ima vpliv tudi molekulska masa polimera. Na trgu lahko najdemo PVA z molekulskimi masami, ki se gibljejo od 2000 do 186 000 g/mol (19). Tao je s sodelavci ugotovil, da so pri nižjih molekulskih masah v vzorcih, ki jih elektrostatsko sukamo, prisotne kapljice, z večanjem molekulske mase nastajajo vlakna z vozli, vse do gladkih vlaken. Pri zelo visokih molekulskih masah pa je ugotovil, da nastanejo sploščena vlakna (20).

PVA je zaradi svojih kemijskih lastnosti in strukture primeren polimer za biomedicinsko uporabo (tkivni nadomestki, kontaktne leče, medicinski vsadki), uporabo v farmaciji (NV, nanodelci, emulgator in stabilizator za koloidne suspenzije, obloge za celjenje ran, dostavni sistem za zdravilne učinkovine, kapljice za oči), papirni in tekstilni industriji (11, 16, 17).

## 1.5.2 POLIKAPROLAKTON (PCL)

Polikaprolakton je eden izmed prvih polimerov, ki ga je v zgodnjih tridesetih letih 20. stoletja sintetizirala Carotherjeva skupina raziskovalcev (slika 9) (21).



**Slika 9:** Strukturna formula PCL (22).

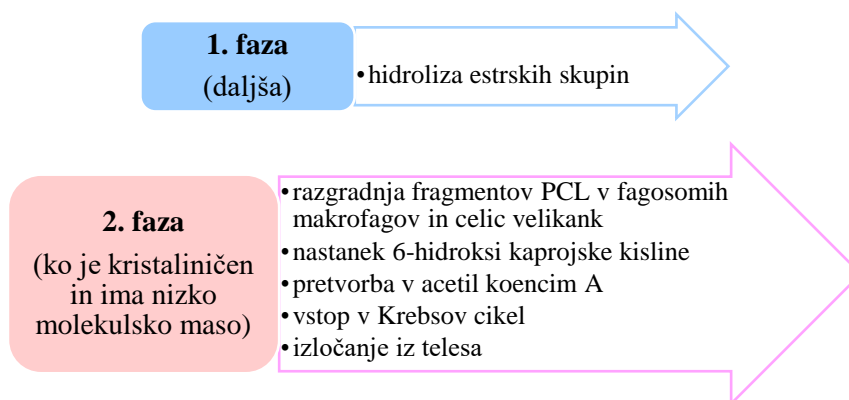
Je hidrofobni, netoksičen in semikristaliničen polimer, katerega kristaliničnost se z večanjem molske mase zmanjšuje (23, 24, 25, 26). Njegova molska masa se giblje med 3000 in 80 000 g/mol, temperatura steklastega prehoda ( $T_g$ ) je  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  in je odvisna od kristaliničnosti polimera. Ima nizko temperaturo tališča ( $59 - 64\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Obstajata dve glavni poti sinteze PCL. To sta polikondenzacija hidroksikarboksilne kisline (6-hidroksiheksanojske kisline) in polimerizacija z odpiranjem obroča cikličnega monomera ( $\epsilon$ -kaprolaktona) (26).

TOPEN	NIZKO TOPEN	NETOPEN
<ul style="list-style-type: none"><li>•kloroform</li><li>•diklorometan</li><li>•ogljikov tetraklorid</li><li>•benzen</li><li>•toluen</li><li>•cikloheksanon</li><li>•2-nitropropanon</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>•acetone</li><li>•2-butanon</li><li>•etilacetat</li><li>•dimetilformamid</li><li>•acetonitril</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>•alkoholi</li><li>•petroleter</li><li>•dietileter</li></ul>

**Slika 10:** Topnost PCL pri sobni temperaturi (26).

Leta 1973 so prvič opazili, da se PCL v telesu razgradi. Njegove razgradne dele telo absorbira in jih vključi v biokemijske metabolne procese v telesu, kot je navedeno na Sliki 11. Tako ima PCL poleg tega, da je biorazgradljiv, tudi zmožnost bioabsorpcije. Zaradi svoje počasne razgradnje – le-ta lahko poteka tudi več kot eno leto, je zelo primeren za sisteme s podaljšanim sproščanjem (26, 27).

Ena redkih slabosti PCL-ja je njegova hidrofobnost. Le-to lahko zmanjšamo tako, da PCL zmešamo z drugimi polimeri ali pa s kopolimerizacijo, s čimer spremenimo njegove fizikalne, kemijske in mehanske lastnosti. PCL je široko uporabljen, saj ga lahko uporabimo tudi za izboljšanje lastnosti drugih polimerov. Združimo ga lahko npr. s hitosanom, polietilenglikolom, polietilenoksidom in mnogimi drugimi naravnimi ter sintetičnimi polimeri (28).



**Slika 11:** Fazi razgradnje PCL v telesu (26, 27, 28).

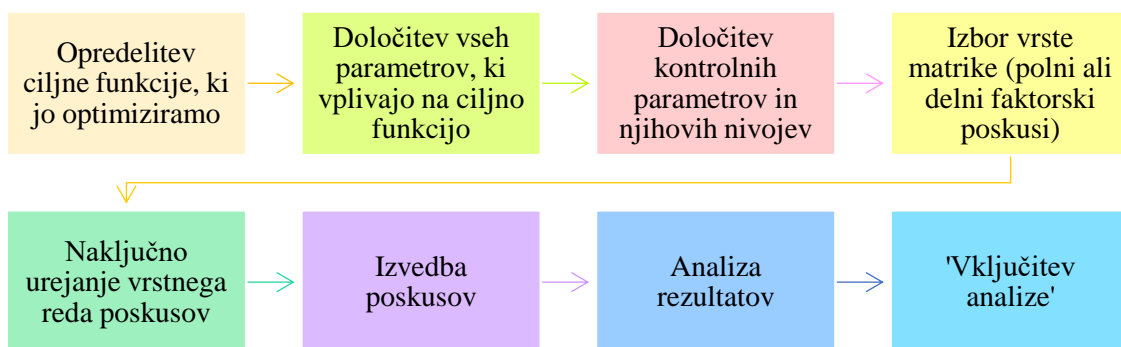
V biomedicini ga uporabljajo za izdelavo nanodelcev, NV, mikrosfer, hidrogelov, filmov, kompozitov, implantantov, micelov, na področju tkivnega, kostnega, kardiovaskularnega inženirstva itd. Glede na to, da je njegova izdelava poceni in da je odobren s strani FDA, nam ta polimer predstavlja dobro izhodišče za izdelavo dostavnih sistemov z nadzorovanim sproščanjem. V zadnjih desetletjih so se raziskovalci usmerili predvsem v oblikovanje dostavnih sistemov za peptide in proteine (26, 27, 28).

## **1.6 DESIGN OF EXPERIMENT – NAČRTOVANJE PROCESA**

Načrtovanje eksperimenta (Design of Experiment – DOE) je zelo uporabno orodje, s katerim sistematično pristopamo k analizi procesa. Gre za statistično metodo, katere prednost je v tem, da z minimalno količino poskusov dobimo maksimalno količino podatkov. Pomaga nam skrajšati čas trajanja raziskave in zmanjšati stroške dela. DOE nam omogoča določanje vpliva tako posameznih vhodnih parametrov, kot tudi interakcij med njimi samimi na proučevano kritično lastnost izdelka. Klasičen pristop k izvajanju eksperimentov vključuje spreminjanje le enega parametra na enkrat, s čimer težko na racionalen način ocenimo povečan vpliv hkratnega spreminjanja več parametrov na proučevano lastnost (29, 30).

Načrtovanje eksperimenta poteka v več stopnjah, ki so prikazane na sliki 12. Najprej moramo določiti ciljno lastnost, ki je za nas najbolj pomembna ter jo želimo optimizirati. Nato določimo vse parametre, ki po naših izkušnjah in predhodnih raziskavah vplivajo na ciljno lastnost. Zatem se odločimo, katere parametre bomo tekom eksperimenta spreminjali. Pri izboru matrike, moramo vedeti, da nam najvišjo ločljivost dajejo polni faktorski preizkusi ('full factorial design'), saj pri le-teh naredimo eksperimente, s katerimi preverimo vpliv vseh parametrov, kot tudi vplive vseh njihovih interakcij. Število eksperimentov dobimo iz

enačbe  $x^y$ , pri čemer je  $x$  število ravni,  $y$  pa je število parametrov, ki vplivajo na ciljno funkcijo. Če ocenimo, da interakcije višjega reda ne bodo imele pomembnega vpliva na ciljno funkcijo (to se lahko zgodi, ko preučujemo vpliv večjega števila parametrov), lahko izberemo delne faktorske preizkuse (*'fractional factorial design'*), pri katerih določeno število eksperimentov izpustimo. Vrstni red preizkusov mora biti naključen, saj s tem zmanjšamo vpliv napak tekom dela na rezultate. Rezultate, ki jih dobimo iz eksperimentov, nato statistično analiziramo in ugotovimo povezavo med preučevanimi dejavniki in ciljno lastnostjo (29, 30).



**Slika 12:** Potek načrtovanja eksperimenta (29).

V eksperimentih so običajno prisotne napake. Prednost DOE je v tem, da so parametri in funkcije opredeljeni numerično, kar zmanjša verjetnost napak, saj je numerična metoda deterministična (29).

## 2. NAMEN DELA

Nanovlakna predstavljajo eno od možnih ureditev snovi, za katero je značilna vlaknasta zgradba porozne mreže z veliko specifično površino. Izdelamo jih lahko z elektrostatskim sukanjem. Cilj magistrske raziskovalne naloge je načrtovanje procesa, razvoj in optimiranje izdelave nanovlaken iz PVA in PCL na novi napravi Fluidnatek LE100. Z načrtovanjem eksperimentov bomo proučili vpliv spreminjanja disperzije za razprševanje in procesnih parametrov na nastala nanovlakna. Cilj je izdelava nanovlaken s premerom v območju 300 – 600 nm, z ozko porazdelitvijo velikosti premera, brez vozlov in delcev, porozna, z velikostjo por do 60 nm (in s tem primerna za nadaljnje vgrajevanje učinkovine). Ob tem želimo, da bi proces izdelave nanovlaken optimirali do te mere, da bi lahko dosegli hitro in poceni izdelavo NV, hkrati pa bi bile snovi, ki bi jih pri delu uporabljali, sprejemljive za farmacevtsko uporabo. Z vidika sestave NV in procesa bomo spreminjali formulacijske in procesne parametre, ki so prikazani v preglednici II.

**Preglednica II:** Predstavitev parametrov, ki jih bomo spreminjali med elektrostatskim sukanjem.

SESTAVA	Polimer	PVA			PCL			
	Koncentracija polimera (m/m %)	10	20	30	5	10	15	20
Topilo	bidestilirana voda	aceton		dioksan	etilacetat			
		kloroform		tetrahidrofuran				
Prevodnost	/			dodatek NaI				
Poroznost	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>			kafra, mentol				
PROCES	Temperatura (° C)	17 – 35			17 – 25			
	Relativna vlažnost (%)	30 – 65			45 – 65			
	Premer šobe (mm)	0,7			0,26	0,4	0,7	
	Razdalja od konice šobe do zbirala (cm)	10	15	20	10	15	20	
	Hitrost pretoka	Spreminjanje glede na uspešnost elektrostatskega sukanja						
	Napetost							

Izdelana nanovlakna polivinilalkohola in polikaprolaktona bomo ovrednotili z elektronsko vrstično mikroskopijo (SEM). Izmerili jim bomo premer, ocenili njihove morfološke lastnosti in prisotnost vozlov ter delcev. Dobljene rezultate bomo vključili v programski paket MiniTab, ki ga bomo uporabili za izdelavo eksperimentalnega načrta, obdelavo podatkov, postavitev modela in grafično predstavitev.

### 3. MATERIALI IN METODE

#### 3.1 MATERIALI

- polivinilalkohol (PVA) – Ghosenol EG-05P, PVA  $\geq$  94,8 %,  $M_r = 31000 - 67000$  g/mol, stopnja hidrolize 86,5 – 89,0 %, Nippon Gohsei, Tokio, Japonska
- bidestilirana voda, proizvedena z Milli-Q Advantage A10 Ultrapure Water Purification System, Millipore, Bedford, ZDA, Fakulteta za farmacijo, UL
- amonijev karbonat ( $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ) ( $\geq$  30 %), Merck KGaA, Darmstadt, Nemčija
- polikaprolakton (PCL),  $M_r = 80000$  g/mol, Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Steinheim, Nemčija
- aceton ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ) ( $>$  99,8 %), Merck KGaA, Darmstadt, Nemčija
- diklorometan ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) ( $\geq$  99,8 %), Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Steinheim, Nemčija
- etilacetat ( $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ ) ( $\geq$  99,5 %), Merck KGaA, Darmstadt, Nemčija
- kloroform ( $\text{CHCl}_3$ ) ( $\geq$  99,8 %), Merck KGaA, Darmstadt, Nemčija
- tetrahidrofuran ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$ ) ( $\geq$  99,9 %), Merck KGaA, Darmstadt, Nemčija
- natrijev jodid (NaI) (99,5 %), Merck KGa, Darmstadt, Nemčija
- kafra ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ ),  $M_r = 152,23$  g/mol, Farmalabor Srl, Canosa di Puglia, Italija
- mentol ( $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$ ), Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Steinheim, Nemčija

#### 3.2 NAPRAVE

- analitska tehtnica, Mettler Toledo A6245, Schwerzenbach, Švica
- digitalna tehtnica, Sartorius CP3202S, Göttingen, Nemčija
- magnetno mešalo, IKA WERKE, Nemčija
- naprava za elektrostatsko sukanje, BioInicia Fluidnatek LE100, Bioincia SL, Valencia, Španija
- vrstični elektronski mikroskop, Supra35 VP, Carl Zeiss, Nemčija
- optični mikroskop, OptiMa, Mengeš, Slovenija
- centrifuga, Centric 322A, Tehnica, Slovenija
- sušilnik, SP-45, Kambič, Semič, Slovenija
- naprava za merjenje površinske napetosti, Procëssor Tensiometer K12, verzija 5.05, Krüss GMBH, Nemčija
- naprava za merjenje prevodnosti, Conductivity meter, Ma 5964, Iskra, Slovenija

### **3.3 METODE**

#### **3.3.1 PRIPRAVA RAZTOPIN ZA ELEKTROSTATSKO SUKANJE**

##### **3.3.1.1 Priprava raztopin PVA v bidestilirani vodi**

Za pripravo polimernih raztopin PVA v bidestilirani vodi smo najprej v erlenmajerico natehtali potrebno količino bidestilirane vode in jo segreli na 90 °C. Maso erlenmajerice z vodo, magnetnim mešalom in pokrovčkom smo si zabeležili, da smo kasneje lahko dodali vodo, ki je med segrevanjem izhlapela. Nato smo na kartico za tehtanje natehtali potrebno količino PVA in ga med mešanjem na magnetnem mešalu prenesli v erlenmajerico z bidestilirano vodo, mešali 24 ur pri 80 °C, nato pa ohladili, stehali in dodali maso izhlapele vode.

Pripravili smo 10, 20 in 30 % (m/m) raztopine PVA v bidestilirani vodi. 30 % (m/m) PVA v bidestilirani vodi smo pred elektrostatskim sukanjem centrifugirali 10 min pri 3500 obratih in s tem nekoliko zmanjšali viskoznost polimerne raztopine.

Naj na tem mestu še enkrat poudarimo, da smo pri delu uporabili PVA proizvajalca Nippon Ghosei (Ghosenol EG-05P) in ne Mowiola (Sigma Aldrich), ki je bil uporabljen v študijah ostalih raziskovalcev, zato rezultatov predhodnih raziskav (zlasti v primeru koncentracije PVA) nismo mogli neposredno primerjati.

- **Dodatek amonijevega karbonata**

Porozna PVA NV smo poskušali narediti s pomočjo amonijevega karbonata ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). 20 in 30 % PVA v bidestilirani vodi smo dodali 5 % (m/m) (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, pustili mešati na magnetnem mešalu, da se je sol raztopila. T tališča izbrane soli je 58 °C, topnost pri sobni T pa je 10 g /100 g vode. Pri 60 °FC pride do razpada soli na amonijev hidrogenkarbonat (NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>) in amonijak (NH<sub>3</sub>). Prav slednje je bilo naše izhodišče za pripravo poroznih NV. Vlakna, ki smo jih izdelali, smo nato 1 uro sušili v sušilniku na 140 °C. Da bi videli, če po segrevanju vzorcev dejansko pride do kakršnekoli spremembe NV, smo kot kontrolo uporabili vzorce, ki jih nismo segrevali.

### 3.3.1.2 Priprava raztopin PCL v različnih topilih

PCL smo raztapljali v različnih topilih, in sicer v acetonu, kloroformu, mešanici le-teh v različnih razmerjih, dioksanu, etilacetatu in tetrahidrofuranu. V nadaljevanju smo tako preverjali vpliv topil na proces elektrostatskega sukanja in na vlakna, ki pri tem nastanejo. Poleg različnih topil, smo preverjali tudi vpliv dodatka NaI na nastanek in debelino NV, poroznost NV pa smo želeli doseči z dodatkom kafe oz. mentola.

- **Aceton**

Polimerne raztopine PCL v acetonu smo pripravili tako, da smo v erlenmajerico z magnetnim mešalom najprej natehtali izbrano topilo, na kartico za tehtanje pa PCL in ga med mešanjem postopoma dodajali topilu. Mešali smo zato, da se nam polimer v trenutku, ko smo ga prenesli v erlenmajerico, ni prijel na dno čaše. Disperzijo smo pokrili s pokrovčkom in mešali na magnetnem mešalu 24 ur, pri 50 – 60 °C.

Pripravili smo 5, 10, 15 in 20 % (m/m) raztopine PCL v acetonu.

- **Kloroform in aceton**

Poleg čistega acetona, smo naš polimer raztapljali tudi v mešanici kloroforma in acetona. To smo naredili pri 15 % koncentraciji polimera, saj se ta izkazala za najboljšo. Čeprav so predhodne raziskave iz literature kazale, da je za proces elektrostatskega sukanja najbolj ugodno razmerje kloroform:aceton = 3:1 z dodatkom 0,03 % NaI (31), smo vseeno poskusili še ostale možnosti. Le-te so navedene v preglednici III. Postopek priprave je bil podoben predhodno opisanim, le da smo vzorce segrevali na 50 °C. Vse vzorce smo pripravili z in brez dodatka 0,03 % NaI.

**Preglednica III:** Razmerje kloroforma in acetona pri pripravi vzorcev.

Masni delež PCL (%)	Topilo (% m/m)	
	Kloroform	Aceton
15 %	75	25
	50	50
	25	75
	100	0

- **Dioksan**

5, 10 in 15 % (m/m) raztopino PCL v dioksanu smo pripravili tako, da smo ustrezni količini dioksana med mešanjem na magnetnem mešalu dodali PCL. Nato smo pustili mešati 1,5 h in ker se nam polimer ni raztapljal, smo v nadaljevanju 1 h segrevali vzorec na 60 °C, nato smo T povečali na 80 °C, dokler se polimer ni raztopil. Dioksan ima T vrelišča 101 °C, zato



smo se odločili, da segrevamo na 80 °C. V primeru 5 in 10 % (m/m) PCL v dioksanu smo dobili lepi, bistri raztopini, v primeru 15 % (m/m) PCL v dioksanu pa je bila raztopina zelo viskozna z nekaj neraztopljenimi delci, kar pomeni, da PCL ni v celoti topen v dioksanu. Zato smo se v slednjem primeru odločili, da raztopino centrifugiramo 10 min na 3500 obratih. Supernatant smo nato elektrostatsko sukali.

- **Etilacetat**

Glede na navedbe v literaturi je za proces elektrostatskega sukanja primerna raztopina, ki vsebuje 5 g PCL v 100 ml etilacetata (32), zato smo po tem predpisu v ustrezno količino etilacetata med mešanjem na magnetnem mešalu dodali PCL. Tako pripravljen vzorec smo med mešanjem segrevali na 50 – 60 °C, dokler se ni raztopil ves PCL.

- **Tetrahidrofur (THF)**

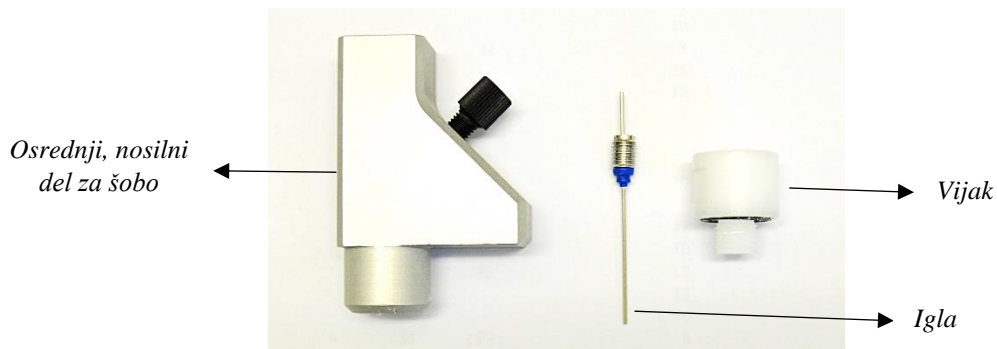
Tudi pri pripravi raztopine PCL v THF smo se opirali na navedbe literature, ki pravi, da je za proces elektrostatskega sukanja najbolj primerna 15 % (m/m) raztopina PCL v THF (32). Ustrezni količini topila smo dodali naš polimer in vzorec med mešanjem na magnetnem mešalu segrevali na 50 – 60 °C, dokler se ni polimer popolnoma raztopil.

- **Dodatek kafe in mentola**

Pri izdelavi poroznih NV smo uporabili 15 % (m/m) PCL v kloroform:aceton = 3:1 z 0,03 % (m/m) NaI. Temu vzorcu smo nato dodali 5, 10 in 15 % (m/m) kafe ter 10 % (m/m) mentola. Vzorce smo pustili mešati na magnetnem mešalu, dokler se vsa kafa oz. mentol nista raztopila. Za kavo in mentol smo se odločili zato, ker sta topna v organskih topilih in sublimirata.

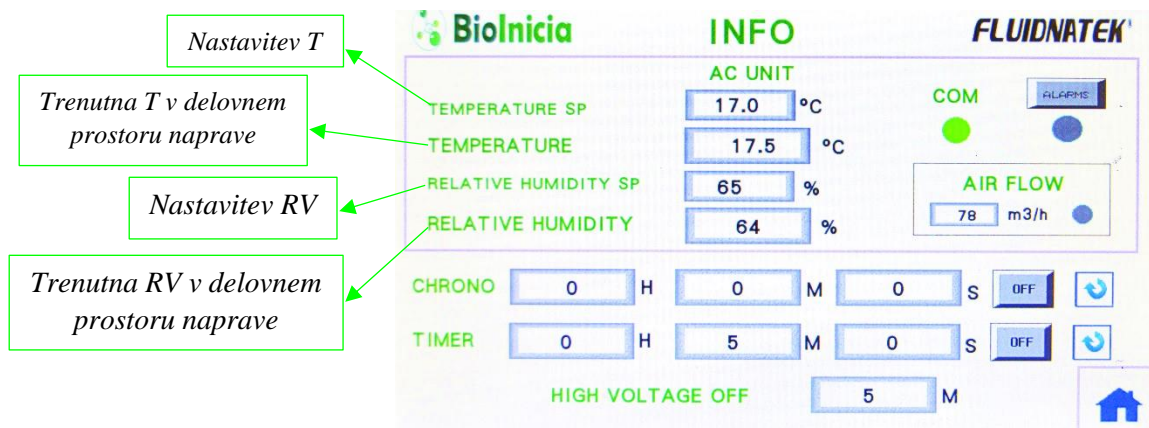
### **3.3.2 ELEKTROSTATSKO SUKANJE POLIMERNIH RAZTOPIN**

Pred pričetkom dela v napravi Fluidnatek LE-100 smo sestavili šobo. Slednja sestoji iz osrednjega nosilnega dela, igle in vijaka, v katerega vstavimo cevko z vzorcem (slika 13). V preliminarnih raziskavah smo uporabljali igle premera 0,26, 0,4 in 0,7 mm, kasneje smo se na podlagi dobljenih rezultatov odločili, da bomo pri obeh polimerih uporabljali le iglo premera 0,7 mm.



**Slika 13:** Sestavni deli šobe.

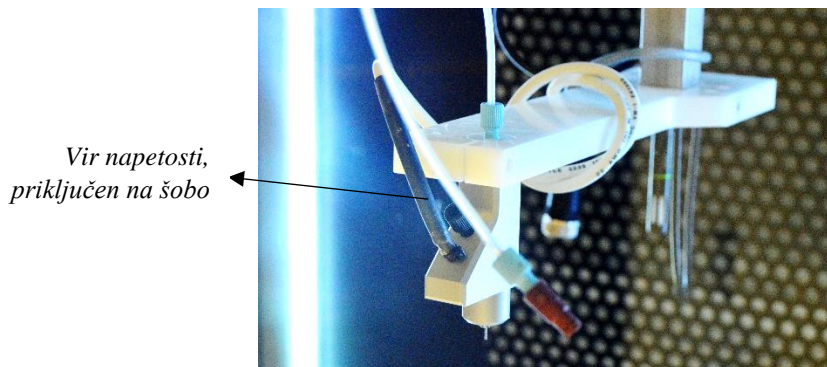
V programu naprave smo nastavili želene vrednosti T in RV (slika 14). Zbiralo smo nastavili na želeno razdaljo od konice šobe in nanj namestili aluminijasto folijo, kamor smo zbirali vzorec. Preko makro kamere, ki je del naprave, smo nato med procesom elektrostatskega sukanja opazovali oblikovanje Taylorjevega stožca in curka.



**Slika 14:** Prikaz podatkov na monitorju naprave Fluidnatek LE100.

Polimerno raztopino smo napolnili v 20 ml brizgo, pri čemer smo bili pozorni na to, da smo imeli v tekočini čim manj oz. nič mehurčkov. Na brizgo, ki smo jo vstavili v črpalko, smo pritrdili cevko, po kateri je vzorec potoval do šobe. V programu naprave smo nastavili premer brizge, t.j. 20,0 mm. Za hitrejše polnjenje smo uporabili višje pretoke (npr. 250 mL/h), pri čemer smo pazili, da brizge nismo preobremenili, saj je narejena iz plastike in bi pod vplivom visokih tlakov lahko počila. Ko je tekočina dosegla konico šobe, smo višji pretok tekočine ustavili in obrisali ostanek tekočine na konici šobe. Kadar smo sočasno uporabljali še drugo brizgo (t.j. pri koaksialni šobi), smo na enak način za razprševanje pripravili tudi njo. Nato smo v programu nastavili želene pretoke tekočin.

Vir napetosti smo pritrdili na šobo (slika 15). Vrata naprave smo zaprli. Preverili smo, da sta bila gumba, s katerima smo spreminjali napetost, na začetnem položaju (t.j. 0,00 kV).



**Slika 15:** Prikaz šobe, vpete v držalo in povezane z virom napetosti.

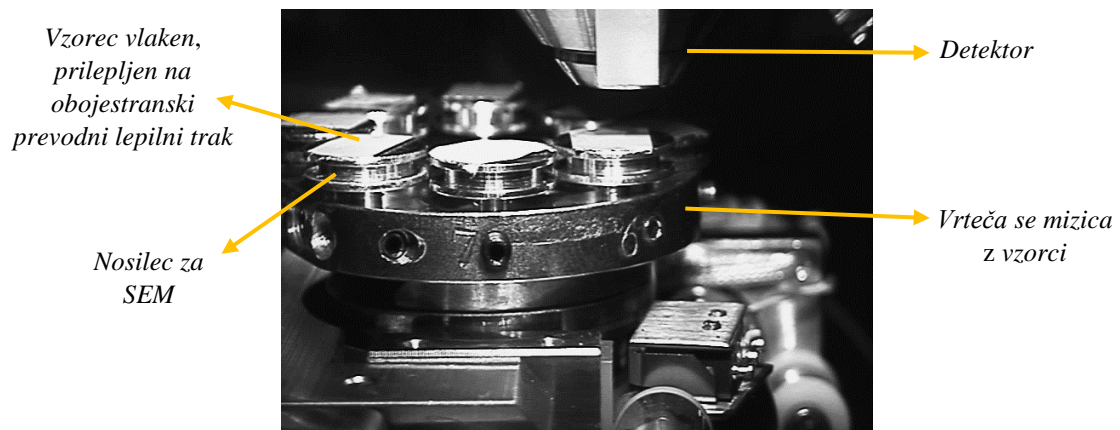
Vklopili smo pretok in napetost, ki smo jo postopoma večali, da smo dosegli stabilen Taylorjev stožec. To vrednost smo zapisali, z nadaljnjim elektrostatskim sukanjem pri teh nastavitvah pa smo pripravili vzorec za vrednotenje. Naprava je oblikovana tako, da lahko deluje neprekinjeno, dokler se brizge popolnoma ne izpraznijo. S poskusom lahko zaključimo bodisi ročno, tako da izklopimo pretok in napetost, bodisi nastavimo časovni interval, po katerem se sistem izključi sam. Po delu smo cevke, šobo in brizge dobro očistili. Kadar smo uporabljali vzorce s PVA, smo za spiranje uporabili prečiščeno vodo, ko pa smo delali s PCL, smo šobo, cevke in brizge spirali z acetonom. Če bi pri delu s PCL za spiranje uporabili vodo, bi se nam polimer oboril, nadaljnje čiščenje pa bi bilo oteženo.

