



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
MECHANIKOS INŽINERIJOS IR DIZAINO FAKULTETAS

Juliana Ventis

MIKROPLUOŠTINIŲ DANGŲ SU KIAULPIENE STRUKTŪROS
LYGINAMASIS TYRIMAS

Baigiamasis magistro projektas

Vadovas

Doc. dr. Audronė Ragaišienė

KAUNAS, 2016

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
MECHANIKOS INŽINERIJOS IR DIZAINO FAKULTETAS

MIKROPLUOŠTINIŲ DANGŲ SU KIAULPIENE STRUKTŪROS
LYGINAMASIS TYRIMAS

Baigiamasis magistro projektas

Tekstilės inžinerija (kodas 621J40002)

Vadovas

(parašas) Doc. dr. Audronė Ragaišienė
(data)

Recenzentas

(parašas) Prof. dr. Rimvydas Milašius
(data)

Darbo mokslinis konsultantas

Lektr. dr. Žaneta Rukuižienė

Projektą atliko

(parašas) Juliana Ventis
(data)

KAUNAS, 2016



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

Mechanikos inžinerijos ir dizaino fakultetas

(Fakultetas)

Juliana Ventis

(Studento vardas, pavardė)

Tekstilės inžinerija (kodas 621J40002)

(Studijų programos pavadinimas, kodas)

„Mikropluoštinių dangų su kiaulpiene struktūros lyginamasis tyrimas“

AKADEMINIO SAŽINGUMO DEKLARACIJA

20 16 m. birželio 3 d.
Kaunas

Patvirtinu, kad mano, **Julianos Ventis**, baigiamasis projektas tema „ Mikropluoštinių dangų su kiaulpiene struktūros lyginamasis tyrimas“ yra parašytas visiškai savarankiškai ir visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

(parašas)

Ventis Juliana. Mikropluoštinių dangų su kiaulpiene struktūros lyginamasis tyrimas. *Magistro* baigiamasis projektas / vadovas doc. dr. Audronė Ragaišienė; Kauno technologijos universitetas, Mechanikos inžinerijos ir dizaino fakultetas fakultetas.

Mokslo kryptis ir sritis: Polimerų ir tekstilės technologija.

Reikšminiai žodžiai: *nanotechnologijos, elektrinis verpimas, polimeriniai tirpalai, kiaulpienė, mikropluoštinės dangos*

Kaunas, 2016. 73 p.

SANTRAUKA

Magistro baigiamajame darbe aptarti nano- ir mikrogijų formavimo būdai, mikropluoštinių dangų gamybos įrenginiai bei šių dangų naudojimo sritys.

Šiame darbe elektrinio verpimo būdu buvo suformuotos mikropluoštinės dangos iš PVA tirpalo. Siekiant pakeisti dangų savybes ar paskirtį, į polimerinius tirpalus gali būti įmaišomi mineraliniai ar augaliniai priedai. Taigi, į paruoštą polimerinį tirpalą buvo dedami augalinės kilmės priedai: kiaulpienės lapų ir stiebų sultys, džiovintų kiaulpienės šaknų bei žiedų milteliai. Iš viso paruošti 8 skirtingų koncentracijų tirpalai, o iš jų suformuotos 38 mikropluoštinės dangos su skirtingos koncentracijos kiaulpienės priedais, keičiant pagrindo medžiagos judėjimo greitį, atstumą tarp elektrodų ir elektrodo formą.

Darbe įvertinta polimerinių tirpalų klampos, kuri didėja, didėjant kiaulpienės miltelių koncentracijai tirpale, bei technologinių elektrinio verpimo parametrų įtaka suformuotų mikropluoštinių dangų struktūrai.

Maltų džiovintų kiaulpienės šaknų ar žiedų miltelių dalelės, apgaubtos polimeriniu tirpalu, išsidėsto ant mikropluoštinės dangos, retesniais atvejais jos yra pasiskirsčiusios tarp dangos gijų arba per didesnes augalines daleles eina kitos gijos.

