



**Kauno technologijos universitetas**  
Mechanikos inžinerijos ir dizaino fakultetas

# **Elektrinio verpimo būdu neaustinių medžiagų iš keratino formavimas ir tyrimas**

Baigiamasis magistro projektas

---

**Evelina Brastavičiūtė**

Projekto autorė

**Doc. Erika Adomavičiūtė**

Vadovė

---

**Kaunas, 2022**



**Kauno technologijos universitetas**  
Mechanikos inžinerijos ir dizaino fakultetas

# **Elektrinio verpimo būdu neaustinių medžiagų iš keratino formavimas ir tyrimas**

Baigiamasis magistro projektas  
Tekstilės ir aprangos technologija (6211FX007)

---

**Evelina Brastavičiūtė**  
Projekto autorė

**Doc. Erika Adomavičiūtė**  
Vadovė

**Lekt. Ingrida Venytė**  
Recenzentė

---

**Kaunas, 2022**



**Kauno technologijos universitetas**  
Mechanikos inžinerijos ir dizaino fakultetas  
Evelina Brastavičiūtė

## **Elektrinio verpimo būdu neaustinių medžiagų iš keratino formavimas ir tyrimas**

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad:

1. baigiamąjį projektą parengiau savarankiškai ir sąžiningai, nepažeisdama(s) kitų asmenų autoriaus ar kitų teisių, laikydamasi(s) Lietuvos Respublikos autorių teisių ir gretutinių teisių įstatymo nuostatų, Kauno technologijos universiteto (toliau – Universitetas) intelektinės nuosavybės valdymo ir perdavimo nuostatų bei Universiteto akademinės etikos kodekse nustatytų etikos reikalavimų;
2. baigiamajame projekte visi pateikti duomenys ir tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti teisėtai, nei viena šio projekto dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar elektroninių šaltinių, visos baigiamojo projekto tekste pateiktos citatos ir nuorodos yra nurodytos literatūros sąrašė;
3. įstatymų nenumatytų piniginių sumų už baigiamąjį projektą ar jo dalis niekam nesu mokėjęs (-usi);
4. suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo ar kitų asmenų teisių pažeidimo faktui, man bus taikomos akademinės nuobaudos pagal Universitete galiojančią tvarką ir būsiu pašalinta(s) iš Universiteto, o baigiamasis projektas gali būti pateiktas Akademinės etikos ir procedūrų kontrolieriaus tarnybai nagrinėjant galimą akademinės etikos pažeidimą.

Evelina Brastavičiūtė

*Patvirtinta elektroniniu būdu*



**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS**  
**MECHANIKOS INŽINERIJOS IR DIZAINO FAKULTETAS**

Studijų programa: 6211FX007 *Tekstilės ir aprangos technologija*

## **MAGISTRO BAIGIAMOJO PROJEKTO UŽDUOTIS**

Studentei

Evelinai Brastavičiūtei

*(Vardas, Pavardė)*

### **1. Baigiamojo Projekto tema –**

Elektrinio verpimo būdu neaustinių medžiagų iš keratino formavimas ir tyrimas

*(Lietuvių kalba)*

Formation and Analysis of Electrospun Nonwoven Materials from Keratin

*(Anglų kalba)*

### **2. Darbo tikslas ir uždaviniai –**

Darbo tikslas: elektrinio verpimo būdu suformuoti ir ištirti struktūrą neaustinių medžiagų su keratino polimeru ir nustatyti papildomų augalinės kilmės medžiagų įtaką suformuotų keratino neaustinių medžiagų struktūrai.

Darbo uždaviniai:

1. atlikti natūralios kilmės augalinių medžiagų panaudojimo medicinoje analizę;
2. elektrinio verpimo būdu suformuoti neaustines medžiagas su keratinu ir augalinės kilmės medžiagomis;
3. išanalizuoti augalinės kilmės medžiagų įtaką polimerinio tirpalo klampai ir laidumui elektros srovei;
4. atlikti neaustinių medžiagų su keratinu ir augalinės kilmės medžiagomis struktūros ir savybių analizę.

Studentė

Evelina Brastavičiūtė

*(Vardas, Pavardė)*

*(Parašas)*

2022-03-22

*(Data)*

Baigiamojo  
projekto vadovas

*(Vardas, Pavardė)*

*(Parašas)*

*(Data)*

Brastavičiūtė, Evelina. Elektrinio verpimo būdu neaustinių medžiagų iš keratino formavimas ir tyrimas. Magistro baigiamasis projektas, vadovė doc. Erika Adomavičiūtė; Kauno technologijos universitetas, Mechanikos inžinerijos ir dizaino fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų krypčių grupė): Polimerų ir tekstilės technologijos (F02), Technologijų mokslai (F).

Reikšminiai žodžiai: elektrinis verpimas, nano-mikrogijos, keratinas, kaulažolių vandeninis tirpalas.

Kaunas, 2022. 63 p.

## Santrauka

Baigiamajame projekte nagrinėjamos naujoviškų neaustinių medžiagų iš keratino ir kaulažolės, suformuotų elektrinio verpimo būdu, savybės.

Keratinas yra natūralus baltymas, biologiškai suderinamas, biologiškai skaidus ir atsinaujinantis. Kaulažolė pasižymi medicininėmis savybėmis: antioksidacinėmis, priešuždegiminėmis, skatina žaizdų gijimą.

Elektriniam verpimui buvo paruošti keratino bei keratino ir kaulažolės tirpalai: 1. sumaišant keratino tirpalą ir kaulažolės vandeninį tirpalą, kur kaulažolės kiekis 3,6 %, o jos koncentracija  $C = 5$  %, bei keratiną ir 7,2 % kaulažolės vandeninį tirpalą, kur jos koncentracija yra  $C = 5$  %. 2. sumaišant keratino tirpalą ir kaulažolės vandeninį tirpalą, kur kaulažolės kiekis 3,6 %, o jos koncentracija  $C = 7,5$  %, bei keratiną ir 7,2 % kaulažolės vandeninį tirpalą, kurio koncentracija siekia  $C = 7,5$  %.

Atlikta polimerinių tirpalų laidumo elektros srovei analizė. Nustatyta, kad laidumas elektros srovei priklauso nuo įterpto kaulažolių vandeninio tirpalo kiekio. Galimai laidumą elektros srovei veikia kaulažolėje esančios elektrai laidžios grupės.

Atlikta polimerinių tirpalų klampos analizė, jos metu nustatyta, kad klampa priklauso nuo kaulažolių kiekio. Galimai klampa priklauso nuo kaulažolėje esančių fenolinių junginių ir, įterpiant kaulažolės vandeninį tirpalą, mažėjanti keratino koncentracija.

Pagal bandinių SEM fotografijas atlikta nano-mikrogijų sandaros analizė. Gijos, suverptos iš keratino ir kaulažolės 3,6 %, ( $C = 7,5$  %) tirpalo, turėjo mažai defektų, buvo lygios. Taip pat panašios sandaros gijos buvo suverptos iš keratino tirpalo esant 65 kV įtampai.

Nubraižius nano-mikrogijų skersmens pasiskirstymo histogramas, atlikta gijų skersmens analizė. Buvo nustatyta, kad kaulažolių vandeninio tirpalo įterpimas, verpimo įtampa (55 kV ir 65 kV) ir verpimo trukmė (5 ir 20 minučių) ženkliai poveikio gijų skersmeniui neturėjo. Suverptų nano-mikrogijų skersmeniui įtakos turėjo tirpalo paruošimo trukmė.

Evelina, Brastavičiūtė. Formation and Analysis of Electrospun Nonwoven Materials from Keratin. Master's Final Degree Project, supervisor assoc. prof. Erika Adomavičiūtė; Faculty of Mechanical Engineering and Design, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Polymers and Textiles Technologies (F02), Technological Sciences (F).

Keywords: electrospinning, nano-microfibers, keratin, comfrey aqueous solution.

Kaunas, 2022. 63 pages.

### Summary

In this final project properties of novel nonwoven materials from keratin and comfrey, formed by electrospinning, are examined.

Keratin is a natural protein that is biocompatible, biodegradable, and renewable. Comfrey has medicinal properties: antioxidant, anti-inflammatory, also promotes wound healing.

Keratin, keratin and comfrey solutions were prepared for electrospinning: 1. mixture of keratin solution and aqueous solution of comfrey with comfrey content of 3,6%, with a concentration of  $C = 5 \%$ ; and a mixture of keratin solution and aqueous solution of comfrey with comfrey content of 7,2 %, with concentration of  $C = 5 \%$ . 2. Also, a mixture of keratin solution and aqueous solution of comfrey, containing 3,6 % of comfrey, with concentration of  $C = 7,5 \%$  was prepared, as well as a mixture of keratin solution and aqueous solution of comfrey, containing 7,2 % of comfrey, and with a concentration of  $C = 7,5 \%$ .

Analysis of electrical conductivity of polymer solutions was conducted. It was found that the solution electrical conductivity depends on the amount of comfrey aqueous solution added. Possibly the electrical conductivity is affected by the electrically conductive groups in comfrey.

Also, the viscosity analysis of polymer solutions was performed, during which it was found that the viscosity depends on the amount of comfrey added. Most likely viscosity depends on the phenolic compounds present in comfrey and on the decreasing concentration of keratin when the aqueous solution of comfrey is mixed in.

With reference to the SEM photographs of the samples, the structure analysis of nano-microfibers was executed. The nano-microfibers spun from keratin and comfrey, when the amount of comfrey was 3,6% and the concentration was  $C = 7,5 \%$ , had few defects, were uniform. Furthermore, nano-microfibers of similar structure were spun from keratin solution at a voltage of 65 kV.

After plotting the histograms of diameter distribution and analyzing the diameter of the nano-microfibers, it was established, that the diameter of the nano-microfibers doesn't significantly depend on the amount of comfrey in the solution, on spinning voltage (55 kV and 65 kV) and spinning time (5 and 20 minutes). The diameter of spun nano-microfibers depended on solution preparation time.

## Turinys

Lentelių sąrašas .....	9
Paveikslų sąrašas .....	10
Santrumpų ir terminų sąrašas .....	11
Įvadas.....	14
<b>1. Literatūros analizė.....</b>	<b>16</b>
<b>1.1. Elektrinio verpimo proceso analizė .....</b>	<b>16</b>
1.1.1. Elektrinio verpimo įrangos analizė.....	16
1.1.2. Elektrinio verpimo procesas .....	17
<b>1.2. Elektrinio verpimo gamybos parametrų ir polimerinio tirpalo savybių įtaka neaustinių medžiagų struktūrai .....</b>	<b>18</b>
1.2.1. Elektrinio verpimo gamybos parametrų įtaka neaustinių medžiagų struktūrai .....	18
1.2.2. Elektrinio verpimo polimerinio tirpalo savybių įtaka neaustinių medžiagų struktūrai .....	19
1.2.3. Elektrinio verpimo būdu formuojamų gijų sandara.....	20
<b>1.3. Elektrinio verpimo būdu suformuotų medžiagų pritaikymo sritys.....</b>	<b>21</b>
<b>1.4. Elektrinio verpimo būdu suformuotų neaustinių medžiagų panaudojimas medicinoje..</b>	<b>21</b>
<b>1.5. Elektrinio verpimo būdu suformuotų neaustinių medžiagų iš natūralių polimerų gamybos ir savybių analizė .....</b>	<b>22</b>
1.5.1. Elektrinio verpimo būdu suformuotų neaustinių medžiagų iš keratino gamybos ir savybių analizė.....	22
1.5.2. Elektrinio verpimo būdu suformuotų neaustinių medžiagų iš kolageno gamybos ir savybių analizė.....	24
1.5.3. Elektrinio verpimo būdu suformuotų neaustinių medžiagų iš želatinos gamybos ir savybių analizė.....	28
1.5.4. Augalinės kilmės natūralių medžiagų panaudojimo elektrinio verpimo būdu suformuotų neaustinių medžiagų gamyboje analizė .....	30
<b>1.6. Apibendrinimas .....</b>	<b>33</b>
<b>2. Metodinė dalis.....</b>	<b>34</b>
<b>2.1. Polimerinių tirpalų paruošimo metodika.....</b>	<b>34</b>
<b>2.2. Polimerinių tirpalų savybių analizės metodika .....</b>	<b>35</b>
2.2.1. Polimerinių tirpalų laidumo elektros srovei matavimo metodika .....	35
2.2.2. Polimerinių tirpalų klampos matavimo metodika .....	35
<b>2.3. Neaustinių medžiagų gamybos elektrinio verpimo būdu metodika.....</b>	<b>36</b>
<b>2.4. Suformuotų neaustinių medžiagų sandaros analizės metodika .....</b>	<b>37</b>
<b>2.5. Paklaidų apskaičiavimo metodika .....</b>	<b>37</b>
<b>2.6. Santykinio pokyčio apskaičiavimo metodika .....</b>	<b>38</b>
<b>2.7. Stjudento koeficiento apskaičiavimo metodika .....</b>	<b>38</b>
<b>3. Rezultatų analizė .....</b>	<b>39</b>
<b>3.1. Polimerinių tirpalų analizė .....</b>	<b>39</b>
3.1.1. Polimerinio tirpalo laidumo elektros srovei analizė.....	39
3.1.2. Polimerinio tirpalo kampos analizė .....	41
<b>3.2. Suformuotų neaustinių medžiagų analizė .....</b>	<b>44</b>
3.2.1. Neaustinių medžiagų struktūros analizė .....	44
3.2.2. Neaustinių medžiagų gijų skersmens analizė .....	49
<b>Išvados .....</b>	<b>53</b>

<b>Padēka .....</b>	<b>54</b>
<b>Literatūros sarakšas .....</b>	<b>55</b>
<b>1 priedas. Jaunų mokslininkų konferencijos „Pramonės inžinerija 2022“ dalyvio sertifikatas .....</b>	<b>63</b>



## Lentelių sąrašas

<b>1 lentelė.</b> Elektrinį verpimą įtakojantys parametrai [9, 10, 13, 16].....	18
<b>2 lentelė.</b> Skirtingų rūšių polimerų pavyzdžiai [13, 18].....	21
<b>3 lentelė.</b> Neaustinių medžiagų verpimui iš keratino ir kaulažolės paruošti tirpalai .....	34
<b>4 lentelė.</b> Bandiniai, suverpti su kaulažolės (C = 5 %) tirpalu, ir jų parametrai .....	37
<b>5 lentelė.</b> Bandiniai, suverpti su kaulažolės (C = 7,5 %) tirpalu, ir jų parametrai .....	37
<b>6 lentelė.</b> Laidumo elektros srovei matavimo rezultatai .....	39
<b>7 lentelė.</b> Stjudento koeficiento reikšmės .....	40
<b>8 lentelė.</b> Klampos matavimo rezultatai.....	41
<b>9 lentelė.</b> 8 lentelės tęsinys.....	42
<b>10 lentelė.</b> Bandinių A ir C1, suverptų esant 55 kV įtampai, verptų 5 minutes, SEM fotografijos..	44
<b>11 lentelė.</b> Bandinių A1, A2, B, B1, D, D1, C, C2, E, suverptų esant 65 kV įtampai, SEM fotografijos .....	46
<b>12 lentelė.</b> 11 lentelės tęsinys.....	47

## Paveikslų sąrašas

<b>1 pav.</b> Gijų skersmens palyginimas [9].....	16
<b>2 pav.</b> Kelių elektrinio verpimo adatų sistema [12].....	17
<b>3 pav.</b> Gijų surinkimo detalės: a-plokštelė, b-būgnas, c-diskas, d- žiedai, e-vanduo, f- du lygiagretūs kolektoriai [12, 13].....	17
<b>4 pav.</b> Elektrinio verpimo įranga, skirta verpti iš polimero lydalo bei tirpalo [14].....	18
<b>5 pav.</b> a – gijos su lašeliais; b – didesnio skersmens gijos [9].....	20
<b>6 pav.</b> Elektrinio verpimo būdų formuojamų gijų sandara [11].....	20
<b>7 pav.</b> Nuosekliojo elektrinio verpimo schema [24].....	23
<b>8 pav.</b> Kolageno / PCL gijų SEM fotografijos, priartintos 5000 kartų (a) Nilo tilapijos kolageno koncentracija 4%, (b) 6%, (c) 8%, (d) 10% [29].....	25
<b>9 pav.</b> L929 ląstelių morfologija ant karkasų po 3 dienų, priartinta 4000 kartų (a) Nilo tilapijos kolageno koncentracija 4%, (b) 6%, (c) 8%, (d) 10% [29].....	25
<b>10 pav.</b> Maišymo ir daugiasluoksnio elektrinio verpimo schemas [27].....	27
<b>11 pav.</b> Želatinos gijų suverptų esant 35 % tirpalui SEM nuotraukos. Atstumas tarp adatos ir metalinės plokštės – 15 cm. Pritaikyta įtampa – 20 kV. Tiekimo greitis: 0,83 - 5 $\mu$ l/min [36]. .....	29
<b>12 pav.</b> Prisitvirtinusių ląstelių SEM nuotraukos: (b) ant PHBV, (c) ant PHBV / kurkumino (0,1 %), (d) ant PHBV / kurkumino (0,3 %), (d) ant PHBV / kurkumino (0,5 %) [54].....	32
<b>13 pav.</b> Magnetinis maišymo įrenginys [56].....	34
<b>14 pav.</b> a – „HACH HQ40D“ skaitmeninis dviejų kanalų multimetras [57], b – zondas [58], c – vaizdas matuojant elektrinį laidumą.....	35
<b>15 pav.</b> a – rotacinis viskozimetras „Fungilab™ SMART SERIES“ [59], b – verpstė Nr. L2 [60], c – vaizdas matuojant klampą.....	35
<b>16 pav.</b> Elektrinio verpimo įrenginys „NanoSpider™“ („Elmarco“, Čekija) [61].....	36
<b>17 pav.</b> Elektrinio verpimo įrenginio „NanoSpider™“ („Elmarco“, Čekija) verpimo kamera [62].....	36
<b>18 pav.</b> Laidumo elektros srovei priklausomybės nuo tirpalo sudėties diagrama, kai kaulažolės vandeninio tirpalo koncentracija (C = 5 %).....	39
<b>19 pav.</b> Laidumo elektros srovei priklausomybės nuo tirpalo sudėties diagrama, kaulažolės vandens tirpalo koncentracija (C = 7,5 %).....	39
<b>20 pav.</b> Klampos priklausomybė nuo tirpalo sudėties diagrama, kaulažolės koncentracija (C = 5 %).....	42
<b>21 pav.</b> Klampos priklausomybė nuo tirpalo sudėties diagrama, kaulažolės koncentracija (C = 7,5 %).....	42
<b>22 pav.</b> Bandinių gijų skersmens palyginimas pagal kaulažolių vandens tirpalo kiekį bei verpimo įtampą: a – bandiniai A ir C1, b – bandiniai A2 ir D1, c – bandiniai A1, D ir E.....	49
<b>23 pav.</b> Bandinių gijų skersmens palyginimas pagal tirpalo paruošimo trukmę: a – bandiniai B ir B1, b – bandiniai C ir C2.....	51
<b>24 pav.</b> Bandinių gijų skersmens palyginimas pagal verpimo trukmę, a – bandiniai D ir D1, b – bandiniai A1 ir A2.....	52

## Santrumpų ir terminų sąrašas

### Santrumpos:

% – procentai;

$min^{-1}$  – apsisukimai per minutę;

± – paklaida;

° – laipsniai;

μl/min – mikrolitrai/minutei;

μm – mikrometrai;

3D – trijų dimensijų;

ABTS – 2,2'-azinobis- (3-etilbenzotiazolin-6-sulfonatas);

AgNP – sidabro nanodalelės (angl. *silver nanoparticles*);

C – koncentracija;

C° – Celsijaus laipsniai;

CLF – chloroformas;

cm – centimetrai;

CMC – karboksimetilceliuliozė;

cP – centipuzai;

CTF – Cheminės technologijos fakultetas;

DMF – N, N-dimetilformamidas;

DMSO – dimetilsulfoksidas;

DPPH – 2,2'-difetil-1-pikrilhidrazilo radikalas;

DSK – diferencinė skenuojamoji kalorimetrija;

*E. coli* – *Escherichia coli*;

EDC – *N*- (3-dimetilaminopropil) -*N'*-etilkarbodiimido hidrochloridas;

EG – etilenglikolis;

FA – formamidas;

FTIR – Furjė transformacijos-infraraudonųjų spindulių spektroskopija;

g/ml – gramai mililitrui;

HA – hialurono rūgštis;

HAp – hidroksiapatito dalelės;

HCl – druskos rūgštis;

HFP – heksafluorpropanolis;

KS – keratinas.

KTU – Kauno technologijos universitetas;

kV – kilovoltai;

LAMMC – Lietuvos agrarinių ir miškų mokslų centras;

LEVO – levofloksacinas;

m<sup>2</sup>/kg – kilogramai kvadratiniam metrui;

mA – miliamperai;

min – minutės;

mM – milimoliai;

mPa·S – milipaskalis sekunde;

Ms/cm – milisimensas centimetrui;

NFs – nanogijos (angl. *nanofibers*);

NHS – *N*-hidroksisukcinimidas;

nm – nanometrai;

Pas – paskaliai;

PCL – (poli-6-heksanolidas);

PDO – polidioksanonas;

PEG-PCL – polietilenglikolis;

PEO – polietileno oksidas;

PHBV – poli(3-hidroksibutirato-3-hidroksivaleratas);

PLCL – (poli (L-laktidas-6-heksanolidas));

PLGA – poli pieno-ko-glikolio rūgštis;

PLLA – poli (L-laktidas);

PLLA-CL – poli (L-laktidas-poli-6-heksanolidas);

PNIPAM – poli (N-izopropilakrilamidas);

PS – polistirenas;

PU – poliuretanas;

PVA – poli (vinilo alkoholis);

PVDF – poli (vinilideno fluoridas);

*S. aureus* – *Staphylococcus aureus*;

SEA – paviršiaus energijos analizė;

SEM – skenuojamoji elektroninė mikroskopija;

SF – šilko fibroinas;

Sp(EO-stat-PO)-PLGA – (angl. *six-armed star-shaped poly(ethylene oxide-stat-propylene oxide-poly(d,l-lactide-co-glycolide)*);

TFE – 2,2,2- trifluoroetanolis;

TGA – termogravimetrinė analizė.

### **Terminai:**

*Apskritiminis dichroizmas* – enantiomerų gebėjimas nevienodai sugerti į kairę ir į dešinę apskritimu poliarizuotą šviesą [1].

*In vitro* – bandymas, atliekamas dirbtinėje sistemoje [1].

*Rekombinantinis baltymas* – baltymas, išreiškiamas iš rekombinantinės DNR šablono naudojant molekulinės biologijos metodus [2].

## Ivadas

Elektrinis verpimas yra nesudėtinga technologija, kur naudojant elektrostatines jėgas yra suformuojamos vaistų, skirtingų polimerų, ar iš vienintelės medžiagos polimerinės gijos, kurių skersmuo siekia nuo nanometrų iki mikrometrų. Neaustinės medžiagos, suformuotos elektrinio verpimo būdu, pasižymi dideliu savituoju paviršiaus plotu, nedidelėmis poromis ir dideliu porėtumu. Be to, šios neaustinės medžiagos savo sandara yra panašios į žmogaus tarpląstelinį matriksą. Neaustinės medžiagos, suformuotos elektrinio verpimo būdu, yra plačiai naudojamos biomedicinos srityje kaip antibakteriniai įklotai, žaizdų tvarsliaivos, greitieji hemostaziniai pleistrai ir vaistų perdavimo sistemos, dėl tokių privalumų kaip bakterijų invazijos stabdymas, ląstelių dauginimosi ir migracijos skatinimas [3, 4].

Keratinas – vienas dažniausiai aptinkamų baltymų gamtoje ir žmogaus kūne. Keratinas, dėl tokių savybių kaip biologinis atsinaujinimas, biologinis skaidumas, funkcionalumas ir suderinamumas, pagreitinant ląstelių migraciją, prisitvirtinimą ir dauginimąsi gali būti pritaikomas daugelyje biomedicinos sričių. Medžiagos iš keratino pasižymi prastomis mechaninėmis savybėmis, ši problema sprendžiama pridodant natūralių arba sintetinių polimerų, pavyzdžiui, polietileno oksido [5, 6].

Neaustinės medžiagos iš nano-mikrogijų, skirtos medicinai, verpiamos su augaliniais priedais, pavyzdžiui, ramunėle, alijošiumi, propoliu, medetka. Augalinės medžiagos gali suteikti naudingų medicininių savybių, pavyzdžiui, skatinti žaizdų gijimą, kovoti su bakterijomis, be to, gali veikti gijų sandarą.

*S. officinale* L. (kaulažolė, vaistinė taukė) yra efektyvi taikant vietinį gydymą prieš skausmą, raumenų patinimą, sąnarių patinimą sergant degeneraciniu artritu, uždegimus, sumušimus, patempimus, patempimus po to nelaimingų atsitikimų ir ūminę mialgiją. Kaulažolėje aptinkamas junginys alantoinas, kuris, gyjant žaizdoms, reguliuoja uždegiminį atsaką, stimuliuoja fibroblastų platinimą, tarpląstelinio matrikso sintezę, todėl greičiau atkuriamą normalią odą. Rozmarino rūgštis pasižymi antioksidaciniu bei priešuždegiminiu poveikiu. Tačiau kaulažolė yra mutageniška kepenims ir turi toksišką junginį pirolizidino alkaloidą [7].

Iki šiol nebuvo suverptos, elektrinio verpimo būdu, keratino neaustinės medžiagos su įterptu vandeniniu kaulažolių tirpalu, taigi, įterpiant kaulažolių, būtų suformuojamos naujoviškos elektrinio verpimo neaustinės medžiagos, kurios, dėl kaulažolės gydomųjų savybių ir keratino biologinio suderinamumo, potencialiai galėtų būti naudojamos medicininėms reikmėms.

Baigiamojo projekto tikslas – elektrinio verpimo būdu suformuoti ir ištirti struktūrą neaustinių medžiagų su keratino polimeru, nustatyti papildomų augalinės kilmės medžiagų įtaką suformuotų keratino neaustinių medžiagų struktūrai.

Šio baigiamojo projekto uždaviniai:

1. atlikti natūralios kilmės augalinių medžiagų panaudojimo medicinoje analizę;
2. elektrinio verpimo būdu suformuoti neaustines medžiagas su keratinu ir augalinės kilmės medžiagomis;
3. išanalizuoti augalinės kilmės medžiagų įtaką polimerinio tirpalo klampai ir laidumui elektros srovei;

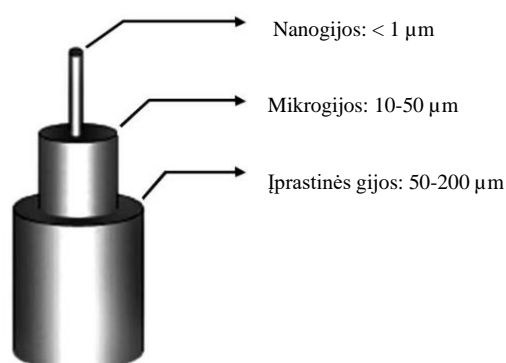
4. atlikti neaustinių medžiagų su keratinu ir augalinės kilmės medžiagomis struktūros ir savybių analizę.

## 1. Literatūros analizė

### 1.1. Elektrinio verpimo proceso analizė

#### 1.1.1. Elektrinio verpimo įrangos analizė

Elektrinis verpimas – viena iš paprasčiausių nano-mikrogijų (gijų, nanogijų) gamybos technologijų laboratoriniu mastu. Elektrinio verpimo būdu formuojamos gijos, kurių skersmuo yra mažesnis už mikroną. Dažniausiai gijos skersmuo yra tarp 50 nm ir 1  $\mu\text{m}$ . Taip pat tokios gijos pasižymi dideliu savituoju paviršiaus plotu [8]. 1 paveikslėlyje pateiktas nanogijų, mikrogijų ir įprastinių gijų skersmens palyginimas.