### 3.3.3 PROUČEVANJE MORFOLOŠKIH LASTNOSTI NANOVLAKEN

V fazi preliminarnih raziskav smo večji del naših vzorcev pogledali z optičnim mikroskopom. Naše vzorce smo elektrostatsko sukali na objektna stekelca ter jih nato pogledali z optičnim mikroskopom pri 40 x povečavi. S pomočjo okularnega merila smo ocenili debelino nastalih vlaken. Opazovali smo tudi prisotnost delcev, kapljic, vozlov in drugih morfoloških nepravilnosti, prisotnih v vzorcu. Tako smo lahko hitreje analizirali večje število vzorcev in se na osnovi dobljenih rezultatov odločali o nadaljnjem delu.

Morfološke lastnosti vzorcev smo proučevali tudi s SEM-om. Priprava vzorcev za SEM se je pričela že pri procesu elektrostatskega sukanja, saj smo vzorec za analizo na SEM pustili sukati približno 10 minut. Nato smo vzorce, velike približno 5x5 mm, izrezali iz aluminijaste folije, na katero smo zbirali vlakna, in jih prilepili na nosilce za SEM, pri čemer smo uporabili obojestranski prevodni lepilni trak. Nato smo na vrstičnem elektronskem mikroskopu Supra35 VP (slika 16) na Kemijskem inštitutu pri pospeševalni napetosti 1 kV in z uporabo sekundarnega detektorja posneli slike naših vzorcev. 100 naključno izbranim vlaknom smo izmerili premer bodisi neposredno v programu SmartSEM (ZEISS

Microscopy Developer Community, Nemčija), v katerem smo posneli slike vzorcev, bodisi posredno v programu ImageJ 1.50b (National Institutes of Health, ZDA). Na osnovi teh podatkov smo izračunali povprečni premer in standardni odklon vlaken v naših vzorcih. SEM slike so nam služile kot glavno orodje pri oceni morfoloških lastnosti vlaken, torej ali so bila gladka, hrapava, (ne)enakomernih debelin, preverjali smo prisotnost vozlov, delcev, sploščenih struktur in kapljic v vzorcih. Na enem sklopu vzorcev, smo vrednotili tudi število vozlov v naših vzorcih. To smo naredili tako, da smo na slikah, posnetih pri 1000 x povečavi in ločljivosti 1024x768, prešteli vozle na površini vzorca – t.j. vozle, ki so bili dobro vidni in niso bili prekriti z ostalimi vlakni.



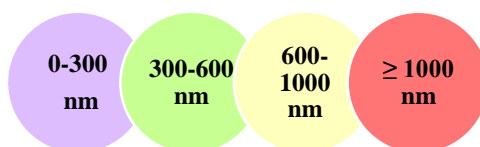
**Slika 16:** Delovna komora v vrstičnem elektronskem mikroskopu, Supra35 VP.

### 3.3.4 ANALIZA DOBLJENIH REZULTATOV V PROGRAMU MINITAB

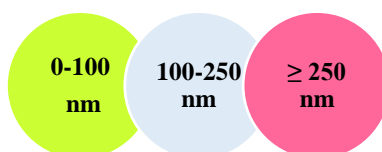
Minitab (Minitab Inc, ZDA) je statistični program s katerim smo ugotavljali vplive posameznih parametrov na lastnosti vlaken. Z njim smo proučevali vpliv T, RV in napetosti na nastanek NV. Povprečne premere, ki smo jih izmerili v prejšnji stopnji procesa, smo vnesli v program MiniTab, le-ta pa nam je oblikoval Pareto graf, iz katerega smo ugotovili, ali posamezni parametri in njih kombinacija pomembno vplivajo na premer NV. Pri delu smo uporabili polne faktorske preizkuse na dveh nivojih.

## 4. REZULTATI IN RAZPRAVA

V predstavitvi se bomo posvetili vsakemu polimeru posebej. Na osnovi preliminarnih raziskav, pri katerih smo vzorce elektrostatsko sukali na objektna stekelca in jih nato opazovali pod optičnim mikroskopom, smo ocenili vpliv lastnosti raztopine in posameznih procesnih ter okoljskih parametrov na nastanek NV. Tako pri PVA, kot tudi pri PCL smo najprej izbrali parametre, katerih vpliv na premer vlaken smo želeli proučiti in nato izdelali zaporedje eksperimentov po statistični metodi DOE (Design of Experiment – načrtovanje eksperimentov) in s tem z majhnim številom poskusov, dobili pomembne podatke o vplivu posameznih parametrov za nadaljnje delo. Posvetili smo se tudi oblikovanju poroznih NV. Izmerjene povprečne premere vlaken, ki so navedeni v magistrski nalogi, smo za lažjo in hitrejšo predstavo, označili z barvno kodo, ki je prikazana na sliki 17. Z zeleno so označena vlakna, katerih povprečni premer ustreza našemu ciljnemu območju, ki smo si ga postavili na začetku dela, t.j. 300 – 600 nm. Vlakna, ki so bila tanjša od 300 nm, so obarvana z vijolično. Tako tankih vlaken si ne želimo, saj so krhka in se lahko hitro zlomijo, s tem pa ne predstavljajo stabilnega dostavnega sistema. Vlakna, ki so debelejša od 600 nm in so še vedno nanometrskih velikosti, smo označili z rumeno barvo, tista, katerih premer že sega v mikrometrsko območje pa so obarvana z rdečo. Tako debelih vlaken si ne želimo, saj se s tem med njimi ustvarijo velike pore, ki nam otežujejo oblikovanje dostavnega sistema s podaljšanim sproščanjem, hkrati pa je njihova specifična površina relativno zmanjšana. Za lepšo predstavitev enakomernosti debeline vlaken, smo v nalogi z barvno kodo označili tudi STDEV (slika 18).



**Slika 17:** Barvna koda velikostnih razredov povprečnih premerov vlaken, ki so prikazana v magistrski nalogi.

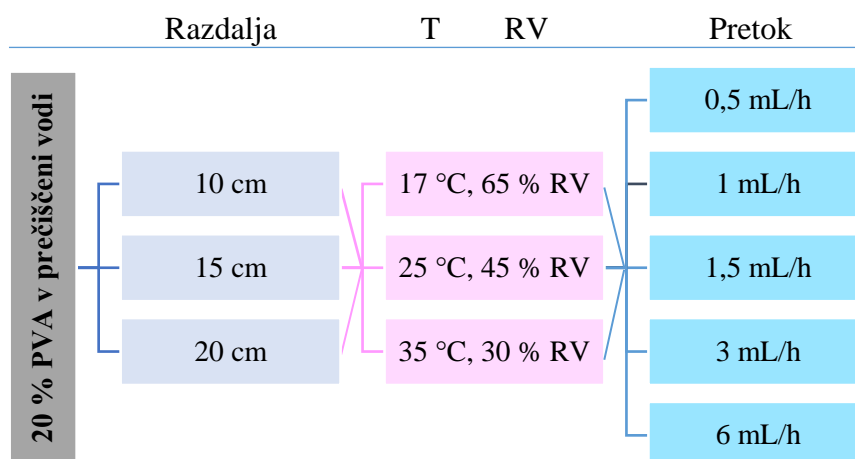


**Slika 18:** Barvna koda velikostnih razredov standardnih odklonov (STDEV), ki so prikazani v magistrski nalogi.

## 4.1 NAČRTOVANJE EKSPERIMENTA ZA IZDELAVO PVA NANOVLAKEN

### 4.1.1 PRELIMINARNE RAZISKAVE

Pri tem polimeru smo si izbrali 20 % (m/m) PVA v prečiščeni vodi in ga vključili v preliminarne raziskave. Na osnovi predhodnih izkušenj, pridobljenih v času spoznavanja naprave in začetnega elektrostatskega sukanja, smo si izbrali parametre, pri katerih smo elektrostatsko sukali naš vzorec (slika 19). Pri elektrostatskem sukanju smo uporabili šobo 0,7 mm notranjim premerom. Tekom raziskav smo spreminjali razdaljo od šobe do zbirala, temperaturo, relativno vlažnost in pretok. Napetost smo med elektrostatskim sukanjem spreminjali in se ustavili pri tisti vrednosti, ki nam je dala najlepši Taylorjev stožec. Skupno smo pri različnih pogojih naredili in pod optičnim mikroskopom opazovali 180 vzorcev (Priloga I).



**Slika 19:** Prikaz parametrov, ki smo jih uporabili v preliminarnih raziskavah.

Pri kombinaciji  $T = 17 \text{ °C}$  in  $RV = 65 \%$ , so nam pri vseh razdaljah in pretokih nastala vlakna. Opazili smo, da so bile pri skoraj vseh pretokih v vzorcih prisotne kapljice, saj je zaradi nizke  $T$  in visoke  $RV$  voda zelo počasi izhlapevala iz polimerne raztopine. Delcev in vozlov je bilo največ na razdalji 10 cm. Ti so bili prisotni tudi pri razdalji 15 in 20 cm. Debelina vlaken se je z večanjem pretoka večala od 1 vse do 6  $\mu\text{m}$ , največ jih je bilo debeline reda  $\leq 2 \mu\text{m}$ . Pri razdalji 20 cm sta nam pretok 0,5 mL/h in napetost +15 do +16 kV in -5 kV dala vlakna brez delcev, kapljic in vozlov. Napetost, potrebna za nastanek Taylorjevega stožca se je z večanjem razdalje in pretoka večala, od +9,5 kV pri 10 cm in pretoku 0,5 mL/h do +30 kV pri 20 cm in pretoku 6 mL/h.

Pri kombinaciji  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$  in  $RV = 45\%$  smo pri vseh razdaljah dobili vlakna. Največ jih je nastalo pri razdalji 15 cm in pretoku 0,5 mL/h ter razdalji 20 cm in pretokih 1 ter 1,5 mL/h. Na razdalji 10 cm pri nizkih pretokih nismo dobili vlaken, visoki pa so vodili v nastanek filmske plasti, polne delcev in kapljic. Tudi tukaj se je z višanjem pretoka večala debelina vlaken. Vozli so bili prisotni v vseh vzorcih. Napetosti so se gibale od +9 do +25 kV in so se tako kot pri prejšnji kombinaciji  $T$  in  $RV$  večale z večanjem pretoka. Debelina vlaken se je v povprečju gibala okoli 1 in 2  $\mu\text{m}$ , najdebelejša pa so imela premer 4  $\mu\text{m}$ . Na splošno je bilo na tej razdalji tako, da večji kot so bili pretoki, več kapljic in vozlov smo opazili. Ugotovili smo, da je bila porazdelitev velikosti vlaken pri razdalji 20 cm veliko bolj neenakomerna, kot pri nižjih razdaljah, prisotnih je bilo tudi več kapljic.

Pri kombinaciji  $T = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$  in  $RV = 30\%$  so povsod nastala vlakna. Delcev pri teh pogojih nismo opazili na nobeni razdalji, so pa bile prisotne kapljice in vozli. Slednje smo zasledili v skoraj vseh vzorcih. Kapljice so nastale pri pretoku 6 mL/h na vseh razdaljah. Prisotne so bile tudi pri nižjih pretokih, a bistveno manj. Lepa vlakna so nastala pri razdalji 15 cm in pretoku 0,5 mL/h. Delcev in kapljic niso vsebovala, tudi vozlov je bilo zelo malo.

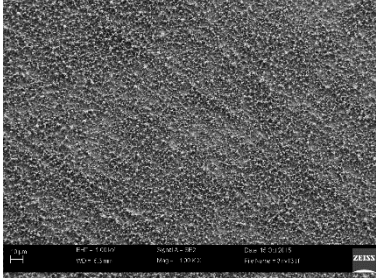
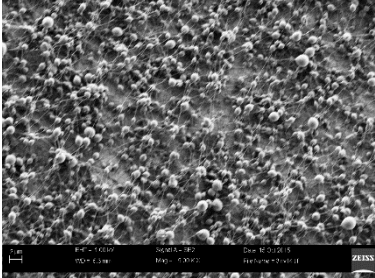
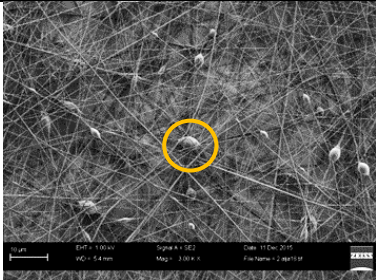
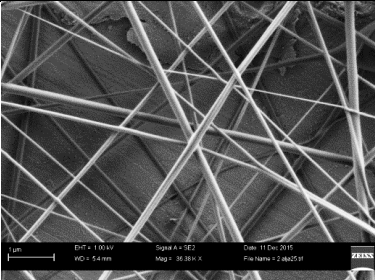
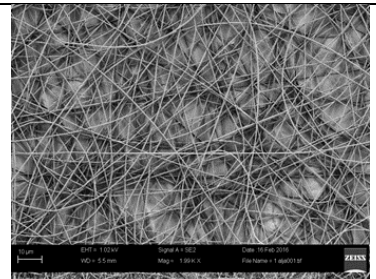
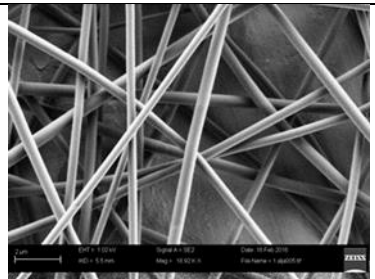
Iz preliminarnih raziskav smo dobili podatek, da najlepša vlakna dobimo pri razdalji 15 cm. Z večanjem pretoka se večja tudi debelina vlaken, a je v vzorcih prisotnih tudi več delcev, kapljic in vozlov. Vlakna, narejena pri nižji  $T$  in višji  $RV$  vsebujejo več kapljic, kot tista pri višji  $T$  in nižji  $RV$ . Te informacije so nam predstavljale temelj za nadaljnje raziskovanje.

#### **4.1.2 VPLIV KONCENTRACIJE POLIMERA NA NASTANEK NANOVLAKEN**

Prvi izmed parametrov, katerih vpliv na nastanek NV smo jih preverjali, je bila koncentracija polimera. Med sabo smo primerjali 10, 20 in 30 % (m/m) raztopine PVA v bidestilirani vodi. Kot je razvidno iz preglednice IV, je bila 10 % (m/m) koncentracija PVA v bidestilirani vodi bistveno prenizka za nastanek lepih, gladkih vlaken. Naj omenimo, da smo pri 10 % (m/m) raztopini PVA opravili 8 različnih poskusov (Priloga II), pri različnih  $T$ ,  $RV$  in razdaljah in v vseh primerih dobili delce in vozle. Tudi 20 % (m/m) raztopina PVA je pri elektrostatskem sukanju dajala vozle, ki pa so bili že nekoliko bolj iztegnjeni in manj številčni, kar je kazalo na to, da smo na dobri poti, da dobimo lepa vlakna. Literatura namreč pravi, da z večanjem koncentracije polimera oblika vozlov iz kroglaste prehaja v vretenasto, ko pa dosežemo ravno pravšnjo koncentracijo polimera, pride do prepletanja polimernih verig in oblikovanja

enotnih NV (2). To smo dosegli s povečanjem koncentracije PVA na 30 % (m/m). Pri tej koncentraciji smo dobili lepa, gladka vlakna, ki niso vsebovala vozlov.

**Preglednica IV:** Prikaz vpliva koncentracije PCL v bidestilirani vodi na nastanek NV (ID = 0,7 mm).

Konc.	SEM slike		Pogoji
10 %			15 cm 22 °C 53 % RV 1,5 mL/h +22 kV, -5 kV
	<i>Povečava 1 K x</i> <i>Povečava 5 K x</i>		Ni vlaken
20 %			15 cm 22 °C 53 % RV 1 mL/h +16 kV, -5 kV
	<i>Povečava 3 K x</i> <i>Povečava 36,38 K x</i>		137 ± 44 nm
30 %			15 cm 22 °C 53 % RV 0,5 mL/h +16 kV, -5 kV
	<i>Povečava 1,99 K x</i> <i>Povečava 18,92 K x</i>		483 ± 80 nm

Iz dobljenih povprečnih premerov vlaken, lahko povzamemo tudi to, da se z večanjem koncentracije polimera, postopoma veča tudi premer NV. Ker smo bili najbolj zadovoljni z vlakni, ki smo jih dobili pri 30 % PVA, smo na tem vzorcu preverili vpliv hitrosti pretoka na premer vlaken.

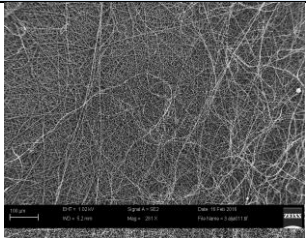
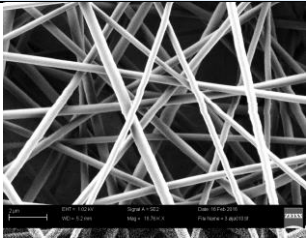
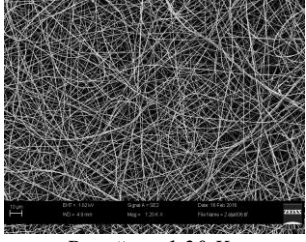
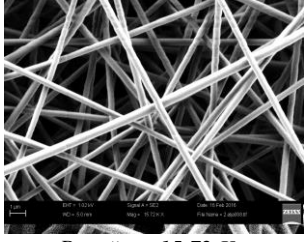
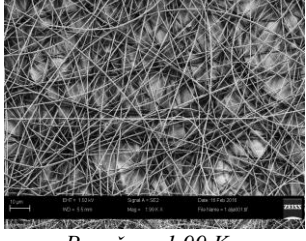
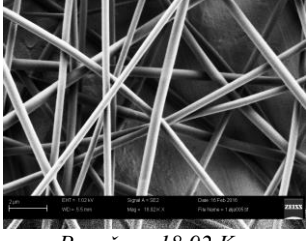
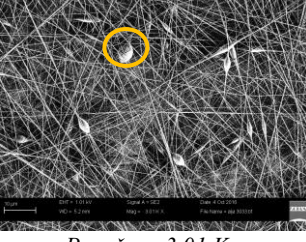
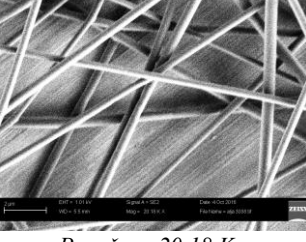
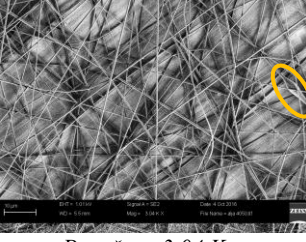
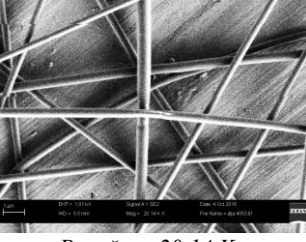
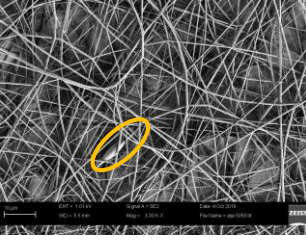
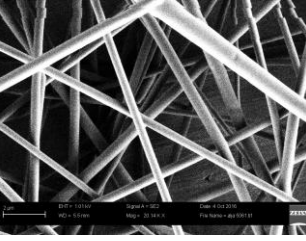


### 4.1.3 VPLIV HITROSTI PRETOKA NA NASTANEK NANOVLAKEN

Vpliv pretoka na nastanek NV smo spremljali pri elektrostatskem sukanju 30 % (m/m) PVA v bidestilirani vodi pri 22 °C, 53 % RV in na razdalji 15 cm. Pri preliminarnih poskusih smo ugotovili, da dobimo NV ob pretokih do 1 mL/h in pri napetostih, ki so omogočile elektrostatsko sukanje ob stabilnem Taylorjevem stožcu ter s tem nastanek NV. Odločili smo se, da bomo bolj natančno preverili vpliv hitrosti pretokov med 0,1 in 3 mL/h na nastanek NV. Skupaj smo izvedli 27 poskusov in nato izbrali najlepše vzorce ter jih dali na SEM analizo. Preglednica V kaže, da pretok pri tem vzorcu ni imel bistvenega vpliva na premer nastalih NV, saj so vlakna, ki so nastala, gladka in dokaj enakomernih debelin. Da bi lahko potrdili tezo iz literature, da se z večanjem pretoka večja premer vlaken (1), bi morali izvesti še več poskusov. Pomembna razlika med posameznimi pretoki pa je v prisotnosti oz. odsotnosti ostalih morfoloških sprememb. Tako je pri pretoku 0,1 mL/h, pri katerem se je stožec ob straneh malo zasuševal, na SEM sliki manjše povečave, opaziti kar nekaj večjih, sploščenih vlaken. Le-ta so posledica počasnega pretoka polimerne raztopine, ki je preprečeval nastanek kontinuiranega Taylorjevega stožca. Predvidevamo, da so se zaradi zasuševanja stožca ob straneh, na zbiralo vsake toliko časa odložila večja, sploščena vlakna. Tudi pri pretoku 0,25 mL/h, pri katerem se je curek polimerne raztopine prav tako ob straneh nekoliko zasuševal, a manj, kot pri nižjem pretoku, je v vzorcu še opaziti nekaj zadebelitev in vozlov. Le-teh na SEM slikah pri pretoku 0,5 mL/h ni opaziti. Tu smo dobili vlakna brez kakršnihkoli morfoloških nepravilnosti. V vzorcu, pri katerem smo uporabili pretoke med 1 in 3 mL/h, je bilo pod optičnim mikroskopom opaznih veliko kapljic. Taylorjev stožec je bil v tem primeru sprva sicer lep, a je bil pretok previsok in stožec je sčasoma začel pulzirati, zato so se na zbiralu poleg nastalih NV, odlagale tudi kapljice. Iz SEM slik (preglednica V), posnetih pri pretokih večjih od 1 mL/h, vidimo, da so v teh vzorcih ponovno prisotni vozli.

Pred pričetkom dela smo na podlagi podatkov iz literature pričakovali, da bo pretok bolj vplival na premer nastalih vlaken, a smo ugotovili, da ima večji vpliv na prisotnost oz. odsotnost morfoloških nepravilnosti (t.j. vozlov in sploščenih vlaken).

**Preglednica V:** SEM slike 30 % (m/m) PVA v bidestilirani vodi pri različnih pretokih (ID = 0,7 mm).

Pretok	SEM slike		Pogoji
0,1 mL/h	 <i>Povečava 281 x</i>	 <i>Povečava 18,76 K x</i>	15 cm
			22 °C
			53 % RV
			+18 kV, -5 kV
			449 ± 74 nm
0,25 mL/h	 <i>Povečava 1,20 K x</i>	 <i>Povečava 15,72 K x</i>	15 cm
			22 °C
			53 % RV
			+14 kV, -5 kV
			448 ± 58 nm
0,5 mL/h	 <i>Povečava 1,99 K x</i>	 <i>Povečava 18,92 K x</i>	15 cm
			22 °C
			53 % RV
			+16 kV, -5 kV
			483 ± 80 nm
1 mL/h	 <i>Povečava 3,01 K x</i>	 <i>Povečava 20,18 K x</i>	15 cm
			22 °C
			53 % RV
			+14 kV, -5 kV
			369 ± 161 nm
1,5 mL/h	 <i>Povečava 3,04 K x</i>	 <i>Povečava 20,14 K x</i>	15 cm
			22 °C
			53 % RV
			+16 kV, -5 kV
			510 ± 78 nm
2 mL/h	 <i>Povečava 3 K x</i>	 <i>Povečava 20,14 K x</i>	15 cm
			22 °C
			53 % RV
			+18 kV, -5 kV
			526 ± 149 nm

#### 4.1.4 DOE – VPLIV TEMPERATURE IN RELATIVNE VLAŽNOSTI NA NASTANEK NANOVLAKEN IZ VODNIH RAZTOPIN

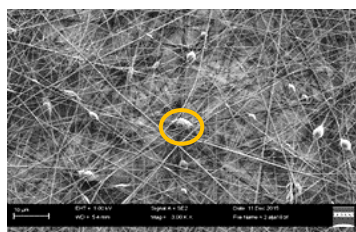
Vpliv T in RV na nastanek NV smo na vzorcu 20 % (m/m) PVA v bidestilirani vodi preverjali z računalniškim programskim paketom MiniTab. Odločili smo se, da bomo med eksperimentalnim delom pretok, napetost ter razdaljo med šobo in zbiralom ohranjali konstantno. Izhajajoč iz rezultatov preliminarnih raziskav (poglavje 4.1.1 in Priloga I) smo si postavili vrednosti za te parametre. Ker se je 15 cm razdalja v predhodnih raziskavah pokazala za najbolj optimalno, smo se odločili zanjo. Pretok polimerne raztopine je znašal 1 mL/h, napetost na šobi je bila +16 kV, na zbiralu pa -5 kV. Računalniški program nam je nato sestavil tabelo, po kateri je potekalo naše nadaljnje delo (preglednica VI).

Zaporedje	A	B	T (°C)	RV (%)
1	0	0	22	53
2	-	+	17	65
3	+	+	25	65
4	0	0	22	53
5	+	-	25	40
6	-	-	17	40

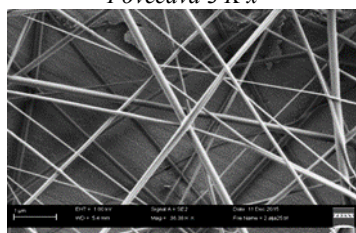
**Preglednica VI:** Načrt dela, ki ga je postavil MiniTab in naše vrednosti posameznih parametrov, pri čemer je 0 centralna točka, - pomeni nižjo vrednost parametra in + pomeni višjo vrednost parametra.

Za čim manjšo verjetnost napak pri delu, je program poskuse razporedil v naključnem vrstnem redu.

Izvedli smo polni faktorski preizkus, kar pomeni, da smo preverili vse možne kombinacije vplivov na premer vlaken. Ker smo opazovali vpliv dveh spremenljivk, na dveh nivojih, je



Povečava 3 K x



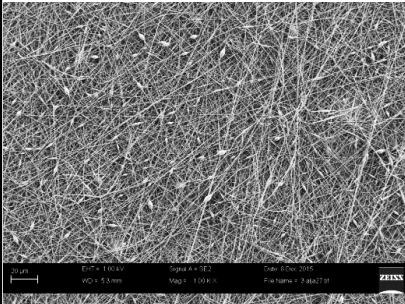
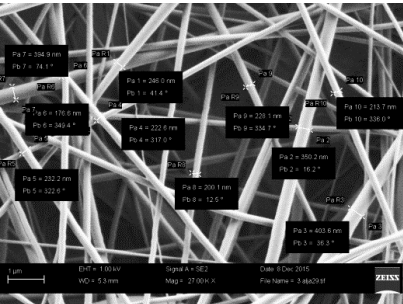
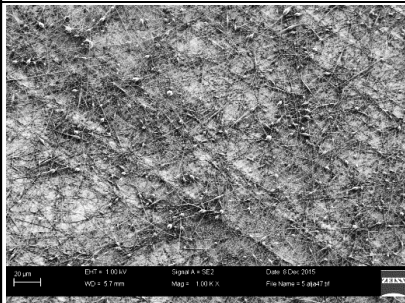
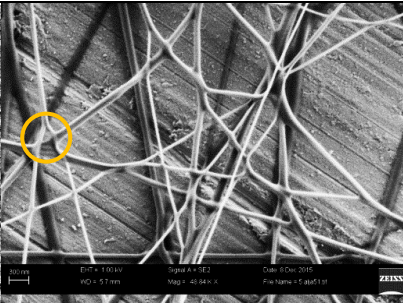
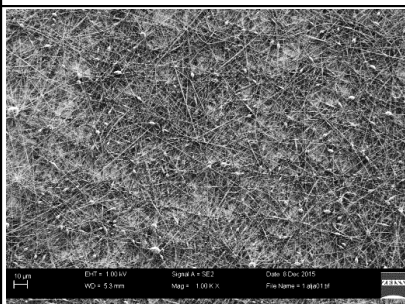
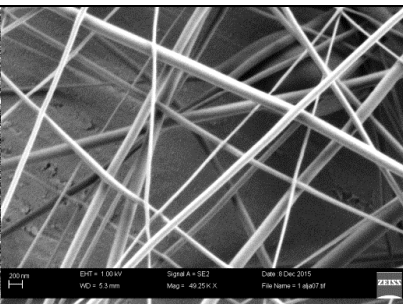
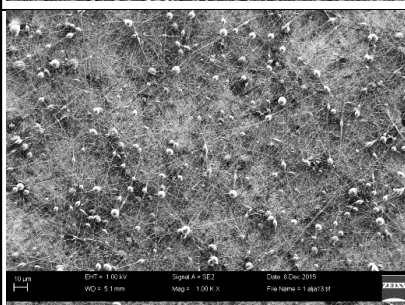
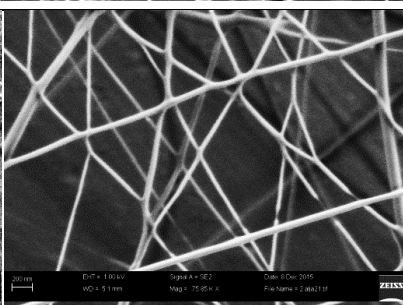
Povečava 36,38 K x

bilo število preizkusov 4 ( $2^2$ ). V preglednici VII tako niso navedeni rezultati, ki smo jih dobili v centralni točki. Vseeno naj omenimo, da smo pri pogojih centralne točke, t.j. 22 °C in 53 % RV dobili lepa, a izredno tanka NV. Opazili smo tudi vozle, ki so prikazani na sliki 20. Elektrostatsko sukanje smo izvedli v dveh ponovitvah. Povprečni premer vlaken je znašal  $136 \pm 52$  nm in  $137 \pm 44$  nm.