Nustatyta, kad didėjant pagrindo medžiagos judėjimo greičiui, mikropluoštinių dangų su skystais bei maltais kiaulpienės šaknų ir žiedų milteliais struktūra tampa vis retesnė, nes gijų skaičius dangose mažėja. Rasta, kad iki 1,0 % kiaulpienės žiedų miltelių koncentracija neturi įtakos mikropluoštinės dangos gijų skersmeniui, o toliau didinant priedų koncentraciją tirpale – gijų skersmuo ima mažėti.

Ventis Juliana. Comparable Analysis of Structure of Microfibers Webs with Taraxacum / *Master's Project* / supervisor assoc. prof. A. Ragaišienė. The Faculty of Mechanical Engineering and Design, Kaunas University of Technology.

Research area and field: Polymers and Textiles Technology.

Key words: *nanotechnology, electrospinning, polymer solution, nanoparticles, microfibers webs*
Kaunas, 2016. 73 p.

SUMMARY

The forming methods of nano- and microfibers, the equipment of microfibers web developing and the usage of these microfibers webs were discussed in this master's project.

The microfibers webs were manufactured using an electrospinning method of PVA solution. Mineral additives and additives of some plants can be added to the polymeric solution seeking to change the features and application of the microfibers webs. There were used several kinds of plant additives: juice of Taraxacum leaves and stems; powder of dried Taraxacum roots and blossoms. These additives were added to PVA polymeric solution. The 38 microfibers webs with different concentration of Taraxacum additives were made changing the speed of ground material, the distance between electrodes and shape of the electrodes.

In this study the influence of the parameters of the electrospinning process to the structure of microfibers webs and the influence of viscosity of the polymeric solutions was estimated; the influence increases with the increasing of concentration of Taraxacum powder in the solution.

Particles of grinded and dried Taraxacum blossoms or roots, which are shrouded with polymeric solution, are located on microfiber web. In other case, they are distributed between microfibers and some other microfibers are going through the bigger plant particles.

It was determined that increasing of the speed of ground material effects the structure of webs. The structure of microfiber webs with Taraxacum additives becomes rarer. It was found that concentration of Taraxacum blossoms powder up to 1% does not influence on the diameter of microfibers. If the concentration of additives in the solution is increased, the diameter of microfibers decreases.

Turinys

Įvadas.....	7
1. Literatūros apžvalga	8
1.1. Nano- ir mikrogijų formavimas elektrinio verpimo būdu	8
1.2. Elektrinio verpimo įrenginiai.....	12
1.3. Nano- ir mikropluoštinių dangų naudojimo sritys.....	17
1.4. Priedai, naudojami nano- ir mikropluoštinių dangų gamyboje.....	19
1.5. Nano- ir mikropluoštinių dangų su priedais struktūros analizė	21
Apibendrinimas.....	28
2. Metodinė dalis	30
2.1. Medžiagos, naudotos formuojant mikropluoštines dangas.....	30
2.2. Polimerinių tirpalų su augaliniais priedais paruošimo metodika.....	30
2.3. Darbe naudota įranga ir jos technologiniai parametrai	31
3. Rezultatai ir aptarimas	34
3.1. Tirpalų klampos nustatymas	34
3.2. Mikropluoštinių dangų su skystais kiaulpienės priedais analizė	35
3.4. Mikropluoštinių dangų su kiaulpienės džiovintų žiedų priedu analizė.....	48
Apibendrinimas.....	66
Išvados	69
Literatūros sąrašas	70