1 pav. Gijų skersmens palyginimas [9]

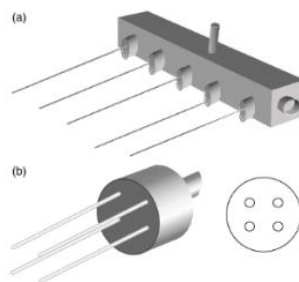
Elektrinis verpimas yra skirstomas į dvi grupes: elektrinį verpimą iš polimero tirpalo ir elektrinį verpimą iš polimero lydalo. Taikant elektrinį verpimą iš polimero tirpalo, polimeras ištirpinamas tirpiklyje – paruošiamas polimero tirpalas. Elektriniame verpime iš lydalo, polimeras yra šildomas, kad išsilydytų [10, 11].

Elektrinio verpimo įranga, skirta verpti gijoms tiek iš polimero tirpalo, tiek iš lydalo, susideda iš šių pagrindinių dalių:

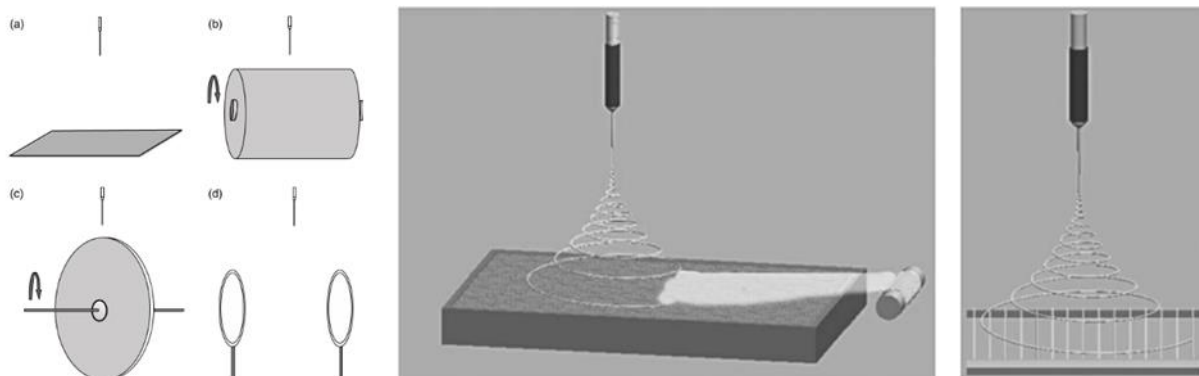
- Aukštos įtampos šaltinio. Aukštos įtampos šaltinis sukuria elektrostatinį lauką, reikalingą elektrinio verpimo procesui.
- Polimero tirpalo srauto reguliavimo siurblio. Siekiant pagaminti tam tikro skersmens gijas, naudojamas polimero tirpalo srauto reguliavimo siurblys, kuriuo yra reguliuojamas verpiamo skysčio srauto greitis. Nuo verpiamo skysčio srauto greičio priklauso verpiamų gijų skersmuo ir verpimo proceso produktyvumas.
- Adatos. Pro adatą pereina polimero lydalas arba tirpalas. Adata gali būti skirtingų konfigūracijų, priklausomai nuo siekiamos gijų formos: viena adata gali būti naudojama vientisų gijų formavimui, arba, priklausomai nuo adatos sandaros, gali būti gaminama kompozitinė gija. Kelių elektrinio verpimo adatų sistema naudojama padidinti elektrinio verpimo našumą. Tokios adatų sistemos gali būti išdėstytos kaip linijinis arba dvimatis masyvas. Adatų skaičius sistemoje gali būti parinktas pagal poreikį. Skirtingos adatų sistemos pavaizduotos 2 paveikslėlyje.
- Gijų surinkimo detalės (kolektoriaus). Ant gijų surinkimo detalės yra surenkamos suverptos gijos. Gijų surinkimo detalė įtvirtinama ant izoliuoto laikiklio, kad būtų kontroliuojamas jos elektrinis potencialas. Jei yra verpiama iš polimero lydalo, aukšta įtampa tiekama gijų



surinkimo detalei, o srauto reguliavimo siurblys yra įžeminamas. Gijų surinkimo detalė gali būti parenkama įvairių formų: plokštelės, besisukančio būgno, besisukančio disko, žiedo ir kitų. [12]. Gijų surinkimo detalių pavyzdžiai pateikti 3 iliustracijoje.



**2 pav.** Kelių elektrinio verpimo adatų sistema [12]



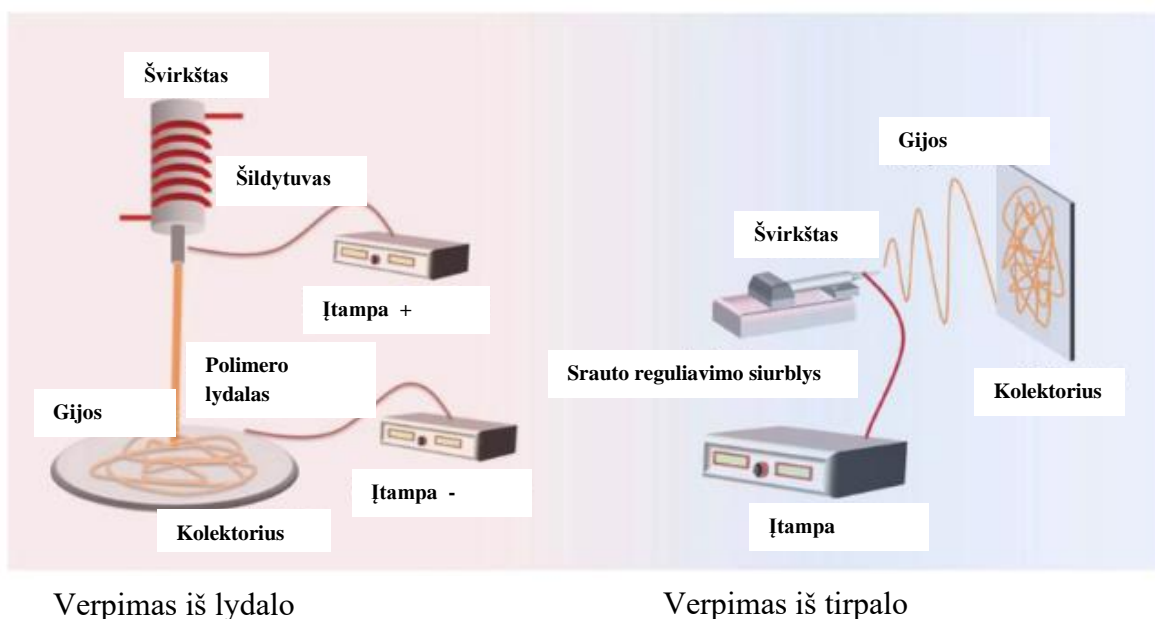
**3 pav.** Gijų surinkimo detalės: a-plokštelė, b-būgnas, c-diskas, d- žiedai, e-vanduo, f- du lygiagretūs kolektoriai [12, 13]

- Šildymo elementas. Elektriniam verpimui iš polimero lydalo be visų išvardytų verpimo įrangos komponentų, dar yra reikalingas šildymo agregatas. Šildymo agregato paskirtis – išlydyti polimerą iki tokios klampos, kad jis būtų lengvai suverpiamas. Kaip šilumos šaltiniai polimero išlydymui gali būti naudojami kaitinimo elementai, karšto oro pūtikliai, lazerinis kaitinimas, ultragarsinis kaitinimas [10].

### 1.1.2. Elektrinio verpimo procesas

Vykstant elektrinio verpimo procesui, tarp tirpalo (polimero lydalo arba tirpalo) ir gijų surinkimo detalės yra sukuriamas elektrinio lauko potencialo skirtumas. Potencialo skirtumas gali būti suteikiamas verpiamam tirpalui arba gijų surinkimo detalei, arba abiem. Verpiamam tirpalui suteikiama teigiama arba neigiama įtampa, skirtingo ženklo elektrinis potencialas suteikiamas gijų surinkimo detalei. Polimero tirpalui arba lydalui, esančiam adatoje, pritaikius aukštos įtampos potencialą, jis priverstinai stumiamas per srauto reguliavimo siurblių ir adatos antgalyje yra suformuojamas polimero lašelis. Iš adatos išeinantis polimero lašelis yra įkraunamas ir ištempiamas, nes elektrostatinis atstūmimas neutralizuoja paviršiaus įtempį. Pasiekus kritinę įtampą, polimero skysčio paviršiaus įtempis yra viršijimas krūvio kaupimosi, tada polimero lašelis pailgėja iki Taylor'o kūgio, kur yra išskiriama ištisinė srovė, kuri prie kolektoriaus yra traukiama elektrosstatinės jėgos. Dėl srovės nestabilumo, ji patiria stiprų plakimą bei pailgėjimą, dėl kurio gali išgaruoti tirpiklis arba atvėsti lydalas. Ant gijų surinkimo detalės susiformuoja vientisos gijos [12,

13]. Elektrinio verpimo įranga, skirta verpti iš polimero tirpalo bei lydalo pavaizduota 5 iliustracijoje.



4 pav. Elektrinio verpimo įranga, skirta verpti iš polimero lydalo bei tirpalo [14]

## 1.2. Elektrinio verpimo gamybos parametrų ir polimerinio tirpalo savybių įtaka neaustinių medžiagų struktūrai

Suverptų gijų skersmuo bei vienodumas priklauso nuo daugelio gamybos parametrų [9]. Šie parametrai pateikiami pirmoje lentelėje.

1 lentelė. Elektrinį verpimą įtakojantys parametrai [9, 10, 13, 16]

Tirpalo/lydalo savybės	Gamybos sąlygos	Aplinkos sąlygos
<ul style="list-style-type: none"> <li>– Klampa;</li> <li>– Polimero koncentracija;</li> <li>– Polimero molekulinė masė;</li> <li>– Elektrinis laidumas;</li> <li>– Paviršiaus įtempimas;</li> <li>– Tirpalo virimo taškas;</li> <li>– Dielektrinė konstanta.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Pritaikyta įtampa;</li> <li>– Atstumas nuo adatos iki gijų surinkimo detalės;</li> <li>– Srauto greitis;</li> <li>– Adatos skersmuo;</li> <li>– Poliškumas;</li> <li>– Verpimo įrangos konfigūracija.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Aplinkos temperatūra;</li> <li>– Drėgnis;</li> <li>– Slėgis.</li> </ul>

### 1.2.1. Elektrinio verpimo gamybos parametrų įtaka neaustinių medžiagų struktūrai

Neaustinių medžiagų (karkasų) iš nano-mikrogijų struktūra priklauso nuo šių elektrinio verpimo proceso sąlygų:

- Įtampos. Aukštai įtampai sukurti dažniausiai naudojama nuolatinė srovė, taip pat yra įmanoma naudoti ir kintamąją srovę. Taip pat naudojant kintamąją srovę suverpiamos storesnės gijos. Padidinus elektrinio verpimo įtampą yra stebimas gijų skersmens mažėjimas. Esant per aukštai arba per žemai įtampai formuojasi lašelių formos ydos [13].
- Atstumo nuo adatos iki kolektoriaus. Įrodyta, kad tarp adatos ir gijų surinkimo detalės egzistuoja minimalus atstumas, kuris užtikrina pakankamai laiko išgaruoti tirpikliui iki gijos nusėda ant gijų surinkimo detalės. Jei toks atstumas yra per mažas arba per didelis gali susiformuoti lašeliai [15].

- Polimerinio tirpalo tiekimo greitis. Srovės greitis bei medžiagos perdavimo greitis priklauso nuo polimero tiekimo greičio. Labiau pageidaujamas yra mažesnis perdavimo greitis, nes jis pailgina tirpiklio išgaravimo laiką. Jei perdavimo greitis yra per didelis, formuojasi lašeliai, kadangi tirpiklio išgaravimo greitis būna nepakankamas [15].
- Adatos skersmuo. Nuo adatos skersmens priklauso Taylor'o kūgio dydis. Tyrimais yra įrodyta, jog naudojant mažesnio skersmens adatas pagaminamos plonesnės gijos [13].
- Poliškumo. A. Kilic'as ir kt. [10] nustatė poliškumo efektą elektrinio verpimo iš polimero lydalo procesui. Buvo pastebėta, kad pakeitus poliškumą – kai gijų surinkimo detalė yra įkraunama, o adata įžeminama, gamybos greitis sumažėja, o paviršiai gaunami mažiau vienaarūšiai bei šiurkštesni [10].
- Verpimo įrangos konfigūracija. Dažniausiai naudojama elektrinio verpimo konfigūracija turi viengubą surinkimo sistemą. Polimerą suverpus ant vienos gijų surinkimo detalės gaunamas neaustinės medžiagos tinklelis. Be viengubos surinkimo sistemos gali būti naudojamos ir dvigubos sistemos. Taip pat naudojamos besisukančios gijų surinkimo detalės. Keleto tyrėjų yra parodyta, jog naudojant besisukančią gijų surinkimo detalę įmanoma gauti orientuotas gijas [13].

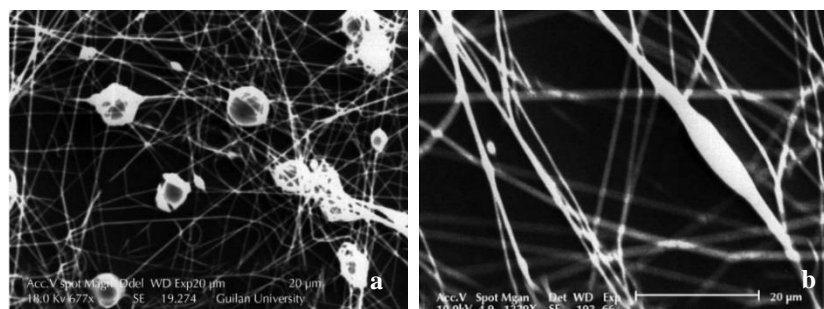
Neaustinių medžiagų iš nano-mikrogijų sandarą gali veikti ir aplinkos sąlygos:

- Temperatūra. Pakėlus polimero tirpalo temperatūrą, tirpalo klampa sumažėja, tai lemia, kad elektrinio verpimo metu suformuojamos plonesnės gijos. Gijų verpimas iš polimero lydalo gali būti veikiamas aplinkos sąlygų – vakuumo, dujų, temperatūros [10, 15].
- Drėgnis. Keliant santykinę aplinkos drėgnį, ant gijų paviršiaus susidaro sferinės poros. Santykiniam drėgniui didėjant, didėja ir susidarančių porų skersmuo. Dėl porų susidarymo padidėja specifinis paviršiaus plotas [13].
- Slėgis. Didinat tirpiklio garų slėgį, polimerinio tirpalo laidumą ir suformuojant nevienodą elektrinio lauko pasiskirstymą apie srovę, galima suverpti spiralines gijas [16].

### **1.2.2. Elektrinio verpimo polimerinio tirpalo savybių įtaka neaustinių medžiagų struktūrai**

Neaustinių medžiagų iš nano-mikrogijų morfologija priklauso nuo šių polimero tirpalo arba lydalo savybių [9]:

- Klamos. Polimero tirpalo klampa – tai vienas iš daugiausiai įtakos suverptų gijų skersmeniui turintis parametras. Polimero tirpalo klampa – tai polimero makromolekulių susipynimo laipsnis, dėl kurio polimero skysčio srovė nesuskyla į lašelius. Kuo klampa didesnė, tuo suverptų gijų skersmuo bus didesnis. Taip pat esant klampesniai tirpalui yra mažesnė tikimybė, jog ant gijų susiformuos lašelių formos ydos, arba, jei lašelių formos ydos susiformuoja, jų skersmuo būna didesnis, o atstumai tarp lašelių būna didesni. Polimero tirpalo klampą galima reguliuoti, keičiant tirpalo koncentraciją [9, 10, 13].
- Polimero molekulinės masės. Polimero molekulinė masė nurodo polimerų grandinių susipynimų skaičių tirpale – tirpalo klampą. Reologinės ir elektrinės savybės: klampa, paviršiaus įtempis, laidumas elektros srovei, dielektrinis stipris priklauso nuo molekulinės masės. Verpiant iš nedidelės molekulinės masės tirpalo, suformuojama daugiau lašelių, negu gijų (žr. 6 pav. a), iš didelės molekulinės masės tirpalo suverpiamos gijos, kurių vidutinis skersmuo yra didesnis (žr. 6 pav. b) [9, 15].

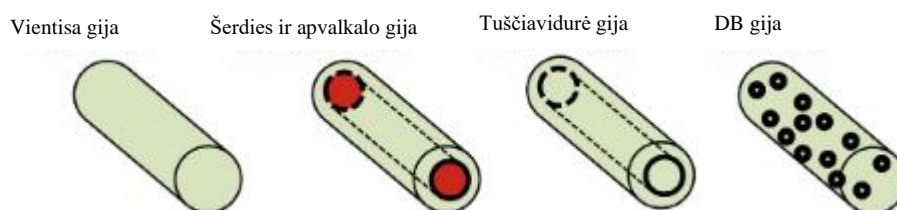


**5 pav.** a – gijos su lašeliais; b – didesnio skersmens gijos [9]

- Elektrinio laidumo. Polimerinio tirpalo laidumas priklauso nuo polimero ir tirpiklio. Polimerinio tirpalo laidumui didėjant, mažėja suverpiamų gijų skersmuo [9].
- Paviršiaus įtempio. Sumažinus polimero tirpalo paviršiaus įtempį, galima suformuoti gijas be lašelių. Polimero tirpalo paviršiaus įtempį galima kontroliuoti maišant tirpiklius, pridėdant druskos arba paviršiaus aktyviųjų medžiagų, keičiant temperatūrą [9, 13, 15].

### 1.2.3. Elektrinio verpimo būdu formuojamų gijų sandara

Elektrinio verpimo būdu gali būti formuojamos įvairios sandaros gijos. Dažniausiai yra sutinkamos šios sandaros gijos: vientisos, tuščiavidurės, šerdies-apvaskalo tipo ir daugiafunkcinės bikomponentės [11]. Šių skirtingų sandarų gijų iliustracijos pateiktos 6 paveikslėlyje.



**6 pav.** Elektrinio verpimo būdu formuojamų gijų sandara [11]

Minėtų gijų formavimui yra taikomi tam tikri gamybos metodai :

- Vientisos gijos formuojamos iš vieno arba kelių rūšių polimero tirpalo, kai elektrinio verpimo procese naudojamas švirkštas.
- Šerdies ir apvaskalo tipo gijos formuojamos naudojant dvi adatas. Gali būti naudojami du švirkštai su skirtingais polimerų tirpalais, gijos suverpiamas per koncentrinę adatą.
- Tuščiavidurės gijos formuojamos panašiu į šerdies ir apvaskalo tipo gijų būdu, tik čia į šerdį tiekiamas polimeras, kuris po verpimo yra pašalinamas, ištirpinant organiniame tirpiklyje.
- Daugiafunkcinės bikomponentės (iš kelių komponentų) gijos – tai visos aukščiau išvardytos gijos, tik formuojamos naudojant papildomus priedus, pavyzdžiui, nanodaleles. Tokie priedai medžiagai gali suteikti papildomo funkcionalumo, pavyzdžiui,  $TiO_2$  pasižymi antibakterinėmis savybėmis. Gijų laidumui elektros srovei keisti galima pridėti grafeno, geležies; gijų sustiprinimui gali būti naudojami celiuliozės nanokristalai, nanovamzdelinė anglis. Taip pat gijos gali būti papildomos vaistais, pavyzdžiui, antibiotikais vaistų atpalaidavimo sistemoms [11].

### 1.3. Elektrinio verpimo būdu suformuotų medžiagų pritaikymo sritys

Elektrinio verpimo būdu suformuotos gijos panaudojamos filtravime (pavyzdžiui, vandens filtravimui), elektronikoje (elektromagnetinės sąsajos ekranavimas), optiniuose prietaisuose (LCD), biomedicinoje (tvarsliava, vaistų perdavimas), jutikliuose (biocheminiai, įtampos jutikliai), tekstilės produktuose (sportiniuose drabužiuose, karinėje aprangoje). Elektrinis verpimas iš polimero lydalo plačiai naudojamas audinių inžinerijoje, biomedicinos inžinerijoje, biojutikliuose, specialiojoje aprangoje [11, 17].

### 1.4. Elektrinio verpimo būdu suformuotų neaustinių medžiagų panaudojimas medicinoje

Egzistuoja šimtai polimerų, kuriuos įmanoma suverpti elektrinio verpimo būdu. Polimerai gali būti skirstomi į dvi grupes: gautus iš natūralių šaltinių ir dirbtinius [13]. Polimerų pavyzdžiai pateikti 2 lentelėje.

2 lentelė. Skirtingų rūšių polimerų pavyzdžiai [13, 18]

Natūralios kilmės polimerai	
Kolagenas; Želatina; Šilkas; Chitozanas; Fibrinogenas;	Hialurono rūgštis; Celiuliozė; Lamininas; Fibronektinas; Chitozanas / agarozė.
Sintetiniai polimerai	
PLGA (poli (pieno-glikolio rūgštis)); PCL (poli-6-heksanolidas); PS (polistirenas); PU (poliuretanai); PNIPAM (poli (N-izopropilakrilamidas);	PLLA (poli (L-laktidas)); PLLA-CL (poli (L-laktidas-6-heksanolidas)); PEG-PCL (polietilenglikolis-poli-6-heksanolidas); PEO (Poli (etileno oksidas)); Sp(EO-stat-PO)-PLGA – (angl. <i>six-armed star-shaped poly(ethylene oxide-stat-propylene oxide - poly(d,l-lactide-co-glycolide))</i> ).
Natūralių ir sintetinių polimerų mišiniai	
Kolagenas / PCL; Želatina / PLGA; Chitozanas / PVA – chitozanas / poli (vinilo alkoholis);	Šilkas / PEO; HAP / PLLA – hidroksiapatito dalėlės / PLLA; HAP / Kolagenas / PVA – hidroksiapatito dalėlės / kolagenas / PVA.

Elektrinio verpimo būdu suverpiama neaustinė medžiaga, kuri pasižymi porėtumu ir dideliu savituoju paviršiaus plotu – gijos, kurių skersmuo yra nuo 5 iki 500 nm, turi apie 10000–100000 m<sup>2</sup>/kg siekiantį savitą paviršiaus plotą. Tokios elektrinio verpimo būdu gautos neaustinės medžiagos struktūra yra panaši į žmogaus audinių tarpląstelinę matriksą, todėl tokios medžiagos yra svarbios audinių regeneracijos medicinoje. Audinių inžinerija – tarpdisciplininė mokslo ir inžinerijos šaka, kuri apima medžiagų mokslą, biomedicininę inžineriją, ląstelių biologiją ir kamieninių ląstelių mokslą. Šioje mokslo šakoje kuriami biologiniai pakaitalai skirti atkurti, palaikyti pažeistus audinius ir organus bei pagerinti jų funkcijas. Sėkmingai audinių regeneracijai kuriamos pažangios, išmaniosios biomedžiagos – laikini tarpląstelinio matrikso karkasai, kurie ląsteles gali paskatinti prisiimti specializuotas funkcijas. Elektrinio verpimo būdu suformuotos nano-mikrogijos turi daug pritaikymų audinių inžinerijoje: kraujagyslėse, odoje, kauluose, nervų

sistemoje, saugyslių ir raiščių audiniuose. Biomedicininė neaustinių medžiagų gamyba yra paremta biopolimerų, natūralių medžiagų kartu su vaistais (pavyzdžiui, naproksenu, sulfisoksazolu) bei pasižyminčių antibakterinėmis savybėmis eterinių aliejų (pavyzdžiui tokoferolio, eugenolio) naudojimu. Medžiagų elektriniam verpimui pasirinkimo galimybės leidžia derinti funkcines medžiagų savybes: biologinį skaidumą; biologinį, antimikrobinį ir antibakterinį aktyvumą. Elektrinio verpimo būdu suformuoti karkasai yra tinkami vaistų perdavimo sistemoms, kurios leidžia parinkti medžiagų morfologiją, fizines, biologines, chemines charakteristikas. Vaistų išleidimui difuzijos ir karkaso irimo arba tik difuzijos būdu kontrolei gali būti naudojami biologiškai suyrantys arba neirūs biopolimerai. Naudojant įvairias elektrinio verpimo technikas, gali būti taikomi skirtingi papildymo vaistais metodai: dengimas, įterpimas, kapsulių su vaistais įterpimas [19, 20].

## **1.5. Elektrinio verpimo būdu suformuotų neaustinių medžiagų iš natūralių polimerų gamybos ir savybių analizė**

### **1.5.1. Elektrinio verpimo būdu suformuotų neaustinių medžiagų iš keratino gamybos ir savybių analizė**

Keratinas yra baltymas aptinkamas gyvūnų audiniuose, plaukuose, raguose, kanopose, naguose, roplių žvynuose, paukščių snapuose ir plunksnose [21]. Keratinai yra dviejų pagrindinių tipų: alfa keratinas, aptinkamas žinduolių griaučiuose ir beta keratinas, kuris pasižymi stipresnėmis mechaninėmis savybėmis nei alfa keratinas [5]. Vilnos keratinas pasižymi tokiomis savybėmis kaip biologiniu skaidumu ir biologiniu suderinamumu. Keratino išskyrimui iš vilnos tiriami įvairūs metodai: cheminiai, mechaniniai, joniniai. Cheminiu metodu keratinas išskiriamas hidrolizuojant baltymus, cheminiuose reagentuose skaidant disulfidinius ryšius. Taikant mechaninį metodą disulfidiniai ryšiai nutraukiami traiskant, ekstruzijos būdu (angl. *extrusion*), mikrobangomis (angl. *microwave*), garų sprogdinimu (angl. *steam explosion*). Iš vilnos išskirtas keratinas yra perdirbamas į plėveles, nano-mikrogijas, hidrogelius, aerogelius. Šios biomedžiagos panaudojamos audinių inžinerijoje karkasams, žaizdų tvarsliaivoms, medžiagoms su kontroliuojamu vaistų atpalaidavimu, tačiau keratinas yra per silpnas naudoti vienas [22]. Keratino karkasų gamyba yra sudėtinga dėl prasto keratino tirpumo vandenyje ir organiniuose tirpikliuose, prastų viskoelastinių savybių ir mažos molekulinės masės [21]. Keratinas, siekiant pagerinti mechanines savybes, maišomas su poli (vinilo alkoholiu) (PVA), polietileno oksidu (PEO), šilko fibroinu (SF), poli-6-heksanolidu (PCL), poli (pieno rūgštimi) (PLA), chitozanu; verpiama biologiškai suderinama, antibakterinė poliuretano (PU), keratino, sidabro nanodalelių (AgNP) kompozitinė žaizdų tvarsliaiva. Regeneruotas vilnos keratinas tampa perspektyviu biomedicinoje dėl keratino savybės suformuoti akytus arba pluoštinius karkasus, kurie pasižymi struktūrine įvairove, palaiko ląstelių prisitvirtinimą ir platinimą [22].

Y. Wang [22] ir bendraautoriai suverpė PCL ir keratino nano-mikrogijų neaustinę medžiagą (angl. *mats*), kuri, siekiant suteikti antibakterines savybes, buvo chloruota natrio hipochloride. PCL koncentracija siekė 12,5 %, naudotos keratino koncentracijos: 1 %, 2 %, 3 %, 4 %, 5 %. Medžiagos, turinčios  $0,78 \pm 0,01$  % aktyvaus chloro, pasižymėjo geru antibakteriniu aktyvumu: *S. aureus* tapo neaktyvios po 5 minučių, *E. coli* O157:H7 – po 1 minutės, taip pat šios medžiagos buvo necitotoksiškos [22].