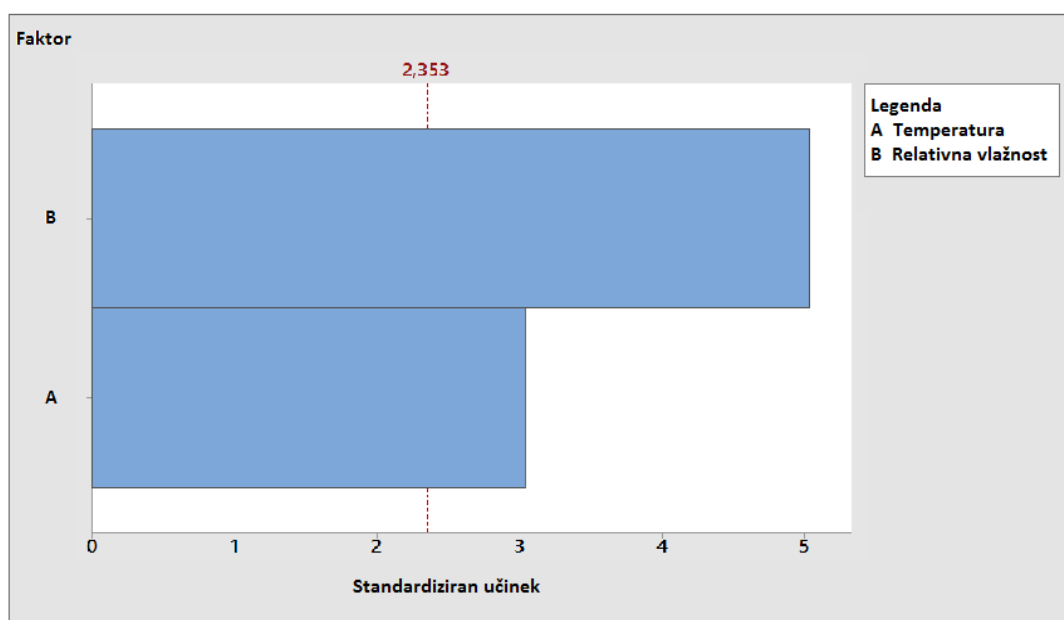
**Slika 20:** SEM sliki 20 % (m/m) PVA v bidestilirani vodi pri pogojih centralne točke ( $ID = 0,7$  mm,  $d = 15$  cm,  $T = 22$  °C, 53 % RV,  $\phi = 1$  mL/h, +16 kV, -5 kV).

Preglednica VII prikazuje vrednosti za T in RV, katerih vpliv smo pri DOE proučevali. Iz preglednice VII je razvidno, da smo pri nižji, 40 % RV, dobili debelejša vlakna, kot pri višji, 65 % RV. To smo tudi pričakovali, saj smo v literaturi zasledili, da prihaja pri nižjih RV do hitrejšega izhlapevanja topila in s tem nastanka debelejših NV (1, 7). Slednje velja le za vodne polimerne raztopine. Pri višji RV je v vzorcih več vozlov.

**Preglednica VII: Vpliv T in RV pri 20 % (m/m) PVA v bidestilirani vodi na premer vlaken, prikazan s SEM slikami pri manjši in večji povečavi (ID = 0,7 mm, d = 15 cm,  $\phi$  = 1 mL/h).**

T (°C)	RV (%)	Premer (nm)	STDEV	Št. vozlov	SEM slike	
					A-manjša povečava (pribl. 1 K x)	B- večja povečava (pribl. 50 K x)
17	40	217	76	61		
17	65	98	43	94		
25	40	131	64	77		
25	65	68	33	110		

Kot je razvidno iz grafa na sliki 21, ima na premer vlaken 20 % (m/m) raztopine PVA največji vpliv RV, T pa nekoliko manjšega. Meja, ki podaja signifikantnost vpliva posameznih parametrov, je na grafu slike 21 označena z rdečo črtkano črto. Vidimo, da sta oba parametra izkazala signifikanten vpliv na premer NV. Rezultati, ki smo jih dobili v tem sklopu poskusov, potrjujejo znanje, ki smo ga dobili iz literature, saj ima pri vodnih polimernih raztopinah RV res največji vpliv na premer vlaken. RV vpliva na hitrost izhlapevanja vode iz polimerne raztopine. Večja kot je RV, počasneje bo voda izhlapevala in tanjša NV bomo dobili. Smo pa po drugi strani opazili, da so bila vlakna pri višji RV razcepljena (primer razcepišča je v preglednici VII na SEM sliki označen z rumeno) in urejena v mrežo, medtem ko tega pri nižji RV ni bilo opaziti.



**Slika 21:** Graf signifikantnosti vpliva (Pareto graf) temperature in relativne vlažnosti na premer nastalih NV pri elektrostatskem sukanju 20 % raztopine PVA v bidestilirani vodi ( $\alpha = 0,1$ ).

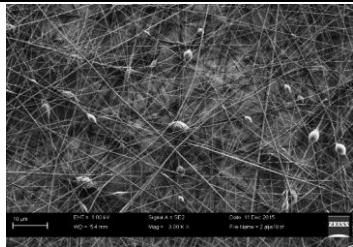
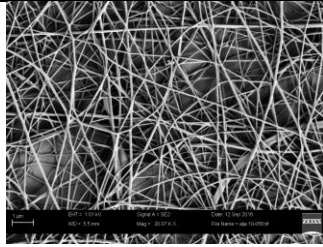
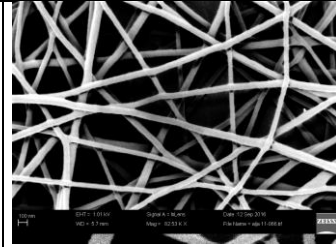
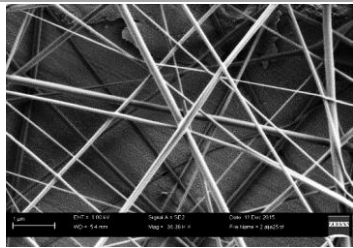
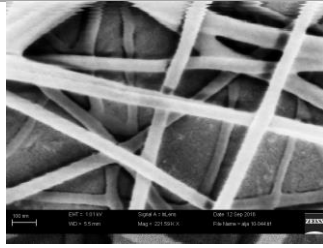
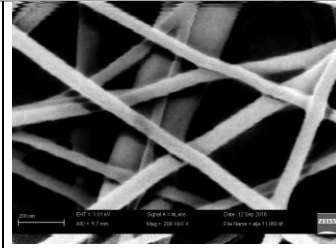
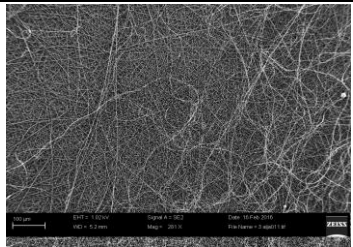
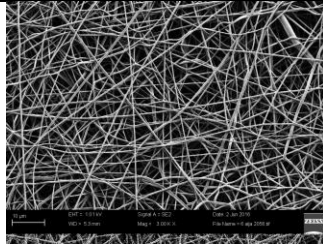
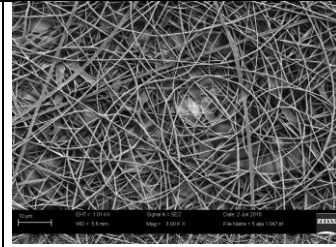
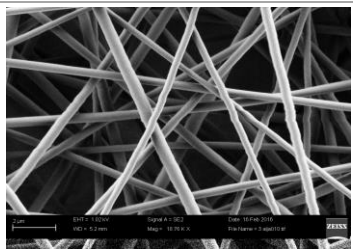
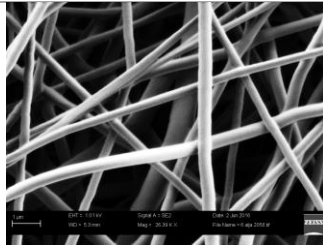
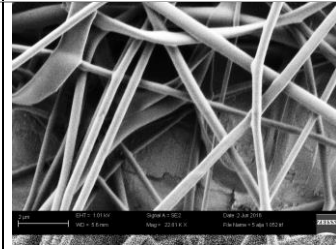
Iz SEM slik, posnetih pri manjših povečavah (1 K x), je razvidno, da so v vseh vzorcih, poleg vlaken, nastali tudi vozli. Njihovo število je pri večji RV večje, a dejanske povezave med RV in številom vozlov z DOE nismo potrdili.

#### 4.1.5 DODATEK $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ – VPLIV NA POROZNOST PVA VLAKEN

Eden izmed ciljev, ki smo si jih zastavili na začetku dela, je bil narediti porozna nanovlakna. V literaturi nismo našli podatka o preteklih poskusih priprave poroznih NV, kjer bi bil matriks sestavljen iz 100 % PVA. Z eksperimenti smo preverili idejo, da bi povečali poroznost z vgradnjo lahko hlapljivih snovi, ki bi po nastanku NV izhlapele in v ogrodju NV tvorile pore. Predpostavili smo, da bo amonijev karbonat  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  iz ogrodja nanovlaken po segrevanju razpadel v pline  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{CO}_2$ , ki bi izhlapeli in bi nastale pore.

Za vzorec 20 % PVA v bidestilirani vodi z dodanim 5 %  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  smo preverili pretoke od 0,05 do 2 mL/h. Pri slednjem do elektrostatskega sukanja ni prišlo, vzorec je na zbiralo kapljal pri vseh napetostih, ki smo jih preverili (do +20 kV). Pri pretokih 0,1 – 1 mL/h nam je težavo predstavljalo pulziranje Taylorjevega stožca. Le-ta se ni ustalil pri nobeni napetosti (do +20 kV). V vzorcih so bile prisotne velike kapljice in zelo malo vlaken. Šele pri pretoku 0,05 mL/h se je proces ustalil, stožec je bil lep in brez nihanj. Elektrostatsko sukanje smo v tem primeru izvajali pri 22 °C in 35 % RV. RV smo morali znižati, ker je imela raztopina zelo visoko prevodnost (27,3 mS/cm), zaradi česar so se pri višji RV, ko smo v sistem dovedli napetost, na šobi in brizgi ves čas ustvarjale iskre. Do teh je prihajalo tudi pri elektrostatskem sukanju 30 % PVA, katerega prevodnost je bila 19,47 mS/cm, in sicer pri napetostih višjih od +22 kV. Tu smo elektrostatsko sukanje vseeno lahko izvedli pri višji, 53 % RV, a smo uporabili nižje napetosti. Težavo nam je predstavljalo pulziranje Taylorjevega stožca, vzorec se je na foliji odlagal v spirali. Pod optičnim mikroskopom smo v vzorcih opazili vlakna, debela od 1 do 4  $\mu\text{m}$ .

**Preglednica VIII:** SEM slike vzorcev 20 in 30 % (m/m) PVA v bidestilirani vodi, brez in z dodatkom 5 %  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  ( $ID = 0,7 \text{ mm}$ ).

Vzorec	Konc. PVA (m/m)	Dodatek $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$		
		Brez $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Pred segrevanjem	Po segrevanju
20 %				
		<i>Povečava 3 K x</i>	<i>Povečava 20,07 K x*</i>	<i>Povečava 82,53 K x*</i>
				
		<i>Povečava 36,38 K x</i>	<i>Povečava 221,59 K x*</i>	<i>Povečava 200,19 K x*</i>
		<b><math>137 \pm 44 \text{ nm}</math></b>	<b><math>72 \pm 14 \text{ nm}</math></b>	<b><math>71 \pm 19 \text{ nm}</math></b>
		15 cm, 22 °C, 53 % RV, 1 mL/h, +16 kV, -5 kV		
30 %				
		<i>Povečava 281 x</i>	<i>Povečava 3 K x</i>	<i>Povečava 3 K x</i>
				
		<i>Povečava 18,76 K x</i>	<i>Povečava 26,39 K x</i>	<i>Povečava 22,81 K x</i>
		<b><math>449 \pm 74 \text{ nm}</math></b>	<b><math>394 \pm 148 \text{ nm}</math></b>	<b><math>437 \pm 144 \text{ nm}</math></b>
		15 cm, 22 °C, 53 % RV, 0,1 mL/h, +18 kV, -5 kV		

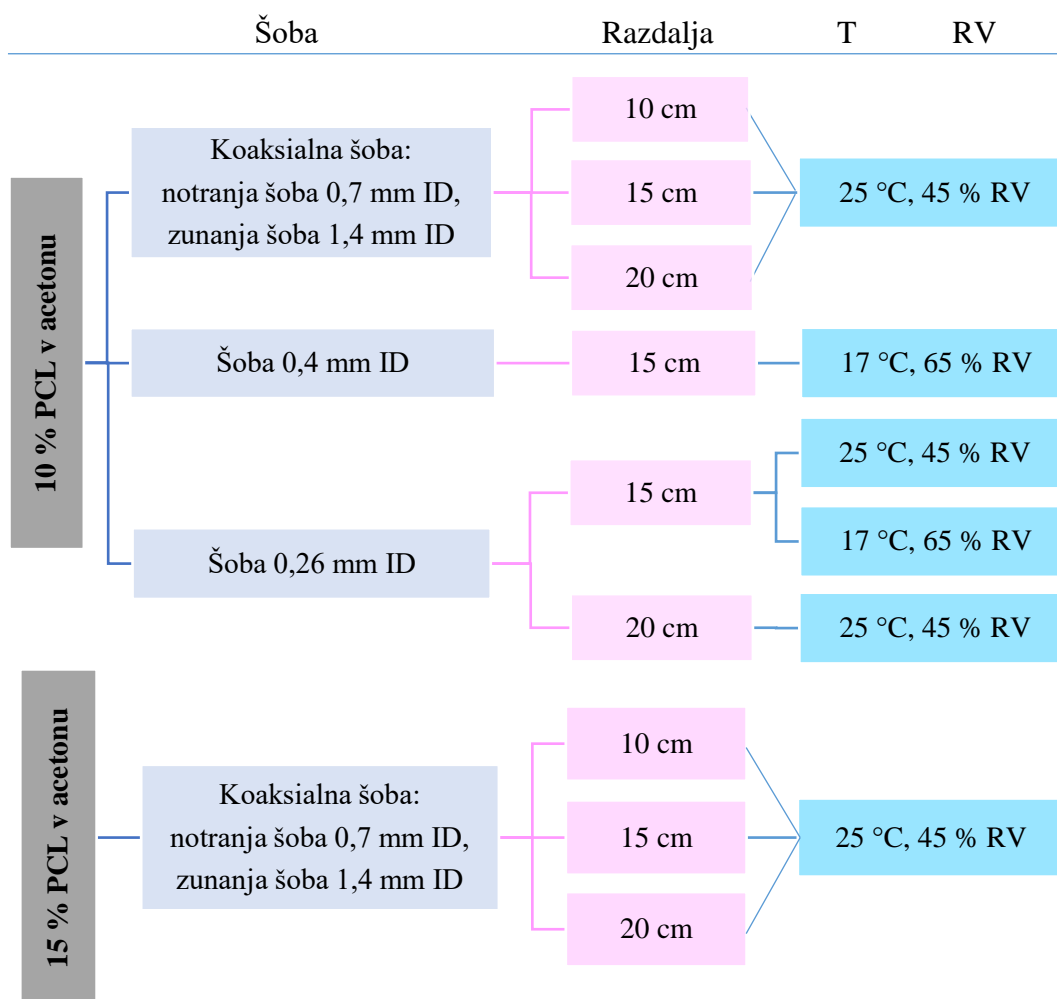
(\* vzorci so bili pred pregledom na SEM-u, obloženi s kovino)

Iz slik v preglednici VII lahko opazimo, da s SEM-om nismo zaznali por v vlaknih. Ker SEM zazna pore velike do 10 nm, ne moremo z gotovostjo trditi, da naša vlakna niso porozna, saj bi lahko vsebovala manjše pore. V nadaljevanju dela na tem področju, bi bilo potrebno uporabiti še s kakšno drugo tehniko (npr. BET določitev specifične površine).

## 4.2 NAČRTOVANJE EKSPERIMENTA ZA IZDELAVO PCL NANOVLAKEN

### 4.2.1 PRELIMINARNE RAZISKAVE

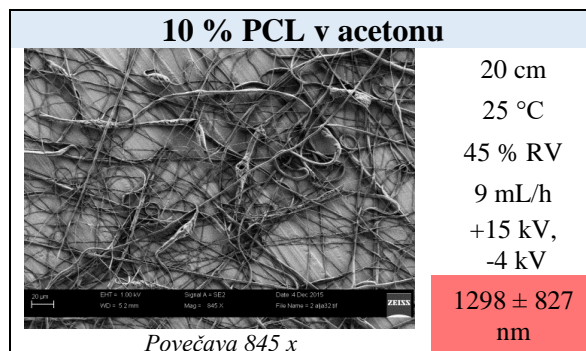
Pri PCL smo poleg parametrov, ki so bili omenjeni že pri PVA (razdalja, T, RV, pretok), preverjali tudi vpliv premerov šob. Uporabili smo koaksialno šobo, ki je bila sestavljena iz notranje šobe s premerom 0,7 mm in zunanje šobe s premerom 1,4 mm. To vrsto šobe smo uporabili, da bi preprečili zasuševanje vzorca na konici igle, do katerega je prihajalo, ko smo kot topilo uporabili sam aceton. Le-ta je zelo hlapen, zato je po izstopu iz konice šobe hitro izhlapeval. Poleg koaksialne šobe, smo uporabljali tudi enojni šobi z notranjim premerom 0,4 mm in 0,26 mm. V to stopnjo raziskav smo vključili raztopini 10 in 15 % (m/m) PCL v acetonu. Skupno smo naredili 135 vzorcev, katerih rezultati so v celoti prikazani v Prilogi III. Ti so nam predstavljali usmeritev za nadaljnje raziskovalno delo.



Slika 22: Kombinacije parametrov, pri katerih smo izvajali elektrostatsko sukanje tekom preliminarnih raziskav.



Preliminarne poskuse v primeru 10 % (m/m) PCL v acetonu smo izvedli pri pogojih, ki so predstavljeni na sliki 22.



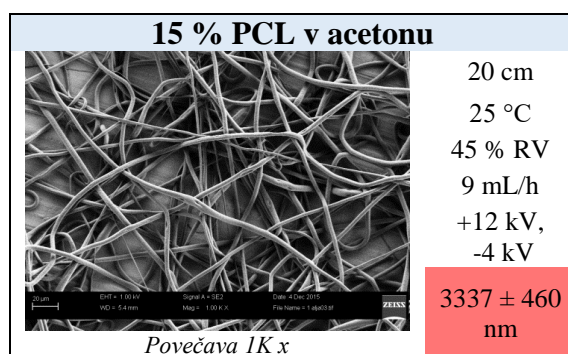
**Slika 23:** SEM slika 10 % (m/m) PCL v acetonu ( $ID = 0,7 \text{ mm}$ ).

Celotni rezultati in opažanja so predstavljeni v Prilogi III, v nalogi pa bomo povzeli le nekaj ključnih ugotovitev, ki smo jih s temi raziskavami dobili. Ker je aceton zelo hlapen, saj je njegov parni tlak 175 mm Hg, smo pri delu uporabili koaksialno šobo. Skozi notranjo je potoval naš vzorec, skozi zunanjo pa smo dovajali čisti aceton. S tem smo zmanjšali zasuševanje vzorca na konici igle, do katerega je prihajalo, če smo elektrostatsko sukali polimerno raztopino samo skozi enojno (uniaksialno) šobo. Hitrost pretoka našega vzorca se je gibala med 3 in 10 mL/h, hitrost pretoka zunanje faze pa je bila od 0 do 1,5 mL/h, napetost pa se je gibala med +6 in +26 kV. Največja težava je bila ta, da smo pri skoraj vseh vzorcih pod optičnim mikroskopom opazili delce. Njihova velikost se je gibala med 4 in 30  $\mu\text{m}$ . Glede prisotnosti vlaken smo ugotovili, da pri pretokih manjših ali enakih 4 mL/h, nastane zelo malo ali nič vlaken.

Na tem vzorcu smo preverili tudi šobo z 0,4 in 0,26 mm notranjim premerom. Predvidevali smo, da se bo z zmanjšanjem premera šobe zmanjšala površina, iz katere bi aceton lahko izhlapeval in s tem samo zasuševanje. Ampak težave z zasuševanjem z zmanjšanjem šobe nismo uspeli odpraviti. Le-to nam je pri šobi z notranjim premerom 0,4 mm še vedno predstavljajo velike težave. To je vplivalo na prisotnost vozlov in delcev v vzorcih. Zaradi zasuševanja vzorca na konici igle so se iz glavnega zasušenega curka tvorili nekontrolirani manjši curki, ki so vodili v nastanek morfoloških nepravilnosti, kot so vozli in delci.

Preliminarne poskuse v primeru 15 % (m/m) PCL v acetonu smo izvajali pri 25 °C in 45 % RV s pretoki med 6 in 12 mL/h (Priloga IV). Kjer se je vzorec na šobi zasuševal, smo kot zunanjo fazo uvajali čisti aceton. Hitrost pretoka, kjer ni prihajalo do zasuševanja, je več kot 6 mL/h, pri napetosti med +7 in +13 kV na konici šobe ter -4 kV na zbiralu. Maksimalne napetosti, pri katerih je prihajalo do močnega zasuševanja vzorca na šobi, so se gibale okoli

+26 kV. Delcev nismo opazili pri nobenem od vzorcev. Vlakna, ki so nastala povsod, pa so bila debela od 1 do 12  $\mu\text{m}$ , pri čemer so bila tanjša pri nižjem pretoku in obratno. Poskuse smo izvajali na različnih razdaljah (10, 15 in 20 cm). Ugotovili smo, da so pri večji razdalji nastala debelejša vlakna.



**Slika 24:** SEM slika 15 % (m/m) PCL v acetonu ( $ID = 0,7 \text{ mm}$ ).

#### 4.2.2 VPLIV VRSTE TOPIL NA NASTANEK NANOVLAKEN

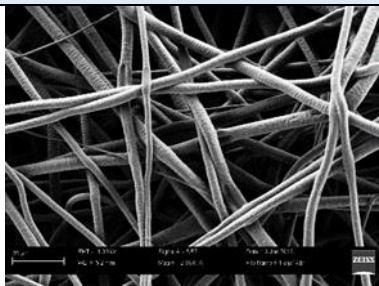
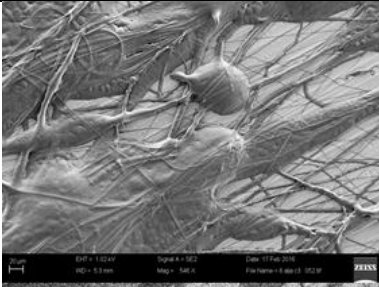
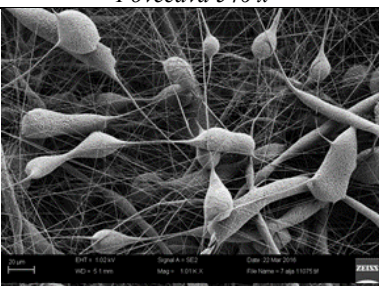
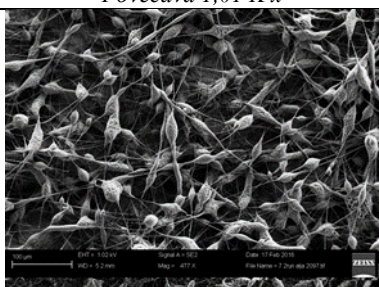
Vpliv topil smo spremljali na razdalji 15 cm, pri  $T 22 \text{ }^{\circ}\text{C}$  in 53 % RV. Naš polimer smo raztapljali v acetonu, dioksanu, etilacetatu, kloroformu, tetrahidrofuranu (THF) in mešanici kloroforma in acetona v različnih razmerjih. Slednje je prikazano v poglavju 4.2.4.

Kot kažejo rezultati v preglednici IX, so najlepša vlakna nastala, ko smo kot topilo uporabili aceton. Pri elektrostatskem sukanju tega vzorca, smo imeli lep Taylorjev stožec. Je pa opaziti, da nastala vlakna niso enakomernih debelin. Prav tako so v njih prisotne vdolbine in posamezne zadebelitve. Do teh je prišlo zaradi visokega pretoka, ki smo ga uporabili pri samem procesu. Ker je aceton zelo hlapen, smo, da smo se izognili zasuševanju vzorca na konici igle, uporabili visoke pretoke, kar je privedlo do nastanka morfoloških nepravilnosti v našem vzorcu.

Pri elektrostatskem sukanju 15 % PCL v dioksanu smo imeli veliko težav. Pri pretokih nižjih od 0,5 mL/h se ta raztopina ni dala elektrostatsko sukati. Pri pretokih 0,5 in 0,7 mL/h je stožec sicer nastal, a ga je zasuševalo. Vlakna so v tem primeru nastala, vendar so bila ujeta v filmsko plast, vozle in kapljice. Vzorec se tekom elektrostatskega sukanja na foliji ni posušil, temveč se je odlagal v curkih. Poskusili smo tudi s 5 in 10 % PCL v dioksanu, kjer je prihajalo do močenja, v vzorcu so bile prisotne kapljice. Najbrž je bil vzrok za te težave v premalo viskozni raztopini.

Tudi, ko smo kot topilo uporabili etilacetat, smo se srečali s problemom močenja. Uporabili smo pretoke 0,5 – 2 mL/h. Vzorci, ki smo jih opazovali pod optičnim mikroskopom, so vsebovali veliko kapljic. Tekom elektrostatskega sukanja smo sicer dobili Taylorjev stožec, ki pa se je po nekaj sekundah zasušil. Na SEM teh vzorcev nismo dali, saj vlaken ni bilo prisotnih.

**Preglednica IX:** Vpliv topila na nastanek NV, prikazan s SEM slikami vzorcev 15 % PCL v različnih topilih s pripadajočimi parametri (ID = 0,7 mm).

Topilo	SEM slike	Pogoji
Aceton	 <p>Povečava 1 K x</p>	15 cm
		22 °C
		53 % RV
		12 mL/h
		+10 kV, -4 kV
		3887 ± 867 nm
Dioksan	 <p>Povečava 546 x</p>	15 cm
		22 °C
		53 % RV
		0,5 mL/h
		+10 kV, -5 kV
		Vlaken ni
CHCl <sub>3</sub>	 <p>Povečava 1,01 K x</p>	15 cm
		22 °C
		53 % RV
		0,5 mL/h
		+13 kV, -5 kV
		528 ± 486 nm
THF	 <p>Povečava 477 x</p>	15 cm
		22 °C
		53 % RV
		2,5 mL/h
		+7 kV, -4 kV
		1916 ± 643 nm

V preglednici IX vidimo, da smo pri uporabi kloroforma in THF dobili vlakna neenakomernih debelin, hkrati pa je bilo prisotnih tudi ogromno vozlov. Pri obeh topilih smo imeli težave z doseganjem stabilnega, kontinuiranega curka, kar se kaže v pojavu vozlov v vzorcu, in z zasuševanjem polimera na konici igle.