Paveikslų turinys

1.1.1 pav. Elementaraus elektrinio verpimo prietaiso principinė schema.....	10
1.1.2 pav. Taylor'o kūgio formavimas: a) polimero tirpale indukuojami elektros krūviai b) krentantis polimerinis lašelis c) srovelės formavimasis.....	11
1.1.3 pav. Polimerinės srovelės judesys ir nestabilumo formos: a) schematiškas b) nuotrauka.....	11
1.2.1 pav. Elektrinio verpimo prietaiso principinė schema su besisukančiu velenėliu.....	12
1.2.2 pav. Nanogijų SEM nuotrauka.....	12
1.2.3 pav. Elektrinio verpimo prietaiso schema su smailiu besisukančio disko kraštu ir suformuotų nanogijų SEM nuotrauka.....	13
1.2.4 pav. Elektrinio verpimo schema su dviem įžemintais elektrodais.....	13
1.2.5 pav. SEM nuotrauka. Gijų lygiavimas.....	14
1.2.6 pav. a) elektrinio verpimo prietaiso schema, kai formuojamos dvikomponentės nanogijos, b) dvikomponentės nanogijos vaizdas.....	14
1.2.7 pav. Principinė „Nanospider™“ schema. S – pagrindo medžiaga; E – elektrodas; T – lovelis su polimeriniu tirpalu; R – besisukantis velenėlis; P – įtampos keitiklis 0 -75kV.....	15
1.2.8 pav. „Nanospider™“ elektrinio verpimo kameros nuotrauka.....	15
1.2.9 pav. Apvalus ir dantytas velenėliai.....	16
1.2.10 pav. Dantyti velenėliai: a) I tipo; b) II tipo.....	16
1.4.1 pav. PVA ir aukso nanodalelių mikropluoštinė danga: a) 53 mg, b) 134 mg, c) 268 mg, d) 537 mg aukso nanodalelių.....	19
1.4.2 pav. Gintaro dalelės nanopluoštinėje dangoje.....	20
1.5.1 pav. 9 % PVA su kaktuso augaliniais klijais (70 % PVA: 30 % kaktuso augaliniai klijai).....	22
1.5.2 pav. 11 % PVA tirpalo ir kaktuso augaliniu klijų suformuotos mikrogijos (70 % PVA: 30 % kaktuso augaliniai klijai).....	22
1.5.3 pav. Neaustinės medžiagos iš nanogijų. a) 95:5 (PVA:krakmolas); b) 90:10 (PVA:krakmolas).....	23
1.5.4 pav. PVA ir krakmolo tirpalų suformuotų nanogijų skersmenys ir jų pasikartojimo dažnis.....	23
1.5.5 pav. a) PU nanogijų; b) PU/alyvuogių aliejus (10 %) nanogijų struktūra.....	24
1.5.6 pav. Suformuotos dangos iš: a) zeino; b) 10 % tanino ir 90 % zeino; c) 15 % tanino ir 85 % zeino; d) 20 % tanino ir 80 % zeino.....	24
1.5.7 pav. Nano- ir mikrogijų skersmens pasiskirstymas verpiant iš: a) zeino; b) 10 % tanino ir 90 % zeino; c) 15 % tanino ir 85 % zeino; d) 20 % tanino ir 80 % zeino.....	25
1.5.8 pav. PVA nano pluoštinė danga suformuota: a) 16 cm atstumu; b) 12 cm atstumu.....	26
1.5.9 pav. Nanopluoštinės dangos struktūra su skirtinga celiuliozės nano dalelių koncentracija.....	26
1.5.10 pav. Nanogijų skersmuo, suformuotų iš: a) PVA, b) PVA ir 1 % kanapių celiuliozės nano dalelių.....	27
1.5.11 pav. Nanogijų skersmuo, suformuotų iš: a) PVA ir 5 % kanapių celiuliozės nano dalelių, b) PVA ir 10 % kanapių celiuliozės nano dalelių.....	27