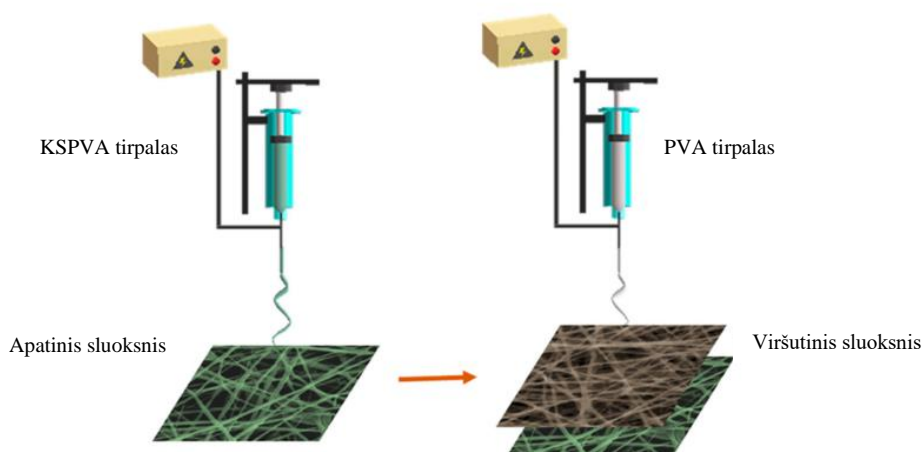
S. Su ir bendraautoriai [23] elektrinio verpimo būdu suverpė kompozitines medžiagas iš PCL, PEO, hialurono rūgšties bei keratino, kurios yra skirtos žaizdų gydymui. Keratinas ir hialurono rūgštis (HA) naudotos kaip bioaktyvios medžiagos, skatinančios žaizdų gijimą. Verpime naudotas keratinas išgautas iš gyvūnų kanopų, hialurono šaltinis – gaidžių skiauterės. Naudotos dvi skirtingos elektrinio verpimo rūšys: verpimo iš emulsijos ir bendraašis. Suverptos medžiagos nebuvo citotoksiškos pelių fibroblastinių ląstelių kultūrai, o kolagenas ir hialurono rūgštis sinergiškai skatino ląstelių gyvybingumą bei platinimąsi [23].

G. M. Fortunato ir bendraautoriai [6] suverpė neaustines medžiagas iš keratino ir želatinos. Keratinas, naudotas verpime išgautas iš vištų plunksnų, želatina – iš kiaulės odos. Suverptos medžiagos buvo biologiškai suderinamos ir ant jų galėjo išgyventi žmogaus epitelio ląstelės, žiurkių neuronai, pirminiai žmogaus odos fibroblastai. Didžiausiu ląstelių dauginimusi pasižymėjo žmogaus epitelio, todėl tokios medžiagos galimai gali būti pritaikomos epitelinio audinio regeneracijai [6].

Y. Esparzas [21] ir bendraautoriai suverpė keratino ir PVA karkasus, termiškai sujungtus kryžminiu ryšiu. PVA – vandenyje tirpus polimeras, suderinamas su žmogaus audiniais ir biologiškai absorbuojantis. Keratino šaltinis buvo baltų vištų plunksnos. Sėkmingai į neaustines medžiagas buvo suverpti keratino / PVA / citrinos rūgšties tirpalai, kurių sudėtyje buvo iki 30 % keratino. Terminis nano-mikrogijų sujungimas kryžminiu ryšiu tarp PVA hidroksilo grupių ir citrinos rūgšties karbonilo grupių, pagerino nano-mikrogijų stabilumą vandeniniame tirpale. Ant suverptų neaustinių medžiagų galėjo augti fibroblastai [21].

M. Mohammadi-Ranjbar ir bendraautoriai [5] atliko hibridinių karkasų, susidedančių iš keratino / PVA ir PCL, skirtų odos regeneracijai, gamybos tyrimą. Verpimui buvo panaudotas vilnos keratinas, išskirtas iš Irano *afshari* avių. Verpimui buvo paruošti skirtingų maišymo santykių keratino / PVA tirpalai: 70/30, 50/50 ir 30/70 su galutine 12 % koncentracija. PCL tirpalo koncentracija buvo 15 %. Hibridinis nano-mikrogijų substratas buvo formuojamas dviejų adatų. Buvo stengtasi, kad pagamintoje struktūroje keratino / PVA ir PCL kiekiai būtų vienodi (50:50). Keratino / PVA (50:50) – PCL nano-mikrogijos pasižymėjo moduli ir mechaniniu stiprumu, kuris gali atkartoti odos modulį, elastingumą bei mechaninį stiprumą. Karkasai buvo necitotoksiški fibroblastų ląstelėms. Nano-mikrogijos buvo atsparios bakterijų dauginimuisi [5].

Nuoseklusis elektrinis verpimas



7 pav. Nuosekliojo elektrinio verpimo schema [24]

D. O. Sanchez'as Ramirez'as ir bendraautoriai [24] iš PVA bei vilnos keratino suverpė asimetrines nano-mikrogijų membranas, skirtas žaizdų gydymui. Verpimui buvo paruošti du tirpalai iš keratino (KS) 2,5 % ir 5,0 % koncentracijų, ir du tirpalai iš PVA, 9 % ir 15% koncentracijų. 15% PVA buvo sumaišytas su KS tirpalu (2,5 % ir 5,0 %), santykiu 1:1 – paruošti KSPVA1 ir KSPVA2 tirpalai. PVA 9 % tirpalas buvo verpiamas norint suformuoti PVA nano-mikrogijų (PVA – NFs) viršutinį sluoksnį. Nuoseklaus elektrinio verpimo schema pateikta 7 paveikslėlyje. Šiame darbe buvo pasiūlytas alternatyvus metodas, apimantis asimetrinių, elektrinio verpimo būdų suformuotų platformų panaudojimą, siekiant atkartoti anatomines odos savybes gijimo metu, atitinkamai pagerinant žaizdų gijimą. Asimetrinės membranos – dvisluoksnės struktūros, kurios gali imituoti abiejų odos sluoksnių – epidermio ir dermos savybes. Viršuje (epidermio pusėje) sistema turi kryžminiu ryšiu sujungtų PVA – NFs nanogijų sluoksnį, pasižymintį tankią struktūrą ir pakankamu šlampumu, kad galėtų apsaugoti žaizdą, ribotų greitą paviršiaus dehidrataciją ir sumažintų mikroorganizmų (bakterijų) difuziją. Apačioje (dermos pusėje) sistemą sudaro tarpusavyje sujungtas akytas sluoksnis, kuris pasižymi didele sugertimi, kad būtų reguliuojama skysčio adsorbcija, molekulių transportavimas ir visiškas žaizdos drenavimas. Viršutinis medžiagos sluoksnis sudarytas iš PVA – NFs, imituojant epidermio cheminį stabilumą ir šlampumo savybes. Morfologiniais tyrimais buvo įrodyta, kad PVA – NFs yra tinkamos viršutiniam sluoksniui, dėl skersmenų pasiskirstymo ir porėtumo. Apatinis sluoksnis buvo pagamintas integruojant PVA ir vilnos keratiną, kuris buvo išskirtas per sulfitolizę. *In vitro* testai parodė akivaizdų ląstelių adhezijos pagerėjimą dėl keratino, jo biologinio suderinamumo, šlampumo, tinkamo imituoti dermos savybes [24].

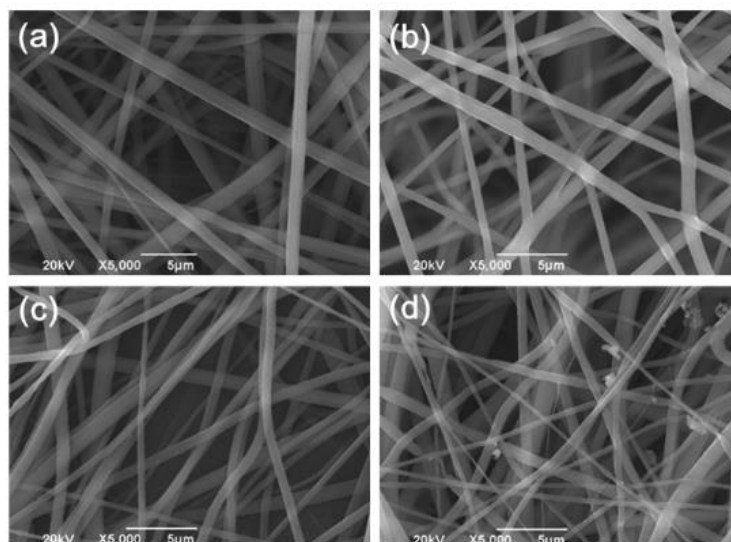
### **1.5.2. Elektrinio verpimo būdu suformuotų neaustinių medžiagų iš kolageno gamybos ir savybių analizė**

Kolagenas – molekulė, susidedanti iš trijų polipeptidinių *a* grandinių, kurios yra tarpusavyje susipynusios. Šis baltymas pasižymi žemu imunogeniškumu, geru laidumu, biologiniu suderinamumu ir biologiniu skaidumu. Taip pat kolagenas reguliuoja ląstelių morfologiją, adheziją, migraciją, diferenciaciją. Dėl visų minėtų priežasčių kolagenas yra tinkamas naudoti audinių inžinerijoje kaip biomedžiaga. Tačiau pasižymi ir tam tikrais trūkumais – jo neįmanoma naudoti tam tikrose audiniuose, nes kolageno atraminės struktūros pasižymi per mažu mechaniniu stipriu ir struktūriniu stipriu po sudrėkinimo [25].

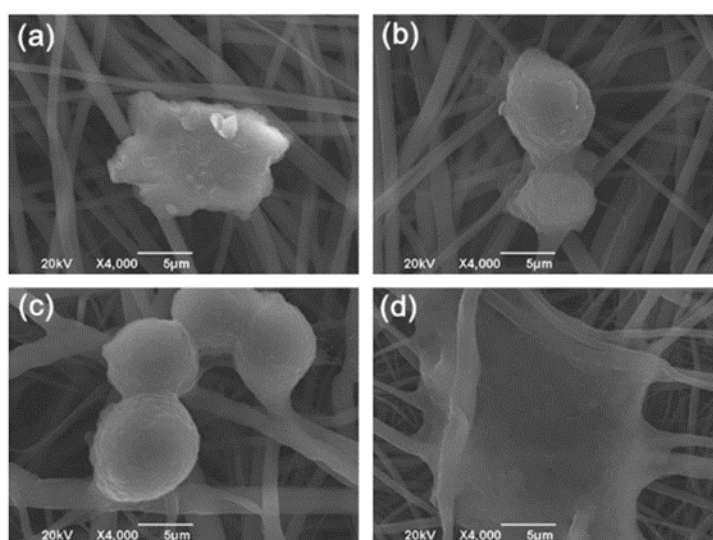
Šiuo metu yra žinomi 28 kolageno tipai. 1 tipo kolagenas sudaro daugiau kaip 90 % žmogaus kūne randamo kolageno. 1 ir 3 tipo kolagenas yra pagrindinės žmogaus odos sudedamosios dalys, 2 tipo kolagenas aptinkamas kremzlėse [26]. Kolagenas gali būti išgaunamas iš beveik visų gyvūnų. Audinių inžinerijoje naudojamas kolagenas, išgautas iš galvijų odos, saugyslių, žiurkių uodegų, kiaulių odos [27]. Taip pat audinių inžinerijoje yra naudojamas pirmo tipo kolagenas ir želatina, kuri išgaunama iš gyvulių skerdienos atliekų: saugyslių, kaulų, odos, žvynų [26]. Thomas ir kt. rašė apie vilnos baltymo, S-sulfokeratino, verpimą [28]. Kolagenas, išgautas iš skirtingų rūšių, pasižymi skirtingomis savybėmis [27]. Taip pat kolageno savybės priklauso nuo žaliavos išgavimo sąlygų. Kolagenas laikomas saugia biomedžiaga, tačiau šis baltymas yra gyvulinės kilmės, dėl to kyla susirūpinimas dėl jo imunogeniškumo [26]. Rekombinantinis kolageno šaltinis yra vienas naujesnių, kuris yra išgaunamas rekombinantinėse sistemose – augaluose, bakterijose, vabzdžių ląstelėse, mielėse. Žmogaus rekombinantinis kolagenas pašalina patogenų transmisijos riziką [27]. Elektriniam verpimui tinkami kolagenai gali būti išgaunami iš daugelio šaltinių. Elektrinio verpimo būdu suverpti 1, 2, 3 ir 4 tipo kolagenai. Daugelyje tyrimų [27] nano-mikrogijos yra verpiamos iš 1



tipo kolageno, išgauto iš galvijų odos. Taip pat tirtas rekombinantinio žmogaus kolageno panaudojimas elektriniame verpime [27]. Elektriniam verpimui skirtose tirpaluose, baltyminiai polimerai gali būti maišomi su organiniais polimerais – tiek natūraliais, tiek sintetiniais. Šio polimerų maišymo tikslas – gijų mechaninių savybių gerinimas, pavyzdžiui, šiluminio stabilumo, morfologijos, skaidumo. Taip pat siekiama pagerinti gijų biofunkcionalumą, mažinant baltymo denatūravimą norint jį suverpti. Šiems tikslams pasiekti naudojami polimerai: polidioksanonas (PDO), polietileno oksidas (PEO), polietileno tereftalatas, poliglikonatas, poli (pieno-glikolio rūgštis) (PLGA), poli (L-laktidas) (PLLA), (poli (L-laktidas-6-heksanolidas)) (PLCL), polistirenas (PS), poli (vinilo alkoholis) (PVA), chitozanas ir hialurono rūgštis (HA). Taip pat kolagenas gali būti maišomas su polietileno oksidu (PEO), šilko fibroinu (SF) [26].



**8 pav.** Kolageno / PCL gijų SEM fotografijos, priartintos 5000 kartų (a) Nilo tilapijos kolageno koncentracija 4%, (b) 6%, (c) 8%, (d) 10% [29]



**9 pav.** L929 ląstelių morfologija ant karkasų po 3 dienų, priartinta 4000 kartų (a) Nilo tilapijos kolageno koncentracija 4%, (b) 6%, (c) 8%, (d) 10% [29]

Q. Zhang‘as ir bendraautoriai [29] suverpė kolageno / PCL karkasus (žr. 8 ir 9 pav.). Karkasai buvo suverpti su skirtingomis kolageno koncentracijomis: 4 %, 6 %, 8 % ir 10 %. Naudotas kolageno šaltinis – Nilo tilapijos oda. Žuvies odos panaudojimas panaikina užkrėtimo galvijų spongiformine

encefalopatija pavojų. Kolageno tirpinimui buvo panaudota acto rūgštis 80 %, PCL tirpinimui – chloroformo ir metanolio (3:1) mišinys. Abejų polimerų mišiniai buvo sumaišyti santykiu 80:20 (kolagenas / PCL). Suverptų gijų skersmuo siekė nuo  $987 \pm 274$  nm iki  $689 \pm 299$  nm – didėjant kolageno koncentracijai, gijų skersmuo mažėjo. Karkasų terminė elgsena ir mechaninės savybės parodė, kad jie tinkami naudoti chirurgijoje. Apskritiminio dichrozmo (angl. *circular dichroism*) spektro tyrimas parodė, kad suverptas kolagenas iš dalies denatūravo. Kolageno / PCL karkasai pasižymėjo mažu irimo greičiu, dideliu ląstelių paplitimo greičiu, gera ląstelių adhezija, charakteringa fibroblastinių ląstelių morfologija per karkasą. Ypač šios savybės buvo būdingos karkasui su 8 % kolageno. Kolageno / PCL karkasai turi potencialo būti naudojami audinių inžinerijoje [29].

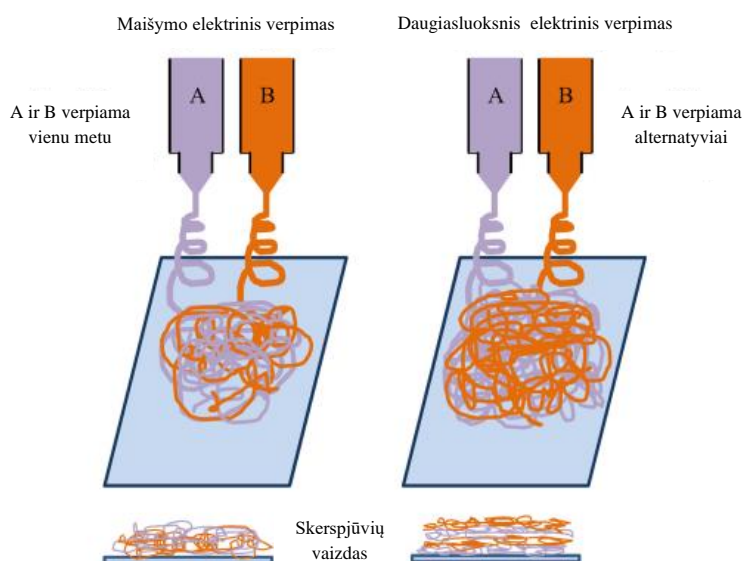
Kolageno ir PCL nano-mikrogijas suverpė V. Chakrapan'is Yogeshwar'as [30] ir bendraautoriai. Naudotas galvijų odos 1 tipo kolagenas. Kolageno / PCL nano-mikrogijos potencialiai gali būti panaudojamos odos, kraujagyslių audinių inžinerijoje. Šiame tyrime buvo atsisakyta heksafluoro izopropanolio (HFIP) kaip kolageno tirpiklio. Verpiant su HFIP kolagenas gali denatūruoti arba virsti želatina. HFIP buvo pakeistas aplinkai palankesne ledine acto rūgštimi. Verptos šios sudėties gijos: 100 % kolageno; 75 % kolageno ir 25 % PCL; 50 % kolageno ir 50 % PCL; 25 % kolageno ir 75 % kolageno; 100 % PCL; 85 % kolageno ir 15 % PCL. Suverptų gijų skersmuo siekė 100–200 nm, suverpta kolageno / PCL neaustinė medžiaga pasižymėjimo gebėjimu sugerti vandenį ir 60 % siekiančiu porėtumu. Furjė transformacijos-infraraudonųjų spindulių spektroskopija (FTIR), termogravimetrinė analizė (TGA), diferencinė skenuojamoji kalorimetrija (DSK) parodė, kad kolagenas ir PCL buvo susieti vandenilniais ryšiais [30].

Kolageno ir elastino neaustines medžiagas, skirtas panaudoti audinių inžinerijoje suverpė L. Buttafoco [31] ir bendraautoriai. Kraujagyslėse yra sutinkami du pagrindiniai baltymai – kolagenas ir elastinas. Šie baltymai ir lygiosios raumenų ląstelės užtikrina kraujagyslių stiprumą, elastingumą, formos išlaikymą. Verpimui skirtas tirpalas buvo paruoštas iš pirmo tipo kolageno, išgauto iš veršelio odos bei iš elastino, išgauto iš galvijų kaklo raiščių. Baltymai buvo tirpinami 10 mM druskos rūgštyje (HCl), kambario temperatūroje. Paruoštų tirpalų (kolageno, kolageno / elastino) koncentracijos siekė nuo 1 % iki 5 %. Kolageno ir elastino mišinių santykiai buvo 3:1, 2:1, 1:1, 1:2 ir 1:3. Į visus tirpalus buvo pridėta didelės molekulinės masės PEO (koncentracija: 5g / 100ml) ir natrio chlorido (koncentracija: 42,5 mM). Suverptos neaustinės medžiagos buvo stabilizuotos sujungiant kryžminiu ryšiu su *N*-(3-dimetilaminopropil)-*N'*-etilkarbodiimido hidrochloridu (EDC) ir *N*-hidroksisukcinimidu (NHS). Toks apdorojimas neaustinėms medžiagoms suteikė aukštą terminį stabilumą – denatūravimo temperatūra: 79 C°. Suverptų neaustinių medžiagų gijų skersmuo siekė nuo 220 nm iki 600 nm. Ant suverptų neaustinių medžiagų buvo auginamos lygiosios raumenų ląstelės, per 14 dienų ant medžiagų užaugo susiliejęs ląstelių sluoksnis [31].

J. Rnjak-Kovacina [32] ir bendraautoriai suverpė elastino ir kolageno kompozitinius karkasus, skirtus odos audinių inžinerijai. Karkasų verpimui buvo panaudotas rekombinantinis žmogaus tropoelastinas, išgrynintas iš bakterijų, ir tirpus, avies 1 tipo kolagenas. Suverptų karkasų sudėtis: 100 % tropoelstino; 80 % tropoelastino ir 20 % kolageno; 60 % tropoelastino ir 40 % kolageno; 50 % tropoelastino ir 50 % kolageno; 100 % kolageno; 80 % tropoelastino ir 20 % kolageno. Karkasai pasižymėjo didesniu porėtumu, pagerinta ląstelių migracija, didesne ląstelių plitimo sparta [32].

I. J. Hall'as Barrientos'as ir bendraautoriai [33] suverpė kolageno nano-mikrogijas su poli (pieno rūgštimi) (PLA). Elektriniam verpimui paruošti tirpalai iš: PLA, chloroformo (CLF), N, N-dimetilformamido (DMF), sumaišytų santykiu 9:1. I tipo kolagenas, išgautas iš veršelio odos, PLA buvo ištirpinti heksafluorpropanolyje (HFP), abiejų polimerų koncentracija 8 %. PLA sumaišyta su kolagenu, kurio koncentracija 1 %. 1 % kolagenas panaudotas aukštesnėmis koncentracijomis: nuo 2% iki 10 %. Panaudotas 1 % irgasanas, taip pat 0,5 % levofloksacinas. Palyginus PLA / vaistų ir PLA / kolageno / vaistų gijas, kolageno įtraukimas lėmė mažesnę gijų skersmenį. Taip pat, PLA ir PLA / kolageno gijos su levofloksacinu pasižymėjo mažesniu gijų skersmeniu. Paviršiaus energijos analizė (SEA) parodė, kad, iš dviejų vaistų, levofloksacinas (LEVO) turėjo didesnę dispersinę paviršiaus energiją negu irgasanas. Vaistų atpalaidavimo profilis bandiniuose keitėsi įtraukiant kolageną, reikšmingiausias matomas pokytis – staigus atpalaidavimas PLA / LEVO bandiniuose, ilgalaikis atpalaidavimas PLA / kolageno / LEVO bandiniuose [33].

Q. Yao Ir bendraautoriai [34] suverpė kolageno bei (poli (L-laktido-6-heksanolido)) (PLCL) karkasus, skirtus junginės audinių inžinerijai. PLCL yra poli (L-laktido) ir poli-6-heksanolido kopolimeras, PLCL yra biologiškai skaidus poliesteris ir dėl savo palankių mechaninių savybių yra dažnas audinių inžinerijoje. PLCL trūkumai – stipri hidrofobija ir natūralių ląstelių atpažinimo vietų trūkumas, dėl to jo pritaikymas karkasams audinių inžinerijoje yra limituotas. Elektriniam verpimui buvo paruoštas I tipo kolageno ir PLCL tirpalas, kur tirpalų santykis buvo 25:75. Suverpto karkaso storis: 20 μm, karkasas pasižymėjo dideliu akytumu, vidutinis gijų skersmuo:  $248,83 \pm 26,44$  nm. Karkasai pasižymėjo dideliu tempiamuoju stipriu ir hidrofiliškumu. Konjunktyvinės epitelio ląstelės, pasėtos ant karkasų, gerai dauginosi ir pasižymėjo dideliu ląstelių gyvybingumu [34].



10 pav. Maišymo ir daugiasluoksnio elektrinio verpimo schemas [27]

S. Kidoak'is ir kt. [27] suverpė daugiasluoksnį karkasą. Karkasas, sluoksnis po sluoksnio, buvo verpiamas iš segmentinio poliuretano (PU), stirenintos želatinos, I tipo kolageno, dvisluoksnį vamzdelinių konstrukcijų, suverptų nuoseklaus elektrinio verpimo būdu iš I tipo kolageno ir segmentinio PU. Daugiasluoksniai karkasai gali būti panaudojami audinių inžinerijoje, pavyzdžiui, kraujagyslių, odos. Kiekvienas tokio karkaso sluoksnis pasižymi savitais struktūriniais požymiais,

biologiniu aktyvumu, fizikinėmis savybėmis. Taip pat kolageno kompozitų verpimas gali būti vykdomas iš dviejų skirtingų tirpalų, panaudojant dvi skirtingas adatas (žr. 10 pav.) [27].

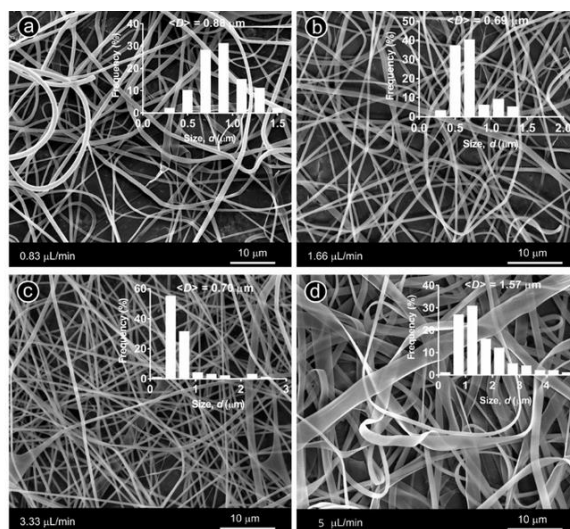
### **1.5.3. Elektrinio verpimo būdu suformuotų neaustinių medžiagų iš želatinos gamybos ir savybių analizė**

Želatina – polimeras gaunamas iš dalinės kolageno hidrolizės [35]. Želatina pasižymi daugeliu kolagenui būdingų savybių: biologiniu suderinamumu, biologiniu skaidumu, mechaniniu stiprumu, dėl jo amino rūgščių sudėties ir peptidų mimikrijos. Dėl savo savybių yra tinkamas kurti įvairių formų baltymingoms struktūroms, kurios patvarumu ir mechaniniu stiprumu yra artimos tarpląstelinei matricai [36]. Želatina idealiai tinka audinių inžinerijos karkasų formavimui: nervų audinių inžinerijai, žaizdų gydymui, sluksniuotinei odos rekonstrukcijai, pasinaudojant ir sintetinių ir panašių į ECM natūralių polimerų pranašumais. Želatinos trūkumai: greita degradacija, prastos mechaninės savybės [37], prastai tirpsta šaltame ir drungname vandenyje [36]. Siekiant padidinti atsparumą fermentams ir stiprumą, želatina stabilizuojama jungiant kryžminiu ryšiu. Jungimui kryžminiu ryšiu naudojami agentai: N,N-(3-dimetilaminopropil)-N'-etilkarbodiimido hidrochloridas (EDC), N-hidroksisukcinimidas (NHS), genipinas [37], glutaraldehidas, D, L-glicerinaldehidas; veikiant reaktyvaus deguonies rūšimis, kurios išgautos naudojant plazminį valiklį [36]. Želatinos elektriniame verpime naudojami tirpikliai: acto rūgštis, skruzdžių rūgštis, etilacetatas, bioaktyvaus įterpimo į kapsules, aktyvaus pakavimo ir audinių inžinerijos paskirtims [35]; maišytos tirpiklių sistemos – acto rūgštis / 2,2,2- trifluoroetanolis (TFE), acto rūgštis / dimetilsulfoksidas (DMSO), acto rūgštis / etilenglikolis (EG) acto rūgštis / formamidas (FA) [36].

N. Okutan ir bendraautoriai [38] suverpė želatinos nano-mikrogijas. Tyrimo tikslas buvo iširti verpiamo tirpalo savybių ir proceso parametrų įtaką elektriniam verpimui bei suverptų bandinių morfologijai. Verpimui naudota B tipo želatina iš galvijų odos. Verpimui paruošti tirpalai: 1. iš 20 % acto rūgšties ir 7 % želatinos, 2. 20 % acto rūgšties ir 20 % želatinos. Verpiant su 7 % želatinos tirpalu gijos nesuformuotos, buvo suverpti lašeliai ir pluoštinės struktūros. Verpiant su 20 % želatinos tirpalu suverptos nano-mikrogijos. Šio tirpalo elektrinis laidumas buvo didesnis, o paviršiaus įtempis mažesnis negu 7 % tirpalo. Didinant tirpalo elektrinį laidumą arba mažinant paviršiaus įtempį arba keičiant abu, gali padėti suverpti įprastines nano-mikrogijas, esant tam tikrai tirpalo koncentracijai. Didesnis padavimo greitis lėmė didesnę gijų skersmenį ir lašelių formavimąsi [38].