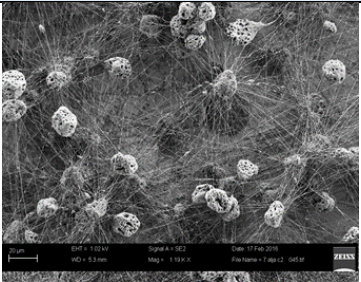
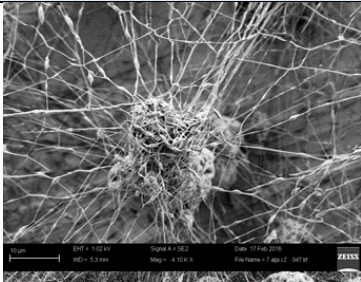
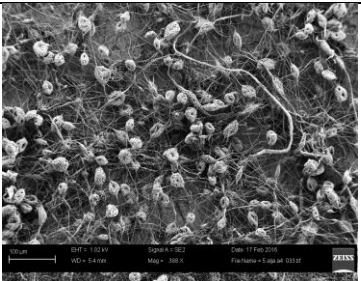
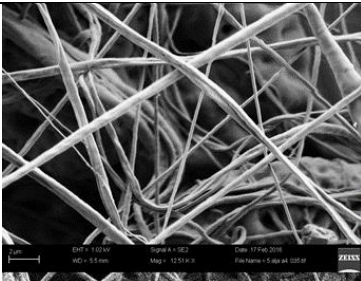
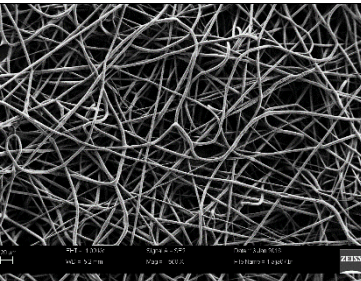
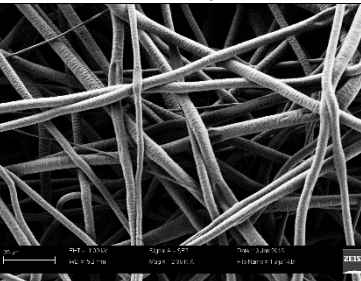
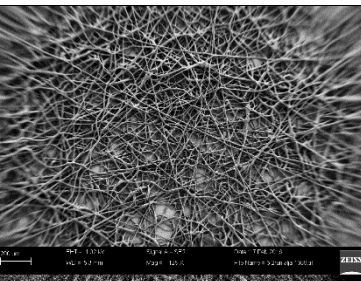
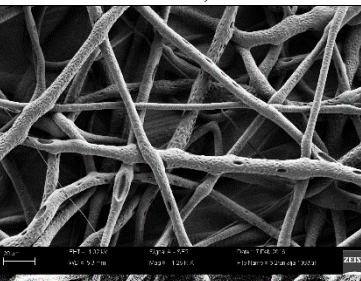
Iz naših poskusov lahko sklepamo, da so se dioksan, etilacetat, THF ter čisti kloroform izkazali za neprimerna topila za proces elektrostatskega sukanja. V nadaljevanju smo se zato usmerili v optimizacijo raztopin, kjer je kot topilo nastopal aceton.

### **4.2.3 VPLIV KONCENTRACIJE PCL NA NASTANEK NANOVLAKEN**

S spreminjanjem koncentracije PCL v acetonu smo ugotavljali vpliv koncentracije polimera na nastanek NV. Primerjali smo 5, 10, 15 in 20 % (m/m) PCL v acetonu pri T 22 °C, 53 % RV ter razdalji 15 cm med šobo in zbiralom. Kot je razvidno iz preglednice X, so pri 5 in 10 % (m/m) PCL v acetonu vlakna nastala, a je bilo v vzorcu prisotnih tudi veliko vozlov. Leti so pri nižji, 5 % (m/m) koncentraciji polimera bolj kroglaste oblike, z večanjem koncentracije pa prehajajo v vretenasto, vse do 15 % (m/m) koncentracije PCL, pri kateri smo dobili vlakna, ki niso vsebovala vozlov, so pa bile prisotne posamezne zadebelitve. Pri 20 % (m/m) PCL smo dobili vlakna, v katerih so bile prisotne vdolbine.

Iz preglednice X je razvidno, da se debelina nastalih vlaken z večanjem koncentracije, večja in prihaja do večjega prepletanja polimernih verig, kar omogoča nastanek bolj stabilnega curka. Pri nižjih koncentracijah (5 in 10 %) so iz prepletenih vozlatih struktur izhajala tanka vlakna. Vzrok za to je visoka napetost, ki vodi v povečanje sil na curek, zaradi česar pride do večjega raztegovanja polimernih verig. Vlakna, ki so nastala iz 15 in 20 % (m/m) PCL v acetonu, so bila mikrometrskih velikosti, hrapava in neenakomernih debelin.

**Preglednica X: Pregled vpliva koncentracije na nastanek NV s pripadajočimi parametri in SEM slikami za 5, 10, 15 in 20 % (m/m) PCL v acetonu (ID = 0,7 mm).**

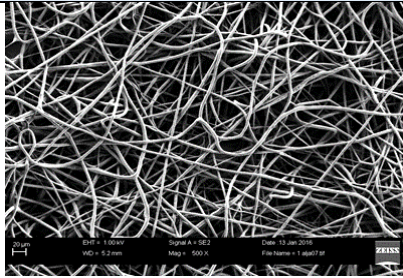
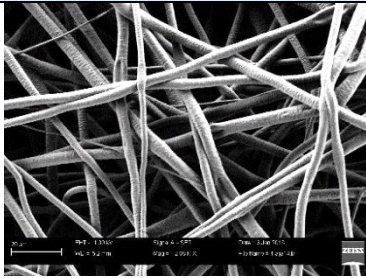
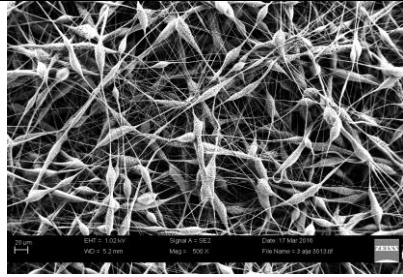
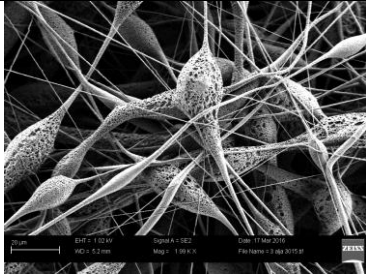
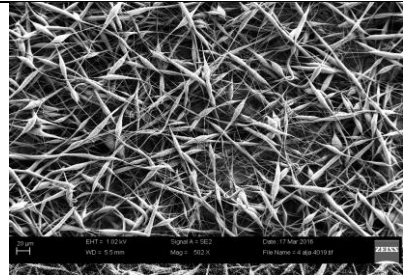
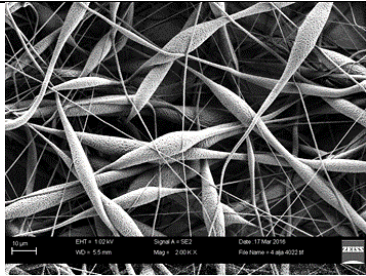
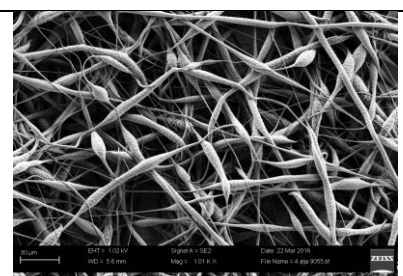
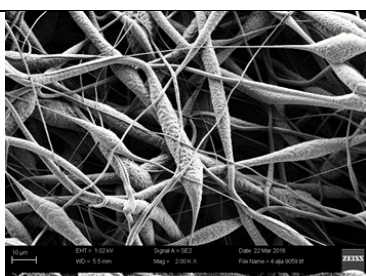
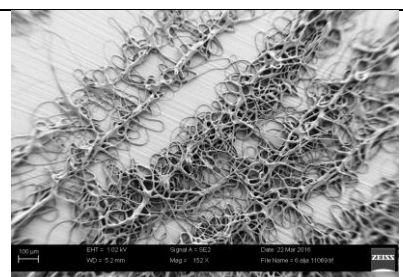
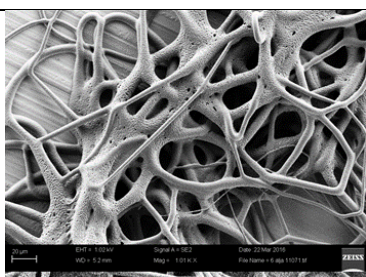
Konc.	SEM slike		Pogoji
5 %			15 cm 22 °C 53 % RV 16 mL/h +15 kV, -5 kV
	<i>Povečava 1,19 K x</i>	<i>Povečava 4,1 K x</i>	220 ± 96 nm
10 %			15 cm 22 °C 53 % RV 15 mL/h +10 kV, -4 kV
	<i>Povečava 388 x</i>	<i>Povečava 12,51 K x</i>	441 ± 170 nm
15 %			15 cm 22 °C 53 % RV 12 mL/h +10 kV, -4 kV
	<i>Povečava 500 x</i>	<i>Povečava 2,08 K x</i>	3887 ± 867 nm
20 %			15 cm 22 °C 53 % RV 15 mL/h +15 kV, -5 kV
	<i>Povečava 125 x</i>	<i>Povečava 1,28 K x</i>	7313 ± 2800 nm

#### 4.2.4 VPLIV RAZMERJA KLOROFORM – ACETON NA NASTANEK NANOVLAKEN

Med prebiranjem strokovne literature smo opazili, da se je v preteklih raziskavah kot topilo pri elektrostatskem sukanju PCL, dobro obnesla kombinacija kloroforma in acetona, in sicer v razmerju 3:1. Čeprav vemo, da je kloroform hepatotoksičen in nefrotoksičen ter poleg še nekaterih neželenih učinkov, povzroča depresijo centralnega živčnega sistema (33), smo se glede na naravo našega procesa vseeno odločili, da preverimo, ali bi z njegovo uporabo dobili lepa NV. Predvidevali smo, da bo kloroform na poti do zbirala iz polimerne raztopine izhlapel. Vseeno pa obstaja verjetnost zaostanka rezidualnih topil v NV, kar pomeni, da bi bile za uspešno aplikacijo takih vlaken potrebne še nadaljnje raziskave in potrditev minimalnega zaostanka v nanovlaknih, ki bi bil manjši od meje predpisane s strani regulatornih organov. Poleg samega kloroforma in acetona, smo uporabili tudi mešanice teh dveh topil v razmerjih 3:1, 1:1 in 1:3. Izhajali smo iz 15 % (m/m) raztopine PCL, saj se je le-ta v predhodnih raziskavah izkazala za najboljšo.

Iz SEM slik v preglednici XI, lahko opazimo, da v primeru samega kloroforma, nismo dobili vlaken. Nastala je prepredena porozna mreža. Predvidevamo, da topilo na poti do zbirala ni uspelo povsem izhlapati, zaradi česar ni prišlo do popolnega raztega polimernih verig in s tem nastanka vlaken. V primerih kombinacije topil, so povsod poleg vlaken nastali tudi vozli. Le-ti so bili porozni, z večanjem količine acetona pa tudi bolj iztegnjeni. V primeru čistega acetona so imela vlakna največji premer. To pa poleg samih intrinzičnih lastnosti topila tudi zato, ker smo pri elektrostatskem sukanju vzorca v 100% acetonu uporabili veliko višji pretok (t.j. 10 mL/h), kot pri ostalih mešanicah topil, saj je pri nižjih pretokih zasuševanje raztopine na koncu šobe močno onemogočalo izvajanje procesa.

**Preglednica XI:** Vpliv razmerja kloroform-aceton pri 15 % (m/m) PCL na nastanek NV (ID = 0,7 mm).

Topilo	SEM slike		Pogoji
Aceton			15 cm 22 °C 53 % RV 12 mL/h +10 kV, -4 kV
	<i>Povečava 500 x</i>	<i>Povečava 2 K x</i>	<b>3887 ± 867 nm</b>
CHCl <sub>3</sub> :aceton 3:1			15 cm 22 °C 53 % RV 2 mL/h +8 kV, -5 kV
	<i>Povečava 500 x</i>	<i>Povečava 1,99 K x</i>	<b>1465 ± 1012 nm</b>
CHCl <sub>3</sub> :aceton 1:1			15 cm 22 °C 53 % RV 2 mL/h +10 kV, -5 kV
	<i>Povečava 502 x</i>	<i>Povečava 2 K x</i>	<b>1160 ± 630 nm</b>
CHCl <sub>3</sub> :aceton 1:3			15 cm 22 °C 53 % RV 2 mL/h +7,5 kV, -5 kV
	<i>Povečava 1,01 K x</i>	<i>Povečava 2 K x</i>	<b>2458 ± 1719 nm</b>
CHCl <sub>3</sub>			15 cm 22 °C 53 % RV 2 mL/h +11 kV, -5 kV
	<i>Povečava 152 x</i>	<i>Povečava 1,01 K x</i>	<b>Ni vlaken</b>

#### 4.2.4.1 Vpliv hitrosti pretoka na nastanek nanovlaken

**Preglednica XII:** Vpliv pretoka 15 % (m/m) PCL v različnih topilih ( $\text{CHCl}_3$ :aceton = 3:1,  $\text{CHCl}_3$ :aceton = 1:1,  $\text{CHCl}_3$ :aceton = 1:3 in  $\text{CHCl}_3$ ) na premer NV ( $ID = 0,7 \text{ mm}$ ,  $d = 15 \text{ cm}$ ,  $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $RV = 53 \%$ ).

Vzorec		Prevodnost ( $\mu\text{S/cm}$ )	Pretok (mL/h)	U + (kV)	U - (kV)	Premer (nm)	STDEV
15 % PCL v $\text{CHCl}_3$ :aceton = 3:1	Vz1	0,16	0,5	8	-5	1294	983
			1	10	-5	1455	952
			2	8	-5	1465	1012
15 % PCL v $\text{CHCl}_3$ :aceton = 1:1	Vz2	0,36	0,5	7	-5	1165	759
			1	8	-5	1708	860
			2	10	-5	2345	1429
15 % PCL v $\text{CHCl}_3$ :aceton = 1:3	Vz3	0,55	1	6	-5	2066	648
			2	7,5	-5	2458	1719
			5	8,5	-5	2773	1399
15 % PCL v $\text{CHCl}_3$	Vz4	0	0,5	13	-5	528	486
			1	13	-5	3068	2653
			2	11	-5	ni vlaken	/

Iz Preglednice XII je razvidno, da se z večanjem hitrosti pretoka, večja premer vlaken. V nadaljevanju so opisana opažanja pri elektrostatskem sukanju posameznih vzorcev.

- **15 % PCL v acetonu**

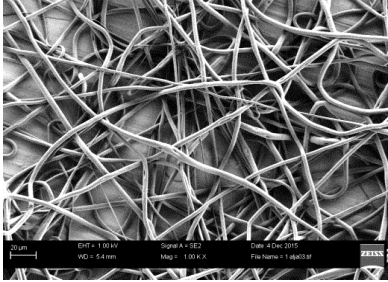
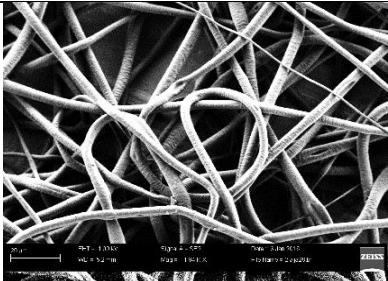
Vpliv pretoka na nastanek NV, ko smo kot topilo uporabili samo aceton, smo preverjali v okviru prvotnih, preliminarnih raziskav. Preverili smo pretoke 6 – 12 mL/h. 6 mL/h je bila naša spodnja meja, saj elektrostatsko sukanje pri nižjih pretokih zaradi močnega zasuševanja ni bilo izvedljivo. Tudi pri pretokih 6 in 9 mL/h nam je veliko težavo predstavljalo zasuševanje, saj je aceton zelo hitro izhlapeval iz curka raztopine. Vlakna so sicer v obeh primerih nastala, a so bila neenakomernih debelin, od 2 do 6  $\mu\text{m}$ . Delcev v teh vzorcih nismo opazili. Da bi omilili zasuševanje polimera, smo s koaksialno šobo kot zunanjo fazo uvajali čisti aceton s pretokom 0,75 mL/h. S tem smo odpravili zasuševanje, ampak ker je bil ta proces prav tako dokaj nestabilen, smo poskusili še pretok 12 mL/h. Pri tem pretoku so nastala lepa vlakna, brez delcev in vozlov, a so bila še vedno neenakomernih debelin, od 2 do 10  $\mu\text{m}$ .

Kot vidimo iz preglednice XIII in preliminarnih raziskav (Priloga IV), smo pri uporabi acetona, če smo že dobili kontinuiran proces, dobili izredno debela vlakna mikrometrskih velikosti in neenakomernih debelin. Da bi dosegli kontinuiran proces elektrostatskega sukanja, brez zasuševanja, pri nizkih pretokih (do 10 mL/h) smo sklenili, da zaradi težavnega



elektrostatskega sukanja PCL v čistem acetonu, poskusimo kombinacijo acetona in manj hlapnega topila, t.j. kloroforma, saj se je le-ta v preteklih raziskavah izkazala za obetavno.

**Preglednica XIII:** SEM slike 15 % (m/m) PCL v acetonu pri različnih pretokih in pogojih ( $ID = 0,7 \text{ mm}$ ).

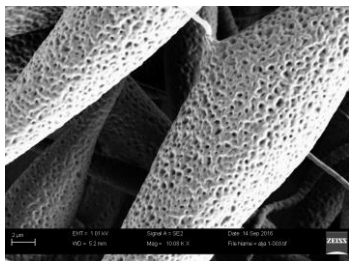
Pretok	SEM slike	Pogoji
9 mL/h	 <p>Povečava 1 K x</p>	20 cm
		25 °C
		45 %
		+12 kV, -4 kV
		3337 ± 460 nm
12 mL/h	 <p>Povečava 1,94 K x</p>	15 cm
		22 °C
		53 % RV
		+12 kV, -4 kV
		3838 ± 1306 nm

- **15% PCL v  $\text{CHCl}_3$ :aceton = 3:1**

Pri razmerju  $\text{CHCl}_3$ :aceton = 3:1, smo uporabili pretoke 0,5 – 5 mL/h. Žal se nam je stožec tudi pri uporabi tega topila v vseh primerih zasuševal, a vseeno manj kot pri uporabi samega acetona. Pretok 5 mL/h je bil bistveno previsok za uspešen proces, saj se je na zbiralu nabrala le tanka črta vzorca, ki je ni bilo mogoče pogledati pod optičnim mikroskopom. Pri ostalih pretokih so vlakna nastala, a je bilo v vseh vzorcih prisotnih veliko vozlov. Ti so, kot vidimo v preglednici XIV zelo porozni, njihova dolžina pa je segala do 90  $\mu\text{m}$ . Debelina vlaken se je gibala od 1 do 4  $\mu\text{m}$ . Na SEM analizo smo dali tri najlepše vzorce in ti so prikazani v preglednici XIV. Iz povprečnih premerov, ki smo jih izmerili v programu ImageJ 1.50b, je razvidno, da se je premer vlaken z večanjem pretoka večal, sicer ne tako zelo, kot bi pričakovali, a se vseeno nakazuje povezava med pretokom in premerom vlaken.

- **15% PCL v CHCl<sub>3</sub>:aceton = 1:1**

Pri vzorcu, kjer sta bila kloroform in aceton v razmerju 1:1, smo elektrostatsko sukali pri pretokih 0,5 – 5 mL/h. Ta vzorec nam je tako kot predhodni povzročal težave z zasuševanjem stožca. Le-ta je med elektrostatskim sukanjem pulziral, ob straneh se je zasuševal in se tekom procesa daljšal, iz njega pa so izhajali tanki curki. Z opazovanjem pod optičnim mikroskopom smo v vseh vzorcih opazili veliko vozlov, vlakna so nastala, a so bila v



primerjavi z vozli, katerih dolžina je bila do 65  $\mu\text{m}$ , maloštevilna. Vlakna in vozli so bili zelo porozni. Velikost por, ki so lepo vidne tudi na sliki 25, je bila med 140 in 600 nm. Luknjice, ki so nastale, so bistveno večje od želenih (t.j. 60 nm). Tudi v tem primeru se je premer vlaken večal s pretokom.

**Slika 25:** Porozen vozlel 15 % (m/m) PCL v CHCl<sub>3</sub>:aceton = 1:1, pri 10080-kratni povečavi (ID = 0,7 mm, d = 15 cm, T = 22 °C, RV = 53 %,  $\phi$  = 2 mL/h, +10 kV, -5 kV).

- **15% PCL v CHCl<sub>3</sub>:aceton= 1:3**

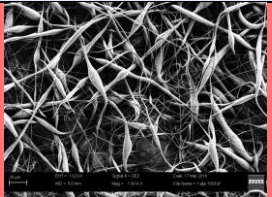
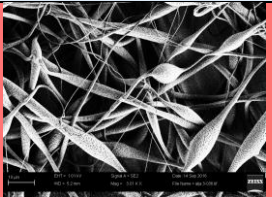
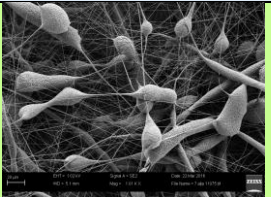
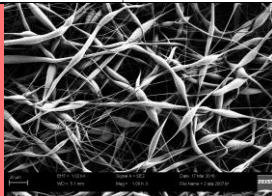
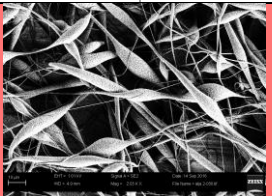
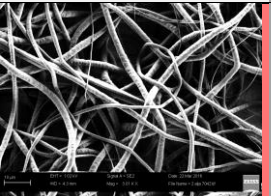
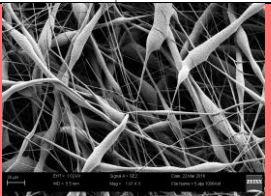
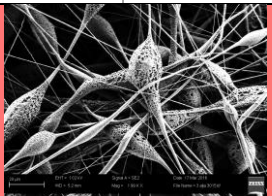
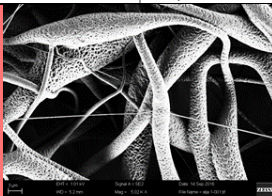
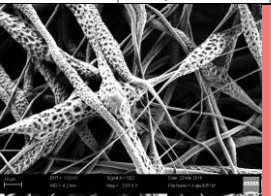
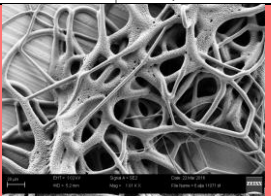
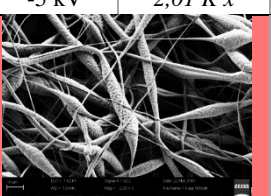
Pretoki, ki smo jih preverili, so bili 0,5 – 10 mL/h, napetosti pa so se gibale med +5 in +13 kV. Pri vseh pretokih in napetostih smo imeli velike težave z zasuševanjem in pulziranjem stožca. Vlakna so sicer povsod nastala, a so bila neenakomernih debelin, prisotni pa so bili tudi vozli. Premer vlaken, ki smo ga ocenili z okularnim merilom optičnega mikroskopa, se je gibal med 1 in 6  $\mu\text{m}$ . Največ težav smo imeli z elektrostatskim sukanjem pri pretoku 0,5 mL/h, saj se je curek zelo hitro strdil in proces nastajanja vlaken se je s tem ustavil. Hitrost pretoka je bila v tem primeru prenizka, zato je prihajalo do hitrejšega izhlapevanja topila in s tem strjevanja stožca na konici igle. Omenimo še, da smo pri pretokih 5, 8 in 10 mL/h v vzorcih opazili veliko več vozlov, kot pri nižjih pretokih. Dolžina vozlov je bila od 20 do 100  $\mu\text{m}$ . Iz preglednice lahko vidimo, da se podobno, kot pri prejšnjih vzorcih kaže trend večanja premera z večanjem hitrosti pretoka.

- **15% PCL v CHCl<sub>3</sub>**

Pretoki, ki smo jih imeli, ko smo kot topilo uporabili čisti kloroform, so bili 0,25 – 2 mL/h, napetosti pa so se gibale od +6 do +14 kV. Pri najnižjem pretoku je iz Taylorjevega stožca izhajalo več curkov, vlakna so sicer nastala, a jih je bilo zelo malo. Prisotnih je bilo veliko vozlov, dolgih do 180  $\mu\text{m}$ . Pri največjem pretoku, 2 mL/h, se je vzorec odlagal na folijo v tankih zvitihih curkih. Na foliji je bila vidna tanka črta vzorca. Pod optičnim mikroskopom

smo opazili kopreno, polno kapljic in vozlov V tem primeru debeline vlaken nismo izmerili, saj je bila na SEM-u vidna mrežasta koprena, ki nam ne predstavlja osnove za nadaljnje delo. Pri pretokih 0,5 in 1 mL/h je ob straneh stožca prihajalo do zasuševanja. Vlakna, ki so nastala, so bila neenakomernih debelin, prisotnih je bilo veliko vozlov, dolžine do 140  $\mu\text{m}$ .

**Preglednica XIV:** SEM slike, ki prikazujejo vpliv pretoka 15 % (m/m) PCL v različnih topilih ( $\text{CHCl}_3$ :aceton = 3:1,  $\text{CHCl}_3$ :aceton = 1:1,  $\text{CHCl}_3$ :aceton = 1:3 in  $\text{CHCl}_3$ ) na premer NV ( $ID = 0,7 \text{ mm}$ ).

Pogoji	$d = 15 \text{ cm}, T = 22 \text{ }^\circ\text{C}, RV = 53 \%$							
Vzorec	15 % PCL v izbranem topilu							
Pretok	$\text{CHCl}_3$ :aceton = 3:1		$\text{CHCl}_3$ :aceton = 1:1		$\text{CHCl}_3$ :aceton = 1:3		$\text{CHCl}_3$	
0,5 mL/h					NU (prenizek pretok)			
	1294 $\pm$ 983 nm		1165 $\pm$ 759 nm				528 $\pm$ 486 nm	
	+8 kV, -5 Kv	Povečava 1 Kx	+7 kV, -5 kV	Povečava 3,01 Kx			+13 kV, -5 kV	Povečava 1,01 Kx
1 mL/h								
	1455 $\pm$ 952 nm		1708 $\pm$ 860 nm		2066 $\pm$ 647 nm		3068 $\pm$ 2653 nm	
	+10 kV, -5 Kv	Povečava 1 Kx	+8 kV, -5 kV	Povečava 2,03 Kx	+6 kV, -5 kV	Povečava 3,01 Kx	+13 kV, -5 kV	Povečava 2,01 Kx
2 mL/h								
	1465 $\pm$ 1012 nm		2345 $\pm$ 1429 nm		2458 $\pm$ 1719 nm		Mrežasta struktura	
	+8 kV, -5 Kv	Povečava 1,99 Kx	+10 kV, -5 kV	Povečava 2,38 Kx	+7,5 kV, -5 kV	Povečava 2,01 Kx	+8,5 kV, -5 kV	Povečava 1,01 Kx
5 mL/h	NU (previsok pretok)		NU (močno pulziranje)				NU (previsok pretok)	
					2773 $\pm$ 1400 nm			
					+8,5 kV, -5 kV	Povečava 2 Kx		

(NU – elektrostatsko sukanje ni uspelo)

Kot vidimo iz preglednice XIV se je v vseh primerih z večanjem pretoka večal tudi premer vlaken. Ker sta bila premer in morfologija vlaken še vedno daleč od zastavljenih ciljev, smo

preučili možnosti stanjšanja vlaken in nastanka vlaken brez vozlov, ki so predstavljene v nadaljevanju dela.

#### **4.2.5 DOE – VPLIV TEMPERATURE, RELATIVNE VLAŽNOSTI IN NAPETOSTI NA NASTANEK NANOVLAKEN IZ ORGANSKIH TOPIL**

Vpliv temperature, relativne vlažnosti in napetosti na nastanek NV smo ugotavljali s pomočjo DOE (načrtovanja eksperimenta). Vzorec, ki smo ga pri tem postopku uporabili je bil 15 % (m/m) PCL v acetonu. Elektrostatsko sukanje smo izvajali skozi šobo z notranjim premerom 0,7 mm, razdalja med šobo in zbiralom je bila 15 cm, pretok pa smo po predhodnih izkušnjah v preliminarnih raziskavah, nastavili na 12 mL/h.