1.5.12 pav. Nanogijų skersmuo, suformuotų iš: a) PVA ir 15 % kanapių celiuliozės nano dalelių, b) PVA ir 20 % kanapių celiuliozės nano dalelių.....	28
2.3.1 pav. Darbe naudoti velenėliai: a) lygusis; b) dantytas.....	31
3.2.1 pav. A1 mikropluoštinės dangos struktūra, suformuota esant skirtingiems pagrindo medžiagos judėjimo greičiams, kai didinimas yra 500 x ir 10000 x.....	35
3.2.2 pav. Iš A1 tirpalo suformuotos mikropluoštinės dangos gijų skersmenų pasiskirstymo histograma, esant skirtingiems pagrindo medžiagos judėjimo greičiams.....	36
3.2.3 pav. A2 mikropluoštinės dangos struktūra, suformuota esant skirtingiems pagrindo medžiagos judėjimo greičiams, kai didinimas yra 500 x ir 10000 x	38
3.2.4 pav. Iš A2 tirpalo suformuotos mikropluoštinės dangos gijų skersmenų pasiskirstymo histograma, esant skirtingiems pagrindo medžiagos judėjimo greičiams.....	39
3.3.1 pav. Kiaulpienės šaknų miltelių nuotraukos, esant skirtingiems didinimams.....	41
3.3.2 pav. B1 mikropluoštinės dangos struktūra, suformuota esant skirtingiems pagrindo medžiagos judėjimo greičiams, kai didinimas yra 1000 x ir 10000 x.....	42
3.3.3 pav. Iš B1 tirpalo suformuotos mikropluoštinės dangos gijų skersmenų pasiskirstymo histograma, esant skirtingiems pagrindo medžiagos judėjimo greičiams.....	43
3.3.4 pav. B2 mikropluoštinės dangos struktūra, suformuota esant skirtingiems pagrindo medžiagos judėjimo greičiams, kai didinimas yra 1000 x bei 10000 x.....	44
3.3.5 pav. Kiaulpienės šaknų nanodalelės, kai didinimas yra 5000 x ir 1000 x.....	46
3.3.6 pav. Iš B2 tirpalo suformuotos mikropluoštinės dangos gijų skersmenų pasiskirstymo histograma, esant skirtingiems pagrindo medžiagos judėjimo greičiams.....	46
3.4.1 pav. Kiaulpienės žiedų miltelių nuotraukos, esant skirtingiems didinimams.....	49
3.4.2 pav. C1 mikropluoštinės dangos struktūra, suformuota esant skirtingiems pagrindo medžiagos judėjimo greičiams, kai didinimas yra 10000 x ir 1000 x.....	49
3.4.3 pav. Iš C1 tirpalo suformuotos mikropluoštinės dangos gijų skersmenų pasiskirstymo histograma, esant skirtingiems pagrindo medžiagos judėjimo greičiams.....	50
3.4.4 pav. C2 mikropluoštinės dangos struktūra, suformuota esant skirtingiems pagrindo medžiagos judėjimo greičiams, kai didinimas yra 1000 x ir 20000 x.....	52
3.4.5 pav. Iš C2 tirpalo suformuotos mikropluoštinės dangos gijų skersmenų pasiskirstymo histograma, esant skirtingiems pagrindo medžiagos judėjimo greičiams.....	53
3.4.6 pav. C3 mikropluoštinės dangos struktūra, suformuota esant skirtingiems pagrindo medžiagos judėjimo greičiams ir atstumui tarp elektrodų 11 cm, kai didinimas yra 500 x ir 10000 x.....	55
3.4.7 pav. Iš C3 tirpalo suformuotos mikropluoštinės dangos gijų skersmenų pasiskirstymo histograma, esant skirtingiems pagrindo medžiagos judėjimo greičiams ir atstumui tarp elektrodų 11 cm.....	56
3.4.8 pav. C3 mikropluoštinės dangos struktūra, suformuota esant skirtingiems pagrindo medžiagos judėjimo greičiams, 13 cm atstumui tarp elektrodų ir naudojant dantytą elektrodą, kai didinimas 500 x ir 10000 x.....	58
3.4.9 pav. Iš C3 tirpalo naudojant dantytą elektrodą, suformuotų mikropluoštinių dangų gijų skersmenų pasiskirstymo histograma, esant skirtingiems pagrindo medžiagos judėjimo greičiams ir 13 cm atstumui tarp elektrodų.....	59
3.4.10 pav. C3 mikropluoštinės dangos struktūra, suformuota esant skirtingiems pagrindo medžiagos judėjimo greičiams, atstumui tarp elektrodų 17 cm ir naudojant dantytą elektrodą, kai didinimas 500 x ir 5000 x.....	60