F. Topuz'as ir bendraautoriai [36] suverpė želatinos nano-mikrogijas, kurių morfologija kinta nuo apvalios iki plokščios / kaspino formos. Verpimui naudota A tipo želatina, išgauta iš kiaulės odos. Želatina tirpinta koncentruotoje skruzdžių rūgštyje (> 99 %). Naudotos želatinos koncentracijos: 20 %, 25 %, 35 %. Suverptos gijos buvo sujungtos kryžminiu ryšiu panaudojant tolueno 2,4-diizocianatą, acetono ir piridino tirpale. Įtampą didinat nuo 10 kV iki 20 kV, 20 % želatinos gijos perėjo nuo apvalių iki plokščių / kaspino formos. Želatinos koncentracijai esant 25 %, taikyta įtampa nuo 10 kV iki 22 kV. Gijų forma kito nuo apvalių iki plokščių. Želatinos koncentracijai esant 35 % buvo vertinama tiekimo greičio įtaka. Įtampa verpiant siekė 20 kV. Tiekimo greitis siekė 0,83–5 μl/min. Tiekimo greičiui esant mažesniame gijų morfologija buvo apskrita, plokščia, tiekimo greičiui siekiant virš 5 μl/min dominavo plokščios / kaspino formos gijos. Suverpus 25 % ir 35 % želatinos koncentracijos gijas, pastebėta, kad esant aukštai koncentracijai suverptos tik plokščios / kaspino formos gijos. Esant žemai želatinos koncentracijai gautos apvalios gijos, didinant želatinos koncentraciją nuo 20 % iki 25 % nepastebėta jokio aiškaus gijų formos pokyčio,

koncentracijai didėjant iki 35 % formuotos plokščios gijos (žr. 11 pav.). Vykstant verpimui, greitas skruzdžių rūgšties atpalaidavimas vyko esant aukštai įtampai ir didelei želatinos koncentracijai, tai galėjo lemti, kad buvo suverptos plokščios / kaspino formos gijos. Apvalių gijų formavimas vyko esant pastoviam skruzdžių rūgšties garavimui [36].



**11 pav.** Želatinos gijų suverptų esant 35 % tirpalui SEM nuotraukos. Atstumas tarp adatos ir metalinės plokštės – 15 cm. Pritaikyta įtampa – 20 kV. Tiekimo greitis: 0,83 - 5  $\mu\text{L}/\text{min}$  [36].

R. Yao ir bendraautoriai [37] suverpė kompozitinius PCL / želatinos karkasus. Verpimui naudota B tipo galvijų kaulų želatina. Jungimo kryžminiu ryšiu agentai – genipinas bei EDC / NHS. Genipinas yra natūralus produktas, išgaunamas iš sodo augalo. Pastaruoju metu susilaukė susidomėjimo kaip chitozono, kazeino ir kitų amino grupių turinčių baltymų jungimo kryžminiu ryšiu agentas su puikiu biologiniu suderinamumu. Buvo paruoštas 10 % tirpalas verpimui, su skirtingomis PCL ir želatinos koncentracijomis (4:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:4) ištirpinant 6 ml HFIP. Tyrimui buvo pasirinkta naudoti EDC / NHS kaip jungimo kryžminiu ryšiu agentą. Prie EDC / NHS kryžminiu ryšiu jungtų bandinių buvo prisitvirtinę daugiau ląstelių, rodančių geresnę biologinį suderinamumą. Buvo pastebėta, kad gijų skersmens pasiskirstymas tapo vienodesnis didėjant želatinos kiekiui, ypač kai PCL / želatinos santykis pasiekė 1:1 ir daugiau. Nepaisant to, šie skirtumai po sujungimo kryžminiu ryšiu tapo mažiau reikšmingi. 2:1 PCL / želatinos bandinys pasižymėjo didžiausiu tempiamuoju stipriu, ištįsa ir geriausiu mezenchiminių kamieninių ląstelių atsaku – prisitvirtinimu, plitimu, citoskeleto organizavimu [37].

L. Deng ir bendraautoriai [35] hibridinio elektrinio verpimo būdu suverpė želatinos / zeino nano-mikrogijas. Zeinas – baltymų, tirpių alkoholyje, grupė, kurie gali būti suverpti iš skirtingų tirpiklių: etanolio, acto rūgšties ir vandeninio metanolio. Autoriai iškėlė hipotezę, kad zeinas, hibridinio elektrinio verpimo būdu, gali būti vienodai paskirstytas želatinos tinkle, pagerindamas želatinos nano-mikrogijų atsparumą vandeniui. Verpimui naudotas zeinas iš kukurūzų. Verpimui paruoštas tirpalas su galutine 30 % baltymų koncentracija, želatinos / zeino svorio santykiai buvo: 0/1 (GZ01), 1/3 (GZ13), 1/2 (GZ12), 1/1 (GZ11), 2/1 (GZ21), 3/1 (GZ31) ir 1/0 (GZ10). Tirpalai buvo paruošti ištirpinant tam tikrus želatinos ir zeino kiekius 80 % acto rūgštyje. Želatinos masės santykiui didėjant nuo 33,3 % (GZ12) iki 100 % (GZ10), nano-mikrogijų skersmenys palaipsniui didėjo nuo 380,3 nm iki 695,5 nm. Mažiausiu akytumu: 65,5 % pasižymėjo GZ11 nano-mikrogijos. Porėtumas mažėjo, o vėliau padidėjo, didėjant želatinos santykiui. Lydymosi temperatūra palaipsniui didėjo nuo GZ01 iki GZ11 (83,95 C°–113,00 C°), didėjant želatinos santykiui. Tačiau

želatinos santykiui didėjant iki 100 %, lydymosi temperatūra sumažėjo nuo 113,00 C° iki 107,84 C°. GZ11 nano-mikrogijos pasižymėjo didžiausia lydymosi temperatūra, kuri galėtų paaiškinti intensyviausią vandenilinį ryšį tarp želatinos ir zeino molekulių. Zeino gijų (GZ01) kontaktinis kampas, dėl hidrofobinių grupių, buvo 91,5°. Hibridinių gijų sąlyčio su vandeniu kampas padidėjo nuo 104° iki 118°, želatinos santykiui didėjant nuo 25 % (GZ13) iki 50 % (GZ11), tačiau papildomas želatinos pridėjimas iki 75 % (GZ31) sumažino sąlyčio su vandeniu kampą iki 88,7°. Nano-mikrogijos su didesniu zeino santykiu (GZ13 ir GZ12) pasižymėjo didesne trūkimo ištįsa: 87,9 % ir 69,0 %, o tai rodo gerą deformaciją ir lankstumą. Sumažinus zeino santykį iki 50 % (GZ11), nano-mikrogijos tapo trapesnės, trūkimo ištįsa – 8,3 %. GZ12 ir GZ31 gijų tempiamasis stipris skyrėsi reikšmingai, tempiamasis stipris didėjo, didėjant želatinos kiekiui. Želatinos / zeino gijos, po panardinimo į vandenį arba etanolį, išsaugojo 3D akytą struktūrą, nors vis dar buvo stebimas tam tikras brinkimas. Galimas paaiškinimas – zeino dalelės pasiskirstė želatinos tinkle kaip hidrofobinis plastifikatorius, kuris užtikrino stiprią sąveiką vandeninėje aplinkoje, kad išlaikytų želatinos matricos formą [35].

#### **1.5.4. Augalinės kilmės natūralių medžiagų panaudojimo elektrinio verpimo būdu suformuotų neaustinių medžiagų gamyboje analizė**

Daug augalinių medžiagų yra naudojama medicininės paskirties elektrinio verpimo neaustinėms medžiagoms. Žoliniai augalai turi didelį potencialą būti naudojami žaizdų priežiūrai ir gydymui. Žoliniuose ekstraktuose esantys natūralūs junginiai gali paskatinti prarasto audinio gijimą ir atsinaujinimą. Žaizdų gijimui dažnai naudojami augalai yra *Aloe vera* (alijošius), *Curcuma longa* (dažinė ciberžolė), *Melilotus Officinalis* (geltonžiedis barkūnas), *Pothos scandens Linn* [39].

Propolis – bičių iš įvairių augalų surenkama sakinga medžiaga, žinoma dėl antimikrobinio ir priešūždegiminio poveikių [40]. Propolis pasižymi daugeliu gydomųjų savybių: antibakterinėmis, priešgrybelinėmis, antivirusinėmis, antioksidacinėmis, priešūždeginėmis, imunostimuliuojančiomis, priešnavikinėmis. Labai gerai skatina žaizdų regeneraciją. Taip pat propolis pasižymi priešūždegiminiu, antioksidaciniu, regeneruojančiu poveikiu žaizdų gijimui ir padeda išvengti randų [41]. Propolio gaminių antimikrobinis ir priešūždegiminis poveikis daugiausia priklauso nuo flavonoidų, flavonų, fenolio rūgščių ir jų darinių. Propolio antioksidacinis aktyvumas daugiausia lemiamas produkte esančių fenolinių junginių: kempferolio, galangino, kafeatų ir laisvųjų fenolio rūgščių. Lietuvoje surinktas propolis atpažįstamas pagal dominuojančias ferulo ir kumaro fenolio rūgštis. Patvirtinta, kad propolis pasižymi antibiotiniu aktyvumu [40].

*Calendula officinalis* (medetkų ekstraktas) – vienas iš seniausių žmonėms naudojamų vaistinių augalų [42]. *Calendula officinalis* (*C.officinalis*) – svarbus vaistinis augalas, kuris dažniausiai yra naudojamas gydant odos pažeidimus: nudegimus, mėlynes, bėrimus, įpjovimus ir pėdų opas. Pagrindiniai *C.officinalis* junginiai yra karotenai, triterpenoidai, terpenoidai, steroidai, tokoferoliai, chinonai, fenoliniai junginiai, angliavandeniai, eteriniai aliejai, mineralai ir riebalų rūgštys [43], pagrindiniai žiedų komponentai: saponinai, flavonoidai (arba bioflavonoidai), triterpenai ir seskviterpenai [42]. *Calendula officinalis* pasižymi priešūždegiminiu ir priešedeminiu poveikiu, aktyvumu prieš ŽIV, antibakteriniu, priešgrybeliniu poveikiu, priešvėžinių limfocitų aktyvavimu ir žaizdų gydymo savybėmis [42].

*Aloe Vera* yra vienas iš gausiausių natūralių biopolimerų [44]. Augalas sudarytas iš iki 98 % vandens, o lapai turi daugiau kaip 75 komponentus: vitaminų, mineralų, fermentų, paprastų ir

sudėtingų cukrų, antrachinonų, flavonoidų, lignino, saponino, sterolių, aminorūgščių ir salicilo rūgšties [45]. Pagrindinė *Aloe Vera* sudedamoji dalis yra aloinas. Aloinas gali sumažinti skausmą ir uždegimą, skatinti odos ląstelių vystymąsi ir atsinaujinimą. Gali būti naudojamas kaip antibakterinis, antioksidacinis, priešuždegiminis agentas skirtas žaizdų gydymui [45].

Ramunėlės (*Matricaria recutita L.*) – seniausias ir vienas iš daugiausiai vartojamų vaistinių augalų. Pasižymi antimikrobinu, priešuždegiminiu ir antioksidaciniu poveikiu yra tiesiogiai naudojamos įvairiems gydymo tikslams: vėžio terapijai, diabetinių žaizdų gydymui ir periodontinių traumų taisymui [46]. Taip pat ramunėlė yra priešalerginė, efektyvi gydant egzemą [47].

*Pinus* šeimos rūšys yra gerai žinomos dėl vaistinių savybių, kurios susijusios su chemine sudėtimi. Vandeninis *P.halepensis* (alepo pušies) žievės ekstraktas yra gausus antioksidantų (polifenolių, įskaitant daugiausia procianidinus ir fenolio rūgštis, apsaugo arba sumažina žalą odai, sukeliama UV spinduliuotės, rentgeno spindulių [48].

Pastaruoju metu rašoma apie keletą farmakologinių *L. inermis* (chna) pranašumų, chna pasižymi antihelminčiais, imunomoduliuojančiais, priešnavikinėmis, antioksidacinėmis, apsaugančiomis nuo UV spindulių, žaizdų gydymo ir antimikrobinėmis savybėmis. Be to, apie *L. inermis* genotoksiškumo riziką nerašoma [49].

Aliejus, išgautas iš *C.longa* (dažinės ciberžolės), pasižymi biomedicinėmis savybėmis, pavyzdžiui, priešuždegiminėmis, antitrombozinėmis, antibakterinėmis, priešvėžinėmis, priešgrybelinėmis, priešvėžinėmis, hipolipideminėmis, hepatoprotekcinėmis [50].

*Hypericum perforatum* (paprastoji jonažolė), priklausanti *Hypericaceae* šeimai, ilgą laiką laikoma vertingu augaliniu vaistu. Augale yra flavonoidų, hiperforino ir hipericino [51].

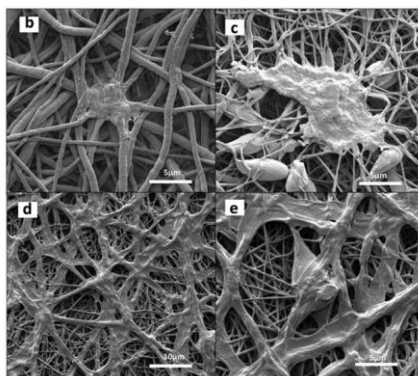
Naujausi tyrimai rodo, kad *Inula graveolens (L.)* (debesylo) metanolinis ekstraktas pasižymi antioksidacinėmis ir antimikrobinėmis savybėmis [52].

*Medicago sativa* (mėlynžiedė liucerna) skatina diabetinių traumų gijimą. *Agrimonia eupatoria* (vaistinė dirvuolė) naudojama gydyti odos žaizdoms. *Allium sativum* (valgomasis česnakas) pasižymi antibakterinėmis ir priešgrybelinėmis savybėmis, tinka gydyti bet kokioms žaizdoms. Medus skatina žaizdų gijimą, naikina bakterines ląsteles, apsaugo nuo uždegimų. *Pulmonaria officinalis* (vaistinė plautė) skatina uždegiminių vietų išdžiūvimą ir gijimą, pasižymi antiseptinėmis savybėmis, sukuria baktericidinį efektą, palaiko atviras žaizdas ir leidžia greičiau ir sveikiau sugyti. *Momordica charantia* (granatas) pasižymi antibiotinėmis savybėmis, per trumpą laiką gali išgydyti nudegimus ir žaizdas. *Poix Regine* (pušų sakai) pasižymi antiseptinėmis savybėmis [47].

Įvairių augalinių medžiagų pritaikymas elektriniame verpime matomas tyrėjų darbuose [14], [53-55]. R. Faki ir bendraautorai [53] suverpė vynuogių (*Vitis vinifera L.*) sėklų ekstraktą su: 1. želatina, 2. polivinilo alkoholiu (PVA), 3. PVA /  $\beta$ -ciklodekstrinu, siekiant pagaminti nano-mikrogijas, pasižyminčias antioksidacinėmis savybėmis. Vynuogių sėklų ekstraktas žinomas dėl antioksidacinių savybių, kurios apsaugo žmogaus kūną nuo ligų, pavyzdžiui, Alzheimerio ir vėžio. Vynuogių sėklų ekstraktą sudaro katechinas, epikatechinas, galokatechinas, epigalokatechinas, galo rūgštis, monomerinis flavan-3-olis, procianidino dimerai, trimerai ir aukštesnės polimerizacijos procianidiniai. Polivinilo alkoholis pasižymi geru cheminiu atsparumu, geromis cheminėmis ir mechaninėmis savybėmis, lankstumu, yra bekvapis ir netoksiškas. Ciklodekstrinai, funkciniai

požiūriu, gali būti laikomi tuščiomis kapsulėmis, kurios naudojamos molekulių apsaugai. Antioksidacinių savybių aktyvumui nustatyti buvo panaudoti 2,2'-difetil-1-pikrilhidrazilo radikalo (DPPH) ir 2,2'-azinobio- (3-etilbenzotiazolin-6-sulfonato) (ABTS) tyrimai, fenolio kiekiui prieš ir po elektrinio verpimo nustatyti buvo panaudotas Folin-Ciocalteu metodas. Nustatyta, kad nano-mikrogijų antioksidacinėms savybėms ir fenolio kiekiui įtakos turėjo naudotas polimeras – želatinos gijos pasižymėjo prastesnėmis antioksidacinėmis savybėmis, gijos suverptos iš PVA ir PVA /  $\beta$ -ciklodekstrino, pasižymėjo antioksidacinėmis savybėmis ir po verpimo proceso turėjo visą vynuogių sėklų ekstrakto esančio fenolio kiekį [53].

G. Mutlu ir bendraautoriai [54] tyrė kurkumino turinčių poli (3-hidroksisviesto rūgšties-ko-3-hidroksivalerijono rūgšties) (PHBV) nano-mikrogijas kaip galimą žaizdų tvarsliaivą (žr. 12 pav.). Kurkuminas yra aktyvus ciberžolės komponentas, išgaunamas iš *Curcuma longa L.* šakniastiebių. Kurkuminas yra aktyvus junginys, pasižymintis antioksidacinėmis, priešnavikinėmis ir priešūždegiminėmis savybėmis. Įvairūs tyrimai rodo, kad kurkuminas gali būti pritaikomas biomedicinoje, pavyzdžiui, žaizdų gydymui, dėl palankių farmakologinių savybių. Tačiau daug tyrimų rodo, kad kurkuminas yra hidrofobiškas, prastai tirpsta vandenyje, kas panaikina jo biologinį prieinamumą ir terapinį efektyvumą. PHBV – natūralus, bakterijų polimerizuojamas termoplastinis alifatinis poliesteris. PHBV yra biologiškai skaidus, biologiškai suderinamas pusiau kristališkas polimeras, dėl to gali būti pritaikomas biomedicininėms paskirtims, įskaitant vaistų atpalaidavimo sistemas. I. Han ir kt. nustatė, kad PHBV nano-mikrogijų matricos gali būti naudojamos kaip biologinės tvarsliaivos žaizdoms. G. Mutlu ir bendraautoriai elektrinio verpimo būdu iš polimero suverpė nano-mikrogijas: vien tik iš PHBV; iš PHBV ir 0,1 % kurkumino; PHBV ir 0,3 % kurkumino; PHBV ir 0,5 % kurkumino. Buvo nustatyta, kad suverptos nano-mikrogijos buvo netoksiškos L929 pelių fibroblastams. Gijų brinkimo tyrimas parodė, kad didelis nano-mikrogijų brinkimas gali tinkamai palaikyti ląstelių prisitvirtinimą ir dauginimąsi. Buvo padaryta išvada, kad 0,5 % kurkumino turinčios PHBV nano-mikrogijos yra tinkamiausios naudoti kaip žaizdų tvarsliaiva, kadangi nano-mikrogijos, turinčios didelę kurkumino koncentraciją, padidina ląstelių prisijungimą ir dauginimąsi, be to, pagerina kurkumino farmakologines savybes [54].



**12 pav.** Prisitvirtinusių ląstelių SEM nuotraukos: (b) ant PHBV, (c) ant PHBV / kurkumino (0,1 %), (d) ant PHBV / kurkumino (0,3 %), (e) ant PHBV / kurkumino (0,5 %) [54]

H. Lian ir bendraautoriai [14] suverpė kurkumino turinčias PCL nano-mikrogijas. Nano-mikrogijas buvo suverptos dviem būdais – iš lydalo ir iš tirpalo. Buvo nustatyta, kad iš lydalo suverptos gijos buvo lygesnės ir gebėjo kurkuminą išleisti nedideliais kiekiais. Tyrėjai padarė išvadą, kad iš lydalo suverptos PCL gijos su kurkuminu gali būti tinkamos naudoti vaistų atpalaidavimo sistemose [14].



R. Ramalingam'as ir bendraautorai [55] įrodė, kad audinių inžinerijai naudingos gali būti elektrinio verpimo būdu suformuotos PCL ir želatinos nano-mikrogijų neaustinės medžiagos su antimikrobinu miškinės pokštenės (*Gymnema sylvestre*) ekstraktu. Miškinės pokštenės ekstraktas turi priešūždegiminių ir priešvėžinių savybių, gali būti naudojamas gerinti žaizdų gijimą [55].

## 1.6. Apibendrinimas

Elektrinis verpimas – paprasta nano-mikrogijų gamybos technologija. Elektrinio verpimo būdu suformuojamos gijos, kurių skersmuo yra tarp 50 nm ir 1µm. Elektrinio verpimo būdu gijas galima formuoti iš polimero tirpalo arba lydalo. Įranga reikalinga formuoti gijoms iš polimerinio lydalo arba tirpalo susideda iš vienos arba kelių adatų, siurblio, įvairių konfigūracijų surinkimo detalių, aukštos įtampos šaltinio. Suverptų nano-mikrogijų morfologija priklauso nuo polimerinio tirpalo savybių, gamybos sąlygų, aplinkos sąlygų. Neaustinės medžiagos iš nano-mikrogijų plačiai pritaikomos audinių inžinerijoje derinant biopolimerus ir vaistus, antibakterines medžiagas, eterinius aliejus.

Moksliniuose darbuose keratinas yra maišomas su PEO, PCL ir kitomis medžiagomis, siekiant pagerinti mechanines savybes. Keratiną maišant su hialurono rūgštimi yra skatinamas žaizdų gijimas, o maišant su želatina – pagaminamos neaustinės medžiagos, kurios yra biologiškai suderinamos. Kolageno ir PCL karkasai pasižymi tinkamomis mechaninėms savybėmis naudojimui chirurgijoje. Ant kolageno ir elastino neaustinių medžiagų gali augti raumenų ląstelės, PLCL ir kolageno medžiagos yra tinkamos konjuktyvinėms epitelio ląstelėms daugintis. Želatiną kryžminių ryšių jungiant su EDC / NHS pagerinamas ląstelių biologinis suderinamumas. Želatiną suverpiant su zeinu, želatina tampa atsparesnė vandeniui.

Elektriniame verpime naudojama daug augalinių medžiagų: alijošius, ramunėlė, propolis, medetkos ir kitos. Skirtingų augalinių medžiagų poveikis yra labai įvairus, pavyzdžiui, antibakterinis, priešnavikinis, priešgrybelinis, priešūždegiminis, augalinės medžiagos gali skatinti žaizdų gijimą ir t.t. Augalinių medžiagų pritaikymas elektriniame verpime aprašomas tyrėjų darbuose: želatinos; PVA; PVA / β-ciklodekstrino nano-mikrogijos su vynuogių sėklų ekstraktu pasižymi antioksidacinėmis savybėmis. PHBV ir kurkumino neaustinės medžiagos tiriamos panaudojimui kaip žaizdų tvarsliaiva. Iš polimero lydalo suverptos PCL nano-mikrogijos gali būti panaudojamos vaistų atpalaidavimo sistemose. PCL ir miškinės pokštenės nano-mikrogijos gali būti tinkamos naudoti audinių inžinerijoje.

Tyrimų, aprašančių keratino verpimą su kaulažole, nerasta. Keratinas yra natūralus baltymas pasižymintis naudingomis savybėmis – biologiniu suderinamumu, skaidumu. Keratinas gali būti sumaišomas su antibakterinių savybių turinčiais priedais, pavyzdžiui, sidabro nanodalelėmis, siekiant pagaminti medicinai skirtas medžiagas. Kaulažolė pasižymi daugeliu medicininių savybių: priešūždegiminėmis, žaizdų gijimą skatinančiomis ir kitomis. Maišant natūralų biopolimerą keratiną su augaliniu kaulažolės ekstraktu gali būti suformuojamos biologiškai suderinamos, gydomųjų savybių turinčios medžiagos, kurios galėtų būti pagaminamos pasitelkiant paprastą elektrinio verpimo gamybos technologiją.

## 2. Metodinė dalis

### 2.1. Polimerinių tirpalų paruošimo metodika

Neaustinių medžiagų verpimui paruošti keratino ir keratino su skirtingomis kaulažolės koncentracijomis tirpalai. Vilnos keratino tirpalas buvo paruoštas Kauno technologijos universiteto (KTU) Cheminės technologijos fakultete (CTF) prof. Virgilijaus Valatkos. Keratino tirpalo sudėtis: 14,3 % keratino, 14,3 % distiliuoto vandens ir 71,4 % PEO (polietilenoksido) tirpalo (C = 10 %). Tirpalo žymėjimui parinktas trumpinys: R.

Tyrime naudotos išdžiovintos, iki miltelių susmulkintos kaulažolių šaknys, kurios buvo išbrinkintos etanolyje, macerizuotos ir biofilizuotos. Kaulažolių šaknys paruoštos Lietuvos agrarinių ir miškų mokslų centre (LAMMC).

Kaulažolių tirpalai buvo paruošti dviejų koncentracijų: 5 % ir 7,5 %. Kaulažolė tirpinta cheminėje stiklinėje, naudojant magnetinę lazdelę ir magnetinį maišymo įrenginį (žr. 13 pav.). Tirpalas buvo maišomas iki ištirpo visi kaulažolės gumulėliai, be maišymo magnetine lazdele, tirpalas buvo papildomai maišomas šaukšteliu, siekiant visiškai ištirpinti kaulažolės gumulėlius.



13 pav. Magnetinis maišymo įrenginys [56]

3 lentelėje pateikti tyrimuose naudoti tirpalai.

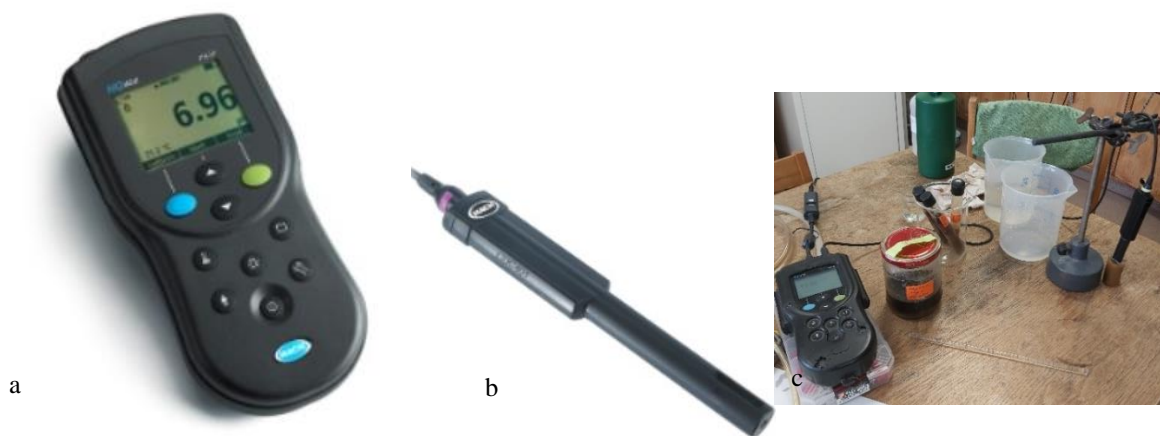
**3 lentelė.** Neaustinių medžiagų verpimui iš keratino ir kaulažolės paruošti tirpalai

Tirpalo sudėtis	Kodas
14,3 % keratino + 14,3% distiliuoto vandens + 71,4 % PEO (C = 10 %)	R
5 % kaulažolės + 95 % distiliuoto vandens	K5
7,5 % kaulažolės + 92,5 % distiliuoto vandens	K7,5
13,8 % keratino + 13,8 % distiliuoto vandens + 68,8 % PEO (C = 10 %) + 3,6 % kaulažolės (C = 5 %)	KR5 (3,6 %)
13,8 % keratino + 13,8 % distiliuoto vandens + 68,8 % PEO (C = 10 %) + 3,6 % kaulažolės (C = 7,5 %)	KR7,5 (3,6 %)
13,2 % keratino + 13,2 % distiliuoto vandens + 66,4 % PEO (C = 10 %) + 7,2 % kaulažolės (C = 5 %)	KR5 (7,2 %)
13,2 % keratino + 13,2 % distiliuoto vandens + 66,4 % PEO (C = 10 %) + 7,2 % kaulažolės (C = 7,5 %)	KR7,5 (7,2 %)

## 2.2. Polimerinių tirpalų savybių analizės metodika

### 2.2.1. Polimerinių tirpalų laidumo elektros srovei matavimo metodika

Polimerinių tirpalų laidumo elektros srovei matavimui naudotas „HACH HQ40D“ (JAV) skaitmeninis dviejų kanalų multimetras (žr. 14 pav. a). Matavimui taip pat buvo naudojamas zondas (žr. 14 pav. b). Matavimai atlikti CTF.