Kot je prikazano v preglednici XV smo preučevali vpliv treh parametrov – T, RV in napetosti. Za vsakega izmed teh smo imeli dve vrednosti (ravni) – najnižjo in najvišjo. Ker smo imeli majhno število spremenljivk, t.j. 3, smo se odločili, da bomo naredili polni faktorski preizkus, pri katerem smo dobili rezultate na podlagi vseh interakcij med parametri. To pomeni, da je sklop preizkusov tega DOE obsegal 8 različnih eksperimentalnih pogojev, kar smo dobili iz enačbe  $2^3 = 8$ , pri čemer je 2 število ravni oz. vrednosti za vsako spremenljivko, 3 pa je število neodvisnih spremenljivk. Premer vlaken je v tem primeru predstavljal odvisno spremenljivko.

V rezultatih, ki smo jih dobili s programom MiniTab, je T označena s črko A, RV z B in napetost s C. Preglednica XV prikazuje, kombinacije parametrov, katerih vpliv na debelino vlaken smo preverili z DOE.

**Preglednica XV:** *Kombinacije vplivov, ki smo jih preverili z DOE (A – temperatura, B – relativna vlažnost, C – napetost).*

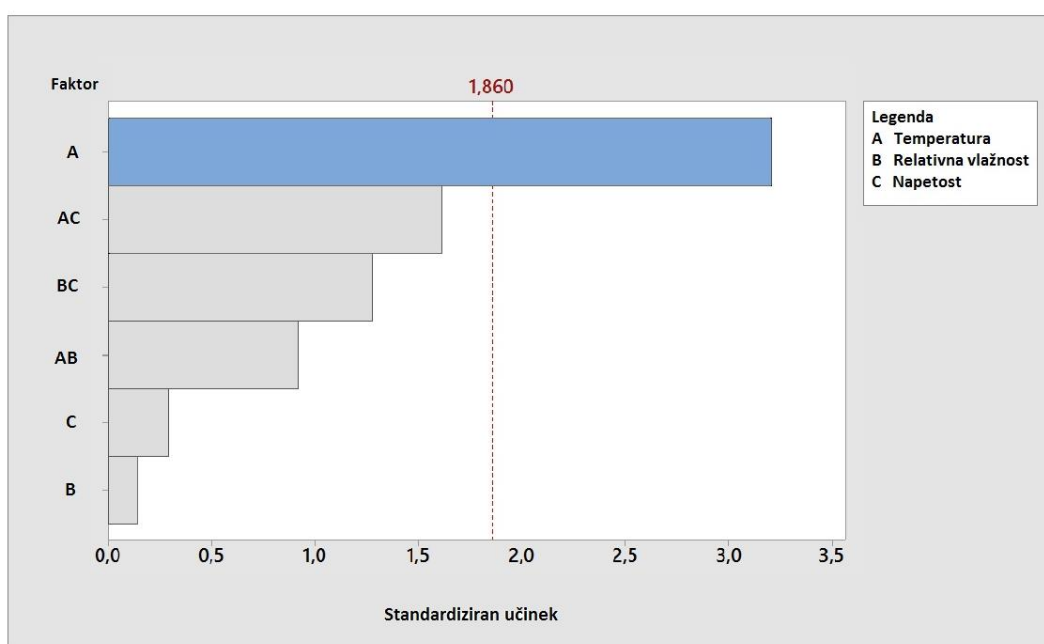
A	B	C	AB	AC	BC
---	---	---	----	----	----

Iz preglednice XVI lahko vidimo, da smo si za najnižjo T izbrali 17 °C, najvišjo pa 25 °C. RV pri katerih smo delali poskuse, sta bili 40 in 65 %. Napetosti smo si izbrali glede na rezultate, ki smo jih dobili pri preliminarnih raziskavah (opisanih v podpoglavju 4.2.1) in sicer +8 in +12 kV. Iz rezultatov je razvidno, da so najdebelejša vlakna nastala pri T = 25 °C, RV = 65 % in napetosti +8 kV. V vseh primerih smo dobili vlakna, katerih premer je večji od zelenega (300 – 600 nm).

**Preglednica XVI: Prikaz parametrov elektrostatskega sukanja 15 % (m/m) PCL v acetonu s pripadajočimi SEM slikami (ID = 0,7 mm, d = 15 cm,  $\phi$  = 12 mL/h).**

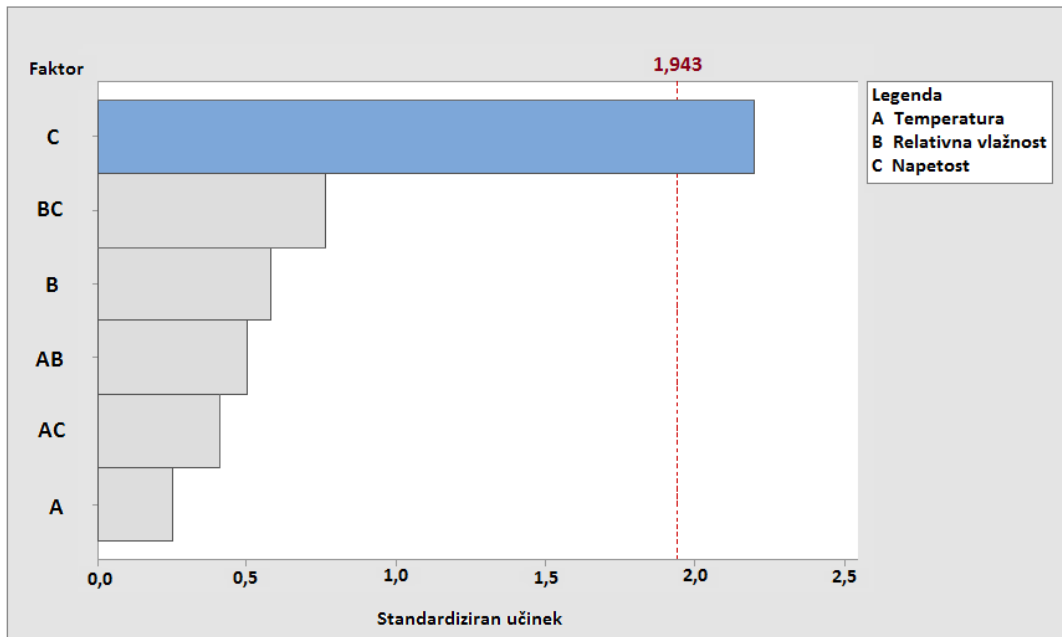
T (°C)	RV (%)	U+ (kV)	U- (kV)	Premer (nm)	STDEV	SEM slike	
						A-manjša povečava (pribl. 500 x)	B-večja povečava (pribl. 3 K x)
17	40	8	-4	2961	1280		
17	40	12	-4	2517	1130		
17	65	8	-4	1607	1207		
17	65	12	-4	3197	753		
25	40	8	-4	4191	709		
25	40	12	-4	3276	728		
25	65	8	-4	4560	760		
25	65	12	-4	3822	634		

Z DOE smo želeli ugotoviti, kateri parameter najbolj signifikantno vpliva na debelino nastalih vlaken. Povprečne premere vlaken, ki smo jih izmerili v programu ImageJ 1.50b, smo vnesli v programski paket MiniTab. Le-ta nam je podatke analiziral in izdelal graf efektov za premer (slika 26) iz katerega je razvidno, da ima na debelino vlaken, ki so nastala pri elektrostatskem sukanju 15 % (m/m) PCL v acetonu, največji vpliv temperatura. Učinki vpliva preostalih posameznih in kombiniranih faktorjev so pod mejo signifikantnosti, ki je na sliki 26 označena z rdečo črtkano črto.



**Slika 26:** Graf signifikantnosti vpliva (Pareto graf) različnih procesnih faktorjev na premer nastalih NV pri elektrostatskem sukanju 15 % raztopine PCL v acetonu ( $\alpha = 0,1$ ).

Preverili smo tudi vpliv T, RV in napetosti na nastanek in premer vozlov. Iz slike 27 vidimo, da je premer vozlov najbolj odvisen od napetosti. Vendar pa je zanesljivost teh zaključkov slabša, saj je bila napovedna moč modela v tem primeru slabša kot v primeru določevanja signifikantnosti faktorjev na premer nanovlaken. Enako smo preverili tudi vpliv faktorjev na število vozlov, kjer pa ni bilo zaznati signifikantnega vpliva faktorjev.



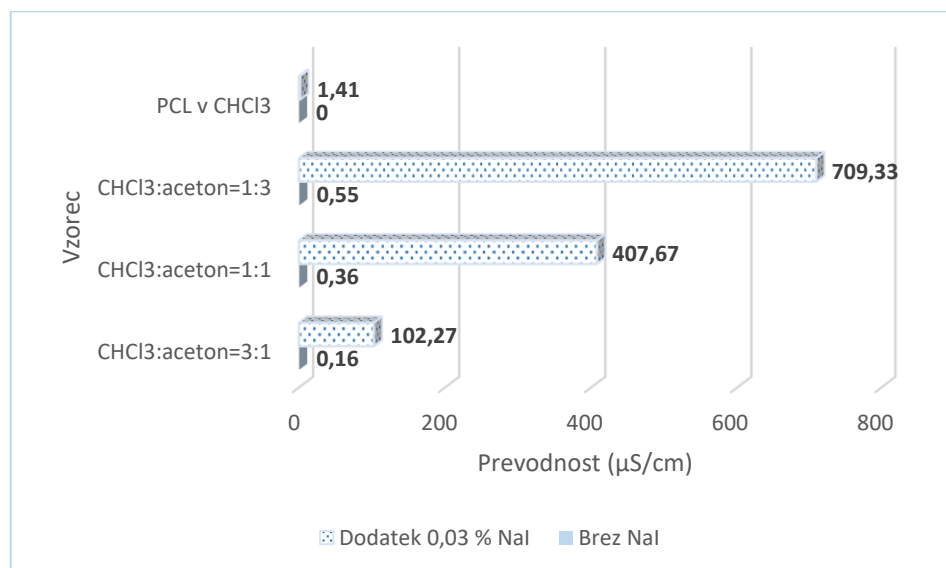
**Slika 27:** Graf signifikantnosti vpliva (Paretto graf) različnih procesnih faktorjev na premer nastalih vozlov pri elektrostatskem sukanju 15 % raztopine PCL v acetonu ( $\alpha = 0,1$ ).

Z DOE smo pokazali, da v primeru, ko kot topilo uporabimo organsko topilo, najpomembnejši vpliv na premer vlaken izkazuje temperatura. To je za načrtovanje elektrostatskega sukanja izjemno pomembno, saj lahko s spreminjanjem okoljskih parametrov vplivamo na nastanek NV. Z zmanjšanjem temperature v procesnem prostoru in povečanjem napetosti lahko zmanjšamo premer vlaken in dobimo najmanj vozlov v PCL nanovlaknih.

#### 4.2.6 VPLIV POVEČANJA PREVODNOSTI PCL V RAZLIČNIH TOPILIH NA NASTANEK NANOVLAKEN

V literaturi smo zasledili, da povečanje prevodnosti polimernih raztopin vpliva na nastanek tanjših vlaken (31). Ta naj bi bila pri vzorcih z višjo prevodnostjo tanjša. Zato smo raztopinam, ki smo jih lahko elektrostatsko sukali dodali natrijev jodid (NaI), ki po literaturnih podatkih daje najbolj optimalne rezultate v 0,03 % koncentraciji (31). Vpliv povečanja prevodnosti smo preverjali pri raztopinah, kjer sta kot topilo nastopala kloroform in aceton v različnih razmerjih (preglednica XVII).

Slika 28 nam prikazuje povečanje prevodnosti 15 % (m/m) PCL raztopin po dodatku 0,03 % NaI. Največje povečanje prevodnosti nastopi v primeru raztopine 15 % PCL v  $\text{CHCl}_3$ :aceton = 1:3. Najmanj pa je NaI vplival na prevodnost raztopine, kjer smo kot topilo uporabili čisti kloroform.



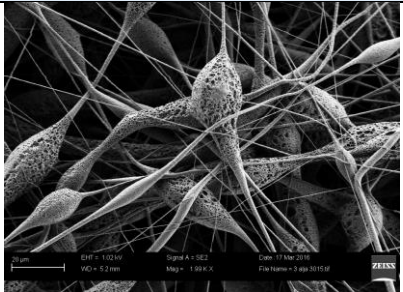
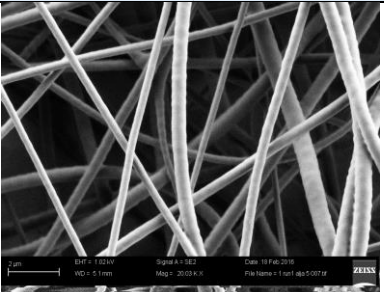
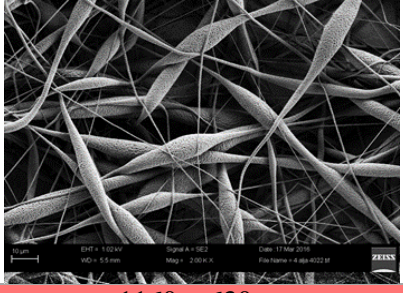
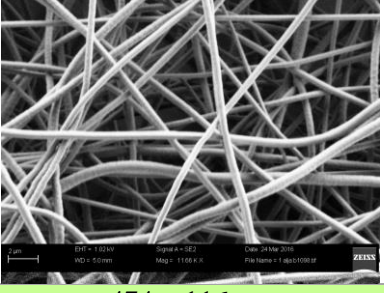
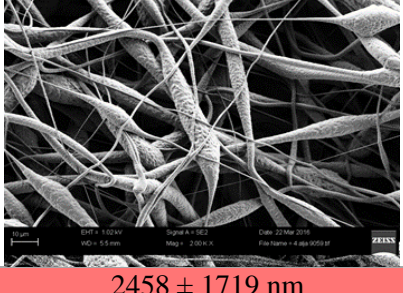
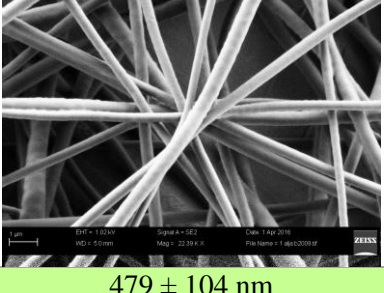
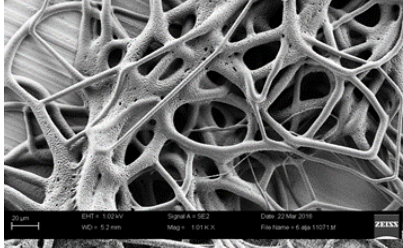
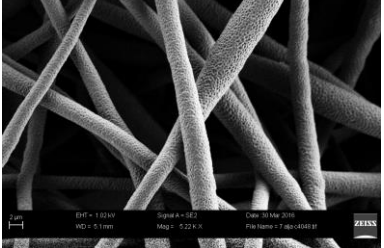
**Slika 28:** Vpliv dodatka 0,03 % NaI na prevodnost 15 % PCL raztopin.

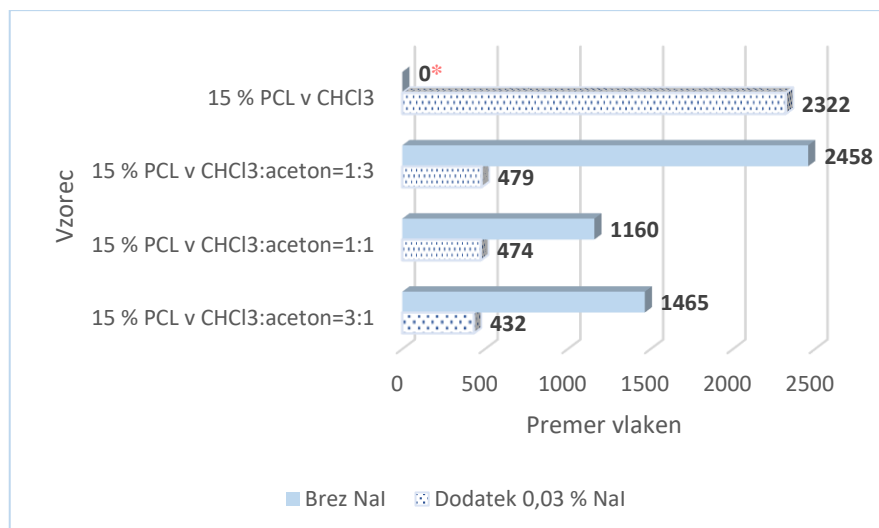
Že iz preglednice XVII je razvidno, da so po dodatku 0,03 % NaI nastala gladka vlakna, dokaj enakomernih debelin. V skladu s pričakovanji, se je po dodatku soli premer nastalih vlaken bistveno zmanjšal. Do največjega zmanjšanja premera je prišlo pri že prej omenjenem vzorcu 15 % PCL v  $\text{CHCl}_3$ :aceton = 1:3 + 0,03 % NaI, kjer je bilo povečanje prevodnosti najvišje. Po dodatku NaI smo v primeru vseh raztopin, razen pri 15 % PCL v  $\text{CHCl}_3$ , dobili premere vlaken, ki so ustrezali našemu načrtanemu cilju, da izdelamo vlakna, katerih premer je med 300 in 600 nm. Naj omenimo še odsotnost premera pri raztopini 15 % PCL v  $\text{CHCl}_3$ ,



ki je na grafu označena z zvezdico (\*) (slika 29). V tem primeru smo ob odsotnosti NaI dobili mrežasto kopreno in ne vlaken, zato tukaj povprečnega premera vlaken nismo mogli izračunati.

**Preglednica XVII:** Vpliv dodatka 0,03 % NaI 15 % raztopinam PCL v različnih topilih na nastanek NV ( $ID = 0,7 \text{ mm}$ ,  $d = 15 \text{ cm}$ ,  $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $RV = 53 \%$ ).

Topilo	Brez NaI	Dodatek 0,03 % NaI
$\text{CHCl}_3$ :aceton = 3:1	 <p>1465 ± 1012 nm</p>	 <p>432 ± 139 nm</p>
$\text{CHCl}_3$ :aceton = 1:1	 <p>1160 ± 630 nm</p>	 <p>474 ± 116 nm</p>
$\text{CHCl}_3$ :aceton = 1:3	 <p>2458 ± 1719 nm</p>	 <p>479 ± 104 nm</p>
$\text{CHCl}_3$	 <p>Vlakna niso nastala</p>	 <p>2322 ± 760 nm</p>



**Slika 29:** Vpliv dodatka 0,03 % NaI 15 % raztopinam PCL na premer vlaken.

Z dodatkom 0,03 % NaI smo uspeli povečati prevodnost polimernih raztopin in zmanjšati premer vlaken napram raztopinam, ki NaI niso vsebovale.

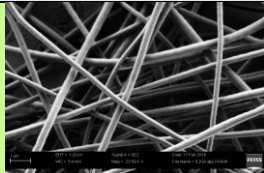
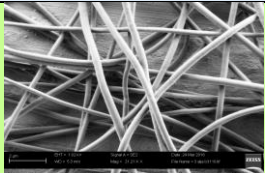

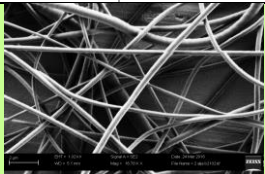
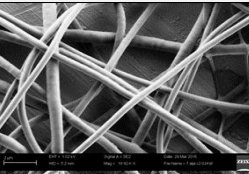
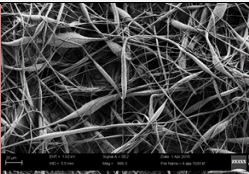
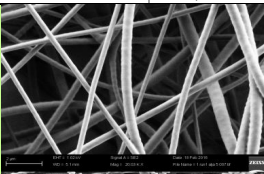
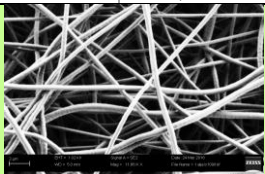
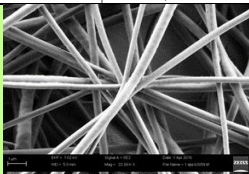


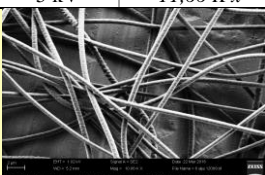
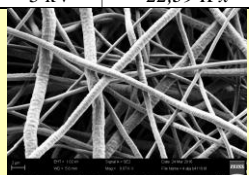
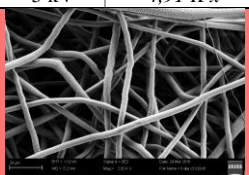
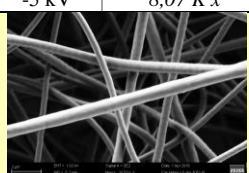
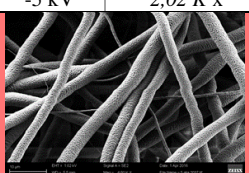
#### 4.2.6.1 Vpliv hitrosti pretoka na nastanek nanovlaken po dodatku NaI

Vpliv pretoka tekočine za elektrostatsko sukanje na nastanek in debelino NV je takšen, da je ob večanju pretoka prisoten trend večanja premera.

**Preglednica XVIII:** Vpliv pretoka na premer NV 15 % (m/m) PCL v različnih topilih ( $CHCl_3$ :acetone = 3:1,  $CHCl_3$ :acetone = 1:1,  $CHCl_3$ :acetone = 1:3 in  $CHCl_3$ ) po dodatku 0,03 % NaI ( $ID = 0,7$  mm,  $d = 15$  cm,  $T = 22$  °C,  $RV = 53$  %).

.Vzorec	Prevodnost ( $\mu$ S/cm)	Pretok (mL/h)	U + (kV)	U - (kV)	Premer (nm)	STDEV	
15 % PCL $CHCl_3$ :acetone = 3:1 + 0,03 % NaI	102,27	Vz1a	0,5	9,5	-5	356	77
			1	14	-5	594	243
			2	15	-5	432	139
			5	21	-5	1270	415
15 % PCL $CHCl_3$ :acetone = 1:1 + 0,03 % NaI	407,67	Vz2a	0,5	9	-5	406	97
			1	11,5	-5	405	163
			2	16	-5	474	116
			5	17	-5	602	118
15 % PCL $CHCl_3$ :acetone = 1:3 + 0,03 % NaI	709,33	Vz3a	1	11	-5	614	308
			2	16	-5	479	104
			5	15	-5	960	374
			8	17	-5	631	201
15 % PCL $CHCl_3$ + 0,03 % NaI	1,41	Vz4a	1	5,5	-5	1253	795
			2	7,5	-5	2322	760
			5	7,5	-5	3483	731
			8	10,5	-5	3322	835

**Preglednica XIX:** SEM slike, ki prikazujejo vpliv pretoka na nastanek NV iz 15 % (m/m) PCL v različnih topilih ( $\text{CHCl}_3$ :aceton = 3:1,  $\text{CHCl}_3$ :aceton = 1:1,  $\text{CHCl}_3$ :aceton = 1:3 in  $\text{CHCl}_3$ ) po dodatku 0,03 % NaI ( $ID = 0,7 \text{ mm}$ ).

Pogoji	$d = 15 \text{ cm}, T = 22 \text{ }^\circ\text{C}, RV = 53 \%$							
Vzorec	15 % PCL v izbranem topilu + 0,03 % NaI							
Pretok	$\text{CHCl}_3$ :aceton = 3:1		$\text{CHCl}_3$ :aceton = 1:1		$\text{CHCl}_3$ :aceton = 1:3		$\text{CHCl}_3$	
0,5 mL/h					NU (zasuševanje)		NU (zasuševanje)	
	356 ± 77 nm		406 ± 97 nm					
	+9,5 kV, -5 kV	Povečava 23,59 K x	+9 kV, -5 kV	Povečava 21,21 K x				
1 mL/h								
	594 ± 243 nm		405 ± 163 nm		614 ± 308 nm		1253 ± 795 nm	
	+14 kV, -5 kV	Povečava 10,03 K x	+11,5 kV, -5 kV	Povečava 16,76 K x	+11 kV, -5 kV	Povečava 18,92 K x	+5,5 kV, -5 kV	Povečava 988 x
2 mL/h								
	432 ± 139 nm		474 ± 116 nm		479 ± 104 nm		2322 ± 760 nm	
	+11,5 kV, -5 kV	Povečava 20,03 K x	+16 kV, -5 kV	Povečava 11,66 K x	+16 kV, -5 kV	Povečava 22,39 K x	+7,5 kV, -5 kV	Povečava 4,91 K x
5 mL/h								
	1270 ± 415 nm		602 ± 118 nm		960 ± 374 nm		3483 ± 731 nm	
	+21 kV, -5 kV	Povečava 8,08 K x	+17 kV, -5 kV	Povečava 10,06 K x	+15 kV, -5 kV	Povečava 8,07 K x	+7,5 kV, -5 kV	Povečava 2,02 K x
8 mL/h	/		/					
					631 ± 201 nm		3322 ± 835 nm	
				+17 kV, -5 kV	Povečava 18,53 K x	+10,5 kV, -5 kV	Povečava 4,60 K x	

- 15 % PCL v  $\text{CHCl}_3$ :aceton = 3:1 + 0,03 % NaI

Pri tem vzorcu smo preverjali naslednje hitrosti pretokov: 0,25 – 5 mL/h. Pričakovali smo, da nam zasuševanje v tem primeru ne bo povzročalo takšnih težav, kot pri uporabi samega

acetona. Težavo je bila sicer malo manjša, a se je stožec ob straneh še vseeno zasuševal. Pri največjem pretoku (5 mL/h) smo dobili lep Taylorjev stožec, a se je tekom procesa zaradi zasuševanja podaljševal, prihajalo pa je tudi do pulziranja. Pri tem smo pod optičnim mikroskopom opazili kapljice. Pri najnižji hitrosti pretoka je prihajalo do zasuševanja in pulziranja stožca. V vzorcu je bilo opaziti vlakna neenakomernih debelin (do 2  $\mu\text{m}$ ) in kar nekaj delcev. Kot je razvidno iz preglednice, smo pri pretokih 0,5 in 2 mL/h dobili lepa vlakna, katerih debelina ustreza našemu ciljnemu premeru.

- **15 % PCL v  $\text{CHCl}_3$ :aceton = 1:1 + 0,03 % NaI**

Preverjali smo pretoke 0,5 – 5 mL/h. Napetosti, ki smo jih dovedli raztopini vzorca so se gibale med +9 in +23 kV. Velike težave nam je predstavljalo zasuševanje vzorca na konici igle, kar je vodilo v nestabilen proces. V vzorcih smo opazili malo vozlov, prisotnih je bilo tudi nekaj sploščenih vlaken.

- **15 % PCL v  $\text{CHCl}_3$ :aceton = 1:3 + 0,03 % NaI**

Elektrostatsko sukanje smo pri tem vzorcu izvajali pri pretokih 1 – 8 mL/h. Pri pretoku 0,5 mL/h se vzorca ni dalo elektrostatsko sukati pri nobeni napetosti, saj je takoj po prihodu raztopine iz šobe prišlo do zasuševanja. Le-to nam je predstavljalo težavo tudi pri višjih pretokih. Tekom procesa se je zasušeni del daljšal in se po nekaj minutah popolnoma zasušil. Ker nismo imeli stabilnega procesa, so se v vzorcih pojavljale morfološke spremembe, v obliki premreženih struktur, v obliki klobčiča. Zanimivo je, da je povprečni premer vlaken pri pretoku 1 mL/h višji, kot pri 2 mL/h. Pri tem vzorcu tako nismo opazili striktnega večanja premera z večanjem pretoka.

- **15 % PCL v  $\text{CHCl}_3$  + 0,03 % NaI**

Kot je razvidno iz preglednice XIX, smo v primerih pretoka 0,5 – 8 mL/h dobili vlakna mikrometrskih velikosti, katerih povprečni premer se je z večanjem pretoka večal. Izjema sta 5 in 8 mL/h, kjer je pri nižjem pretoku prišlo do nastanka debelejših vlaken. Pri pretokih 0,5 in 1 mL/h je bilo poleg vlaken v vzorcu prisotnih tudi ogromno vozlov. Do tega je prišlo zato, ker se je raztopina na konici igle sušila, ob tem so se tvorili sekundarni curki, ki so vodili v nastanek morfoloških nepravilnosti in vozlov.

Če povzamemo, smo v opisanih primerih dobili najlepša vlakna, ko je bila hitrost pretoka 2 mL/h, napetosti pa so bile med +11,5 in +16 kV.

#### 4.2.7 VPLIV HITROSTI PRETOKA NA PREMER VLAKEN

**Preglednica XX:** Vpliv hitrosti pretoka 15 % (m/m) PCL v različnih topilih na premer vlaken ( $ID = 0,7 \text{ mm}$ ,  $d = 15 \text{ cm}$ ,  $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $RV = 53 \%$ ).