3.4.11 pav. Iš C3 tirpalo naudojant dantytą elektrodą, suformuotos mikropluoštinių dangų gijų skersmenų pasiskirstymo histograma, esant skirtingiems pagrindo medžiagos judėjimo greičiams ir 17 cm atstumui tarp elektrodų.....	61
3.4.12 pav. C4 mikropluoštinės dangos struktūra, suformuota esant skirtingiems pagrindo medžiagos judėjimo greičiams ir naudojant dantytą elektrodą, kai didinimas 500 x ir 10000 x.....	63
3.4.13 pav. Iš C4 tirpalo naudojant dantytą elektrodą, suformuotų mikropluoštinių dangų gijų skersmenų pasiskirstymo histograma, esant skirtingiems pagrindo medžiagos judėjimo greičiams ir 17 cm atstumui tarp elektrodų.....	64
3.4.14 pav. Kiaulpienės žiedų miltelių dalelių išsidėstymas mikropluoštinėje dangoje, esant skirtingams didinimams.....	66

Lentelių turinys

1.1.1 lentelė. Nano- ir mikrogijų formavimo būdų privalumai ir trūkumai.....	8
1.1.1 lentelės tęsinys.....	8
1.4.1 lentelė. Nano- ir mikropluoštinių dangų gamyboje naudojami tirpalai su augaliniais priedais.....	21
2.2.1 lentelė Darbe naudoti tirpalai ir jų koncentracijos.....	31
2.3.1 lentelė. I ir II grupių tirpalų verpimo technologiniai parametrai.....	32
2.3.2 lentelė. III grupės tirpalų verpimo technologiniai parametrai.....	33
3.1.1 lentelė. Tirpalų klampos tyrimų rezultatai.....	34
3.2.1 lentelė. Statistinės iš A1 ir A2 tirpalų suverptos mikropluoštinės dangos gijų skersmens charakteristikos.....	40
3.3.1 lentelė. Statistinės iš A1 ir A2 tirpalų suverptos mikropluoštinės dangos gijų skersmens charakteristikos.....	47
3.4.1 lentelė. Statistinės iš C1 ir C2 tirpalų suverptos mikropluoštinės dangos gijų skersmens charakteristikos.....	54
3.4.2 lentelė. Statistinės iš C3 tirpalo suverptos mikropluoštinės dangos gijų skersmens charakteristikos, esant 11 cm atstumui tarp elektrodų.....	57
3.4.3 lentelė. Statistinės iš C3 tirpalo suverptos mikropluoštinės dangos, suformuotos su dantytu velenėliu, gijų skersmens charakteristikos, esant skirtingiems atstumams tarp elektrodų.....	62
3.4.4 lentelė. Statistinės iš C4 tirpalo suverptos mikropluoštinės dangos, suformuotos su dantytu velenėliu ir esant 13 cm atstumui tarp elektrodų, gijų skersmens charakteristikos.....	65

Diagramų turinys

1.3.1 diagrama. Nano- ir mikropluoštinių dangų naudojimo sritys.....	17
--	----

Ivadas

Nanotechnologijos – tai mokslo sritis, kurioje kuriami ir tiriama nano dydžio (maždaug 1–100 nm) objektai. Šio, tarpdisciplininio, mokslo tyrimų rezultatai plačiai taikomi chemijos, biologijos, medicinos, fizikos, medžiagų mokslo bei inžinerijos srityse (1).