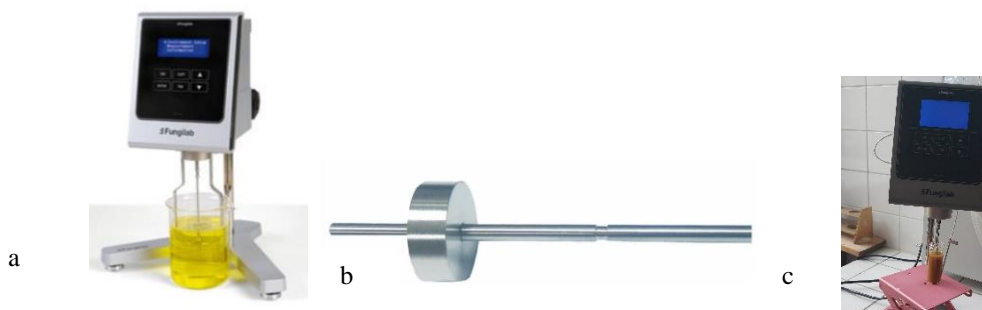


**14 pav.** a – „HACH HQ40D“ skaitmeninis dviejų kanalų multimetras [57], b – zondas [58], c – vaizdas matuojant elektrinį laidumą

Atliekant laidumo elektros srovei matavimus, zondas, prijungtas prie multimetrom, buvo pritvirtintas prie laboratorinio stovėlio, kad jį būtų galima nuleisti į tiriamą tirpalą ir iš jo iškelti; kad būtų fiksuojamas tirpalo laidumas, tirpalas turėjo apsemti zonde esančius elektrodus. Tarp skirtingų tirpalų matavimų, zondas ir elektrodai buvo nuplaunami distiliuotu vandeniu bei nušluostomi popieriniu rankšluosčiu, kad neatsirastų tikimybė tirpalą praskiesti. Kiekvienam tirpalui atlikta po tris matavimus. Multimetras matavimo rezultatus pateikė Ms/cm. Elektrinis laidumas matuotas esant 21 °C.

### 2.2.2. Polimerinių tirpalų klampos matavimo metodika

Polimerinių tirpalų klampos matavimui naudotas „Fungilab™ SMART SERIES“ (JAV) rotacinis viskozimetras, esantis CTF (žr. 15 pav. a). Su viskozimetru naudota verpstė Nr. L2 (žr. 15 pav. b).



**15 pav.** a – rotacinis viskozimetras „Fungilab™ SMART SERIES“ [59], b – verpstė Nr. L2 [60], c – vaizdas matuojant klampą

Matavimas atliktas tirpalą perpylus į laboratorinę stiklinėlę, naudojant tiek tirpalo, kad apsemtų verpstę. Taip pat buvo naudojama pakyla, reguliuoti stiklinėlės aukštį iki verpstės. Kiekvienam

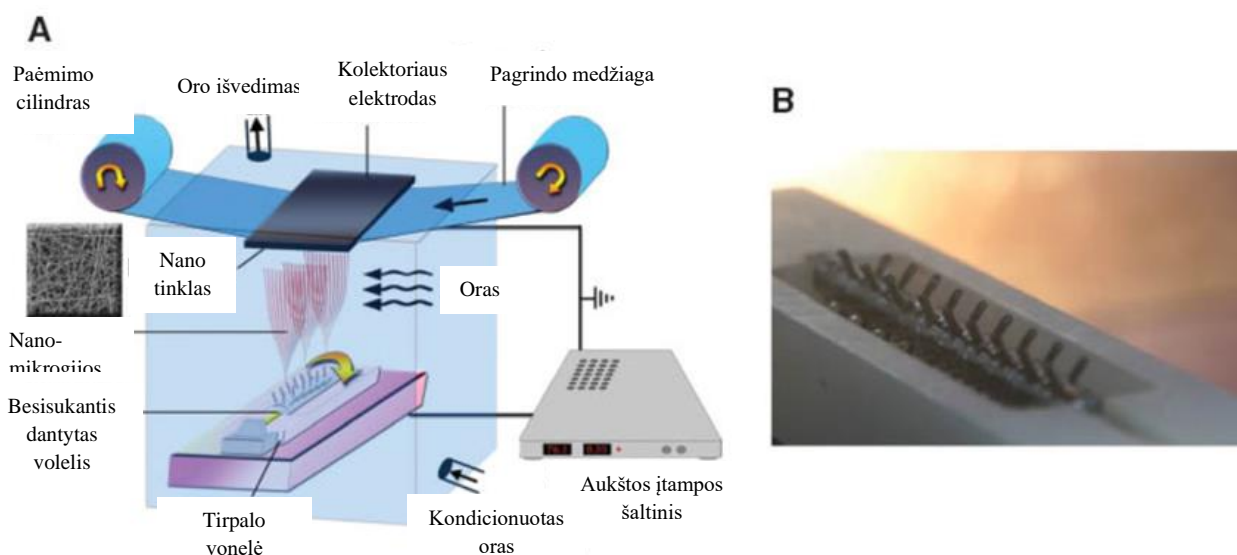
tirpalui klampos matavimai atlikti nustatant skirtingą verpstės sukimosi greitį: 10 RPM, 50 RPM (sūkiams per minutę). Prietaisas klampumo vertes pateikė mPa·S.

### 2.3. Neaustinių medžiagų gamybos elektrinio verpimo būdu metodika

Polimerinių tirpalų elektrinis verpimas atliktas naudojant „NanoSpider™“ (Čekija) elektrinio verpimo įrenginį. Įrenginio vaizdas pateiktas 16 paveikslėlyje. Tirpalų verpimas atliktas Mechanikos inžinerijos ir dizaino fakultete.



16 pav. Elektrinio verpimo įrenginys „NanoSpider™“ („Elmarco“, Čekija) [61]



17 pav. Elektrinio verpimo įrenginio „NanoSpider™“ („Elmarco“, Čekija) verpimo kamera [62]

17 paveikslėlyje pateiktas „NanoSpider™“ verpimo kameros vaizdas. Prieš verpimą į tirpalo vonelę buvo įstatytas dantytas volelis, o vonelė pripildyta tirpalu. Atliekant verpimą, kiekvienam verpiamam bandiniui buvo nustatoma reikiama įtampa, o verpimo metu fiksuotas srovės stipris. Gijos formuotos tiekiant aukštą įtampą į dantytą volelį ir šiam besisukant (volelis buvo sukamas panaudojant suspaustą orą) iš tirpalo išsiskyrė įkrautos nano-mikrogijos. Formuojamos nano-mikrogijos nusėdo ant neaustinės pagrindo medžiagos, tiekiamos virš įžeminto kolektoriaus. Pasibaigus verpimo laikui, pagrindo medžiaga buvo atitraukta iš verpimo kameros. 4 ir 5 lentelėse pateikti suverpti bandiniai ir jų parametrai.

**4 lentelė.** Bandiniai, suverpti su kaulažolės (C = 5 %) tirpalu, ir jų parametrai

Bandinio trumpinys	Naudotas tirpalas	Verpimo įtampa, kV	Verpimo srovė, mA	Verpimo trukmė, min	Atstumas nuo elektrodo iki kolektoriaus, cm	Aplinkos drėgnis, %	Aplinkos temperatūra, °C
A	R	55	0,013-0,030	5	13	68 ± 2	19 ± 2
B	KR5 (3,6 %)	65	0,040-0,070	5	13	68 ± 2	19 ± 2
B1	KR5 (3,6 %)	65	0,040-0,070	20	13	68 ± 2	19 ± 2
C	KR5 (7,2 %)	65	0,058-0,080	5	13	66 ± 2	20 ± 2
C1	KR5 (7,2 %)	55	0,030-0,040	5	13	66 ± 2	20 ± 2
C2	KR5 (7,2 %)	65	0,065-0,070	20	13	66 ± 2	20 ± 2

**5 lentelė.** Bandiniai, suverpti su kaulažolės (C = 7,5 %) tirpalu, ir jų parametrai

Bandinio trumpinys	Naudotas tirpalas	Verpimo įtampa, kV	Verpimo srovė, mA	Verpimo trukmė, min	Atstumas nuo elektrodo iki kolektoriaus, cm	Aplinkos drėgnis, %	Aplinkos temperatūra, °C
A1	R	65	0,050-0,055	20	13	56 ± 2	19 ± 2
A2	R	65	0,050-0,055	5	13	56 ± 2	19 ± 2
D	KR7,5 (3,6 %)	65	0,038-0,050	20	13	56 ± 2	19 ± 2
D1	KR7,5 (3,6 %)	65	0,031-0,050	5	13	56 ± 2	19 ± 2
E	KR7,5 (7,2 %)	65	0,048-0,056	20	13	56 ± 2	19 ± 2

#### 2.4. Suformuotų neaustinių medžiagų sandaros analizės metodika

Atlikus visų bandinių verpimą, paruošti bandiniai SEM. SEM nuotraukos pateiktos skirtingų mastelių: 2 μm, 5 μm, 50 μm, 500 μm. 5 μm mastelio nuotraukos buvo panaudotos gijų skersmens matavimui. Gijų skersmens matavimui naudota „Nikon NIS-Elements“ programinė įranga. Kiekviena 5 μm nuotrauka buvo kalibruota į 5000 nm mastelį, kad gijų skersmens matavimas būtų atliktas nanometrais. Kiekvienai bandinių grupei buvo atlikta nuo 100 iki 150 skersmens matavimų, tam buvo panaudotos visos kiekvienos bandinių grupės 5 μm nuotraukos. Matavimas atliktas SEM nuotraukose pasirinkus giją ir per jos plotį nubrėžus tiesią liniją. Surinkti gijų skersmens matavimai buvo panaudoti histogramų braižymui (histogramų braižymui panaudota 100 matavimų), skirtų gijų skersmens analizei.

#### 2.5. Paklaidų apskaičiavimo metodika

Aritmetinis vidurkis  $\bar{x}$  apskaičiuojamas pagal (2.5.1) formulę:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}; \quad (2.5.1)$$

čia:

n – elementariųjų bandymų eksperimento taške skaičius.

Vidutinis kvadratinis nuokrypis S apskaičiuojamas pagal (2.5.2) formulę:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}; \quad (2.5.2)$$

čia  $n - 1$  – laisvės laipsnių skaičius [63].

Dvipusis pasikliautinis intervalas  $x$  užrašomas pagal (2.5.3) formulę:

$$x = \bar{x} \pm \Delta_{\alpha}; \quad (2.5.3)$$

čia:

$\Delta_{\alpha}$  – matavimo rezultato atsitiktinė absoliutinė matavimo paklaida.

Matavimo rezultato atsitiktinė absoliutinė matavimo paklaida  $\Delta_{\alpha}$  apskaičiuojama pagal (2.5.4) formulę:

$$\Delta_{\alpha} = \frac{t_n s}{\sqrt{n}}; \quad (2.5.4)$$

čia:

$t_n$  – Stjudento koeficientas;

$s$  – vidutinis kvadratinis nuokrypis [64].

## 2.6. Santykinio pokyčio apskaičiavimo metodika

Santykinis pokytis  $S.P.$  apskaičiuojamas pagal (2.6.1) formulę [65]:

$$S.P. = \frac{\text{nauja reikšmė} - \text{sena reikšmė}}{\text{sena reikšmė}} \times 100 \%. \quad (2.6.1)$$

## 2.7. Stjudento koeficiento apskaičiavimo metodika

Stjudento kriterijus apskaičiuojamas pagal (2.7.1) formulę:

$$t_{\alpha} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}} \sqrt{\frac{n_1 n_2 (n_1 + n_2 - 2)}{n_1 + n_2}}; \quad (2.7.1)$$

čia:

$n_1, n_2$  – elementariųjų bandymų skaičius serijose;

$S_1^2, S_2^2$  – dispersijos.

Laisvės laipsnių skaičius apskaičiuojamas pagal (2.7.2.) formulę:

$$n = n_1 + n_2 - 1. \quad (2.7.2)$$

### 3. Rezultatų analizė

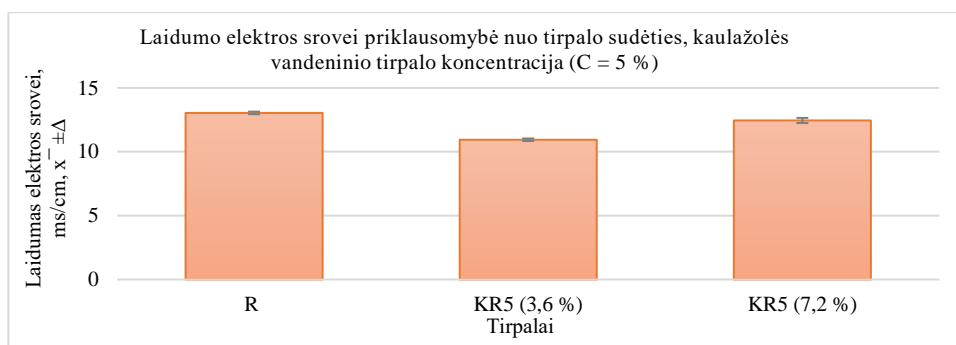
#### 3.1. Polimerinių tirpalų analizė

##### 3.1.1. Polimerinio tirpalo laidumo elektros srovei analizė

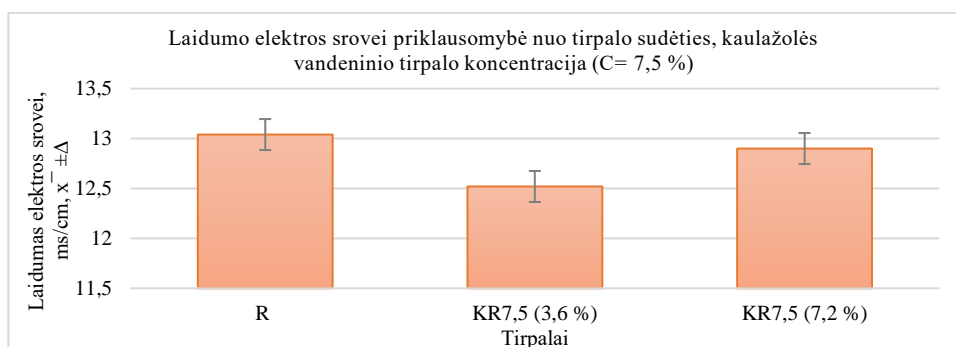
Elektriniam verpimui yra reikalingas minimalus tirpalo laidumas elektros srovei, kad elektros krūvis būtų perduodamas iš elektrodo į adatos galinį tašką. Tirpinant polimerą tirpiklyje, tirpalo laidumas elektros srovei padidėja, kadangi polimere yra joninių rūšių. Tirpale didėjant polimero koncentracijai, laidumas elektros srovei gali sumažėti. Jei polimeras pasižymi polielektrolitinio tipo joninėmis savybėmis, tirpalo laidumas elektros srovei bus daug didesnis [66]. Aukštas tirpalo laidumas elektros srovei padidina tikimybę, kad srovė išsikirs ir bus suverpiamos plonesnės gijos, pasižyminčios vienodumu ir turinčios mažiau defektų. Labai žemas laidumas lemia nepakankamą polimerinio tirpalo srovelės pailgėjimą [67]. Mažiausio laidumo elektros srovei tirpalai negali būti suverpiami į gijas [68]. 6 lentelėje pateikti polimerinių tirpalų laidumo elektros srovei matavimo rezultatai. 18 ir 19 paveikslėliuose rezultatai pateikti grafiškai.

6 lentelė. Laidumo elektros srovei matavimo rezultatai

Tirpalas	Matavimo rezultatas, Ms/cm, $\pm\Delta_\alpha$
R	13,04 $\pm$ 0,1
KR5 (3,6 %)	10,94 $\pm$ 0,1
KR7,5 (3,6 %)	12,52 $\pm$ 0,17
KR5 (7,2 %)	12,45 $\pm$ 0,2
KR7,5 (7,2 %)	12,9 $\pm$ 0,07



18 pav. Laidumo elektros srovei priklausomybės nuo tirpalo sudėties diagrama, kai kaulažolės vandeninio tirpalo koncentracija (C = 5 %)



19 pav. Laidumo elektros srovei priklausomybės nuo tirpalo sudėties diagrama, kaulažolės vandeninio tirpalo koncentracija (C = 7,5 %)

Remiantis 18 paveikslėlyje pateiktais duomenimis matoma, kad į keratino tirpalą (R) įmaišius 3,6 % kaulažolių vandeninio tirpalo, laidumas elektros srovei sumažėja 16,1 % (KR5 (3,6 %) tirpalas). Galima pastebėti, kad keratino tirpale esant 7,2 % kaulažolės vandeninio tirpalo, laidumas elektros srovei padidėja 13,8 % (KR5 (7,2 %) tirpalas), lyginant su KR5 (3,6 %) tirpalu, bet tuo pačiu metu keratino tirpalo (R) laidumas elektros srovei už KR5 (7,2 %) išlieka 4,7 % didesnis.

Analogiškas kaulažolių vandeninio tirpalo poveikis elektriniam laidumui matomas esant didesnei kaulažolės koncentracijai – 7,5 %. Remiantis 19 paveikslėlyje pateiktais duomenimis, matoma, kad kaulažolių vandeninio tirpalo įmaišymas į keratino (R) tirpalą, laidumą elektros srovei sumažino 4 % (KR7,5 (3,6 %) tirpalas), laidumas elektros srovei vėl padidėja 3 % esant 7,2 % kaulažolių (KR7,5 (7,2 %) tirpalas), tačiau keratino (R) tirpalo laidumas išlieka 1,1 % didesnis už KR7,5 (7,2 %) tirpalo.

Palyginus 18 ir 19 paveikslėlių bei 6 lentelės informaciją, matoma, kad į keratino tirpalą įmaišius kaulažolės vandeninį tirpalą, kurio koncentracija yra 5 %, laidumo elektros srovei reikšmės tarp skirtingų kaulažolės kiekių, lyginant su keratino tirpalu, kinta daugiau, negu tirpale esant 7,5 % koncentracijos kaulažolės vandeniniam tirpalui. Taip pat tirpalai, kur kaulažolės vandeninio tirpalo koncentracija siekia 7,5 %, turi didesnes laidumo elektros srovei vertes.

Vandeninio tirpalo įterpimas sumažina keratino laidumą elektros srovei, tačiau pastebėtina, kad esant didesniai kaulažolės vandeninio tirpalo kiekiui, laidumas turi tendenciją didėti.

Be to, iš 6 lentelėje ir 18, 19 paveikslėliuose pateiktos informacijos galima pastebėti, kad laidumo elektros srovei vertės, tarp keratino ir 7,2 % kaulažolės turinčių tirpalų kinta nereikšmingai, atsižvelgiant į paklaidas ir santykinius pokyčius (%). Siekiant įvertinti ar kaulažolių įterpimas turėjo įtakos išmatuotoms laidumo elektros srovei vertėms, naudojamas Stjudento koeficientas.

**7 lentelė.** Stjudento koeficiento reikšmės

Tirpalai	Apskaičiuotas Stjudento koeficientas	Lentelinis Stjudento koeficientas, laisvės laipsnių skaičius: $n = 5$ , pasiklovimo lygmuo $\alpha = 0,95$ .	Lentelinis Stjudento koeficientas, laisvės laipsnių skaičius: $n = 5$ , pasiklovimo lygmuo $\alpha = 0,99$ .
R ir KR5 (3,6 %)	57,9	2,78	4,60
R ir KR7,5 (3,6 %)	11,3		
R ir KR5 (7,2 %)	11,5		
R ir KR7,5 (7,2 %)	5		

Priimta, kad poveikis turėjo įtakos savybės vertei, kai apskaičiuotas Stjudento koeficientas yra didesnis už lentelinį [63].

Iš pateiktos 7 lentelėje informacijos matoma, kad apskaičiuotos Stjudento koeficiento vertės yra didesnės už lentelines, pasiklovimo lygmeniui esant tiek  $\alpha = 0,95$ ; tiek  $\alpha = 0,99$ . Pagal apskaičiuotas Stjudento koeficiento reikšmes galima teigti, kad kaulažolių vandeninio tirpalo įterpimas turėjo įtakos laidumo elektros srovei vertėms.



Tyrėjų darbuose [68, 69] teigiama, kad įterpiant augalinių medžiagų, tirpalų laidumas elektros srovei yra linkęs didėti. Šiuose darbuose teigiama, kad laidumas elektros srovei padidėja dėl: augalinio ekstrakto molekulių [70], klampos pokyčių ir krūvį turinčių rūšių mobilumo [69]. S. Saadat ir kt. [68] teigia, kad laidumas elektros srovei didėja, kai tirpalo koncentracija taip pat didėja. Polimerinio tirpalo laidumas elektros srovei didėja, didinat polimerinio tirpalo koncentraciją, tuo pat metu didėjant efektyvių, laidžių elektros krūviui, grupių. Tačiau šis laidumo didėjimo efektas yra galimas tik iki pasiekiant maksimalią koncentraciją, ir, koncentracijai didėjant, laidumas sumažėja dėl sumažėjusio jonų mobilumo [68]. T. Maver ir bendraautoriai teigia, kad laidumas elektros srovei padidėja dėl augaliniuose ekstraktuose gausių polifenolių, kurie yra geri protonų donorai (jie yra antioksidantai) [71].

Reikia atkreipti dėmesį, kad didėjant kaulažolių vandens tirpalo kiekiui, mažėja keratino ir PEO kiekiai. B. Li ir kt. [72] suverpė keratino ir PEO nano-mikrogijas, kur keratino ir PEO santykiai buvo 10/90, 20/80, 30/70, 40/60, 50/50. Didėjant keratino kiekiui, tirpalo elektrinis laidumas taip pat didėjo dėl keratino molekulėse esančio didelio polinių aminorūgščių kiekio [72].

Tyrėjų darbuose [68-72] matoma, kad poveikį laidumui turi tiek polimerinės, tiek augalinės medžiagos. Laidumas elektros srovei didėja, kai polimero (keratino) arba augalinės medžiagos koncentracija didėja. Palyginus gautus rezultatus su tyrėjų darbais, matoma, kad tirpalo laidumas, jame didėjant augalinių medžiagų kiekiui, yra linkęs didėti esant didesniai kiekiui – 7,2 %, tačiau įvertinant paklaidas, santykinius pokyčius laidumo elektros srovei vertės yra artimos keratino tirpalui. Tačiau įvertinus apskaičiuotas Stjudento koeficiento reikšmes, galima teigti, kad kaulažolės vandens tirpalo įtraukimas daro įtaką laidumo elektros srovei vertėms. Be to, matoma koncentracijos įtaka laidumui elektros srovei – didesnės laidumo elektros srovei reikšmės matomos esant didesnei kaulažolės vandens tirpalo koncentracijai – 7,5 %. Galima daryti prielaidą, kad laidumas elektros srovei didėja, esant 7,2 %, kaulažolės vandens tirpalo, galimai dėl kaulažolėje esančių laidžių elektros srovei grupių, esant 3,6 % kaulažolės, laidumas galimai sumažėja dėl mažesnio laidžių grupių kiekio, esančio ir kaulažolėje ir keratine.

### 3.1.2. Polimerinio tirpalo kampos analizė

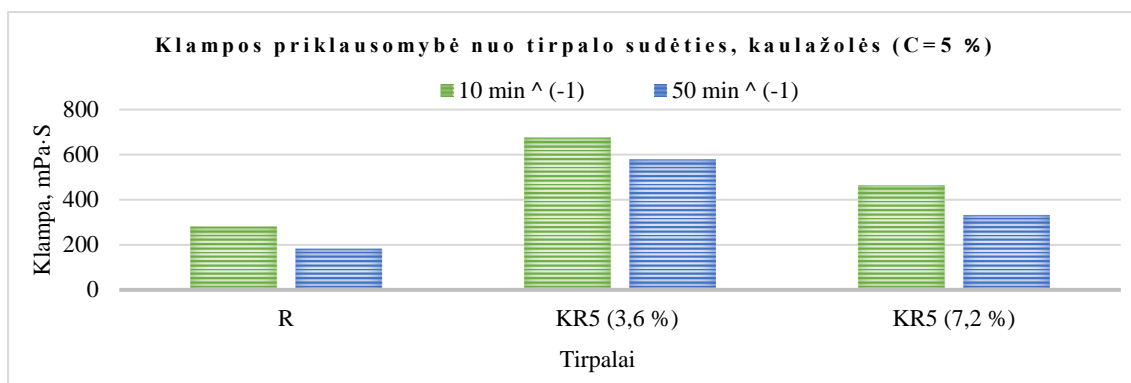
Nuo polimerinio tirpalo klampos priklauso suverptų nano-mikrogijų skersmuo. Aukšta klampos vertė reiškia, kad tirpalo koncentracija yra didelė, tai leidžia suverpti lygias gijas, tačiau jei klampos vertės yra didesnės už tam tikras ribas, nesuformuojama srovė, nes lašai išdžiūsta greičiau nei srovė yra suformuojama. Per žema klampa sąlygoja reiškinį vadinama elektropurškimu, formuojami polimero lašeliai [67]. 8 lentelėje pateiktos išmatuotos klampos rezultatai. 20 ir 21 paveikslėliuose pateikiamas grafinis rezultatų atvaizdavimas.

**8 lentelė.** Klampos matavimo rezultatai

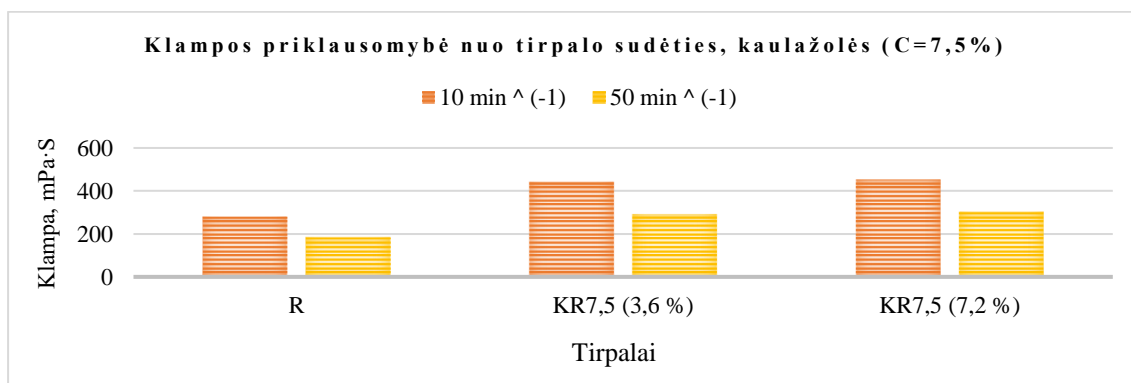
Tirpalas	Matavimo rezultatas, mPa·S, (sukimosi greitis, $min^{-1}$ )
R	1. 280 (10) 2. 183 (50)
KR5 (3,6 %)	1. 675,8 (10) 2. 578,9 (50)
KR7,5 (3,6 %)	1. 441,9 (10) 2. 288,7 (50)

9 lentelė. 8 lentelės tęsinys

Tirpalas	Matavimo rezultatas, mPa·S, (sukimosi greitis, $min^{-1}$ )
KR5 (7,2 %)	1. 464,2 (10) 2. 332,2 (50)
KR7,5 (7,2 %)	1. 453,3 (10) 2. 300,9 (50)



20 pav. Klampos priklausomybė nuo tirpalo sudėties diagrama, kaulažolės koncentracija (C = 5 %)



21 pav. Klampos priklausomybė nuo tirpalo sudėties diagrama, kaulažolės koncentracija (C = 7,5 %)

Iš 20 paveikslėlyje pateiktų duomenų matoma, kad į keratino tirpalą įmaišius 3,6 % kaulažolės vandeninį tirpalą, klampa padidėjo 141,4 % ( $10 \text{ min}^{-1}$ ) ir 216,3 % ( $50 \text{ min}^{-1}$ ) (KR5 (3,6 %) tirpalas), tačiau klampa sumažėja įterpus 7,2 % kaulažolės tirpalą: 31,3 % ( $10 \text{ min}^{-1}$ ) ir 42,6 % ( $50 \text{ min}^{-1}$ ) (KR5 (7,2 %) tirpalas), lyginant su KR5 (3,6 %) tirpalu. Klampos vertės abejais atvejais yra didesnės už keratino (R) tirpalo: R tirpalo klampa už KR5 (7,2 %) yra mažesnė 39,7 % ( $10 \text{ min}^{-1}$ ) ir 44,9 % ( $50 \text{ min}^{-1}$ ).