Vzorec	Razmerje CHCl <sub>3</sub> :acetone	Dodatek 0,03 % NaI	Dodatek kafre	Dodatek mentola	Pretok (mL/h)	Premer (nm)				
						0,5	1	2	5	8
Vz1	3:1	×	×	×		1294	1455	1465	NU	
Vz2	1:1	×	×	×		2655	1710	1160	NU	
Vz3	1:3	×	×	×		NU	2066	2458	2773	NU
Vz4	1:0	×	×	×		528	3068	NU	NU	NU
Vz1a	3:1	✓	×	×		356	594	432	1270	
Vz2a	1:1	✓	×	×		406	405	474	602	
Vz3a	1:3	✓	×	×		NU	614	479	960	631
Vz4a	1:0	✓	×	×		NU	1253	2322	3483	3322
Vz5	3:1	✓	✓ (5 %)	×		387	339	443	671	
Vz6	3:1	✓	✓ (10 %)	×		279	252	311	614	
Vz7	3:1	✓	✓ (15 %)	×		281	259	331	438	
Vz8	3:1	✓	×	✓ (10 %)		289	332	414	547	

Preglednica XX prikazuje vpliv pretoka na premer vlaken pri vzorcih, ki smo jih v prejšnjih poglavjih podrobneje analizirali. Vidimo, da se bolj ali manj povsod kaže trend naraščanja premera z naraščanjem hitrosti pretoka. Pri nekaterih vzorcih je premer pri najnižjem pretoku (0,5 mL/h) nekoliko višji, kot tisti pri 1 mL/h. To si lahko razlagamo s tem, da je v teh vzorcih prisotnih veliko morfoloških nepravilnosti, sploščenih struktur in vozlov, ki so bili morda zajeti v analizo in tako povečali izračunani povprečni premer. Iz preglednice XX z upoštevanjem barvne kode, ki smo jo postavili na začetku naloge, vidimo, da so vlakna zelenih debelin nastala v primeru vzorcev Vz1a (0,5 in 2 mL/h), Vz2a (0,5 – 2 mL/h), Vz3a (2 mL/h), Vz5 (0,5 – 2 mL/h), Vz6 (2 mL/h), Vz7 (2 in 5 mL/h), Vz8 (1 – 5 mL/h). Pri vzorcih, ki še niso vsebovali 0,03 % NaI, so bila vlakna mikrometrskih debelin in s tem veliko debelejša od zelenih. Prav tako so imela prevelik premer vlakna, pri katerih smo kot topilo uporabili čisti kloroform.

#### 4.2.8 VPLIV NA POROZNOST VLAKEN - DODATEK KAFRE IN MENTOLA

Zadnji izmed ciljev naše naloge je bil izdelati porozna PCL NV. Le-ta bi bila v nadaljnjih stopnjah primerna za vgradnjo učinkovin. Podobno kot pri PVA nanovlaknih, smo se tudi v tem primeru odločili v matriks vgraditi hlapno snov, ki bi po prehodu v plinasto fazo v strukturi nanovlakna povzročila povišano poroznost. Poiskali smo spojino, ki je topna v organskih topilih, hkrati pa bi na sobni temperaturi zlahka sublimirala. Odločili smo se, da uporabimo kafro in mentol. Vzorcju, pri katerem smo dobili lepa vlakna (t.j. Vz1a) smo dodali 5, 10 in 15 % kafe ter 10 % mentola. Predvidevali smo, da bo kafra oz. mentol po elektrostatskem sukanju in enotedenskem sušenju vlaken na zraku, izhlapela iz vlaken in v njih tvorila pore. Na slikah, ki smo jih posneli na SEM-u nismo zaznali poroznih NV (Preglednica XXII).

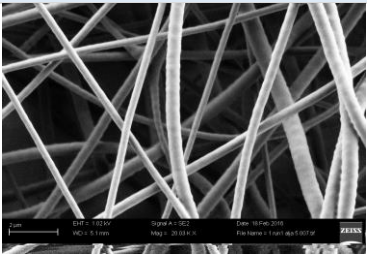
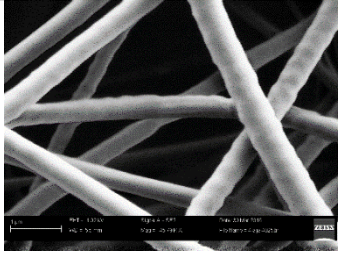
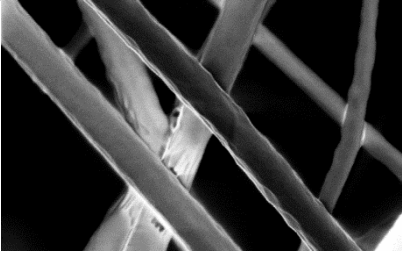
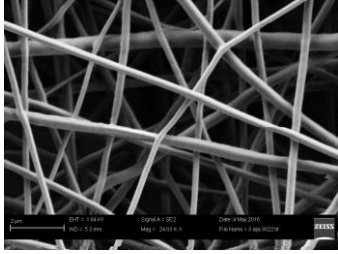
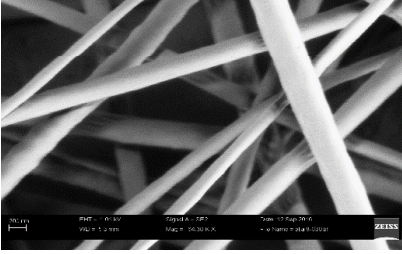
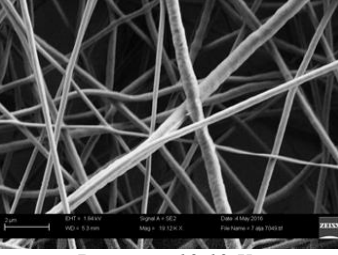
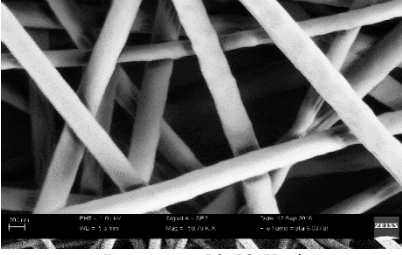
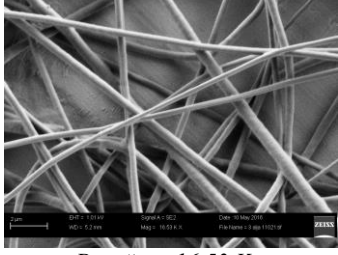
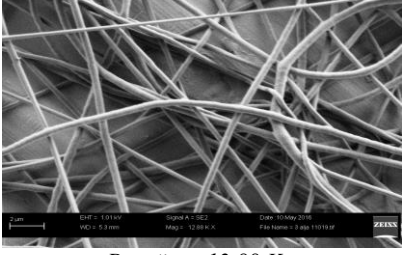
**Preglednica XXI:** Vpliv pretoka na premer vlaken iz 15 % PCL v različnih topilih po dodatku kafe in mentola ( $ID = 0,7 \text{ mm}$ ,  $d = 15 \text{ cm}$ ,  $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $RV = 53 \%$ ).

Vzorec		Pretok (mL/h)	U + (kV)	U - (kV)	Premer (nm)
15 % PCL CHCl <sub>3</sub> :aceton = 3:1 + 0,03 % NaI + 5 % kafe	Vz5	0,5	8,75	-5	387±141
		1	12	-5	339±106
		2	15	-5	443±105
		5	19,25	-5	671±198
15 % PCL CHCl <sub>3</sub> :aceton = 3:1 + 0,03 % NaI + 10 % kafe	Vz6	0,5	9	-5	279±66
		1	14	-5	252±55
		2	14	-5	311±103
		5	16	-5	614±247
15 % PCL CHCl <sub>3</sub> :aceton = 3:1 + 0,03 % NaI + 15 % kafe	Vz7	0,5	9	-5	281±76
		1	13	-5	259±61
		2	15	-5	331±101
		5	24	-5	438±113
15 % PCL CHCl <sub>3</sub> :aceton = 3:1 + 0,03 % NaI + 10 % mentola	Vz8	0,5	9	-5	289±65
		1	16	-5	332±94
		2	17	-5	414±101
		5	25	-5	547±133

Da bi povečali resolucijo SEM mikroskopiranja, smo vzorce pred pregledom na SEM-u obložili s tanko plastjo platine in s tem omogočili opazovanje vzorcev pri zelo velikih povečavah (do 70 000-kratna povečava). Opazili smo nagubanost površine, por pa, kljub nanosu kovinske plasti na površino NV, nismo opazili. Na SEM-u nismo videli por, velikih

med 10 in 60 nm, manjših pa s to mikroskopsko tehniko ne moremo zaznati. Kot pri PVA NV bi v prihodnje za nadaljnje raziskave predlagali uporabo BET analizo določanja specifične površine, s pomočjo katere bi lahko posredno sklepali na povečanje števila por.

**Preglednica XXII:** Primerjava vzorcev 15 % PCL v  $\text{CHCl}_3$ :aceton = 3:1 + 0,03 % NaI brez in z dodatkom kafre/mentola ( $ID = 0,7 \text{ mm}$ ,  $d = 15 \text{ cm}$ ,  $T = 22^\circ\text{C}$ , 53 % RV,  $\phi = 2 \text{ mL/h}$ ).

Vzorec	BREZ KAFRE/MENTOLA	
15 % PCL CHCl <sub>3</sub> :aceton = 3:1 + 0,03 % NaI	 <p>Povečava 20,03 K x</p>	
Delež kafre/ Mentola	S KAFRO/MENTOLOM	
5 % kafre	 <p>Povečava 45,79 K x</p>	 <p>Povečava 67 K x</p>
10 % kafre	 <p>Povečava 24,03 K x</p>	 <p>Povečava 64,30 K x*</p>
15 % kafre	 <p>Povečava 19,12 K x</p>	 <p>Povečava 59,79 K x*</p>
10 % mentola	 <p>Povečava 16,53 K x</p>	 <p>Povečava 12,88 K x</p>

## 5. SKLEP

V magistrski nalogi smo načrtovali eksperimente za izdelavo nanovlaken z metodo elektrostatskega sukanja iz dveh polimerov, hidrofilnega PVA in hidrofobnega PCL. Delo smo opravljali na novi napravi Fluidnatek LE100, ki zaradi svojega načina delovanja omogoča, da smo med procesom elektrostatskega sukanja vzdrževali konstantno temperaturo in relativno vlažnost. Ker na tej napravi predhodno še ni bilo opravljenih raziskav, smo proces elektrostatskega sukanja načrtovali od samega začetka. Proučevali smo vpliv posameznih spremenljivk na izdelavo nanovlaken polikaprolaktona in polivinilalkohola (koncentracija polimera, vrsta topila, T, RV, hitrost pretoka, prevodnost). Tekom raziskovalnega dela smo prišli do naslednjih ugotovitev:

- Nanovlakna z najmanj vozli, delcev in kapljic dobimo, ko je razdalja med šobo in zbiralom 15 cm. Za elektrostatsko sukanje je najbolj primerna šoba z notranjim premerom 0,7 mm. Pri šobah z 0,26 in 0,4 mm premerom prihaja do zasuševanja in s tem neizvedljivosti procesa pri topilih z nizkimi vrelišči.
- Ob povečanju razdalje med šobo in zbiralom in/ali pretoka tekočine za sukanje nanovlaken moramo za uspešno izvedbo elektrostatskega sukanja povečati napetostno razliko med zbiralom in šobo.
- Za nastanek gladkih vlaken, brez vozlov in delcev je najbolj primerna 30 % (m/m) koncentracija PVA v bidestilirani vodi. Nižje koncentracije vodijo do nastanka zelo tankih vlaken z veliko vozli.
- Pri sukanju PCL nanovlaken čisti aceton ni ustrezno topilo, saj izredno hitro hlapi in s tem povzroči nestabilen proces elektrostatskega sukanja. Uporaba koaksialne šobe v primeru PCL raztopin v acetonu ni povsem odpravila težav z zasuševanjem polimerne raztopine na konici šobe.
- Za elektrostatsko sukanje je najbolj primerna 15 % (m/m) koncentracija PCL tako v samem acetonu, kot tudi v mešanici acetona in kloroforma. Pri nižjih koncentracijah PCL so v vzorcih prisotni vozli, pri višji pa nastanejo vlakna s premerom več mikrometrov.
- Organska topila, kot so dioksan, etilacetat, tetrahidrofuran in kloroform v primeru PCL niso ustrezna.
- Vlakna, katerih debelina je med 300 in 600 nm, s čimer ustrezajo našemu cilju, nastanejo v primeru elektrostatskega sukanja 15 % (m/m) PCL v sistemih topil  $\text{CHCl}_3$ :aceton=



3:1, 1:1 in 1:3, ob dodatku 0,03 % (m/m) NaI, pri pretoku 2 mL/h in napetosti 9 – 16 kV.

- Z večanjem hitrosti pretoka se večja tudi premer vlaken. Pri 30 % (m/m) PVA v bidestilirani vodi je najbolj optimalen pretok 0,5 mL/h, pri 15 % (m/m) PCL v mešanici  $\text{CHCl}_3$ :acetone pa 2 mL/h.
- Z DOE smo ugotovili, da ima v primeru PVA, ko smo kot topilo uporabili vodo, na premer nastalih vlaken največji vpliv RV, signifikanten vpliv pa ima tudi T. Večja, kot je RV, počasnejše je izhlapevanje vode iz polimerne raztopine curka, ki se razteza, kar podaljša čas raztezanja in s tem vodi do nastanka tanjših vlaken.
- V primeru PCL nanovlaken, ko smo kot topilo uporabili organska topila, ima na premer vlaken največji vpliv T, RV pa nima signifikantnega vpliva. Z višanjem T nastanejo debelejša vlakna kot pri nižji T. S povečanjem hitrosti izhlapevanja topila iz polimerne raztopine curka, ki se razteza, se skrajša čas raztezanja, kar vodi v nastanek debelejših vlaken.
- Eden izmed ciljev naloge je bil izdelati porozna nanovlakna, katerih premer por bi bil približno 10 – 60 nm. Pri PVA NV smo to poskušali narediti z dodatkom 5 %  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , pri PCL NV pa smo poskušali povečati poroznost z dodatkom 5, 10 in 15 % kafre ali 10 % mentola. Z metodami, ki smo jih uporabili za proučevanje nanovlaken (t.j. SEM), por velikosti do 10 nm nismo mogli zaznati, zato ne moremo nedvoumno potrditi ali ovreči povečanja poroznosti. Ta izziv je ostal nerazrešen za nadaljnje raziskovalce.

Tekom eksperimentalnega dela smo določili vpliv proučevanih procesnih parametrov elektrostatskega sukanja na nastanek nanovlaken. V primeru obeh proučevanih polimerov nam je uspelo izdelati NV enakomernih debelin, s premerom med 300 in 600 nm, pri čemer smo določili primerno sestavo raztopin in procesne pogoje za njihov nastanek.

## 6. LITERATURA

1. Pelipenko J, Kocbek P, Kristl J: Critical attributes of nanofibers: preparation, drug loading, and tissue regeneration. *International Journal of Pharmaceutics* 2015; 484 (1–2) 57-74.
2. Bhardway N, Kundu SC: Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances* 2010; 28: 325-347.
3. Huang Z-M, Zhang Y-Z, Kotaki M, Ramakrishna S: A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites Science and Technology* 2003; 63: 2223-2253.
4. Rošic R: Design, formulation and evaluation of biocompatible nanofibres by electrospinning. *Doktorska disertacija*, Ljubljana, 2013.
5. Beachley V, Wen X: Polymer nanofibrous structures: Fabrication, biofunctionalization, and cell interactions. *Progress in Polymer Science* 2010; 35: 868-892.
6. Athira KS, Sanpui P, Chatterjee K: Fabrication of Poly(Caprolactone) Nanofibers by Electrospinning. *Journal of Polymer and Biopolymer Physics Chemistry* 2014; 4: 62-66.
7. Pelipenko J, Kristl J, Janković B, Baumgartner S, Kocbek P: The impact of relative humidity during electrospinning on the morphology and mechanical properties of nanofibers. *International Journal of Pharmaceutics* 2013; 456: 125-134.
8. Bioinicia, 2015. Fluidnatek LE 100. User guide. 4. izdaja. Valencia.
9. Rošic R, Pelipenko J, Kristl J, Kocbek P, Bešter-Rogač M, Baumgartner S: Physical characteristics of poly (vinyl alcohol) solutions in relation to electrospun nanofiber formation. *European Polymer Journal* 2013; 49: 290-298.
10. Sill TJ, von Recum HA: Electrospinning: Applications in drug delivery and tissue engineering. *Biomaterials* 2008; 29: 1989-2006.
11. Zhang C, Yuan X, Wu L, Han Y, Sheng J: Study on morphology of electrospun poly (vinyl alcohol) mats. *European Polymer Journal* 2005; 41: 423-432.
12. Kumbar SG, Nukavarapu SP, James R, Hogan MV, Laurencin CT: Recent Patents on Electrospun Biomedical Nanostructures: An Overview. *Recent Patents on Biomedical Engineering* 2008; 1: 68-78.
13. Pelipenko J, Kocbek P, Kristl J: Nanofiber diameter as a critical parameter affecting skin cell response. *European Journal of Pharmaceutical Sciences* 2015; 66: 29-35.

14. Park J-C, Ito T, Kim K-O, Kim K-W, Kim B-S, Khil M-S, Kim H-Y, Kim I-S: Electrospun poly(vinyl alcohol) nanofibers: effects of degree of hydrolysis and enhanced water stability. *Polymer Journal* 2010; 42: 273-276.
15. Koski A, Yim K, Shivkumar S: Effect of molecular weight on fibrous PVA produced by electrospinning. *Materials Letters* 2004; 58: 493-497.
16. Tao J: Effect of molecular weight and solution concentration on electrospinning of PVA. A thesis, Worcester, 2003.
17. Jannesari M, Varshosaz J, Morshed M, Zamani M: Composite poly(vinyl alcohol)/poly(vinyl acetate) electrospun nanofibrous mats as a novel wound dressing matrix for controlled release of drugs. *International Journal of Nanomedicine*. 2011; 6: 993-1003.
18. <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/341584?lang=en&region=SI> (Dostopano: 5. 3. 2016).
19. <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search?term=Poly%28vinyl+alcohol%29&interface=Product%20Name&N=0+&mode=mode%20matchpartialmax&lang=en&region=SI&focus=productN=0%20220003048%20219853286%20219853238> (Dostopano: 5. 3. 2016).
20. Tao J, Shivkumar S: Molecular weight dependent structural regimes during the electrospinning of PVA. *Materials Letters* 2007; 61: 2325-2328.
21. Van Natta FJ, Hill JW, Carruthers WH: Studies of Polymerization and Ring Formation. XXIII.  $\epsilon$ -Caprolactone and its Polymers. *Journal of the American Chemical Society* 1934; 56: 455-459.
22. <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/440744?lang=en&region=SI#> (Dostopano: 16. 12. 2015).
23. Chandra R, Rustgi R: Biodegradable polymers. *Progress in Polymer Science* 1998; 23: 1273-1335.
24. Okada M: Chemical syntheses of biodegradable polymers. *Progress in Polymer Science* 2002; 27: 87-133.
25. Nair LS, Laurencin CT. Biodegradable polymers as biomaterials. *Progress in Polymer Science* 2007; 32: 762–798.
26. Woodruff MA, Hutmacher DW: The return of a forgotten polymer – Polycaprolactone in the 21st century. *Progress in Polymer Science* 2010; 35: 1217-1256.
27. Sinha VR, Bansal K, Kaushik R, Kumria R, Trehan A: Poly- $\epsilon$ -caprolactone microspheres and nanospheres: an overview. *International Journal of Pharmaceutics* 2004; 278: 1-23.

28. Dash TK, Konkimalla VB: Poly-ε-caprolactone based formulations for drug delivery and tissue engineering: A review. *Journal of Controlled Release* 2012; 158: 15-33.
29. Park G-J: *Analytic Methods for Design Practice*, Springer-Verlag London, London, 2007: 309-391.
30. Tye H: Application of statistical 'design of experiments' methods in drug discovery. *Drug Discovery Today* 2004; 9: 485-491.
31. Potrč T: Načrtovanje in izdelava nanovlaken iz polikaprolaktona in zmesi polietilenoksida in hitosana. Magistrska naloga, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za farmacijo, Ljubljana, 2014.
32. Abedalwafa M, Wang F, Wang L, Li C: Biodegradable poly-ε-caprolactone (PCL) for tissue engineering applications: a review. *Reviews on Advanced Materials Science* 2013; 34: 123-140.
33. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/chloroform#section=Toxicity>  
(Dostopano: 18. 9. 2016).

## 7. PRILOGE

### Priloga I: Rezultati preliminarnih raziskav pri PVA.

a) Rezultati preliminarnih raziskav 20 % (m/m) PVA v bidestilirani vodi pri uporabi šobe s premerom 0,7 mm, pri T 17 °C in 65 % RV na razdalji 10, 15 in 20 cm

d (cm)	T (°C)	RH (%)	Liq 2 (ml/h)	U+ (kV)	U- (kV)	Delci	Kapljice	Vozli	Vlakna	Opombe
10	17	65	0,5	11	-5	NE	DA	DA	DA	Vlakna so prisotna (1, ≤2 μm) in lepo vidna, vozli (2 μm), kapljice; lep TS
				10	-5	NE	DA	DA	DA	Vlakna so prisotna (≤1, 2 μm), vozli (2 μm), kapljice; lep TS
				9,5	-5	NE	DA	DA	DA	Vlakna so prisotna (≤1, ≤2, 4 μm), vozli (1 μm), tu in tam kakšna kapljica; lep TS
				20	-5	NE	DA	NE	DA	Vlakna so prisotna, a jih je zelo malo (2 μm), je pa veliko kapljic; max U, močno pulzira
			1	11	-5	NE	DA	DA	DA	Vlakna so prisotna (≤1, ≤2 μm), nekaj kapljic, vozli (≤1 μm); lep TS
				12	-5	DA	DA	DA	DA	Vlakna so prisotna (1, ≤2, 4 μm), kapljice, vozli (2 μm), tu in tam kakšen delec (10 μm); lep TS
				10,5	-5	DA	NE	DA	DA	Vlakna so prisotna (≤1, 2 μm), delci (6,8,10 μm), vozli (2, 4, 6 μm)
				20	-5	NE	DA	NE	DA	Vlakna so prisotna, a jih je zelo malo (≤2, 4 μm), veliko kapljic; max U, močne fluktuacije
			1,5	12	-5	DA	DA	NE	DA	Vlakna so prisotna (1, 2, 4 μm), veliko kapljic/decev; lep TS
				13	-5		DA	NE	DA	Vlakna so prisotna (1, ≤2 μm), veliko kapljic; lep TS
				14	-5	DA	DA	NE	DA	Vlakna so prisotna (≤1 μm), delci (2 μm), kapljice; lep TS
				20	-5	NE	DA	DA	DA	Vlakna so prisotna (≤1 μm), a manj kot pri prejšnjih vzorcih, vozli (1 μm), kapljice; max U, fluktuacije
			3	14	-5	DA	NE	NE	DA	Vlakna so prisotna (≤2, 4 μm), veliko decev (10, 20, 30 μm); lep TS
				15	-5	DA	DA	NE	DA	Vlakna so prisotna (1, ≤2), a jih je manj kot decev/kapljic (10, 20, 40 μm); lep TS
				16	-5	DA	DA	NE	NE	Vlaken ni, prisotni delci/kapljice (4, 6, 10, 20 μm), kot nekakšen film, gobasto tkivo; lep TS, ob strani zasušuje
				20	-5	DA	DA	NE	NE	Vlaken ni, podobno kot pri predhodnem vzorcu, veliko decev/kapljic; max U, pulziranje
			6	14	-5	DA	DA	NE	NE	Vlaken ni, prisotni skupki decev in kapljic; lep TS
				16	-5	DA	DA	NE	NE	Vlaken ni, prisotni skupki decev in kapljic; lep TS
				18	-5	DA	DA	NE	NE	Vlaken ni, prisotni skupki decev in kapljic; lep TS
				25	-5	DA	DA	NE	NE	Vlaken ni, vidni samo delci in kapljice, gobasti; fluktuacije, max U

d (cm)	T (°C)	RH (%)	Liq 2 (ml/h)	U+ (kV)	U- (kV)	Delci	Kapljice	Vozli	Vlakna	Opombe
15	17	65	0,5	12	-5	NE	DA	DA	DA	Vlakna so prisotna (1, ≤ 2 μm), nekaj/par kapljic, malo vozlov (2 μm); lep TS
				13	-5	NE	NE	NE	DA	Vlakna so prisotna (1, ≤ 2, 4 μm), kapljic/vozlov/decev ni videti; lep TS
				14	-5	NE	NE	DA	DA	Vlakna so prisotna (≤1, 2 μm), vozlički (<1 μm), kapljic ni; TS pulzira
				20	-5	NE	DA	DA	DA	Vlakna so prisotna (1, 2, 4 μm), kapljice, vozlički (1 μm); max U, pulzira
			1	13,5	-5	NE	DA	DA	DA	Vlakna so prisotna (1, ≤2 μm), kapljice, vozlički (1 μm); lep TS
				14,5	-5	NE	DA	DA	DA	Vlakna so prisotna (≤2, 4 μm), vozli (4 μm), tu in tam kakšna kapljica; lep TS
				15,5	-5	NE	DA	NE	DA	Vlakna so prisotna (≤2, malo 4 μm), lepa, tu in tam kakšna kapljica, za delce/voze težko rečem, če so; TS pulzira
				20	-5	NE	DA	NE	DA	Vlakna so prisotna (≤2, 4, 6 μm), lepa, kapljice so - več kot pri prejšnjem, decev/vozlov ni videti; TS fluktira
			1,5	14	-5	NE	DA	NE	DA	Vlakna so prisotna (2, 4, 6 μm), lepa, kapljice so - srednje veliko; lep TS
				15	-5	NE	DA	NE	DA	Vlakna so prisotna (1, ≤2 μm), zelo lepa, kapljice so - srednje veliko; lep TS
				16	-5	NE	DA	NE	DA	Vlakna so prisotna (≤2, 4 μm), kapljice so, decev ni videti; lep TS
				20	-5	NE	DA	NE	DA	Vlakna so prisotna (≤2, 4 μm), kapljice so, decev ni videti; TS pulzira, max U
			3	15	-5	DA	DA	NE	DA	Vlakna so prisotna (≤2, 4 μm), kapljice so, delci so (6, 8 μm); lep TS
				16	-5	DA	DA	NE	DA	Vlakna so prisotna (≤2, 4 μm), so lepa, par decev (2, 4 μm), kapljice so; lep TS
				17	-5	DA	NE	NE	DA	Vlakna so prisotna (≤2, 4 μm), so lepa, par decev (2, 4 μm); lep TS
				25	-5	DA	DA	NE	DA	Vlakna so prisotna (≤2, malo 4 μm), so lepa, delci (8, 10 μm), kapljice; TS fluktira
			6	18	-5	NE	DA	NE	DA	Vlakna so prisotna (≤2, 4 μm), kapljic je veliko - gobaste; lep TS
				20	-5	DA	DA	NE	DA	Vlakna so prisotna (≤2, 4 μm), a jih je malo, večina vzorca so kapljice, morda so vmes tudi delci (8, 10 μm); lep TS
				22	-5	NE	DA	NE	DA	Vlakna so prisotna (≤2, 4 μm), kapljic je veliko; lep TS
				28	-5	NE	DA	NE	DA	Vlakna so prisotna (≤2, malo 4 μm), kapljic je veliko; TS fluktira

d (cm)	T (°C)	RH (%)	Liq 2 (ml/h)	U+ (kV)	U- (kV)	Delci	Kapljice	Vozli	Vlakna	Opombe
20	17	65	0,5	14	-5	NE	NE	DA	DA	Vlakna so prisotna (1, ≤2, 4 μm), kapljic ni, tu in tam kakšen vozli (4, 8 μm); lep TS
				15	-5	NE	NE	NE	DA	Vlakna so prisotna (1, ≤2, 4 μm), lepa, kapljic/decev/vozlov ni videti; lep TS
				16	-5	NE	NE	NE	DA	Vlakna so prisotna (1, ≤2, 4 μm), kapljic/decev/vozlov ni videti; lep TS
				20	-5	NE	DA	DA	DA	Vlakna so prisotna (1, ≤2, 4 μm), tu in tam kakšna kapljica, jih je malo, malo tudi vozlov (10 μm dolžine); max U, fluktira
			1	15,5	-5	NE	DA	DA	DA	Vlakna so prisotna (≤2, 4 μm), tu in tam kakšen vozli (2 μm), par kapljic; lep TS, a vsake toliko kaplja
				16,5	-5	NE	DA	NE	DA	Vlakna so prisotna (1, ≤2, malo 4 μm), kapljic je malo; lep TS
				17,5	-5	NE	DA	DA	DA	Vlakna so prisotna (≤2, 4 μm), vozlički (1 μm), malo kapljic; lep TS
				23	-5	NE	DA	DA	DA	Vlakna so prisotna (1, ≤2 μm), vozlički (1 μm), srednje veliko kapljic; TS fluktira, max U
			1,5	17	-5	DA	DA	DA	DA	Vlakna so prisotna (1, ≤2 μm), kapljice tu in tam, jih je malo, malo tudi decev (4 μm) in vozlov (2, 4 μm); lep TS
				18	-5	NE	DA	NE	DA	Vlakna so prisotna (1, ≤2, 4 μm), srednje veliko kapljic; lep TS
				20	-5	NE	DA	DA	DA	Vlakna so prisotna (≤1, ≤2, 3 μm), lepa, kapljic srednje veliko, tu in tam so vozlički (4 μm debeline); lep TS
				25	-5	NE	DA	NE	DA	Vlakna so prisotna (≤1, 2, 3 μm), malo kapljic, a več kot pri prejšnjem; TS pulzira
			3	18	-5	NE	DA	DA	DA	Vlakna so prisotna (≤2, 4 μm), srednje veliko kapljic, par vozlov (2 μm); lep TS
				20	-5	NE	DA	DA	DA	Vlakna so prisotna (1, ≤2, 4 μm), veliko kapljic, tu in tam kakšen vozli; lep TS
				22	-5	NE	DA	DA	DA	Vlakna so prisotna (≤2, 4 μm), kapljic srednje veliko, tu in tam kakšen vozli; lep TS
				28	-5	NE	DA	NE	DA	Vlakna so prisotna (≤1, ≤2, 4 μm), kapljic srednje veliko; lep TS, malo postrani, a ok; max U
			6	23	-5	NE	DA	NE	DA	Vlakna so prisotna (2, 4 μm), veliko kapljic; lep TS
				25	-5	NE	DA	NE	DA	Vlakna so prisotna (2, 4, 6 μm), veliko kapljic; lep TS
				27	-5	NE	DA	NE	DA	Vlakna so prisotna (2, 4 μm), veliko kapljic; lep TS
				30	-5	NE	DA	NE	DA	Vlakna so prisotna (≤2, 4 μm), veliko kapljic; TS še kar lep, pulzira