Medžiagų mokslo srityje yra gaminamos nano- ir mikrogijos. Gijos gali būti formuojamos keliais būdais, tačiau plačiausiai naudojamas elektrinio verpimo būdas. Elektrinis verpimas – tai procesas, kurio metu, veikiant elektrostatinėms jėgoms iš polimero tirpalų arba lydalų suformuojami nanopluoštai. Šis būdas yra paprastas, lengvai pritaikomas ir pigus (2, 3). Suformuotos nano- ir mikropluoštinės dangos yra naudojamos elektronikos, tekstilės, medicinos, maisto pramonės, kosmetikos ir daugelyje kitų sričių. Iš šių dangų gaminami filtrai, katalizatoriai, įvairūs jutikliai ir t.t. (4).

Elektrinio verpimo būdu formuojant mikropluoštinės dangas yra naudojami įvairūs tirpalai iš skirtingų polimerų. Vienas iš labai plačiai naudojamų polimerų yra PVA (polivinilalkoholis). Tai – bespalvė, vandenyje tirpi sintetinė derva, daugiausia naudojama tekstilės ir popieriaus apdorojimui (6).

Siekiant pakeisti gaminamų medžiagų savybes, jų naudojimo galimybes ar paskirtį, į polimerinius tirpalus gali būti įmaišomi tam tikri priedai. Tokie priedai gali būti mineraliniai ar augaliniai. Šiame darbe buvo sukurtos mikropluoštinės dangos į PVA tirpalus pridėjus kiaulpienės augalo priedų. Žinoma, kad skirtingos šio augalo dalys yra naudojamos tiek liaudies medicinoje (apetito skatinimui, virškinimo bei imuninės sistemos gerinimui, kepenų detoksikacijai bei tulžies pūslės ligoms gydyti), tiek kosmetikos priemonėse, nes pasižymi antioksidacinėmis savybėmis (9). Taigi, šio darbo tikslas yra įvertinti technologines galimybes pagaminti mikropluoštinės dangas su Lietuvoje augančia kiaulpiene elektrinio verpimo būdu bei išanalizuoti suformuotų dangų struktūrą.

1. Literatūros apžvalga

1.1. Nano- ir mikrogijų formavimas elektrinio verpimo būdu

Nano- ir mikrogijas iš polimerinių medžiagų galima formuoti keliais būdais (2, 10):

1. Savitvarkos principu;
2. Fazių atskyrimo būdu;
3. Tempimo būdu;
4. Sintezės būdu;
5. Cheminiu, mechaniniu būdu;
6. Elektrinio verpimo būdu.

1.1.1 lentelėje pateikti šių būdų privalumai ir trūkumai (10-12).

1.1.1 lentelė. Nano- ir mikrogijų formavimo būdų privalumai ir trūkumai (10-12)

Būdas	Privalumai	Trūkumai
1	2	3
Tempimo	Nereikalinga speciali įranga; paprastas gamybos būdas	Mažas našumas; sunku suformuoti pastovių matmenų gijas
Sintezės	Naudojant skirtingus šablonus (nano poras) galima gauti įvairaus skersmens gijas	Reikalingi organiniai tirpalai; ribotas gijų skersmens ir ilgio reguliavimas
Fazių atskyrimas	Minimali įranga	Reikalingi organiniai tirpalai; ribota gijų lygiavimo kontrolė
Cheminis, mechaninis	Natūralios medžiagos	Nedidelis medžiagų pasirinkimas; ribotas gijų skersmens ir ilgio reguliavimas
Savitvarkos principas	Ploniausios gijos	Sudėtingas procesas; brangus gamybos būdas; ribotas gijų skersmuo ir ilgis

1.1.1 lentelės tęsinys.