Remiantis 21 paveikslėlyje pateiktomis duomenimis matoma, kad klampos vertės esant 7,5 % kaulažolės koncentracijai, didėja: keratine esant 3,6 % kaulažolės tirpalui klampa padidėja 57,8 % ( $10 \text{ min}^{-1}$ ) ir 57,8 % ( $50 \text{ min}^{-1}$ ) (KR7,5 (3,6 %) tirpalas); įterpus 7,2 % tirpalą, klampa dar padidėja 2,6 % ( $10 \text{ min}^{-1}$ ) ir 4,2 % ( $50 \text{ min}^{-1}$ ) (KR7,5 (7,2 %) tirpalas), lyginant su KR7,5 (3,6 %) tirpalu. Keratino (R) tirpalo klampa už KR7,5 (7,2 %) tirpalo klampą lieka mažesnė 38,2 % ( $10 \text{ min}^{-1}$ ) ir 64,4 % ( $50 \text{ min}^{-1}$ ). Šiuo atveju klampa didėjo, didėjant kaulažolės kiekiui.

Palyginus tirpalus su kaulažole, kur koncentracijos siekia 5 % ir 7,5 %, esant 7,5 % klampos vertės yra mažesnės, be to, kaulažolės tirpalo koncentracijai esant 7,5 % ir kaulažolės kiekiui didėjant, klampa taip pat didėja. Iš visų rezultatų išsiskiria tirpalas KR5 (3,6 %), kur kaulažolės koncentracijai esant 5 % ir kaulažolės kiekiui esant 3,6 %, klampos vertės ženkliai padidėja ir yra didesnės negu to pačios koncentracijos 7,2 % tirpalo. Taip pat, esant 7,5 % kaulažolės koncentracijai, klampos vertės tarp skirtingų kaulažolės kiekių, atsižvelgus į santykinio pokyčio vertes, kinta mažiau reikšmingai. Matuojant visų tirpalų klampą ir didinat apsisukimų skaičių buvo fiksuojamos mažesnės klampos vertės.

Tyrėjų darbuose [71, 73, 74] teigiama, kad klampa, pridėdant augalinių medžiagų ar bioaktyvių agentų (cinamaldehido, limoneno, eugenolio), mažėja. T. Maver [71] ir bendraautorai teigia, kad karboksimetilceliuliozės (CMC) ir PEO tirpalų su augalinėmis medžiagomis klampa sumažėjo dėl atstūmimo jėgų padidėjimo tarp CMC ir PEO molekulių, dėl tarpmolekulinės sąveikos tarp skirtingų augalų ekstraktų molekulių, kurios skiriasi funkcinių grupių tipais, skaičiumi ir padėtimi su CMC ir PEO molekulėmis [71]. Z. Kharat ir bendraautorai [70] nustatė, kad chitozano ir PEO tirpaluose esant *Calendula officinalis* ekstrakto, klampa sumažėjo nuo 5069 cP iki 3467 cP. [70]. S. He [74] ir bendraautorai suverpė želatinos ir PCL gijas su pipirmėčių aliejumi ir amoksicilinu. Eterinių aliejų įterpimas sumažino vandeninio tirpalo klampumą dėl sumažėjusio molekulių susipynimų skaičiaus sistemoje [74]. S. Saadat ir kt. [68] nustatė, kad egzistuoja ryšys tarp želatinos klampos ir jos koncentracijos. Į želatiną įtraukus etanolinio granato žievelės ekstrakto, skirtingos ekstrakto koncentracijos turėjo skirtingą poveikį klampai, galimai priklausančio nuo molekulių grandinių susipynimo laipsnio ekstrakto. Fenoliniai junginiai, priklausomai nuo jų molekulinės masės, gali sumažinti arba padidinti želatinos klampą. Esant 25 % ekstrakto, klampa sumažėjo, galimai dėl mažos ekstrakto klampos ( $234,8 \pm 1,5$  mPa·S) arba dėl aukšto ekstrakto osmosinio slėgio. Esant daug fenolinių ir neorganinių junginių, padidėjęs osmosinis slėgis gali skatinti vandens pasišalinimą iš želatinos struktūros, dėl to sumažėja tikroji (angl. *apparent*) klampa. Esant 50 % ekstrakto koncentracijai tikroji klampa padidėjo dėl hidrokoloidinių junginių ir angliavandenių likučių, esančių ekstrakto. Iš želatinos išskirtas vanduo buvo greitai sugertas hidrokoloidinių junginių, klampa padidėjo [68]. Kaulažolėje yra polifenolinių junginių: rozmarino rūgšties ir globoidnano A [7].

Pastebėtina, kad keratino koncentracijai mažėjant, klampa didėja. L. Yong ir bendraautorai [75] suverpė keratino ir PEO nano-mikrogijas, keratinas ir PEO buvo sumaišyti santykiais 30:70, 40:60, 50:50, 60:40, 70:30, 80:20, 90:10. Keratino kiekiui mišiniuose esant didesniai, klampa mažėjo [75].

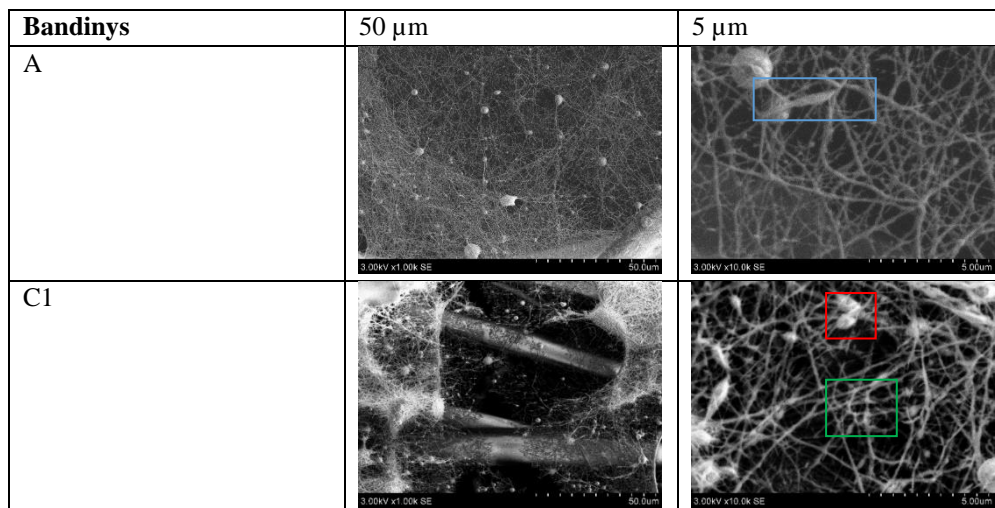
Palyginus gautus rezultatus su autorių darbais [68-74] matomas priešingas rezultatas – pridėdant augalinės medžiagos, klampa turėtų mažėti. Tačiau keratino kiekiui mažėjant, klampa gali didėti [75]. Gautose rezultatuose matoma, kad, keratino koncentracijai mažėjant ir augalinės medžiagos didėjant – klampa yra linkusi padidėti. Ryškus klampos padidėjimas užfiksuotas esant 3,6 % kaulažolės vandeninio tirpalo. Įtakos turi ir kaulažolės koncentracija – esant 5 % koncentracijai išmatuotos didesnės klampos vertės nei esant 7,5 %. [68] teigiama, kad fenoliniai junginiai, priklausomai nuo jų molekulinės masės gali sumažinti arba padidinti tirpalo klampą. Galima daryti prielaidą, kad mišrių keratino ir kaulažolės tirpalų klampos vertės galimai didėjo dėl kaulažolėje esančių fenolinių junginių. Įtakos klampai gali turėti mažėjanti keratino koncentracija – jo kiekis tirpaluose yra didesnis už kaulažolės.

## 3.2. Suformuotų neaustinių medžiagų analizė

### 3.2.1. Neaustinių medžiagų struktūros analizė

10 ir 11 lentelėse pateiktos suverptų bandinių SEM fotografijos.

**10 lentelė.** Bandinių A ir C1, suverptų esant 55 kV įtampai, verptų 5 minutes, SEM fotografijos



10 lentelėje pateiktos neaustinių medžiagų bandinių A ir C1 SEM fotografijos. Bandinys A buvo suverptas iš keratino (R) tirpalo, sudėtyje neturinčio kaulažolės. Bandinys C1 buvo suverptas iš KR5 (7,2 %) tirpalo, sudėtyje turinčio 7,2 % kaulažolės, kurios koncentracija ( $C = 5\%$ ). Tiek A, tiek C1 bandiniai buvo verpiami įtampai siekiant 55 kV, abu bandiniai buvo verpiami 5 minutes. Lašeliai nuotraukose apvesti raudonai, sustorėjusios gijos (didesnio skersmens gijos) – mėlynai, sulipusios gijos – žaliai.

Bandinio A nano-mikrogijose yra lašo formos ydų ir sustorėjusių gijų.

Bandinio C1 nano-mikrogijose yra tarpusavyje sulipusių gijų ir gijų su lašo formos ydomis.

Gijos bandiniuose yra neorientuotos.

Remiantis autorių darbais [49, 70] yra žinoma, kad augalinių medžiagų įtraukimas į polimerinius tirpalus gijų morfologiją pagerina – gijos suverpiamos be lašo formos ydų, lygios, vienodais paviršiais. Tačiau M. Najafasial ir kt. [77] darbe teigiama, kad didinant augalinės medžiagos koncentraciją, gijų nevienalytiškumas didėja [77]. T. Maver ir bendraautoriai [71] teigia, kad augalinių ekstraktų įterpimas į PS-CMC / PEO sumažino klampumą diapazone nuo 248 mPas iki 804 mPas, šios vertės yra arčiau apatinės optimalaus klampumo ribos, dėl šios priežasties augalinių ekstraktų pridėjimas gali turėti neigiamą poveikį elektriniam verpimui ir nano-mikrogijų morfologijai [71].

Įtakos gijų morfologijai gali turėti ne tik augalinės medžiagos, bet ir keratinas su PEO, šių medžiagų koncentracija pridodant kaulažolės vandeninio tirpalo, mažėja. Remiantis kitų autorių darbais [75] yra žinoma, kad keratino kiekiui mažėjant ir tirpalo klampai didėjant, gijos

suverpiamos be lašo formos defektų. Mišiniuose esant didesniai PEO kiekiui, gaminamos vientisos gijos, kadangi yra pakankamai molekulių grandinių, kad nenutrūktų srovė [75].

A. Varesan'as ir kt. [78], teigia, kad nano-mikrogijos, suverptos iš labai klampių tirpalų: gryno PEO (7 % ir 5 %) ir keratino su PEO (10/90, 50/50), pasižymi reguliariu skersmeniu ir neturi lašo formos defektų. PEO koncentracijai esant mažesnei už 2,5 %, dėl nepakankamo klampumo ir trumpo relaksacijos laiko, suverpiami tarpusavyje nesujungti lašeliai, tirpalai yra neverptini [78]

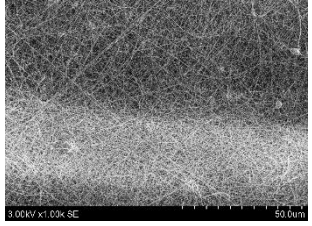
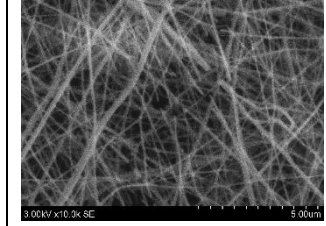
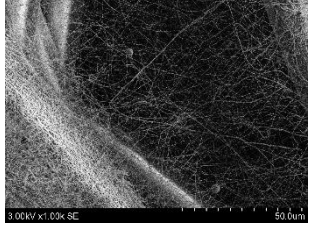
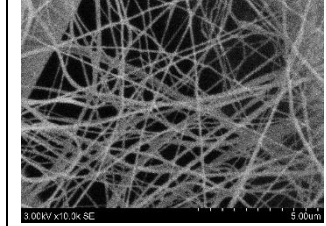

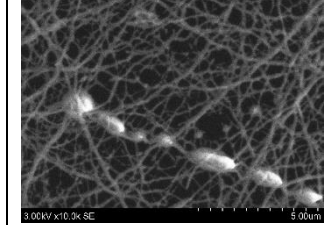

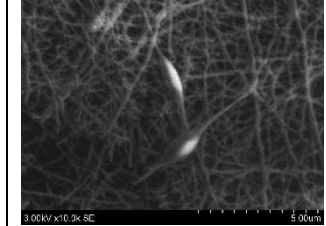
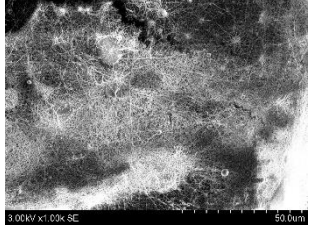
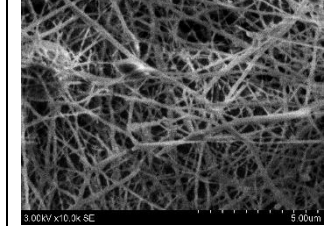
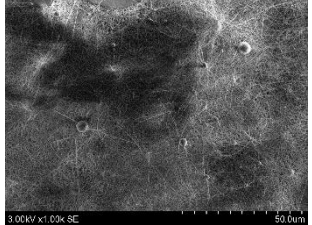
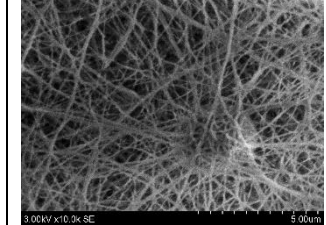
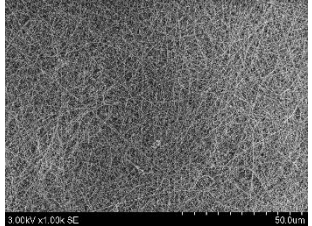
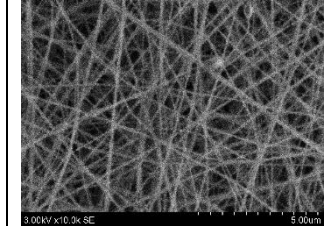
A. Aluigi [79] ir bendraautoriai nustatė, kad nano-mikrogijos, kuriuose gausu keratino, yra homogeniškesnės nei nano-mikrogijos, kuriuose gausu PEO [79].

R. Rošic [80] ir bendraautoriai, nustatė, kad verpiant grynus chitozono ir alginato tirpalus (be PEO) ant gijų surinkimo detalės susidaro polimero lašeliai be gijų. Autorių pateikiamas paaiškinimas – negalėjimas elektrinio verpimo metu sudaryti srovę dėl didelio tūrinio klampumo ir gryno tirpalų pseudoplastinės struktūros. Paprastai egzistuoja kritinė klampumo vertė (artima 1,5 Pas), kuri reikalinga, kad būtų galima verpti elektrinio verpimo būdu, nes žemiau šių verčių, pastebimi geresni rezultatai. Be klamos, chitozanas ir alginatas yra polielektrolitai, kurie yra įkraunami tirpale. Stiprios atstumiančios jėgos tarp jonogeninių grupių, esančių polielektrolito grandinės (*angl. backbone*) viduje, trukdo susidaryti ištisinėms gijoms. Gerėjantys morfologiniai pokyčiai pastebimi polimero mišiniuose mažėjant chitozono arba alginato kiekiams, dėl to sumažėja jų reologinių parametrų ir laidumo reikšmės. Maišytuose tirpaluose didinant PEO kiekį ir santykinai mažinant polielektrolito kiekį, laipsniškai kinta elektrinio verpimo mėginių morfologija: nuo nanodalelių iki lašelių ant gijų (*angl. bead – on – string*) iki nano-mikrogijų [80].

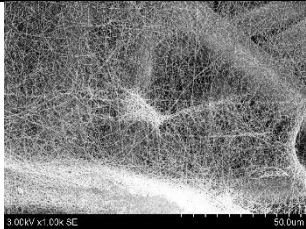
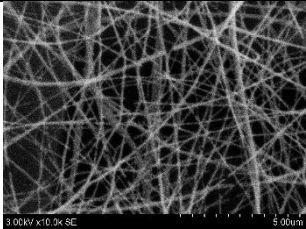
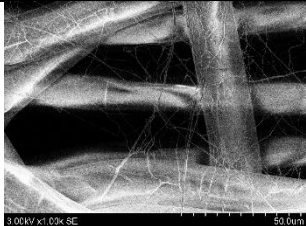
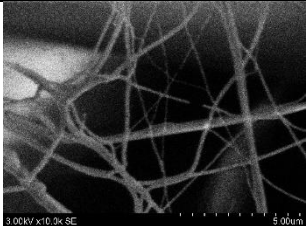
Keratino ir PEO gijose, esant mažai mišinio klampai, adatoje lašeliui sunku suformuoti Taylor'o kūgį, dėl nepakankamo tempimo susiformuoja daug lašelių. Gijos tampa mažiau vienalytės [72].

Palyginus A bandinio gijas, kurios buvo suverptos tik iš keratino tirpalo su C1 gijomis, turinčiomis 7,2 % kaulažolės, matoma, kad gijų morfologija panaši – abeiose yra lašelių, sustorėjusių ir sulipusių gijų. Tirpalo R, iš kurio suverptas bandinys A laidumas elektros srovei siekė  $13,04 \pm 0,1$  Ms/cm, o tirpalo KR5 (7,2 %), iš kurio suverptas C1 –  $12,45 \pm 0,2$  Ms/cm. Iš mažiausio laidumo tirpalo gijos nesuformuojamos [68]. Galima daryti prielaidą, kad tirpalų laidumas buvo per žemas, kadangi ant gijų yra susiformavusių lašelių. Tirpalo R klampa siekė 280 mPa·S ( $10 \text{ min}^{-1}$ ), 183 mPa·S ( $50 \text{ min}^{-1}$ ), o tirpalo KR5 (7,2 %) – 464,2 mPa·S ( $10 \text{ min}^{-1}$ ), 332,2 mPa·S ( $50 \text{ min}^{-1}$ ). Galimai ant šių bandinių lašeliai susiformavo dėl per mažos klamos, nes esant per mažai klampai, vyksta elektrospūškimas [67]. Be to, tirpalo R klampa, palyginus su KR5 (7,2 %) tirpalu yra mažesnė. [72] teigiama, kad gijos yra mažiau vienalytės, kai PEO ir keratino mišinio klampa yra mažesnė. Bandiniai buvo suverpti esant 55 kV įtampai, esant aukštesnei įtampai yra didesnė tikimybė susiformuoti lašeliams [76], lašeliai galėjo susiformuoti dėl pritaikytos įtampos. Be to, [77] teigiama, kad didinant augalinės medžiagos koncentraciją, gijų vienalytiškumas sumažėja. Bandinio C1 gijose defektai galėjo atsirasti dėl kaulažolės vandeninio tirpalo įtraukimo.

**11 lentelė.** Bandinių A1, A2, B, B1, D, D1, C, C2, E, suverptų esant 65 kV įtampai, SEM fotografijos

Bandinys	50 $\mu\text{m}$	5 $\mu\text{m}$
A1		
A2		
B		
B1		
C		
C2		
D		

**12 lentelė.** 11 lentelės tęsinys

Bandinys	50 $\mu\text{m}$	5 $\mu\text{m}$
D1		
E		

11 lentelėje pateiktos neaustinių medžiagų bandinių A1, A2, B, B1, D, D1, C, C2 ir E SEM nuotraukos. Bandiniai A1 ir A2 suverpti iš keratino (R) tirpalo, neturinčio kaulažolės. Bandiniai B ir B1 buvo suverpti iš KR5 (3,6 %) tirpalo, turinčio 3,6 % kaulažolės, kurios koncentracija ( $C = 5\%$ ), D ir D1 bandiniai – iš KR7,5 (3,6 %) turinčio 3,6 % kaulažolės, kurios koncentracija ( $C = 7,5\%$ ). Bandiniai C ir C2 – su 7,2 % kaulažolės turinčiu KR5 (7,2 %), ( $C = 5\%$ ). Bandinys E buvo suverptas iš KR7,5 (7,2 %) tirpalo, sudėtyje turinčio 7,2 % kaulažolės, ( $C = 7,5\%$ ). Šie bandiniai buvo suverpti įtampai siekiant 65 kV.

Bandinys A1 pasižymi tankiomis neorientuotomis gijomis ir lašeliais. Bandinys A2 atrodo panašus į A1. Šie bandiniai skiriasi verpimo trukme: A2 verptas 5 min, o A1 – 20 min.

Bandinyje B yra gijų su lašo formos ydomis ir tarpusavyje sulipusių gijų. B1 neaustinėje medžiagoje, kaip ir B yra lašo formos ydų, gijų su sustorėjimais. Gijos bandiniuose yra neorientuotos. Bandinys B1 buvo verpiamas ilgiau (20 min) nei B bandinys (5 min).

C bandinio gijose yra nesuverptų lašelių, sustorėjusių gijų ir tarpusavyje sulipusių gijų. Neaustinės medžiagos bandinio C2 gijos panašios į bandinio C: yra lašo formos ydų, tačiau mažiau nei C bandinyje, gijų su sustorėjimais, tarpusavyje sulipusių gijų – C2 bandinys verptas 20 minučių, C bandinys – 5 minutes. Bandiniuose gijos yra neorientuotos.

Neaustinė medžiaga D pasižymi neorientuotų gijų sluoksniu, nuotraukose matomi keli lašeliai ir kelios gijos su sustorėjimais. D1 bandinys panašus D bandini, tik čia gijų sluoksnis atrodo akytesnis, bandinys D verptas 20 minučių, D1 – 5 minutes.

Bandinys E sudarytas iš neorientuotų, sulipusių gijų, be to, nuotraukose matomas gijų kiekis yra nedidelis.

Gijos suverptas iš keratino (R) tirpalo (bandiniai A1 ir A2) yra lygesnės, turi mažiau lašo formos ydų, sulipusių gijų ar gijų su sustorėjimais. Galimai tokia gijų sandara gali būti susijusi su PEO buvimu verpimo tirpale [75], ir kurio koncentracija yra didesnė gryno keratino (R) tirpale (71,4 %), nei tirpaluose su kaulažolės vandeniniu tirpalu (pavyzdžiui, KR5 (3,6 %) tirpale PEO yra 68,8 %).

Remiantis kitų autorių darbais yra žinoma, kad kuo didesnis keratino kiekis tirpaluose, tuo gijų struktūra yra vienodesnė [79], tačiau kitų autorių darbuose [75, 78, 80] teigiama, kad, priešingai, esant didesniam PEO kiekiui tirpaluose, gijų struktūra gaunama vienodesnė. Be to, šios gijos buvo suverptos esant 65 kV įtampai ir palyginus su bandiniu A, kuris buvo suverptas esant 55 kV įtampai, bandinių A1 ir A2 gijos turi nedaug defektų. Galima daryti prielaidą, kad gijų iš R tirpalo sandara turi mažiau defektų dėl didesnio keratino ir PEO kiekio tirpale, lyginant su bikomponentėmis keratino ir kaulažolės gijomis, galimai įtakos gijų morfologijai turėjo ir aukštesnė verpimo įtampa.

Palyginus gijas suverptas iš keratino tirpalo turinčio 3,6 % (bandiniai B ir B1) ir 7,2 % (C ir C2), kur keratino koncentracija (C = 5 %), matoma, kad gijos yra panašios – jose gausu gijų su lašo formos ydomis, gijų su sustorėjimais, sulipusių gijų. Remiantis autorių darbais [49], [70], į verpimo tirpalą įtraukus augalinių medžiagų, jos turėtų būti suverpiamos be defektų. Bandiniai B ir B1 suverpti iš KR5 (3,6 %) tirpalo, jo laidumas –  $10,94 \pm 0,1$  Ms/cm, klampa – 675,8 mPa·S ( $10 \text{ min}^{-1}$ ), 578,9 mPa·S ( $50 \text{ min}^{-1}$ ). Bandiniai C ir C2 suverpti iš KR5 (7,2 %) tirpalo, jo laidumas siekė  $12,45 \pm 0,2$  Ms/cm, klampa 464,2 mPa·S ( $10 \text{ min}^{-1}$ ), 332,2 mPa·S ( $50 \text{ min}^{-1}$ ). Tirpalo KR5 (3,6 %) buvo išmatuotos pačios didžiausios klampos vertės ir mažiausia laidumo elektros srovei vertė. Galimai klampos vertė buvo per didelė, kad susiformuotų gijos be lašelių, o laidumo vertė per žema. Tirpalo KR5 (7,2 %) klampos vertės, palyginus su likusiais tirpalais irgi yra didelės.