**b) Rezultati preliminarnih raziskav 20 % (m/m) PVA v bidestilirani vodi pri uporabi šobe s premerom 0,7 mm, pri T 25 °C in 45 % RV na razdalji 10, 15 in 20 cm**

d (cm)	T (°C)	RH (%)	Liq 2 (ml/h)	U+ (kV)	U- (kV)	Delci	Kapljice	Vozli	Vlakna	Opombe
10	25	45	0,5	9	-5	/	/	/	/	? Vlakna so morda prisotna, slabo viden vzorec; če so, so zelo majhna; stožec fluktuira, pulzira
				10	-5	/	/	/	/	? Vlakna so morda prisotna, slabo viden vzorec; če so, so zelo majhna; stožec fluktuira, pulzira
				11	-5	/	/	/	/	? Vlakna so morda prisotna, slabo viden vzorec; če so, so zelo majhna; stožec fluktuira, pulzira
				20	-5	DA	DA	DA	DA	Vlakna so prisotna, jih je zelo malo, so tanka ( $\leq 1 \mu\text{m}$ ), vidni vozliči (dolžine $10 \mu\text{m}$ ), delci so prisotni ( $2, 4 \mu\text{m}$ ), prisotne kapljice; max U, TS pulzira
			<b>1</b>	11	-5	NE	NE	DA	DA	Vlakna so prisotna ( $\leq 1 \mu\text{m}$ ), izgledajo, kot da bi bila narezana, vozliči (debeline $1 \mu\text{m}$ ); lep TS
				12	-5	NE	NE	DA	DA	Vlakna so prisotna ( $\leq 1 \mu\text{m}$ ), izgledajo, kot da bi bila narezana, vozliči (debeline $\leq 1 \mu\text{m}$ ); lep TS
				10,5	-5	NE	NE	DA	DA	Vlakna so prisotna ( $\leq 1, 2 \mu\text{m}$ ), razporejena kot pri prejšnjih dveh vzorcih, vozliči tu in tam; lep TS
				20	-5	NE	DA	DA	DA	Vlakna so prisotna, a jih je manj, so 'debelejša' ( $1, \leq 2 \mu\text{m}$ ), vozliči ( $2 \mu\text{m}$ ), kapljice; max U, pulzirajoč TS
			<b>1,5</b>	12	-5	NE	DA	DA	DA	Vlakna so prisotna, jih je več kot v prejšnjih vzorcih ( $\leq 1 \mu\text{m}$ ), tu in tam kakšen vozliči ( $2 \mu\text{m}$ ), prisotnih tudi par kapljic; TS občasno kaplja
				13	-5	DA	DA	DA	DA	Vlakna so prisotna ( $\leq 1, 2 \mu\text{m}$ ), vozli ( $2 \mu\text{m}$ ), kapljice, mislim, da so tudi delci ( $10 \mu\text{m}$ ); lep TS
				14	-5	NE	DA	DA	DA	Vlakna so prisotna, so zelo tanka ( $\leq 1 \mu\text{m}$ ), vozliči tu in tam ( $2 \mu\text{m}$ ), kapljice; lep TS
				20	-5	NE	DA	DA	DA	Vlakna so prisotna ( $\leq 2 \mu\text{m}$ ), vozli ( $2 \mu\text{m}$ ), veliko kapljic; max U, pulzira
			<b>3</b>	12,5	-5	NE	DA	DA	DA	Vlakna so prisotna, zelo lepo vidna ( $\leq 1, 2 \mu\text{m}$ ), vozli ( $2 \mu\text{m}$ ), veliko kapljic; pulzirajoč TS
				14,5	-5	NE	DA	DA	DA	Vlakna so prisotna ( $\leq 2, 3, 4 \mu\text{m}$ ), tu in tam kakšen vozli ( $2 \mu\text{m}$ ), veliko kapljic; postrani curek iz TS
				16,5	-5	NE	NE	DA	DA	Vlakna so prisotna ( $1, 2 \mu\text{m}$ ), tu in tam kakšen vozli; postrani curek iz TS
				20	-5	NE	DA	DA	DA	Vlakna so prisotna, jih je veliko, neenakomerna razporeditev velikosti ( $\leq 1, 2, 4 \mu\text{m}$ ), tu in tam vozliči ( $2 \mu\text{m}$ ), kapljice; max U, močno pulzira
			<b>6</b>	15	-5	DA	DA	NE	DA	Vlakna so prisotna, a jih je zelo malo, v bistvu skoraj nič, gre za eno veliko filmsko plast, ki vsebuje veliko delcev, kapljic; nemiren TS
				17	-5	DA	DA	NE	DA	Vlaken je čisto malo, tu in tam kakšno, gre za filmsko plast, veliko delcev ( $20, 30, 40 \mu\text{m}$ ), kapljic; lep TS
				19	-5	DA	DA	NE	DA	Vlakna so prisotna, a jih je malo, so ujeta v filmsko plast ( $\leq 1, 2 \mu\text{m}$ ), veliko delcev ( $20, 30, 40 \mu\text{m}$ ), kapljic; ukrivljen TS
				25	-5	DA	DA	NE	DA	Vlakna so prisotna, a jih je zelo malo ( $\leq 1, 2 \mu\text{m}$ ), prisotni tudi delci ( $20, 30, 40 \mu\text{m}$ ), kapljice; max U, fluktuira

d (cm)	T (°C)	RH (%)	Liq 2 (ml/h)	U+ (kV)	U- (kV)	Delci	Kapljice	Vozli	Vlakna	Opombe
15	25	45	0,5	15	-5	NE	NE	DA	DA	Vlakna je veliko - preplet ( $\leq 1, 2 \mu\text{m}$ ), malo vozličev ( $2 \mu\text{m}$ )
				13	-5	DA	NE	NE	DA	Vlakna je veliko ( $< 1, 2 \mu\text{m}$ ), tu in tam kakšen delec ( $10, 20 \mu\text{m}$ ) - jih je zelo malo
				11	-5	NE	NE	NE	DA	Vlakna je veliko, a so debelejša kot pri $U=13 \text{ kV}$ ( $\leq 2 \mu\text{m}$ ), delci niso vidni; podaljšan TS
				21	-5	DA	DA	NE	DA	Vlakna so prisotna, a niso 'lepa' ( $\leq 2 \mu\text{m}$ ), veliko je kapljic, nekaj je tudi delcev ( $4, 6 \mu\text{m}$ ); max U, močno fluktuira, utripa
			1	15	-5	NE	NE	NE	DA	Vlakna so prisotna ( $1, \leq 2 \mu\text{m}$ ), izgledajo kratka; lep TS
				16	-5	NE	NE	DA	DA	Zelo malo vlaken ( $< 2 \mu\text{m}$ ), prisotni vozlički ( $\leq 2 \mu\text{m}$ ); lep TS
				17	-5	NE	NE	DA	DA	Vlakna so tanka ( $\leq 2 \mu\text{m}$ ), vozlički ( $\leq 2 \mu\text{m}$ ); postrani TS
				25	-5	NE	DA	NE	DA	Vlakna je malo ( $< 2 \mu\text{m}$ ); veliko kapljic; TS močno pulzira, max U
			1,5	15,5	-5	DA	DA	DA	DA	Vlakna so prisotna ( $\leq 1, 2 \mu\text{m}$ ), prisotni delci/vozlički ( $\leq 2, 4 \mu\text{m}$ ), prisotne kapljice
				16,5	-5	DA	NE	DA	DA	Vlakna so prisotna ( $1, \leq 2 \mu\text{m}$ ), malo delcev/vozlov ( $\leq 2, 4 \mu\text{m}$ )
				18	-5	DA	DA	NE	DA	Vlakna so prisotna ( $1, \leq 2 \mu\text{m}$ ), več delcev kot prej ( $2, 4, 20 \mu\text{m}$ ), okrogli, prisotne kapljice
				20	-5	DA	DA	DA	DA	Vlakna so prisotna ( $1, \leq 2 \mu\text{m}$ ), vozli ( $4, 10, 20 \mu\text{m}$ ), nekaj delcev ( $2, 4, 10 \mu\text{m}$ ), veliko kapljic; max U, pulzirajoč TS
			3	17	-5	NE	NE	DA	DA	Vlakna so prisotna, lepo vidna ( $1, \leq 2, 4 \mu\text{m}$ ), vozlički ( $\approx 2 \mu\text{m}$ ); podaljšan TS
				19	-5	NE	NE	DA	DA	Vlakna so prisotna ( $1, \leq 2 \mu\text{m}$ ), vozlički ( $\approx 2 \mu\text{m}$ ); zelo lep TS
				21	-5	DA	DA	DA	DA	Vlakna so prisotna, jih je zelo veliko ( $\leq 2 \mu\text{m}$ ), delci so prisotni ( $4, 10 \mu\text{m}$ ), vozli ( $2, 4, 6 \mu\text{m}$ ), kapljice; lep TS
				27	-5	DA	DA	DA	DA	Vlakna so prisotna, jih je veliko ( $\leq 2 \mu\text{m}$ ), delci ( $10, 20 \mu\text{m}$ ), vozlički ( $\approx 4 \mu\text{m}$ ), veliko kapljic; max U, postrani TS
			6	19,5	-5	NE	DA	DA	DA	Vlakna so prisotna, malo jih je ( $\leq 2 \mu\text{m}$ ), delci ( $2, 4 \mu\text{m}$ ), vozlički ( $2 \mu\text{m}$ ), veliko kapljic; lep TS
				21	-5	DA	DA	DA	DA	Vlakna so prisotna, so tanka ( $1, \leq 2 \mu\text{m}$ ), vozli ( $\approx 2 \mu\text{m}$ ), delcev je tudi nekaj ( $2, 4, 6 \mu\text{m}$ ), veliko kapljic; lep TS
				23	-5	DA	NE	DA	DA	Vlakna so prisotna, lepo vidna ( $\leq 1, \leq 2 \mu\text{m}$ ), vozlički ( $2, 4 \mu\text{m}$ ), nekaj tudi delcev ( $\approx 2 \mu\text{m}$ )
				29	-5	DA	NE	DA	DA	Vlakna so prisotna ( $\leq 2, 4 \mu\text{m}$ ), kar nekaj vozličev ( $2, 4 \mu\text{m}$ ), delci ( $6, 10 \mu\text{m}$ )

d (cm)	T (°C)	RH (%)	Liq 2 (ml/h)	U+ (kV)	U- (kV)	Delci	Kapljice	Vozli	Vlakna	Opombe
20	25	45	0,5	17	-5	NE	NE	DA	DA	Vlakna so prisotna ( $< 1, 1, \leq 2, 4 \mu\text{m}$ ), različnih debelin, prisotni tudi vozli (dolžine 6, debeline $2 \mu\text{m}$ ), delcev ne vidim; lep TS
				16	-5	NE	NE	NE	DA	Vlakna so prisotna ( $1, \leq 2 \mu\text{m}$ ), delcev in vozlov ne vidim; lep TS
				18	-5	NE	NE	DA	DA	Vlakna so prisotna ( $\leq 2, 4 \mu\text{m}$ ), vozlički (dolžine 4-6, debeline $2 \mu\text{m}$ ); pulzirajoč TS
				25	-5	DA	NE	DA	DA	Vlakna so prisotna ( $1, < 1, \leq 2 \mu\text{m}$ ), delci so prisotni ( $4, 6 \mu\text{m}$ ), vozlički debeline $2 \mu\text{m}$ ; max U, pulzirajoč TS
			1	18	-5	NE	NE	DA	DA	Vlakna so prisotna ( $< 1, \leq 2 \mu\text{m}$ ), nekaj vozlov debeline 2-4 $\mu\text{m}$ ; pulzirajoč TS
				19	-5	NE	NE	DA	DA	Vlakna so prisotna ( $1, \leq 2 \mu\text{m}$ ), nehomogena, delcev ne vidim, so pa vozlički ( $< 1, 2 \mu\text{m}$ ); postrani TS
				17	-5	NE	NE	DA	DA	Vlakna so prisotna, zelo tanka ( $\leq 1 \mu\text{m}$ ), delcev ni, so pa vozlički ( $1 \mu\text{m}$ ); lep TS
				25	-5	NE	DA	NE	DA	Vlakna so prisotna ( $\leq 1, 2 \mu\text{m}$ ), delcev ne vidim, so pa kapljice; max U, fluktuira
			1,5	19	-5	NE	NE	NE	DA	Vlakna so prisotna ( $\leq 1 \mu\text{m}$ ), vozlički ( $2 \mu\text{m}$ ), delcev ne vidim; lep TS
				18	-5	NE	NE	DA	DA	Vlakna so prisotna, jih je veliko ( $\leq 2, 4 \mu\text{m}$ ), delcev ni videti, ponekod so vozlički ( $\approx 2 \mu\text{m}$ )
				21	-5	NE	DA	DA	DA	Vlakna so prisotna ( $\leq 2, \text{ malo } 4 \mu\text{m}$ ), delcev ne vidim, so pa kapljice in ponekod tudi vozli ( $2 \mu\text{m}$ )
				25	-5	NE	DA	DA	DA	Vlakna so prisotna ( $\leq 2 \mu\text{m}$ ), tu in tam kakšen voz (debeline $2 \mu\text{m}$ ), kapljic je največ do sedaj
			3	21	-5	DA	DA	DA	DA	Vlakna so prisotna, jih je veliko, neenakomerna porazdelitev debeline ( $1, \leq 2, 4 \mu\text{m}$ ), delci ( $4, 6 \mu\text{m}$ ), vozli ( $4, 6 \mu\text{m}$ ), kapljice;
				22	-5	DA	DA	DA	DA	Vlakna so prisotna, jih je veliko, so lepa ( $1, \leq 2 \mu\text{m}$ ), majhni delci, vozlički ( $2, 4 \mu\text{m}$ ), kapljice; lep TS
				24	-5	NE	DA	DA	DA	Vlakna so prisotna ( $\leq 1, 2, 4 \mu\text{m}$ ), vozlički ( $2, 4 \mu\text{m}$ ), kapljice, delcev pa ne vidim; lep TS
				29	-5	NE	DA	DA	DA	Vlakna so prisotna ( $\leq 1, 2 \mu\text{m}$ ), kapljice, vozlički (debeline $< 2 \mu\text{m}$ ); max U, močne fluktuacije
			6	23	-5	NE	DA	DA	DA	Vlakna so prisotna, neenakomernih debelin ( $\leq 1, \leq 2, 4 \mu\text{m}$ ), kapljice, 'scefrački', tu in tam vozlički ( $1, 2 \mu\text{m}$ ); lep TS
				24	-5	DA	DA	DA	DA	Vlakna so prisotna in so tanjša kot pri prejšnjem, vozli ( $2, 4, 6, 10 \mu\text{m}$ ), delci ( $10 \mu\text{m}$ ), kapljice; lep TS
				26	-5	NE	NE	DA	DA	Vlakna so prisotna ( $\leq 2 \mu\text{m}$ ), malo vozličev ( $4 \mu\text{m}$ ); lep TS
				30	-5	NE	DA	DA	DA	Vlakna so prisotna, neenakomernih debelin ( $\leq 1, \leq 2, 4 \mu\text{m}$ ) vozlički ( $4 \mu\text{m}$ ), veliko kapljic; max U, malo zasušuje ob strani, fluktuira



c) Rezultati preliminarnih raziskav 20 % (m/m) PVA v bidestilirani vodi pri uporabi šobe s premerom 0,7 mm, pri T 35 °C in 30 % RV na razdalji 10, 15 in 20 cm

d (cm)	T (°C)	RH (%)	Liq 2 (ml/h)	U+ (kV)	U- (kV)	Delci	Kapljice	Vozli	Vlakna	Opombe
10	35	30	0,5	9	-5	NE	NE	DA	DA	Vlakna so prisotna ( $\leq 2 \mu\text{m}$ ), lepa, vozli (1/VP; 20 $\mu\text{m}$ ); lep TS
				10,5	-5	NE	NE	DA	DA	Vlakna so prisotna (1, $\leq 2 \mu\text{m}$ ), lepa, vozli (1/VP; 10 $\mu\text{m}$ ); lep TS
				11,5	-5	NE	NE	DA	DA	Vlakna so prisotna ( $\leq 2 \mu\text{m}$ ), vozli (3, 2, 1/VP; 4, 10 $\mu\text{m}$ ), lep TS, a občasno utripne
				20,5	-5	NE	DA	DA	DA	Vlakna so prisotna ( $\leq 2 \mu\text{m}$ ), vozli (12, 15, 18/VP; 4, 10 $\mu\text{m}$ ), kapljice (4, 2 $\mu\text{m}$ ); fluktuacije
			1	11,5	-5	NE	NE	DA	DA	Vlakna so prisotna ( $\leq 2 \mu\text{m}$ ), vozli (1, 7, 3/VP; 8, 10 $\mu\text{m}$ ); lep TS
				12,5	-5	NE	NE	DA	DA	Vlakna so prisotna (1, $\leq 2, 4 \mu\text{m}$ ), vozli (2, 1, 2/VP; 4, 8 $\mu\text{m}$ ); lep TS
				14	-5	NE	NE	DA	DA	Vlakna so prisotna ( $\leq 2, 4 \mu\text{m}$ ), vozli (1, 2, 1/VP; 4, 8 $\mu\text{m}$ ); lep TS
				20	-5	NE	DA	DA	DA	Vlakna so prisotna ( $\leq 2 \mu\text{m}$ ), ni jih tako veliko, vozli (2 $\mu\text{m}$ ), zelo malo, kapljice (2, 2, 3/VP; 10 $\mu\text{m}$ ), lep TS
			1,5	12	-5	NE	DA	DA	DA	Vlakna so prisotna ( $\leq 2, 4 \mu\text{m}$ ), vozli - malo (10 $\mu\text{m}$ ), kapljice (2/VP); lep TS
				13	-5	NE	NE	DA	DA	Vlakna so prisotna ( $\leq 2 \mu\text{m}$ ), vozli (7/VP; 10 $\mu\text{m}$ ), lep TS
				14	-5	NE	NE	DA	DA	Vlakna so prisotna ( $\leq 2 \mu\text{m}$ ), vozli (6/VP; 4 $\mu\text{m}$ ), lep TS
				20	-5	NE	DA	DA	DA	Vlakna so prisotna (1, $\leq 2 \mu\text{m}$ ), lepa, vozli (10, 20 $\mu\text{m}$ ) - malo; kapljice (1, 2, 3/VP; 20, 30, 40 $\mu\text{m}$ ); fluktuira
			3	13	-5	NE	NE	DA	DA	Vlakna so prisotna ( $\leq 2 \mu\text{m}$ ), vozli (8/VP, 4, 10 $\mu\text{m}$ ); lep TS
				14	-5	NE	DA	DA	DA	Vlakna so prisotna ( $\leq 2, 4 \mu\text{m}$ ), vozli (2/VP; 10 $\mu\text{m}$ ), kapljice (1, 2, 1/VP; 10 $\mu\text{m}$ ); lep TS
				15	-5	NE		DA	DA	Vlakna so prisotna ( $\leq 2 \mu\text{m}$ ), vozli - malo (4 $\mu\text{m}$ ); lep TS
				20	-5	NE	DA	DA	DA	Vlakna so prisotna ( $\leq 2 \mu\text{m}$ ), malo vozlov (10 $\mu\text{m}$ ), kapljice (8, 6, 7/VP; 10, 20 40 $\mu\text{m}$ ); fluktuira
			6	18	-5	NE	DA	DA	DA	Vlakna so prisotna ( $\leq 2, 4 \mu\text{m}$ ), vozli (8/VP; 2, 4 $\mu\text{m}$ ), kapljice (1, 5, 5/VP; 20 $\mu\text{m}$ ); lep TS
				19	-5	NE	DA	DA	DA	Vlakna so prisotna ( $\leq 2, 4 \mu\text{m}$ ), vozlov srednje veliko (4 $\mu\text{m}$ ), veliko kapljic (15, 12, 16/VP; 20 $\mu\text{m}$ )
				20	-5	NE	DA	NE	DA	Vlakna so prisotna ( $\leq 2, 4 \mu\text{m}$ ), kapljice (11, 5, 5 /VP; 20 $\mu\text{m}$ ); žc
				25	-5	NE	DA	DA	DA	Vlakna so prisotna ( $\leq 2, 4 \mu\text{m}$ ); malo vozlov (4 $\mu\text{m}$ ), kapljice (2, 4, 5/VP; 20 $\mu\text{m}$ ); fluktuira

d (cm)	T (°C)	RH (%)	Liq 2 (ml/h)	U+ (kV)	U- (kV)	Delci	Kapljice	Vozli	Vlakna	Opombe
15	35	30	0,5	13	-5	NE	NE	DA	DA	Vlakna so prisotna ( $\leq 1, 2 \mu\text{m}$ ), lepa, vozli (3/cel vzorec; $4 \mu\text{m}$ ); lep TS
				14	-5	NE	NE	NE	DA	Vlakna so prisotna ( $\leq 1, 2 \mu\text{m}$ ), lepa, vozlov ne vidim; lep TS
				15	-5	NE	NE	DA	DA	Vlakna so prisotna ( $\leq 1, 2 \mu\text{m}$ ), lepa, vozli (2/cel vzorec; $10, 20 \mu\text{m}$ ); lep TS
				21	-5	NE	NE	DA	DA	Vlakna so prisotna ( $\leq 1, 2 \mu\text{m}$ ), lepa, vozli (2/VP; $10, 14 \mu\text{m}$ ); zasušuje
			1	14	-5	NE	NE	DA	DA	Vlakna so prisotna ( $\leq 1, 2 \mu\text{m}$ ), lepa, vozli (1,2,1/VP; $10, 20 \mu\text{m}$ ); lep TS
				15	-5	NE	NE	DA	DA	Vlakna so prisotna ( $\leq 1, \leq 2 \mu\text{m}$ ), vozli (2, 1, 2/VP; $8, 10 \mu\text{m}$ ); lep TS
				16	-5	NE	NE	DA	DA	Vlakna so prisotna ( $\leq 1, 2 \mu\text{m}$ ), vozli - malo jih je ( $6, 4, 10 \mu\text{m}$ ); lep TS
				22	-5	NE	NE	DA	DA	Vlakna so prisotna ( $\leq 2 \mu\text{m}$ ), veliko vozlov ( $13, 10, 12/VP$ ; $4, 8, 10 \mu\text{m}$ ); fluktuira, ob strani pa zasušuje
			1,5	14,5	-5	NE	DA	DA	DA	Vlakna so prisotna ( $\leq 2, 4 \mu\text{m}$ ), debelejša kot pri prejšnjih vzorcih, vozli (1/VP; $10 \mu\text{m}$ ), par kapljic na vzorec ( $20 \mu\text{m}$ ); lep TS
				15,5	-5	NE	NE	DA	DA	Vlakna so prisotna ( $\leq 2, 4 \mu\text{m}$ ), vozli (6/VP; $6, 8, 10 \mu\text{m}$ ); lep TS
				16,5	-5	NE	NE	DA	DA	Vlakna so prisotna ( $\leq 2 \mu\text{m}$ ), vozli (2/VP; $4, 6, 10 \mu\text{m}$ ); lep TS, občasno utripne
				22	-5	NE	NE	DA	DA	Vlakna so prisotna ( $1, \leq 2 \mu\text{m}$ ), vozli ( $8, 10, 10/VP$ ; $4, 6, 8, 10, 20 \mu\text{m}$ ); fluktuira, zasušuje ob straneh
			3	19,5	-5	NE	NE	DA	DA	Vlakna so prisotna ( $1, \leq 2 \mu\text{m}$ ), lepa, vozli (2, 3, 4/VP; $6, 10 \mu\text{m}$ ); lep TS
				20,5	-5	NE	NE	DA	DA	Vlakna so prisotna ( $1, \leq 2 \mu\text{m}$ ), vozli (5, 10, 4/VP; $2, 4, 10 \mu\text{m}$ ); lep TS
				19	-5	NE	DA	DA	DA	Vlakna so prisotna ( $\leq 2, 4 \mu\text{m}$ ), vozli (22, 13, 16/VP; $6, 8, 10 \mu\text{m}$ ), kapljice (4, 1, 3/VP; $20, 30, 40 \mu\text{m}$ ); lep TS
				25	-5	NE	DA	DA	DA	Vlakna so prisotna ( $\leq 2 \mu\text{m}$ ), vozli (14, 17, 11/VP; $2, 4 \mu\text{m}$ ), kapljice (1/VP; $10 \mu\text{m}$ ); fluktuira, ob strani pa zasušeno
			6	20,5	-5	NE	DA	DA	DA	Vlakna so prisotna ( $\leq 2, 4 \mu\text{m}$ ), vozli (31, 15, 24/VP; $4, 10 \mu\text{m}$ ), kapljice (5, 9, 10/VP; $8, 10, 20, 30 \mu\text{m}$ ); lep TS
				21,5	-5	NE	DA	DA	DA	Vlakna so prisotna ( $\leq 2 \mu\text{m}$ ), vozli (14, 4, 15/VP; $2, 4, 6 \mu\text{m}$ ), kapljice (3, 4,7/VP; $10, 20, 30 \mu\text{m}$ ); lep TS
				22,5	-5	NE	DA	DA	DA	Vlakna so prisotna ( $\leq 2 \mu\text{m}$ ), vozli (9, 12, 16/VP; $4, 6 \mu\text{m}$ ), kapljice (3, 5, 6/VP; $10 \mu\text{m}$ ); lep TS
				26	-5	NE	DA	DA	DA	Vlakna so prisotna ( $\leq 2 \mu\text{m}$ ), vozli (25, 30, 16/VP; $2, 4 \mu\text{m}$ ), kapljice (5, 5, 7/VP; $10, 20 \mu\text{m}$ ); zasušen, a curek pulzira sem in tja

d (cm)	T (°C)	RH (%)	Liq 2 (ml/h)	U+ (kV)	U- (kV)	Delci	Kapljice	Vozli	Vlakna	Opombe	
20	35	25	0,5	11	-5	NE	DA	DA	DA	Vlakna so prisotna ( $\leq 2 \mu\text{m}$ ), tu in tam kakšna kapljica/vozliček; lep TS	
				14,5	-5	NE	DA	DA	DA	Vlakna so prisotna ( $\leq 1, 2, 4 \mu\text{m}$ ), vozlov malo ( $4 \mu\text{m}$ ), kapljice (3/VP; 20, 40, 100 $\mu\text{m}$ ); lep TS	
				15,5	-5	NE	DA	DA	DA	Vlakna so prisotna ( $\leq 1, 2 \mu\text{m}$ ), vozli (8, 10, 20 $\mu\text{m}$ ) - malo, kapljice (3/VP; 20, 60 $\mu\text{m}$ ); lep TS	
				16,5	-5	NE	DA	NE	DA	Vlakna so prisotna ( $\leq 1, 2 \mu\text{m}$ ), kapljice (3/VP; 20, 30 $\mu\text{m}$ ); pulzira, zasušuje ob strani	
				25	-5	NE	NE	NE	DA	Vlakna so prisotna (1, 2, 4 $\mu\text{m}$ ), vozlov, kapljic ni videti; zasušuje	
				1	16	-5	NE	NE	DA	DA	Vlakna so prisotna ( $\leq 1, 2 \mu\text{m}$ ), vozli (4/VP; 10 $\mu\text{m}$ ); lep TS
				17	-5	NE	NE	DA	DA	Vlakna so prisotna (1, $\leq 2 \mu\text{m}$ ), vozli (3/VP; 5, 10, 16 $\mu\text{m}$ ); zasušuje ob strani	
				18	-5	NE	NE	DA	DA	Vlakna so prisotna ( $\leq 1, 2 \mu\text{m}$ ), vozli (5/VP; 8, 10, 16 $\mu\text{m}$ ); zasušuje ob strani	
				25	-5	NE	NE	DA	DA	Vlakna so prisotna (1, $\leq 2 \mu\text{m}$ ), vozli (10/VP; 8, 10, 20 $\mu\text{m}$ ); zasušuje, pulzira	
				1,5	17	-5	NE	NE	DA	DA	Vlakna so prisotna ( $\leq 1, \leq 2 \mu\text{m}$ ), vozli (8, 10 $\mu\text{m}$ ), več jih je, kot pri prejšnjih vzorcih, a še vedno malo; lep TS
				18	-5	NE	NE	DA	DA	Vlakna so prisotna ( $\leq 2 \mu\text{m}$ ), vozli so, a jih je malo (5, 8, 10 $\mu\text{m}$ ); lep TS	
				20	-5	NE	NE	DA	DA	Vlakna so prisotna ( $\leq 2 \mu\text{m}$ ), vozli (5/VP; 10 $\mu\text{m}$ ); lep TS	
				27	-5	NE	NE	DA	DA	Vlakna so prisotna ( $\leq 2 \mu\text{m}$ ), vozli (2/VP; 10 $\mu\text{m}$ ); ukrivljen curek	
				3	19	-5	NE	NE	DA	DA	Vlakna so prisotna ( $\leq 2 \mu\text{m}$ ), vozli (5/VP; 10 $\mu\text{m}$ ); zasušuje
				21	-5	NE	NE	DA	DA	Vlakna so prisotna ( $\leq 2 \mu\text{m}$ ), vozli (10/VP; 10, 20 $\mu\text{m}$ ); zasušuje	
23	-5	NE	NE	DA	DA	Vlakna so prisotna ( $\leq 2 \mu\text{m}$ ), vozli (14/VP; 10, 20 $\mu\text{m}$ ); zasušuje					
30	-5	NE	NE	DA	DA	Vlakna so prisotna, lepa ( $\leq 2, 4 \mu\text{m}$ ), vozli (3/VP; 10 $\mu\text{m}$ ); zasušuje					
6	24,5	-5	NE	DA	DA	DA	Vlakna so prisotna (2, 4 $\mu\text{m}$ ), vozli (3/VP; 10 $\mu\text{m}$ ), kapljice (3, 5, 3/VP; 30, 40 $\mu\text{m}$ ), lep TS				
26,5	-5	NE	DA	DA	DA	Vlakna so prisotna (2, 4 $\mu\text{m}$ ), vozli (5/VP; 10, 20 $\mu\text{m}$ ), kapljice (3, 2, 2/VP; 20 $\mu\text{m}$ ); lep TS					
28,5	-5	NE	DA	DA	DA	Vlakna so prisotna ( $\leq 2 \mu\text{m}$ ), kapljice (6/VP; 20 $\mu\text{m}$ ), veliko vozlov (20, 30 $\mu\text{m}$ ); postrani TS					
30,5	-5	NE	DA	DA	DA	Vlakna so prisotna ( $\leq 2 \mu\text{m}$ ), kapljice (1/VP; 30, 40 $\mu\text{m}$ ), vozli (20, 30 $\mu\text{m}$ ); postrani TS					

**Priloga II: Elektrostatsko sukanje 10 % (m/m) PVA v bidestilirani vodi (ID = 0,7 mm,  $\phi$  = 1 mL/h).**

d (cm)	T (°C)	RV (%)	U + (kV)	U - (kV)	SEM slike	
					A-manjša povečava (pribl. 2 K x)	B-večja povečava (pribl. 10 K x)
15	17	45	9	-5		
20	17	45	11,9	-5		
18	21	55	11,9	-5		
18	21	55	11,6	-5		
15	25	45	10,4	-5		
20	25	45	13,3	-5		
15	25	65	11	-5		
20	25	65	12,2	-5		

### Priloga III: Rezultati preliminarnih raziskav pri PCL.

a) Rezultati preliminarnih raziskav 10 % (m/m) PCL pri uporabi šobe s premerom 0,7 mm, elektrostatsko sukanje na različnih razdaljah šoba-zbiralo (10, 15, 20 cm)

d (cm)	T (°C)	RH (%)	Liq 1 (ml/h)	Liq 2 (ml/h)	U+ (kV)	U- (kV)	Delci	Vlakna	Opombe
20	25	45	1,5	8	12,5	-4	DA	DA	Delci so prisotni (8, 10, 20 µm), vlakna so prisotna, a jih je manj
					20	-4	DA	DA	Delci so prisotni (10, 20 µm), vlaknen je veliko manj; max U, discoball
			0	9	11	-4	NE	DA	Mislím, da ni skoraj nič delcev, so pa vozli reda 20 µm, vlakna so lepa, jih je kar nekaj
					13	-4	DA	DA	Podobno kot a), delcev minimalno, vlaknen pa več kot a)
					15	-4	NE	DA	Delcev ni, lepa vlakna, a jih je manj kot zgoraj; stožec malo zasušén, ukrívljen
					26	-4	NE	DA	Delcev ni, tudi vozlov ni, vlakna so; max U, zasuševalne niti
			0	8	11,8	-4	DA	DA	Delci so prisotni (10, 20, 30 µm), vlakna lepo vidna
					13	-4	DA	DA	Delci so prisotni (10, 12, 20 µm), jih ni veliko, vlakna lepo vidna
					20	-4	DA	DA	Delci so prisotni (10, 20, 30 µm), vidnih veliko vlaken; max U, zasuševalne niti

d (cm)	T (°C)	RH (%)	Liq 1 (ml/h)	Liq 2 (ml/h)	U+ (kV)	U- (kV)	Delci	Vlakna	Opombe
10	25	45	1,5	6	12	-5	DA	DA	Delci so prisotni (8-14 µm), vlakna lepo vidna
					10	-5	DA	DA	Delci so prisotni (8-14 µm), vlakna lepo vidna
					8	-5	DA	DA	Delci so prisotni (8 µm), vlakna lepo vidna
			1,5	4	10	-5	DA	DA	Delci so prisotni (8-20 µm), malo vlaken, vidni tudi vozli
					8	-5	DA	NE	Delci so prisotni (reda 10, 12 µm), vlakna skoraj niso vidna (zelo malo jih je)
					6	-5	DA	DA	Delci so prisotni (10-22 µm), vlaknen je zelo malo
			1,5	3	10	-5	DA	NE	Delci so prisotni (8, 10, 20 µm), skupki delcev, vlaken ni videti
					9	-5	DA	NE	Delci so prisotni (8, 10, 20 µm), skupki delcev, nekoliko manjši, vlaken ni videti
					8	-5	DA	NE	Delci so prisotni (8, 10, 20, 30 µm), vlaken ni
			0,75	3	12	-5	DA	NE	Delci so prisotni (8, 10, 20 µm), skupki/družine delcev, vlaken ni
					10	-5	DA	NE	Delci so prisotni (4, 8, 10 µm), nekateri so združeni v dolge verige, manjši so, vlaken skoraj ni
					8	-5	DA	NE	Delci so prisotni (10, 14, 20 µm), vlaken skorajda ni
			0,75	4	11	-5	DA	DA	Delci so prisotni (12, 20, 30 µm), veliko jih je, vlakna so zelo tanka, jih je zelo malo
					10	-5	DA	NE	Delci so prisotni (10, 20 µm), veliko jih je, a malo manj kot pri prejšnjem vzorcu, vlakna skorajda niso vidna
					9	-5	DA	DA	Delci so prisotni (8, 10, 15 µm), malo vlaken, bistveno manj delcev kot prej
			0,75	6	11	-5	DA	DA	Delci so prisotni (10, 20, 30 µm), povezani z vlakni, vlaknen je veliko, prisotni tudi vozli
					10	-5	DA	DA	Delci so prisotni, a jih je nekoliko manj kot prej (10, 20, 30 µm), vlaknen je veliko, so kot iglice med delci/skupki delcev
					-9	-5	DA	DA	Delci so prisotni, a jih je nekoliko manj kot prej (10, 20, 30 µm), vlakna so vidna, so kot žica
			0	9	7,5	-4	DA	DA	Delci so prisotni (reda 20 µm), vlakna lepo vidna, jih je veliko, stožec zasušuje
					9	-4	DA	DA	Delci so prisotni (8, 10, 20, 30 µm), vlakna lepo vidna, jih je veliko, stožec zasušuje
					10,5	-4	DA	DA	Delci so prisotni (10, 20, 30 µm), jih je manj kot pri prejšnjih dveh vz., vlakna so lepa, stožec zasušuje
					26	-4	DA	DA	Delci so prisotni (8, 10 µm), a jih je veliko manj kot prej, vlaken veliko, tanjša; max U, zasuševanje v vse smeri

d (cm)	T (°C)	RH (%)	Liq 1 (ml/h)	Liq 2 (ml/h)	U+ (kV)	U- (kV)	Delci	Vlakna	Opombe
15	25	45	1,5	10	11,1	-4	DA	DA	Delci so prisotni (10, 12, 20, 30 µm), vlakna so lepo vidna
					13,1	-4	DA	DA	Delci so prisotni (10, 12, 20 µm), vlakna lepo vidna
					9,1	-4	DA	DA	Delci so prisotni (10, 20, 30 µm), vlakna lepo vidna
			1,5	8	13	-5	DA	DA	Delci so prisotni (10, 14 µm), a jih je veliko manj, kot v vseh prejšnjih vzorcih, vlakna so prisotna, lepo zvita
					11	-5	DA	DA	Delci so prisotni (8 - 20 µm), več jih je kot pri c), vlakna so
					9	-5	DA	DA	Delci so prisotni (10, 14, 20, 30, 40 µm), zelo raznoliki, vlakna so
					21	-5	DA	DA	Delci so prisotni (8, 10, 16 µm), vlakna so vidna; max U
			1,5	6	13	-5	DA	DA	Delci so prisotni (6, 10, 20, 30 µm), jih je manj, vlakna so prisotna, a jih je manj kot pri d=10 cm
					11,5	-5	DA	DA	Delci so prisotni (8, 10, 30, 40 µm), vlakna so vidna, a manj gosta
					10	-5	DA	DA	Delci so prisotni (6, 8, 10, 14, 20, 30 µm), vlakna so vidna, vozli prisotni
					21	-5	DA	DA	Delci so prisotni (8, 10, 20 µm), a jih je manj kot pri ↓ U, raznoliki, prisotna tudi vlakna; gre za max nap., stožec zasuščen z nitkami
					30	-5	DA	DA	Delci so prisotni, enakomernih velikosti (4, 6, 8, 10 µm), nekaj je tudi vlaken, max U, zasuševanje
			1,5	4	13	-5	DA	DA	Delci so prisotni (6, 10, 12, 14 µm), okrogli, niso na gosto, vlakna prisotna
					11	-5	DA	DA	Delci so prisotni, a jih je manj (6, 8, 10 µm), dokaj enakomernih velikosti, okrogli, manj vlaken
					9	-5	DA	DA	Delci so prisotni (10, 20, 30 µm), različnih velikosti, vlaken je malo
			1,5	3	12	-5	DA	DA	Delci so prisotni (10, 12, 20 µm), različnih velikosti, tudi skupki delcev, vlakna so zvezdasto razporejena okoli delcev
					11	-5	DA	DA	Delci so prisotni (6, 8, 10 µm), a jih je bistveno manj, so okrogli, vlaken je zelo malo
					10	-5	DA	NE	Delci so prisotni (4, 6, 8, 10 µm), a jih je malo, vlaken ni skoraj nič
			0,75	3	12	-5	DA	NE	Delci so prisotni (4, 6, 8 µm), so okrogli, vlaken ni vidnih
					10	-5	DA	NE	Delci so prisotni (6, 8, 10 µm), majhni, okrogli, tu in tam kakšno zvito vlakno
					8	-5	DA	NE	Delci so prisotni (4, 6, 10 µm), a jih je malo, vlaken skorajda ni
			0,75	4	11,5	-5	DA	DA	Delci so prisotni (6, 10, 12, 18 µm), so okrogli, vlakna so prisotna
					10,5	-5	DA	DA	Delci so prisotni (10, 20 µm), so okrogli, vlaken je manj kot prej
					9,5	-5	DA	DA	Delci so prisotni (4, 6, 8, 10 µm), so okrogli, malo vlaken
			0,75	6	12	-5	DA	DA	Delci so prisotni (reda 10 µm), vlakna so prisotna (so zvita)
					10	-5	DA	DA	Delci so prisotni (10, 16, 20 µm), vlakna so prisotna (zvezdasta), jih je kar nekaj, a manj kot pri 1,5-6 razmerju
					8	-5	DA	DA	Delci so prisotni (10, 12, 20 µm), vlakna so prisotna, jih je kar nekaj
			0,75	8	8	-5	DA	DA	Delci so prisotni (14, 16, 20, 30 µm), a jih je manj kot prej, vlakna so lepo vidna
					10	-5	DA	DA	Delci so prisotni (10, 12, 20 µm), nekoliko več jih je, vlakna so
					12	-5	DA	DA	Delci so prisotni (10, 16, 20 µm), vlakna so prisotna, lepo vidna
					21	-5	DA	DA	Delci so prisotni (10, 18, 20 µm), večinoma le delci, nekaj malega vlaken, a ne toliko, kot pri ↓ U, max U
			0	10	9,5	-4	DA	DA	Delci so prisotni (10, 20, 30 µm), vlakna lepo vidna
			0	9	10,5	-4	DA	DA	Delcev je zelo malo (reda 10 µm), vozli so prisotni, vlakna lepo vidna, lepa, veliko
					12	-4	NE	DA	Mislím, da ni skoraj nič delcev, so pa vozli reda 10 µm, vlakna so lepa, jih je kar nekaj, so različnih debelin
					14	-4	NE	DA	Zdi se mi, da ni skoraj nič delcev, vlakna so lepa
					26	-4	DA	DA	Tu in tam kakšen delec, sicer veliko vlaken; max U, zasuševanje
			0	8	9	-4	DA	DA	Delci so prisotni (10, 20 µm), izgledajo kot veliki vozli, vlakna vidna
					16	-4	DA	DA	Delci so prisotni (10, 20 µm), lepo vidni, okrogli; max U, zasuševanje iz vseh smeri, vlakna so

b) Rezultati preliminarnih raziskav 10 % (m/m) PCL v acetonu pri uporabi šobe s premerom 0,4 mm

d (cm)	T (°C)	RH (%)	Liq 1 (ml/h)	Liq 2 (ml/h)	U+ (kV)	U- (kV)	Delci	Vlakna	Opombe
15	17	65	0	3	8	-5	DA	NE	Delci so prisotni (8 µm), vlaken ni skoraj nič, so zelo zviša (2, 4 µm), zasuševalna korenina
					10	-5	DA	DA	Delci so prisotni (10 µm), jih je zelo malo, veliko je vozlov (10 µm), vlaken je zelo malo (≤2, 4 µm); zasuševalna korenina
					12	-5	DA	DA	Delci so prisotni, a jih je malo (8, 10 µm), vozli so prisotni (≤10 µm), zelo malo vlaken (≤2 µm); zasuševalna korenina
					20	-5	DA	DA	Delci so prisotni (6, 8, 10 µm), vozli (10, 12 µm), več vlaken kot prva dva vzorca (≤2, 4 µm)
			0	6	8	-5	DA	NE	Delci so prisotni (4, 6 µm), vozli so prisotni (10, 20 µm), vlaken je zelo malo, skoraj nič; zasuševalna korenina
					10	-5	DA	DA	Delci so prisotni (10, 12, 16 µm), vozli so prisotni (20 µm), vidnih več vlaken kot pri petem vzorcu (≤2 µm); zasuševalna korenina
					12	-5	DA	DA	Delci so prisotni, a jih je manj kot pri petem in šestem vzorcu (8, 10, 12, 20 µm), prisotni tudi vozli (10, 20 µm), vlakna neenakomernih debelin (2, 4 µm); zasuševalna korenina
					20	-5	DA	DA	Delci so prisotni, tudi vozli (6, 10, 20 µm), zelo malo vlaken, vidne kapljice; max U, zasuševanje
			0	10	8	-5	DA	DA	Delci so prisotni (16 µm), jih je zelo malo, prisotnih nekaj vozlov (20 µm), prisotna vlakna, neenakomernih debelin (2, 4, 6 µm); zasuševalna korenina
					10	-5	DA	DA	Delci so prisotni (10, 20 µm), malo vozlov (30 µm), vlakna so zelo tanka (1, ≤2 µm); zasuševalna korenina
					12	-5	DA	DA	Delci so prisotni, jih je več kot pri nižjih dveh napetostih (10, 20 µm), vidni vozli (10, 20 µm), vlakna so lepo vidna (≤2 µm), več je debelejših kot pri nepetosti 10 kV; zasuševalna korenina
					20	-5	DA	DA	Delci so prisotni (10, 20 µm), jih je veliko, malo vozlov (10 µm), veliko vlaken (≤2 µm); max U, zasuševalna korenina
			0	15	8	-5	DA	DA	Delci so prisotni (10, 12, 16 µm), malo vozlov (30, 40 µm), vlakna so prisotna (≤2, 4 µm); zasuševalna korenina
					10	-5	DA	DA	Delci so prisotni (6, 10, 20 µm), vozli so prisotni (30, 40 µm), vlakna so prisotna (≤2 µm); zasuševalna korenina
					12	-5	DA	DA	Delci so prisotni (10, 20, 30 µm), vozli so prisotni (30, 40 µm), vlakna so tanka (≤2 µm); zasuševalni korenini
					20	-5	DA	DA	Delci so prisotni (10, 20, 26 µm), vozli so prisotni (20, 30 µm), jih je malo, vlakna so prisotna (2, 4 µm); zasuševalni koren z nitkami, max U

- c) Rezultati preliminarnih raziskav 10 % (m/m) PCL v acetonu pri uporabi šobe s premerom 0,26 mm, elektrostatsko sukanje na različnih razdaljah šoba-zbiralo (15, 20 cm)

d (cm)	T (°C)	RH (%)	Liq 1 (ml/h)	Liq 2 (ml/h)	U+ (kV)	U- (kV)	Delci	Vlakna	Opombe
20	25	45	0	1,5	7,5	-4	/	NE	Nič vlaken, vidnih le par pikic (decev?), zasuši se takoj, praktično ni spinninga
			0	10	9,2	-4	DA	DA	Delci so prisotni, prisotnih veliko vozlov (10, 20, 30 µm), vlakna najtanjša do sedaj, zvita (<1, 1, 2 µm), zasušuje
			0	20	8	-4	DA	DA	Delci so prisotni (10, 14, 30 µm), veliko vozlov, nekaj malega vlaken, a niso lepa (4µm), zasušuje
			0	30	9	-4	DA	DA	Delci so prisotni, prisotnih veliko vozlov (20, 30 µm), vlakna niso lepa, nenakomernih velikosti (<1, 1, 2, 4 µm), so tanka, zasušuje
d (cm)	T (°C)	RH (%)	Liq 1 (ml/h)	Liq 2 (ml/h)	U+ (kV)	U- (kV)	Delci	Vlakna	Opombe
15	25	45	0	10	10	-6	DA	DA	Delci so prisotni (20, 30 µm), okrogli, veliko vozlov (10, 20 µm), prisotna vlakna (<1, 1, 2, 4 µm), nenakomerna, zasuševanje iz vseh smeri
			0	20	15	-4	DA	DA	Delci so prisotni, a jih je manj, je pa veliko vozlov (10, 12, 20, 30 µm), vlakna so prisotna (<1, 1, 2 µm), nehomogena, zasuševanje
15	21	45	0	10	6,6	-4	DA	DA	Delci so prisotni (8, 10 µm), tudi vozli (10 µm), prisotna vlakna (1, 2 µm)
15	17	65	0	6	9	-5	DA	DA	Delci so prisotni (8, 10, 12 µm), jih je veliko, prisotna tudi vlakna (<2, 2, 4 µm), zasuševalna korenina
					11	-5	DA	DA	Delci so prisotni (10, 20 µm), prisotni tudi vozli (6, 10, 20 µm), decev več kot vozlov, vlakna so tanka (≤2 µm); zasuševalna korenina
					13	-5	DA	DA	Delci so prisotni (10, 20, 30 µm), prisotni vozli (20 µm), vlakna so tanka (≤2 µm); zasuševalna korenina
					20	-5	DA	DA	Delci so prisotni, jih je zelo veliko (10, 20, 30, 40 µm), vozli so prisotni (16 µm), vlakna nekoliko debelejša kot zgoraj (2 µm); max U, zasuševalna korenina
			0	10	8	-5	DA	DA	Delci so prisotni (10, 20 µm), vlakna so zelo tanka (<2 µm), nekaj tudi 'debelejših' (2, 4 µm); zasuševalna korenina
			0	10	8	-5	DA	DA	Delci so prisotni (10, 16, 20 µm), jih je malo, veliko vozlov (10, 20 µm), vlakna so tanka (≤2 µm); zasuševalna korenina
					10	-5	DA	DA	Delci so prisotni (20, 30 µm), prisotni so vozli (10, 16, 20 µm), vlakna so tanka, a so pri a), b) tanjša (2, 4 µm); zasuševalna korenina
					12	-5	DA	DA	Delci so prisotni (20, 30 µm), vozli so prisotni (10, 16 µm), vlakna 'debelejša' kot prej (2, 4 µm), niso homogena (kot bi bila malo natrgana, nekje so ožja, drugje debelejša); zasuševalna korenina
					21	-5	NE	DA	Decev ni, so pa vozli (reda 10 µm), vlakna zvita kot kača (2 µm); max U, zasuševalna korenina s koreninicami
			0	20	8	-5	NE	DA	Decev mislim, da ni, je pa veliko vozlov (10 - 40 µm), prisotna vlakna, a niso lepa (2, 4, 6 µm); zasuševalni gomolji
					11	-5	/	NE	Zelo čuden vzorec, prisotni vozli (40, 60 µm), vidne tudi kapljice; morda ni bilo pravega pretoka; zasuševalni trio
					14	-5	DA	DA	Delci so prisotni (10, 20, 30 µm), prisotni vozli (10, 20 µm), vlakna niso homogena (1, 2, 4 µm); zasuševalna korenina
					21	-5	DA	DA	Delci so prisotni, jih je malo (10, 20 µm), nekaj je tudi vozlov (≈ 20 µm), vlakna so lepa, zvezdasto urejena (2 µm), max U, zasuševalna korenina s koreninicami



d) Rezultati preliminarnih raziskav 15 % (m/m) PCL pri uporabi šobe s premerom 0,7 mm, elektrostatsko sukanje na različnih razdaljah šoba-zbiralo (10, 15, 20 cm)

d (cm)	T (°C)	RH (%)	Liq 1 (ml/h)	Liq 2 (ml/h)	U+ (kV)	U- (kV)	Delci	Vlakna	Opombe
20	25	45	0	12	9	-4	NE	DA	Delcev ni, vlaknen je veliko (6, 8, 10 µm), niso čisto gladka, homogena
					11	-4	NE	DA	Delcev ni, vlakna niso tako lepa kot pri 15 cm (6, 8, 10, 12 µm)
					13	-4	NE	DA	Delcev ni, vlakna debeline 2, 4, 8 µm, prisotni vozli
					26	-4	NE	DA	Delcev ni, vlakna niso lepa (1, 2, 8, 10 µm), max U, zasuševanje v vse smeri
			0	9	8	-4	NE	DA	Delcev ni, vlakna prisotna (4-6 µm), zasušuje
					10	-4	NE	DA	Delcev ni, vlakna prisotna (4-6 µm), zasušuje
					12	-4	NE	DA	Delcev ni, vlakna prisotna (4-6 µm), zasušuje
					20	-4	NE	DA	Delcev ni, vlakna prisotna (2-4 µm), enakomerna porazdelitev velikosti; max U, zasušuje
			0	6	8,5	-4	NE	DA	Delcev ni, prisotna lepa vlakna (4-6 µm)
					9,5	-4	NE	DA	Delcev ni, prisotna lepa vlakna (2, 4, 6 µm)
					10,5	-4	NE	DA	Delcev ni, prisotna lepa vlakna (2, 4, 6 µm)
					26	-4	NE	DA	Delcev ni, vlakna so tanjša (2, 4 µm); max U, zasuševanje
			0,75	9	8	-5	NE	DA	Delcev ni, vlakna so lepa, gladka (2, 4, 6 µm)
					10	-5	NE	DA	Delcev ni, vlakna so lepa, gladka (2, 4, 6 µm), tu n tam kakšen vozeli ali skupki vlaken
					12	-5	NE	DA	Delcev ni, vlakna reda 4, 6 µm
					26	-5	NE	DA	Delcev ni, vlakna enakomernih velikosti (2, 4 µm), premrežena ponekod; max U, zasuševanje
15	25	45	0	12	7	-4	NE	DA	Delcev ni, vlakna so zelo lepa (2, 4 µm)
					9	-4	NE	DA	Delcev ni, vlakna so zelo lepa (2, 4 µm)
					11	-4	NE	DA	Delcev ni, vlakna so zelo lepa (2, 4 µm)
					26	-4	NE	DA	Delcev ni, vlakna so lepa, a niso tako homogena (4, 6, 8 µm); max U, zasuševanje
			0	9	8	-4	NE	DA	Delcev ni, vlakna so enakomernih debelin (4 µm), lepa, jih je veliko
					10	-4	NE	DA	Delcev ni, vlakna so enakomernih debelin (4 µm), lepa, jih je veliko
					12	-4	NE	DA	Delcev ni, vlakna so enakomernih debelin (4 µm), lepa, jih je veliko
					26	-4	NE	DA	Delcev ni, vlakna niso enakomernih debelin (1, 2, 4 µm), bolj 'nepravilna', max U
			0	6	8	-5	NE	DA	Delcev ni, vlakna so različnih velikosti (2, 3, 6 µm), ni enakomerne porazdelitve debeline vlaken
					10	-5	NE	DA	Delcev ni, vlakna so tanjša (2, 4 µm), zasušuje
					12	-5	NE	DA	Delcev ni, vlakna so tanjša, lepa (1, 2, 4 µm), zasušuje
					23	-5	NE	DA	Delcev ni, vlakna so tanjša, enakomernih debelin (2 µm), max U, zasušeno
			0,75	6	7	-5	NE	DA	Delcev ni, vlakna so lepa (2, 4 µm)
					9	-5	NE	DA	Delcev ni, vlakna niso tako lepa kot zgoraj (1, 4, 6 µm), neenakomernih debelin
					11	-5	NE	DA	Delcev ni, vlakna so lepa (2, 4 µm)
					23	-5	NE	DA	Delcev ni, vlakna so lepa, tanka (1, 2, malo 4 µm); max U
			0,75	9	8	-4	NE	DA	Delcev ni, vlakna so lepa, a zelo debela (4, 6, 10 µm)
					10	-4	NE	DA	Delcev ni, vlakna so lepa (2, 4 µm)
					12	-4	NE	DA	Delcev ni, vlakna so lepa (4, 6 µm)
					26	-4	NE	DA	Delcev ni, vlakna so lepa (2, 4 µm), a ponekod zadebeljena - vozli?; max U, zasuševanje v vse smeri
10	25	45	0	9	7	-4	NE	DA	Delcev ni, vlakna so lepa (2, 4, 6 µm)
					9	-4	NE	DA	Delcev ni, vlakna so lepa (1, 2, 4, 6 µm)
					11	-4	NE	DA	Delcev ni, vlakna so lepa (1, 2, 4, 6 µm)
					26	-4	/	DA	Zelo čuden vzorec, vlakna nepravilnih oblik, debeline 10, 20, 30 40 µm, neki čudni skupki, kot film, ni ok; max U