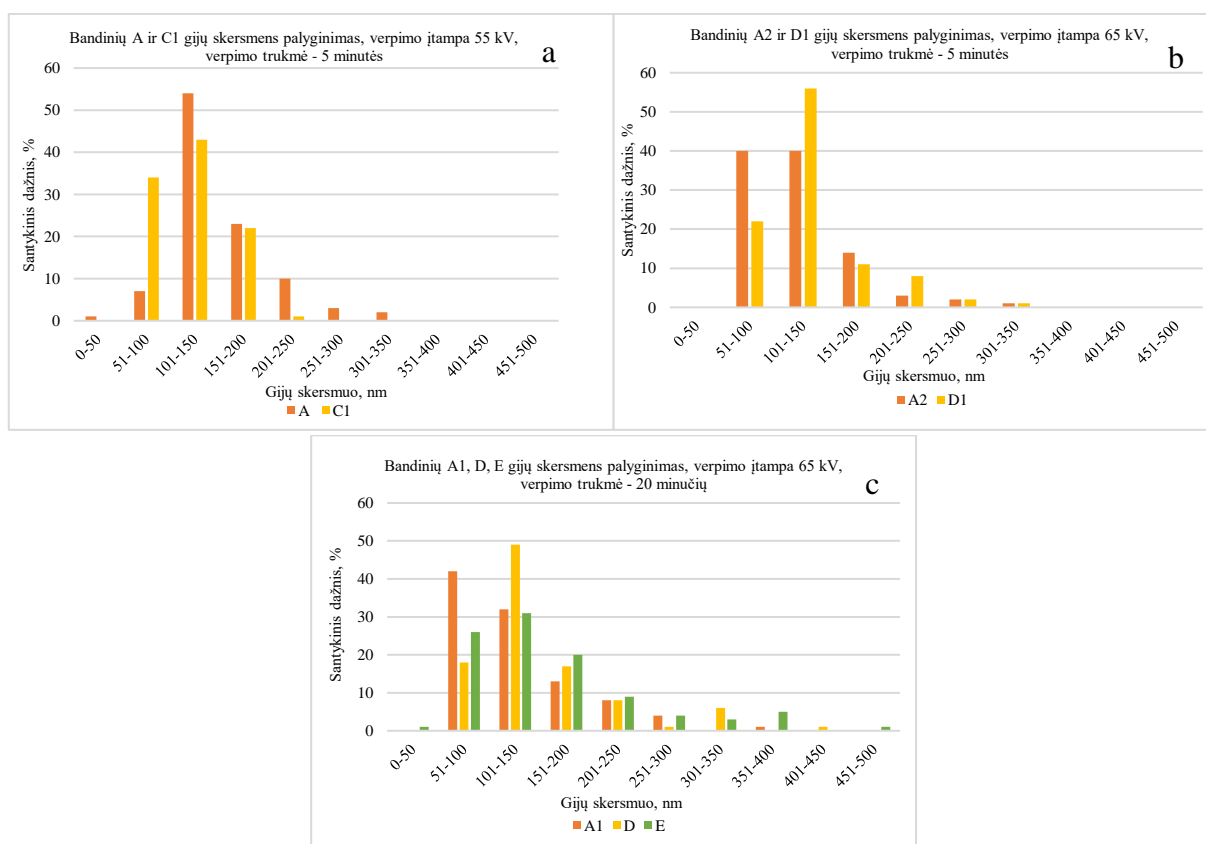
Gijos, suverptos iš keratino ir kaulažolės 3,6 % (C = 7,5 %) tirpalo (bandiniai D ir D1), išsiskiria lygiausiomis, mažiausiai defektų turinčiomis gijomis, palyginus su kitomis iš keratino ir kaulažolių tirpalų suverptomis gijomis, laidumo elektros srovei vertė buvo  $12,52 \pm 0,17$  Ms/cm, klampa 441,9 mPa·S ( $10 \text{ min}^{-1}$ ); 288,7 mPa·S ( $50 \text{ min}^{-1}$ ). Galimai įtaką gijų sandarai turėjo kaulažolė, nes, remiantis [49], [70] darbais, įterpus augalinių medžiagų, gijos suverpiamos be defektų. Taip pat 3,6 % (C = 7,5 %) kaulažolės koncentracija gali būti tinkama, norint suformuoti gijas su nedaug defektų.

Bandinys E iš visų suverptų bandinių išsiskiria ploniausiu gijų sluoksniu ir labiausiai sulipusiomis gijomis (tirpalas KR7,5 (7,2%)), laidumas siekė  $12,9 \pm 0,07$  Ms/cm, klampa siekė 453,3 mPa·S ( $10 \text{ min}^{-1}$ ); 300,9 mPa·S ( $50 \text{ min}^{-1}$ ). M. Najafiasl [77] ir bendraautoriai rašė, kad augalinio ekstrakto kiekiui didėjant, gijų nevienalytiškumas didėjo [77], galima daryti prielaidą, kad kaulažolės koncentracija buvo per didelė.



### 3.2.2. Neaustinių medžiagų gijų skersmens analizė

Kaulažolės vandeninio tirpalo kiekio ir verpimo įtampos įtaka suverptų nano-mikrogijų skersmeniui, pateikta 22 paveikslėlyje.



**22 pav.** Bandinių gijų skersmens palyginimas pagal kaulažolių vandens tirpalo kiekį bei verpimo įtampą: a – bandiniai A ir C1, b – bandiniai A2 ir D1, c – bandiniai A1, D ir E

22 paveikslėlio a grafike pateiktas A ir C1 bandinių gijų skersmens palyginimas. Bandinys A buvo suverptas iš keratino polimero tirpalo (R), bandinys C1 – KR5 (7,2 %) tirpalo, kuris paruoštas į keratino polimero tirpalą įmaišius 7,2 % kaulažolės vandeninio tirpalo, kurio koncentracija ( $C = 5\%$ ). Bandiniai suverpti esant 55 kV įtampai bei verpti 5 min. Iš 22 pav. a pateiktų duomenų matoma, kad bandinyje C1 gijų iki 150 nm yra išmatuota 15 % daugiau nei bandinyje A.

Bandinys A2 suverptas iš keratino polimero tirpalo (R), bandinys D1 – iš KR7,5 (3,6 %) tirpalo, paruošto į keratiną įterpus 3,6 % kaulažolės vandeninio tirpalo, kurio koncentracija ( $C = 7,5\%$ ). (žr. 22 pav. b). Abu bandiniai suverpti esant 65 kV įtampai bei verpti 5 minutes. Bandinyje A2 gijų iki 150 nm išmatuota 2 % daugiau nei bandinyje D1.

Bandinys A1 suverptas iš keratino polimero tirpalo (R) tirpalo, bandinys D iš KR7,5 (3,6 %) tirpalo, paruošto į keratino polimero tirpalą įmaišius 3,6 % kaulažolės vandeninio tirpalo, kurio koncentracija ( $C = 7,5\%$ ). Bandinys E suverptas iš KR7,5 (7,2 %) tirpalo, kuris paruoštas į keratino polimero tirpalą įmaišius 7,2 % kaulažolės vandeninio tirpalo, kurio koncentracija ( $C = 7,5\%$ ) (žr. 22 pav. c). Visi bandiniai verpti esant 65 kV įtampai, 20 minučių. Bandinyje A1, lyginant su

bandiniu D, gijų iki 150 nm yra daugiau 7 %, lyginat bandinį A1 su E, bandinyje A1 gijų 150 nm yra 16 % daugiau.

Apžvelgus tyrėjų darbus [69, 50, 52], [70] matoma, kad įterpus augalinių medžiagų, gijų skersmuo mažėja, tačiau M. Sharifi ir kt. [81], darbe gijų skersmuo pradėjo mažėti *Nigella sativa* (sėjamosios juodgrūdės) koncentracijai esant didesnei už 20 %, *Nigella sativa* didino laidumą ir mažino klampą [81], o J. Baranauskaitės [82] ir bendraautorių darbe gijų skersmuo didėjo, didėjant elektrinio verpimo tirpalo koncentracijai ir mažėjant tirpalo laidumui, kai didėjo etanolinio raudonėlio ekstrakto kiekis [82]. Y. Tang ir bendraautoriai [3] teigia, kad gijų skersmuo linkęs mažėti esant didesniems kiekiams augalinių ekstraktų, tačiau morfologijai nedaro įtakos [3]. Kitų tyrėjų darbuose nurodomos gijų skersmens mažėjimo priežastys: polimerinio tirpalo klampos sumažėjimas [51], papildymas anijoniniais ir katijoniniais polielektrolitais iš natūralių, augalinių polimerų padidina elektrinio verpimo tirpalo elektrinį laidumą [52], didėjant augalinės medžiagos kiekiui, klampumas ir paviršiaus įtempis mažėja, elektrinis laidumas didėja, suverpiamos mažesnio skersmens gijos [4].

Taip pat, didėjant kaulažolės koncentracijai, mažėja PEO ir keratino koncentracijos. Mokslininkų darbuose [80] teigiama, kad, esant didesniems alginato, chitozano, keratino kiekiams ir mažesniems PEO kiekiams, gijų skersmuo mažėja. PEO – amfifilinis, vandenyje tirpus, neskaidus polimeras, pasižymintis geru biologiniu suderinamumu ir mažu toksiškumu. PEO naudojamas įvairiomis proporcijomis keratino tirpaluose, keratino nano-mikrogijų gamyboje, siekiant pagerinti keratino apdorojimą [78]. Tyrėjų darbuose nurodoma, kad: mažesnio skersmens gijos suverpiamos, nepaisant didesnio tirpalo klampumo, dėl krūvio tankio išskirtoje srovėje, todėl atsiranda didesnės pailgėjimo jėgos, kurios suformuoja plonesnes gijas [80]. Gijų skersmuo gali mažėti dėl dviejų poveikių: klampumo sumažėjimo ir laidumo elektros srovei padidėjimo, didėjant keratino kiekiui. Mažesnis klampumas skatina plonesnių nano-mikrogijų susidarymą ir srauto pernešamas didesnis krūvio tankis formuoja lygesnes ir plonesnes nano-mikrogijas, dėl stipresnio srovės plakimo nestabilumo, kuris sustiprina gijos tempimą. PEO kiekiui tirpale esant didesniam už 10 %, yra pakankamai molekulių grandinių susipynimų, kad būtų išvengiama elektra pernešamos srovės nutrūkimo [79]. Keratino kiekiui tirpale esant didesniam, gijų skersmuo yra mažesnis dėl mažesnės tirpalo klampos [72].

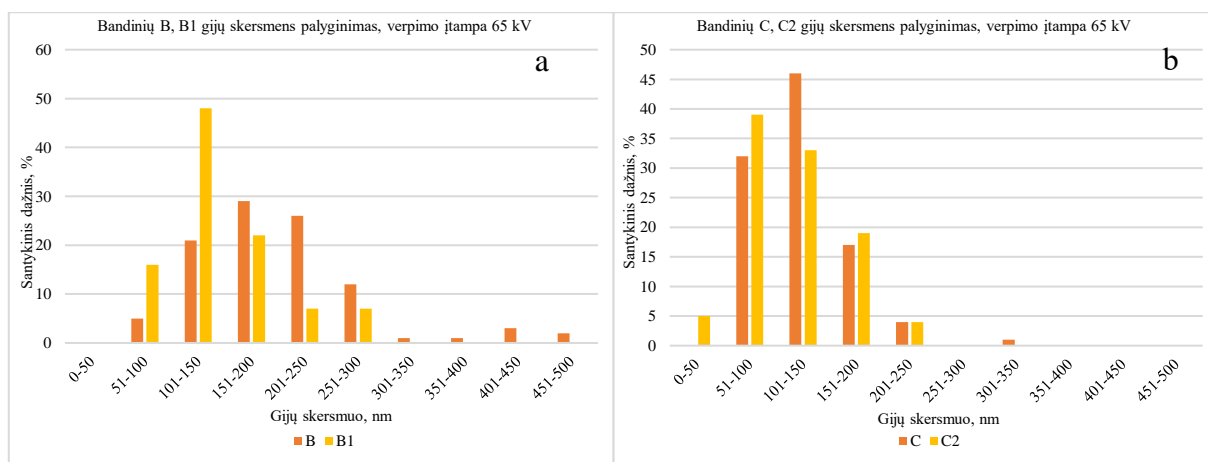
Nano-mikrogijos susiformuoja išgaruojant polimerinio tirpalo srovei, gijų skersmuo, pirmiausia priklauso nuo srovelės dydžio ir nuo polimero kiekio srovelėje. Srovei keliaujant iki metalinės surinkimo detalės, ji gali išsiskirti arba neišsiskirti į atskiras sroveles, nuo to priklauso verpiamų gijų skersmuo. Jei srovelė neišsiskiria, gijų skersmenį daugiausia veikia klampa – iš klampesnio tirpalo suverpiamos storesnės gijos. Ištirpinant kietą polimerą, jo klampa yra tiesiogiai proporcinga jo koncentracijai, kuo didesnė koncentracija tuo didesnio skersmens gijos suverpiamos [83].

Remiantis tyrėjų darbais [3, 4], [50-52], [69,70] yra žinoma, kad gijų skersmuo, įterpiant augalinių medžiagų, turėtų mažėti. Poveikį gijų skersmeniui turi keratino ir PEO koncentracijos [72, 78-80]. Įterpiant kaulažolės vandeninį tirpalą šių polimerų koncentracijos tirpale mažėja. Tačiau palyginus 22 paveikslėlio a, b ir c grafikų informaciją matoma, kad kaulažolių vandeninio tirpalo įterpimas į keratino tirpalą ženkliai poveikio gijų skersmeniui neturėjo.

22 paveikslėlyje pateiktų gijų skersmenį galima palyginti pagal verpimo metu taikytą įtampą. Bandiniai A ir C1 buvo suverpti esant 55 kV įtampai, bandiniai A2 ir D1, A1, D ir E buvo suverpti

esant 65 kV įtampai. Įtampos poveikis gijų skersmeniui literatūroje aprašomas skirtingai. Dauguma mokslininkų nustatė [84], kad įtampai didėjant sumažėja gijų skersmuo, šis poveikis priskiriamas didesniajam tirpalo tempimui verpimo metu (angl. *during its flight*). Tyrimo metu taip pat buvo įrodyta, kad gijų skersmuo mažėja iki minimumo didinant įtampą ir toliau didėja, didinant įtampą [84]. Didinant įtampą, stiprėja elektrinis laukas, padidėjus atstūmimo jėgoms polimero srovelėje, viskoelastinis tirpalas yra ištempiamas, suformuojamos plonesnės gijos. Tam tikrais atvejais, padidėjus įtampai, suformuojami didesnio tūrio lašeliai, storesnė polimero srovelė ir suformuojamos didesnio skersmens gijos [85]. Palyginus 22 paveikslėlyje pateiktų bandinių gijų skersmenį matoma, kad verpimo įtampa ryškaus poveikio gijų skersmeniui neturėjo.

Įtakos gijų skersmeniui gali turėti tirpalo paruošimo laikas: tirpalas KR5 (3,6 %) buvo paruoštas 24 val. iki verpimo, o po 6 parų iš 93,6 % KR5 (3,6 %) tirpalo ir 6,4 %, (C = 5 %) koncentracijos kaulažolės (K5) tirpalo buvo paruoštas KR5 (7,2 %) tirpalas. Bandinių, suverptų iš šių tirpalų, gijų skersmens palyginimas pateiktas 23 paveikslėlyje.



**23 pav.** Bandinių gijų skersmens palyginimas pagal tirpalo paruošimo trukmę: a – bandiniai B ir B1, b – bandiniai C ir C2

Bandinys B suverptas (5 min, 65 kV) iš KR5 (3,6 %) tirpalo, paruošto į keratino tirpalą įmaišius 3,6 % kaulažolės vandeninio tirpalo, kurio koncentracija (C = 5 %). Bandinys B1 suverptas iš to paties tirpalo (20 min, 65 kV). Iš 23 paveikslėlio a grafiko matoma, kad gijų iki 150 nm bandinyje B1 yra suverpta 38 % procentais daugiau nei bandinyje B.

Bandinys C (5 min, 65 kV) suverptas iš KR5 (7,2 %) tirpalo, kuris paruoštas į keratino tirpalą įmaišius 7,2 % kaulažolės vandeninio tirpalo, kurio koncentracija (C = 5 %). Bandinys C2 (20 min) suverptas iš to paties tirpalo. Iš 23 paveikslėlio b grafiko matoma, kad bandinyje C gijų iki 150 nm yra suverpta 1 %.

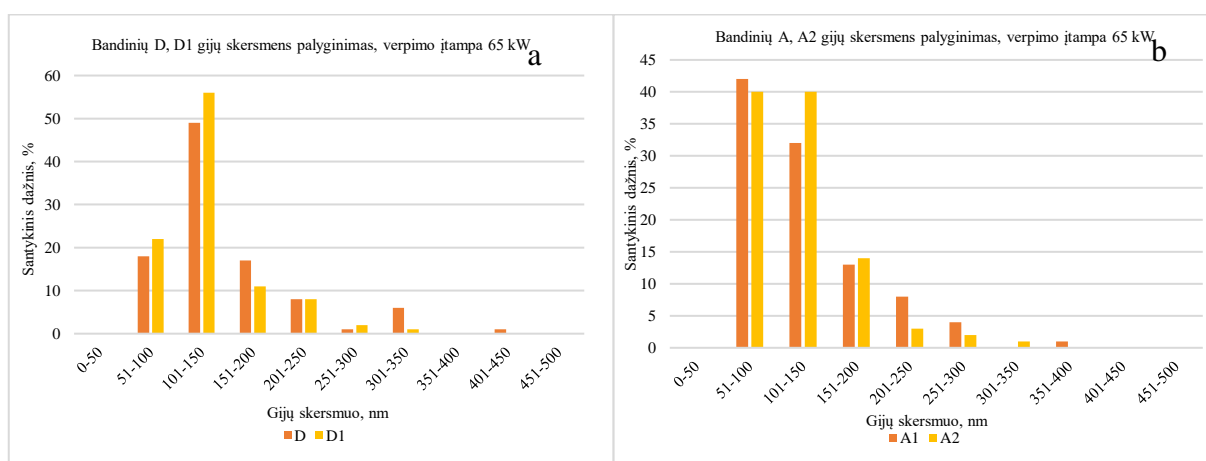
Bandinyje B gijų iki 150 nm išmatuota 26 %, bandinyje B1 – 64 %. Bandinyje C gijų iki 150 nm išmatuota 78 %, bandinyje C2 – 77 %. Palyginus bandinius B ir C, matoma, kad bandinyje C gijų iki 150 nm yra 52 % daugiau, nei bandinyje B. Ženklaus skirtumo tarp bandinių B1 ir C2 nėra.

Palyginus 23 paveikslėlio a ir b grafikų informaciją, matoma, kad tirpalų paruošimo trukmė turėjo poveikį gijų skersmeniui – iš KR5 (7,2 %) tirpalo suverptas bandinys C yra sudarytas iš daugiau plonesnių gijų (iki 150 nm), negu bandinys B.

KR5 (3,6 %) laidumas elektros srovei siekė  $10,94 \pm 0,1$  Ms/cm, klampa  $675,8$  mPa·S ( $10 \text{ min}^{-1}$ );  $578,9$  mPa·S ( $50 \text{ min}^{-1}$ ). KR5 (7,2 %) laidumas elektros srovei siekė  $12,45 \pm 0,2$  Ms/cm, o klampa –  $464,2$  mPa·S ( $10 \text{ min}^{-1}$ );  $332,2$  mPa·S ( $50 \text{ min}^{-1}$ ).

KR5 (7,2 %) tirpalo laidumas yra didesnis, o klampa mažesnė už KR5 (3,6 %) tirpalo. [51, 52], [4] teigiama, kad gijų skersmuo įterpus augalinių medžiagų, mažėja, kai didėja laidumas ir sumažėja klampa. [3] teigiama, kad gijų skersmuo linkęs mažėti, kai didėja augalines medžiagos kiekis. Galimai poveikį nano-mikrogijų skersmeniui turėjo padidėjusi kaulažolės vandeninio tirpalo koncentracija – dėl to suverpiamos plonesnės gijos.

Bandinių gijų skersmens palyginimas pagal verpimo trukmę pateiktas 24 paveikslėlyje.



**24 pav.** Bandinių gijų skersmens palyginimas pagal verpimo trukmę, a – bandiniai D ir D1, b – bandiniai A1 ir A2

Bandinys D (20 min), suverptas iš KR7,5 (3,6 %) tirpalo, kuris paruoštas į keratino tirpalą įmaišius 3,6 % kaulažolės vandeninį tirpalą, kurio koncentracija ( $C = 7,5$  %). Bandinys D1 (5 min), suverptas iš to paties tirpalo. Bandinyje D1 gijų iki 150 nm išmatuota 11 % daugiau nei bandinyje D.

Bandinys A1 suverptas iš keratino (R) tirpalo (20 min), bandinys A2 (5 min), suverptas iš to paties tirpalo. A2 bandinyje gijų iki 150 nm išmatuota 6 % daugiau nei bandinyje A1.

Palyginus 24 paveikslėlio a ir b grafikų informaciją, galima pastebėti, kad tiek verpiant 20 minučių, tiek verpiant 5 minutes, gijų iki 150 nm yra suformuojamas panašus kiekis, verpimo trukmė didelės įtakos gijų skersmeniui neturėjo.

K. Castkova ir bendraautoriai [86] suverpė poli (vinilideno fluorido) (PVDF) gijas. Gijų, verptų 15 minučių prie 25 kV įtampos, vidutinis skersmuo siekė 1343 nm, verptų 90 minučių – 1346 nm. Verptų 15 minučių esant 50 kV įtampai, skersmuo siekė 678 nm, verptų 90 minučių – 649 nm [86].

Palyginus gautus rezultatus su [86], galima pastebėti, kad K. Castkovos ir bendraautorių [86] darbe matoma panaši tendencija – gijų skersmuo, verpiant skirtingą laiką smarkiai nesiskiria.

## Išvados

1. Medicinoje panaudojamos įvairios augalinės medžiagos: alijošius, ramunėlė, ciberžolė, propolis, medetkos, ramunėlės ir kitos. Vynuogių sėklų ekstrakto turinčios PVA; PVA /  $\beta$  – ciklodekstrino elektrinio verpimo būdu suformuotos neaustinės medžiagos pasižymi geromis antioksidacinėmis savybėmis. PHBV ir kurkumino neaustinės medžiagos tinkamos naudoti kaip žaizdų tvarsliaiva. Iš polimerinio tirpalo suverptos PCL ir kurkumino neaustinės medžiagos gali būti panaudojamos vaistų atpalaidavimo sistemose. Miškinės pokštenės ekstrakto turinčios PCL ir želatinos neaustinės medžiagos gali būti panaudojamos audinių inžinerijoje.
2. Elektrinio verpimo būdu suverptos keratino neaustinės medžiagos, turinčios vandeninio kaulažolės tirpalo. Verpime panaudoti skirtingi kaulažolių vandeninio tirpalo kiekiai: 3,6 % ir 7,2 %. Taip pat naudotos skirtingos šių tirpalų koncentracijos: 5 % ir 7,5 %.
3. Polimerinio tirpalo laidumas elektros srovei priklauso nuo augalinės kilmės medžiagos – kaulažolių tirpalo kiekio. Įterpus 3,6 % kaulažolės vandeninį tirpalą, kurio koncentracija  $C = 5$  %, laidumas elektros srovei sumažėja 16,1 %, o įterpus 7,2 % kaulažolės tirpalą, kurio koncentracija  $C = 5$  % laidumas padidėja 13,8 %, lyginant su 3,6 % kiekiui. Įterpus 3,6 % kaulažolės vandeninį tirpalą, kurio koncentracija  $C = 7,5$  %, laidumas elektros srovei sumažėja 4 %, įterpus 7,2 % kaulažolės tirpalą, kurio koncentracija  $C = 7,5$  % laidumas padidėja 3 %, lyginant su 3,6 % kiekiu. Galimai laidumui elektros srovei įtaką daro kaulažolėje esančios elektrai laidžios grupės.
4. Polimerinio tirpalo klampa priklauso nuo kaulažolių tirpalo kiekio. Įmaišius 3,6 % kaulažolės vandeninį tirpalą, kurio koncentracija  $C = 5$  %, klampa padidėjo 141,4 % ( $10 \text{ min}^{-1}$ ) ir 216,3 % ( $50 \text{ min}^{-1}$ ). Įterpus 7,2 % kaulažolės tirpalą, kurio koncentracija  $C = 5$  %, klampa sumažėjo 31,3 % ( $10 \text{ min}^{-1}$ ) ir 42,6 % ( $50 \text{ min}^{-1}$ ), lyginant su 3,6 % kiekiu. Įterpus 3,6 % kaulažolės tirpalą, kurio koncentracija  $C = 7,5$  % klampa padidėja 57,8 % ( $10 \text{ min}^{-1}$ ) ir 57,8 % ( $50 \text{ min}^{-1}$ ), įterpus 7,2 % tirpalą, kurio koncentracija  $C = 7,5$  % klampa dar padidėja 2,6 % ( $10 \text{ min}^{-1}$ ) ir 4,2 % ( $50 \text{ min}^{-1}$ ), lyginant su 3,6 % kiekiu. Galimai įtaką klampai darė kaulažolėje esantys fenoliniai junginiai ir įterpiant kaulažolės vandeninį tirpalą mažėjanti keratino koncentracija.
5. Pastebėta, kad gijos, suverptos iš keratino ir kaulažolės 3,6 % (koncentracija  $C = 7,5$  %) tirpalo, išsiskiria lygiomis, mažai defektų turinčiomis gijomis, galimai gijų morfologiją pagerino kaulažolės vandeninio tirpalo įterpimas ir kurio koncentracija tikriausiai buvo optimali norint suformuoti gijas su nedaug defektų. Be to, gera gijų morfologija pasižymėjo gijos suverptos iš keratino tirpalo esant 65 kV įtampai, galimai šių gijų morfologiją veikė pritaikyta įtampa ir didesnis keratino ir PEO kiekis.
6. Kaulažolių vandeninio tirpalo įterpimas, verpimo įtampa (55 kV ir 65 kV) ir verpimo trukmė (5 ir 20 minučių) ženkliai poveikio gijų skersmeniui neturėjo. Įtaką gijų skersmeniui turėjo tirpalo paruošimo laikas: suverpta 52 % daugiau plonesnių gijų (iki 150 nm) iš keratino ir 7,2 % kaulažolės tirpalo, kurios koncentracija  $C = 5$  %, lyginant su keratino ir 3,6 % kaulažolės tirpalo, kurios koncentracija  $C = 5$  % tirpalu. 7,2 % tirpalas buvo paruoštas 6 paromis vėliau iš 93,6 %, 3,6 % kiekio tirpalo ir 6,4 % kaulažolės tirpalo, kurio koncentracija  $C = 5$  %. Galimai poveikį nano-mikrogijų skersmeniui turėjo padidėjusi kaulažolės vandeninio tirpalo koncentracija.

## **Padėka**

Moksliniai tyrimai finansuoti projekto nr.:01.2.2-MITA-K-702-10-004, MITA finansuotam „Technologija naujo tipo antimikrobiniam mediciniam tvarsčiam be antibiotikų gauti naudojant vietinius biologinius išteklius (NonActivPans)“ .

## Literatūros sąrašas

1. Kazys Daukšas ir kt. *Chemijos Terminų Aiškinamasis Žodynas*. Vilnius: Mokslo ir enciklopedijų leidybos institutas, 1997.
2. *Rekombinantinis Baltymas*. [Žiūrėta 2022-05-22]. Prieiga per: <https://www.evitria.com/journal/recombinant-antibodies/recombinant-protein-expression/>.
3. TANG, Y., ir kt. Fabrication and Characterization of Multiple Herbal Extracts-Loaded Nanofibrous Patches for Topical Treatment of Acne Vulgaris. *Fibers and Polymers* [interaktyvus]. 2021, vol. 22, no. 2, pp. 323-333. [Žiūrėta 2022-04-12]. Prieiga per: DOI 10.1007/s12221-021-0156-1.
4. ZHU, P., ir kt. Electrospun Polylactic Acid Nanofiber Membranes Containing Capparis Spinosa L. Extracts for Potential Wound Dressing Applications. *Journal of Applied Polymer Science* [interaktyvus]. 2021, vol. 138, no. 32. [Žiūrėta 2022-04-12]. Prieiga per: DOI 10.1002/app.50800.
5. RANJBAR-MOHAMMADI, M., ir kt. Designing Hybrid Nanofibers Based on Keratin-Poly (Vinyl Alcohol) and Poly (ε-Caprolactone) for Application as Wound Dressing. *Journal of Industrial Textiles* [interaktyvus]. 2021. [Žiūrėta 2022-02-21]. Prieiga per: DOI 10.1177/1528083721988978.
6. FORTUNATO, G.M., ir kt. Electrospun Structures made of a Hydrolyzed Keratin-Based Biomaterial for Development of in Vitro Tissue Models. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology* [interaktyvus]. 2019, vol. 7. p. 174. [Žiūrėta 2022-02-21]. Prieiga per: DOI 10.3389/fbioe.2019.00174.
7. RUZICKA, J., ir kt. Assessment of the diversity of comfrey (Symphytum officinale L. and S.3 uplandicum Nyman). *Genet Resour Crop Evol* [interaktyvus]. 2021, 68:2813–2825. [Žiūrėta 2022-04-26]. Prieiga per: DOI 10.1007/s10722-021-01156-x.
8. HAGHI, A.K. Chapter 1-Electrospun fibers: an introduction [interaktyvus]. Iš: *Electrospinning of Nanofibers in Textiles*. Oakville: Apple Academic Press, 2012. [Žiūrėta 2020-10-26]. ISBN 9781926895048. Prieiga per: ProQuest Ebooks Central.
9. HAGHI, A.K. Chapter 2-Update on effect of systematic parameters [interaktyvus] Iš: *Electrospinning of Nanofibers in Textiles*. Oakville: Apple Academic Press, 2012. [Žiūrėta 2020-10-26]. ISBN 9781926895048. Prieiga per: ProQuest Ebooks Central.
10. NAYAK, R., ir kt. 2 - Melt-electrospinning of nanofibers [interaktyvus]. Iš: *Electrospun Nanofibers*. Elsevier Ltd, 2017. [Žiūrėta 2020-10-26]. ISBN 9780081009116. Prieiga per: ScienceDirect.
11. AYRANCI, C., ir kt. 13 - Electrospinning for braiding [interaktyvus]. Iš: *Handbook of Advances in Braided Composite Materials*. Elsevier Ltd, 2017. [Žiūrėta 2020-10-26]. ISBN 9780081003770. Prieiga per: ScienceDirect.
12. WEI, Q. 1.2 - Principles of electrospinning [interaktyvus]. Iš: *Functional Nanofibers and Their Applications*. Cambridge: Elsevier Science & Technology, 2012. [Žiūrėta 2020-11-29]. ISBN 0857090690. Prieiga per: EBSCOhost.

13. DUMITRIU, S. 16- Electrospinning for Regenerative Medicine [interaktyvus]. Iš: *Polymeric Biomaterials : Structure and Function, Volume 1*. Taylor & Francis Group, 2013. [Žiūrėta 2020-10-26]. ISBN 9781420094701. Prieiga per: ProQuest Ebook Central.
14. LIAN, H. Ir MENG, Z. Melt Electrospinning Vs. Solution Electrospinning: A Comparative Study of Drug-Loaded Poly (E-Caprolactone) Fibres. *Materials Science and Engineering: C* [interaktyvus]. 2017, vol. 74. pp. 117-123. [Žiūrėta 2020-11-11]. Prieiga per: DOI 10.1016/j.msec.2017.02.024.
15. WEI, Q. 1.3- Solution electrospinning [interaktyvus]. Iš: *Functional Nanofibers and Their Applications*. Cambridge: Elsevier Science & Technology, 2012. [Žiūrėta 2020-11-29]. ISBN 0857090690. Prieiga per: EBSCOhost.
16. YOON, J., ir kt. Synthesis of Inherently Helical Nanofibers: Effects of Solidification of Electrified Jet during Electrospinning. *Journal of Applied Polymer Science* [interaktyvus]. 2022, vol. 139, no. 24. [Žiūrėta 2022-05-13]. Prieiga per: DOI 10.1002/app.52352.
17. XU, H., ir kt. Melt Electrospinning: Electrodynamics and Spinnability. *Polymer (Guilford)* [interaktyvus]. 2017, vol. 132. p. 206-215. [Žiūrėta 2020-11-11]. Prieiga per: DOI 10.1016/j.polymer.2017.11.006.
18. GRAFAHREND, D., ir kt. Degradable Polyester Scaffolds with Controlled Surface Chemistry Combining Minimal Protein Adsorption with Specific Bioactivation. *Nature Materials* [interaktyvus]. 2011, vol. 10, no. 1, p. 67-73. [Žiūrėta 2022-05-18]. Prieiga per: DOI 10.1038/nmat2904.
19. WRÓBLEWSKA-KREPSZTUL, J., ir kt. Biopolymers for Biomedical and Pharmaceutical Applications: Recent Advances and Overview of Alginate Electrospinning. *Nanomaterials (Basel, Switzerland)* [interaktyvus]. 2019, vol. 9, no. 3. p. 404. [Žiūrėta 2020-12-05]. Prieiga per: DOI 10.3390/nano9030404.
20. CHAE, T., KO, F. 19- Electrospun nanofibrous tissue scaffolds [interaktyvus]. Iš: *Electrospun Nanofibers*. Elsevier Ltd, 2017. [Žiūrėta 2020-11-27]. ISBN 9780081009116. Prieiga per: ScienceDirect.
21. ESPARZA, Y., ir kt. Preparation and Characterization of Thermally Crosslinked Poly (Vinyl Alcohol)/Feather Keratin Nanofiber Scaffolds. *Materials & Design* [interaktyvus]. 2017, vol. 133. p. 1-9. [Žiūrėta 2022-02-04]. Prieiga per: DOI 10.1016/j.matdes.2017.07.052.
22. WANG, Y., ir kt. Preparation of Antibacterial Biocompatible Polycaprolactone/Keratin Nanofibrous Mats by Electrospinning. *Journal of Applied Polymer Science* [interaktyvus]. 2021, vol. 138, no. 7. [Žiūrėta 2022-02-04]. Prieiga per: DOI 10.1002/app.49862.
23. SU, S., ir kt. Coaxial and Emulsion Electrospinning of Extracted Hyaluronic Acid and Keratin Based Nanofibers for Wound Healing Applications. *European Polymer Journal* [interaktyvus]. 2021, vol. 142. [Žiūrėta 2021-09-30]. Prieiga per: DOI 10.1016/j.eurpolymj.2020.110158.
24. SANCHEZ RAMIREZ, D.O., ir kt. Design of Asymmetric Nanofibers-Membranes Based on Polyvinyl Alcohol and Wool-Keratin for Wound Healing Applications. *Journal of Functional Biomaterials* [interaktyvus]. 2021, vol. 12, no. 4. P. 76. [Žiūrėta 2022-02-04]. Prieiga per: DOI 10.3390/jfb12040076.



25. GONZALES MOLFINO, H.M., ir kt. Electrospinning: Advances and Applications in the Field of Biomedicine. *Revista De La Facultad De Medicina Humana* [interaktyvus]. 2020, vol. 20, no. 4. p. 706-713. [Žiūrėta 2021-05-21]. Prieiga per: DOI 10.25176/RFMH.v20i4.3004.
26. HERNÁNDEZ-RANGEL, A., MARTIN-MARTINEZ, E.S. Collagen Based Electrospun Materials for Skin Wounds Treatment. *Journal of Biomedical Materials Research. Part A* [interaktyvus]. 2021. [Žiūrėta 2021-03-20]. Prieiga per: DOI 10.1002/jbm.a.37154.
27. LAW, J., ir kt. Electrospun Collagen Nanofibers and their Applications in Skin Tissue Engineering. *Tissue Engineering and Regenerative Medicine* [interaktyvus]. 2017, vol. 14, no. 6. p. 699-718. [Žiūrėta 2021-03-20]. Prieiga per: DOI 10.1007/s13770-017-0075-9.
28. KHADKA, D.B., HAYNIE, D.T. Protein- and Peptide-Based Electrospun Nanofibers in Medical Biomaterials. *Nanomedicine* [interaktyvus]. 2012, vol. 8, no. 8. p. 1242-1262. [Žiūrėta 2021-04-01]. Prieiga per: DOI 10.1016/j.nano.2012.02.013.
29. ZHANG, Q., ir kt. Characterization of Polycaprolactone/Collagen Fibrous Scaffolds by Electrospinning and their Bioactivity. *International Journal of Biological Macromolecules* [interaktyvus]. 2015, vol. 76. p. 94-101. [Žiūrėta 2021-04-01]. Prieiga per: DOI 10.1016/j.ijbiomac.2015.01.063.
30. CHAKRAPANI, V.Y., ir kt. Electrospinning of Type I Collagen and PCL Nanofibers using Acetic Acid. *Journal of Applied Polymer Science* [interaktyvus]. 2012, vol. 125, no. 4. p. 3221-3227. [Žiūrėta 2021-03-20]. Prieiga per: DOI 10.1002/app.36504.
31. BUTTAFOCO, L., ir kt. Electrospinning of Collagen and Elastin for Tissue Engineering Applications. *Biomaterials* [interaktyvus]. 2006, vol. 27, no. 5. p. 724-734. [Žiūrėta 2021-04-01]. Prieiga per: DOI 10.1016/j.biomaterials.2005.06.024.
32. RNJAK-KOVACINA, J., ir kt. Electrospun Synthetic Human Elastin:Collagen Composite Scaffolds for Dermal Tissue Engineering. *Acta Biomaterialia* [interaktyvus]. 2012, vol. 8, no. 10. p. 3714-3722. [Žiūrėta 2021-03-20]. Prieiga per: DOI 10.1016/j.actbio.2012.06.032.
33. HALL BARRIENTOS, I.J., ir kt. Electrospun Collagen-Based Nanofibres: A Sustainable Material for Improved Antibiotic Utilisation in Tissue Engineering Applications. *International Journal of Pharmaceutics* [interaktyvus]. 2017, vol. 531, no. 1. p. 67-79. [Žiūrėta 2021-09-30]. Prieiga per: DOI 10.1016/j.ijpharm.2017.08.071.
34. YAO, Q., ir kt. Electrospun Collagen/Poly(L-Lactic Acid-Co-E-Caprolactone) Scaffolds for Conjunctival Tissue Engineering. *Experimental and Therapeutic Medicine* [interaktyvus]. 2017, vol. 14, no. 5. p. 4141-4147. [Žiūrėta 2021-09-30]. Prieiga per: DOI 10.3892/etm.2017.5073.
35. DENG, L., ir kt. Characterization of Gelatin/Zein Nanofibers by Hybrid Electrospinning. *Food Hydrocolloids* [interaktyvus]. 2018, vol. 75, p. 72-80. [Žiūrėta 2021-09-30]. Prieiga per: DOI 10.1016/j.foodhyd.2017.09.011.
36. TOPUZ, F. and UYAR, T. Electrospinning of Gelatin with Tunable Fiber Morphology from Round to Flat/Ribbon. *Materials Science & Engineering C* [interaktyvus]. 2017, vol. 80, p. 371-378. [Žiūrėta 2021-09-30]. Prieiga per: DOI 10.1016/j.msec.2017.06.001.

37. YAO, R., ir kt. Electrospun PCL/Gelatin Composite Fibrous Scaffolds: Mechanical Properties and Cellular Responses. *Journal of Biomaterials Science. Polymer Ed* [interaktyvus]. 2016, vol. 27, no. 9, p. 824-838. [Žiūrėta 2021-09-30]. Prieiga per: DOI 10.1080/09205063.2016.1160560.
38. OKUTAN, N., ir kt. Affecting Parameters on Electrospinning Process and Characterization of Electrospun Gelatin Nanofibers. *Food Hydrocolloids* [interaktyvus]. 2014, vol. 39, p. 19-26. [Žiūrėta 2021-09-30]. Prieiga per: DOI 10.1016/j.foodhyd.2013.12.022.
39. PATHALAMUTHU, P., ir kt. Enhanced Performance of Aloe Vera Incorporated Chitosan-Polyethylene Oxide Electrospun Wound Scaffold Produced using Novel Spirograph Based Collector Assembly. *International Journal of Biological Macromolecules* [interaktyvus]. 2019, vol. 140. p. 808-824. [Žiūrėta 2022-04-22]. Prieiga per: DOI 10.1016/j.ijbiomac.2019.08.158.
40. ADOMAVIČIŪTĖ, E., ir kt. Formation and Analysis of Electrospun Nonwoven Mats from Bicomponent PVA/Aqueous Propolis Nano-Microfibres. *Fibres and Textiles in Eastern Europe* [interaktyvus]. 2015, vol. 23, no. 5(113), p. 35-41. [Žiūrėta 2022-04-22]. Prieiga per: DOI 10.5604/12303666.1161754.
41. STOJKO, M., ir kt. Biodegradable Electrospun Nonwovens Releasing Propolis as a Promising Dressing Material for Burn Wound Treatment. *Pharmaceutics* [interaktyvus]. 2020, vol. 12, no. 9, p. 883. [Žiūrėta 2022-04-22]. Prieiga per: DOI 10.3390/pharmaceutics12090883.
42. HOSSEINKAZEMI, H., ir kt. Modification of PCL Electrospun Nanofibrous Mat With Calendula officinalis Extract for Improved Interaction with Cells. *International Journal of Polymeric Materials* [interaktyvus]. 2015, vol. 64, no. 9. p. 459-464. [Žiūrėta 2022-04-22]. Prieiga per: DOI 10.1080/00914037.2014.958835.
43. PEDRAM RAD, Z., ir kt. Calendula Officinalis Extract/PCL/Zein/Gum Arabic Nanofibrous Bio-Composite Scaffolds Via Suspension, Two-Nozzle and Multilayer Electrospinning for Skin Tissue Engineering. *International Journal of Biological Macromolecules* [interaktyvus]. 2019, vol. 135. p. 530-543. [Žiūrėta 2022-04-22]. Prieiga per: DOI 10.1016/j.ijbiomac.2019.05.204.
44. AGHAMOHAMADI, N., ir kt. Preparation and Characterization of Aloe Vera Acetate and Electrospinning Fibers as Promising Antibacterial Properties Materials. *Materials Science & Engineering C* [interaktyvus]. 2019, vol. 94. p. 445-452. [Žiūrėta 2022-04-22]. Prieiga per: DOI 10.1016/j.msec.2018.09.058.
45. LIMA, L.L., ir kt. Influence of the Chemical Composition and Structure Design of Electrospun Matrices on the Release Kinetics of Aloe Vera Extract Rich in Aloin. *Polymer Degradation and Stability* [interaktyvus]. 2020, vol. 179. pp. 109233. [Žiūrėta 2022-04-22]. Prieiga per: DOI 10.1016/j.polyimdegradstab.2020.109233.
46. SHOKROLLAHI, M., ir kt. Multilayer Nanofibrous Patch Comprising Chamomile Loaded Carboxyethyl Chitosan/Poly(Vinyl Alcohol) and Polycaprolactone as a Potential Wound Dressing. *International Journal of Biological Macromolecules* [interaktyvus]. 2020, vol. 147. p. 547-559. [Žiūrėta 2022-04-22]. Prieiga per: DOI 10.1016/j.ijbiomac.2020.01.067.
47. SAKARYA BULUS, G., ir kt. Production and Morphological Characterization of Nanofiber Membrane with Natural Wound Healing. *Journal of Materials and Electronic Devices 2* [interaktyvus]. 2021, 1-5. [Žiūrėta 2022-04-22]. Prieiga per: <http://dergi-fytronix.com/index.php/jmed/article/view/132>.

48. KOTRONI, E., ir kt. In Vivo Evaluation of the Anti-Inflammatory Activity of Electrospun Micro/Nanofibrous Patches Loaded with Pinus Halepensis Bark Extract on Hairless Mice Skin. *Materials* [interaktyvus]. 2019, vol. 12, no. 16, p. 2596. [Žiūrėta 2022-04-22]. Prieiga per: DOI 10.3390/ma12162596.
49. VAKILIAN, S., ir kt. L. Inermis-Loaded Nanofibrous Scaffolds for Wound Dressing Applications. *Tissue & Cell* [interaktyvus]. 2018, vol. 51, p. 32-38. [Žiūrėta 2022-04-22]. Prieiga per: DOI 10.1016/j.tice.2018.02.004.
50. JAGANATHAN, S.K., ir kt. Physicochemical Assessment of Tailor made Fibrous Polyurethane Scaffolds Incorporated with Turmeric Oil for Wound Healing Applications. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization* [interaktyvus]. 2019, vol. 24, no. 8, p. 752–762. [Žiūrėta 2022-04-22]. Prieiga per: DOI 10.1080/1023666x.2019.1676010.
51. PAKOLPAKÇIL, A., ir kt. An in Vitro Study of Antibacterial Properties of Electrospun Hypericum Perforatum Oil-Loaded Poly(Lactic Acid) Nonwovens for Potential Biomedical Applications. *Applied Sciences* [interaktyvus]. 2021, vol. 11, no. 17, p. 8219. [Žiūrėta 2022-04-22]. Prieiga per: DOI 10.3390/app11178219.
52. WASAN J. AL-KAABI, ir kt. Development of Inula Graveolens (L.) Plant Extract Electrospun/Polycaprolactone Nanofibers: A Novel Material for Biomedical Application. *Applied Sciences* [interaktyvus]., 2021, vol. 11, no. 2, p. 828. [Žiūrėta 2022-04-22]. Prieiga per: DOI 10.3390/app11020828.
53. FAKI, R., ir kt. Effect of Electrospinning Process on Total Antioxidant Activity of Electrospun Nanofibers Containing Grape Seed Extract. *Open Chemistry* [interaktyvus]. 2019, vol. 17, no. 1, p. 912-918. [Žiūrėta 2020-11-11]. Prieiga per: DOI 10.1515/chem-2019-0098.
54. MUTLU, G., ir kt. Curcumin-Loaded Electrospun PHBV Nanofibers as Potential Wound-Dressing Material. *Journal of Drug Delivery Science and Technology* [interaktyvus]. 2018, vol. 43, p. 185-193. [Žiūrėta 2020-11-24]. Prieiga per: DOI 10.1016/j.jddst.2017.09.017.
55. RAMALINGAM, R., ir kt. Poly-E-Caprolactone/Gelatin Hybrid Electrospun Composite Nanofibrous Mats Containing Ultrasound Assisted Herbal Extract: Antimicrobial and Cell Proliferation Study. *Nanomaterials (Basel, Switzerland)* [interaktyvus]. 2019, vol. 9, no. 3, p. 462. [Žiūrėta 2020-10-12]. Prieiga per: DOI 10.3390/nano9030462.
56. *Magnetinis Maišymo Įrenginys*. [Žiūrėta 2022-04-28]. Prieiga per: <https://www.ubuy.vn/en/product/1AEUDJP3O-slendor-magnetic-stirrer-lab-mixer-max-3000-rpm-stainless-steel-stir-plate-max-stirring-capacity-3000-ml-with-stirring-bar-no-heating>
57. *HACH HQ40D Skaitmeninis Dviejų Kanalių Multimetro*. [Žiūrėta 2022-04-28]. Prieiga per: <https://uk.hach.com/hq40d-digital-two-channel-multi-meter/product?id=26370226212>.
58. *Zondas*. [Žiūrėta 2022-04-28]. Prieiga per: <https://uk.hach.com/intellical-cdc401-laboratory-4-poles-graphite-conductivity-cell-1-m-cable/product?id=24929274324>.
59. *Rotacinis Viskozimetras Fungilab™ SMART SERIES*. [Žiūrėta 2022-04-28]. Prieiga per: <https://www.fishersci.pt/shop/products/viscobasic-alpha-l-model-viscometer/11866531>.

60. *Verpstė Nr. L2*. [Žiūrėta 2022-04-28]. Prieiga per: <https://www.fishersci.pt/shop/products/fungilab-small-sample-adapter-accessories-spindles-1/12827142>.
61. *Elektrinio Verpimo Įrenginys „NanoSpider™“ („Elmarco“, Čekija)*. [Žiūrėta 2022-04-28]. Prieiga per: <https://www.hindawi.com/journals/jnm/2011/626589/fig1/>.
62. *Elektrinio Verpimo Įrenginio „NanoSpider™“ („Elmarco“, Čekija) Verpimo Kamera*. [Žiūrėta 2022-04-28]. Prieiga per: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/epoly-2013-0021/html>.
63. MILAŠIUS, R. *Tekstilės eksperimento teorija ir praktika. Mokomoji knyga. Pataisyta ir papildyta laida*. Kaunas: Technologija, 2011, p. 16-17. ISBN 978-9955-25-899-5.
64. MATUKONIS, A., ir kt. *Tekstilės medžiagotyra. 2-asis pataisytas ir papildytas leidimas*. Vilnius: „Mokslas“, 1989, p. 36-37. ISBN 5-420-00293-0.
65. *Santykinių Pokyčio Formulė*. [Žiūrėta 2022-05-21]. Prieiga per: <https://stats.mom.gov.sg/SL/Pages/Absolute-vs-Relative-Change-Concepts-and-Definitions.aspx>.
66. AMARIEI, N., ir kt. The Influence of Polymer Solution on the Properties of Electrospun 3D Nanostructures. *IOP Conference Series. Materials Science and Engineering* [interaktyvus]. 2017, vol. 209, no. 1, p. 12092. [Žiūrėta 2022-04-29]. Prieiga per: DOI 10.1088/1757-899X/209/1/012092.
67. ROZEMARIE MANEA, L., ir kt. Study on Behaviour of Polymer Solutions in Electrospinning Technology. *Journal of Engineering* [interaktyvus]. 2015, no. 4. [Žiūrėta 2022-04-29]. Prieiga per: <http://bch.ro/pdfRC/MANEA%20L.pdf%204%2015.pdf>.
68. SAADAT, S., ir kt. Antibacterial and Antioxidant Gelatin Nanofiber Scaffold Containing Ethanol Extract of Pomegranate Peel: Design, Characterization and in Vitro Assay. *Food and Bioprocess Technology* [interaktyvus]. 2021, vol. 14, no. 5, p. 935-944. [Žiūrėta 2022-05-08]. Prieiga per: DOI 10.1007/s11947-021-02616-z.
69. HAJILOU, H., ir kt. Polycaprolactone Nanofiber Coated with Chitosan and Gamma Oryzanol Functionalized as a Novel Wound Dressing for Healing Infected Wounds. *International Journal of Biological Macromolecules* [interaktyvus]. 2020, vol. 164, p. 2358-2369. [Žiūrėta 2022-04-28]. Prieiga per: DOI 10.1016/j.ijbiomac.2020.08.079.
70. KHARAT, Z., ir kt. Chitosan/PEO Nanofibers Containing Calendula Officinalis Extract: Preparation, Characterization, in Vitro and in Vivo Evaluation for Wound Healing Applications. *International Journal of Pharmaceutics* [interaktyvus]. 2021, vol. 609, p. 121132. [Žiūrėta 2022-04-04]. Prieiga per: DOI 10.1016/j.ijpharm.2021.121132.
71. MAVER, T., ir kt. Needleless Electrospun Carboxymethyl Cellulose/Polyethylene Oxide Mats with Medicinal Plant Extracts for Advanced Wound Care Applications. *Cellulose (London)* [interaktyvus]. 2020, vol. 27, no. 8, p. 4487-4508. [Žiūrėta 2022-04-04]. Prieiga per: DOI 10.1007/s10570-020-03079-9.
72. LI, B., ir kt. Preparation and Characterization of Electrospun Wool Keratin/Polyethylene Oxide Nanofibers for Air Filtration Applications. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*.

2017, vol. 12, no. 2, p. 293 – 301. [Žiūrėta 2022-04-28]. Prieiga per: [https://www.chalcogen.ro/293\\_LiB.pdf](https://www.chalcogen.ro/293_LiB.pdf).

73. MAHMOOD, K., ir kt. Functionalization of Electrospun Fish Gelatin Mats with Bioactive Agents: Comparative Effect on Morphology, Thermo-mechanical, Antioxidant, Antimicrobial Properties, and Bread Shelf Stability. *Food Science & Nutrition* [interaktyvus]. 2021, 10:584–596. [Žiūrėta 2022-04-30]. Prieiga per: DOI 10.1002/fsn3.2676.

74. HE, S., ir kt. Electrospun PVA/Gelatin Based Nanofiber Membranes with Synergistic Antibacterial Performance. *Colloids and Surfaces. A, Physicochemical and Engineering Aspects* [interaktyvus]. 2022, vol. 637. p. 128196. [Žiūrėta 2022-05-08]. Prieiga per: DOI 10.1016/j.colsurfa.2021.128196.

75. YONG, L., ir kt. Preparation and Characterization of Electrospun Human Hair Keratin/Poly (Ethylene Oxide) Composite Nanofibers. *Matéria* [interaktyvus]. 2014, vol. 19, no. 4. p. 382-388. [Žiūrėta 2022-05-13]. Prieiga per: DOI 10.1590/S1517-70762014000400009.

76. SHAO, P., ir kt. Fabrication and Characterization of Tea Polyphenols Loaded Pullulan-CMC Electrospun Nanofiber for Fruit Preservation. *International Journal of Biological Macromolecules* [interaktyvus]. 2018, vol. 107, p. 1908-1914. [Žiūrėta 2022-05-10]. Prieiga per: DOI 10.1016/j.ijbiomac.2017.10.054.

77. NAJAFIASL, M., ir kt. Modeling of Drug Release and Simultaneous Enhancement of Tensile Strength and Antioxidant Activity of the Electrospun Nanofibres using Naturally Extracted Oil from Pistacia Atlantica. *Polymer Testing* [interaktyvus]. 2022, vol. 107, p. 107492. [Žiūrėta 2022-05-29]. Prieiga per: DOI 10.1016/j.polymertesting.2022.107492.

78. VARESANO, A., ir kt. Study on the Shear Viscosity Behavior of Keratin/PEO Blends for Nanofibre Electrospinning. *Journal of Polymer Science. Part B, Polymer Physics* [interaktyvus]. 2008, vol. 46, no. 12, p. 1193-1201. [Žiūrėta 2022-04-04]. Prieiga per: DOI 10.1002/polb.21452.

79. ALUIGI, A., ir kt. Structure and Properties of Keratin/PEO Blend Nanofibres. *European Polymer Journal* [interaktyvus]. 2008, vol. 44, no. 8, p. 2465-2475. [Žiūrėta 2022-04-04]. Prieiga per: DOI 10.1016/j.eurpolymj.2008.06.004.

80. ROŠIĆ, R., ir kt. The Role of Rheology of Polymer Solutions in Predicting Nanofiber Formation by Electrospinning. *European Polymer Journal* [interaktyvus]. 2012, vol. 48, no. 8, p. 1374-1384. [Žiūrėta 2022-04-29]. Prieiga per: DOI 10.1016/j.eurpolymj.2012.05.001.

81. SHARIFI, M., ir kt. Electrospun PCL and PLA Hybrid Nanofibrous Scaffolds Containing Nigella Sativa Herbal Extract for Effective Wound Healing. *Journal of Applied Polymer Science* [interaktyvus]. 2020, vol. 137, no. 46, p. 49528. [Žiūrėta 2022-04-12]. Prieiga per: DOI 10.1002/app.49528.

82. BARANAUSKAITE, J., ir kt. Formation and Investigation of Electrospun Eudragit E100/Oregano Mats. *Molecules* [interaktyvus]. 2019, 24, 628. [Žiūrėta 2022-04-04]. Prieiga per: DOI 10.3390/molecules24030628.

83. HERRERO-HERRERO, M., ir kt. PLA/PCL Electrospun Membranes of Tailored Fibres Diameter as Drug Delivery Systems. *European Polymer Journal*, 2018, p. 445-45599. [Žiūrėta 2022-05-23]. Prieiga per: DOI 10.1016/j.eurpolymj.2017.12.045.

84. SALIMBEIGI, G., ir kt. Electrospun Poly(E-caprolactone)/Propolis Fiber Morphology: A Process Optimisation Study. *Journal of Applied Polymer Science* [interaktyvus]. 2022, vol. 139, no. 19. [Žiūrėta 2022-05-10]. Prieiga per: DOI 10.1002/app.52131.
85. DEGHAN, F., ir kt. Nanofibrous Composite from Polycaprolactone-polyethylene Glycol-aloe Vera as a Promising Scaffold for Bone Repairing. *Journal of Applied Polymer Science* [interaktyvus]. 2022, vol. 139, no. 26. [Žiūrėta 2022-05-24]. Prieiga per: DOI 10.1002/app.52463.
86. CASTKOVA, K., ir kt. Structure–Properties Relationship of Electrospun PVDF Fibers. *Nanomaterials (Basel, Switzerland)* [interaktyvus]. 2020, vol. 10, no. 6. [Žiūrėta 2022-05-23]. Prieiga per: DOI 10.3390/nano10061221.

## Priedai

### 1 priedas. Jaunųjų mokslininkų konferencijos „Pramonės inžinerija 2022“ dalyvio sertifikatas

International Young Researchers Conference V24-11-17

# INDUSTRIAL engineering 2022



## Certificate

This certificate confirms that

**Evelina Brastavičiūtė**

attended in International Young Researchers Conference  
"Industrial Engineering 2022" and published the paper

**Review of Electrospun Materials from Natural Polymers:  
Collagen, Keratin and Gelatin**

in the conference notification material

Dean of the Faculty of  
Mechanical Engineering  
and Design  
**dr. Andrius Vilkauskas**