1	2	3
Elektrinis verpimas	Platus polimerų panaudojimas; ilgos ir tęstinos gijos; pigus; našus; gijų skersmens kontrolė	Srovelės nestabilumas; dažnai reikalingi organiniai tirpalai; dažnai naudojami toksiški tirpalai

Iš visų išvardintų būdų plačiausiai yra naudojamas elektrinis verpimas.

Elektrinis verpimas – tai procesas, kurio metu, veikiant elektrostatinėms jėgoms iš polimero tirpalų arba lydalo suformuojami nanopluoštai. Nanopluoštai gali būti: neaustinės medžiagos iš nano- ir mikrogijų arba daugiagijai siūlai iš nanogijų. Šis būdas yra paprastas, lengvai pritaikomas ir pigus (2, 3).

Pagrindinės nanogijų savybės – tai itin mažas skersmuo (1–100 nm (ISO/TS 27687)), didelis savitasis paviršiaus plotas ir mažas porų dydis (13).

Elektrinio verpimo būdu formuojamų nano- ir mikro gijų savybės, struktūra priklauso nuo (14, 15):

Polimerinio tirpalo savybių:

- Polimero rūšies;
- polimero savybių (molekulinės masės);
- tirpiklio savybių;
- polimerinio tirpalo: paviršiaus įtempio, klampos, laidumo elektros srovei.

Technologinių parametru:

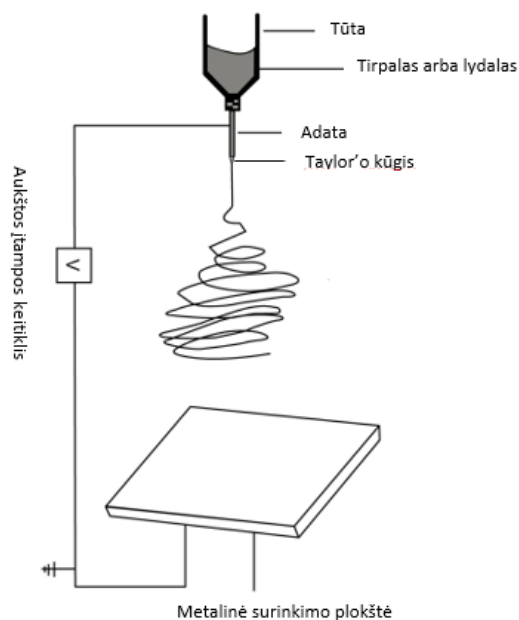
- Įtampos;
- atstumo tarp elektrodų;
- polimero tekėjimo greičio.

Aplinkos sąlygų (elektrinio verpimo kameroje):

- Temperatūros;
- santykinio oro drėgnio;

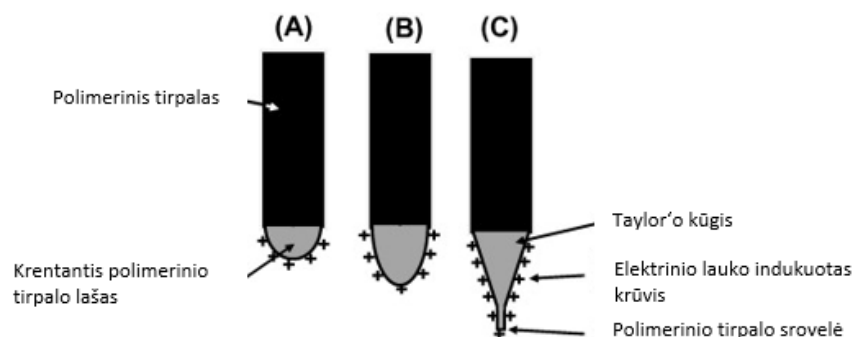
- slėgio.

Elementarų elektrinio verpimo įrenginį sudaro: aukštos įtampos keitiklis, tūta (arba purkštukas, pipetė) su polimeriniu tirpalu (arba lydalų), adata, įžeminta surinkimo plokštė (1.1.1 pav.) (16).



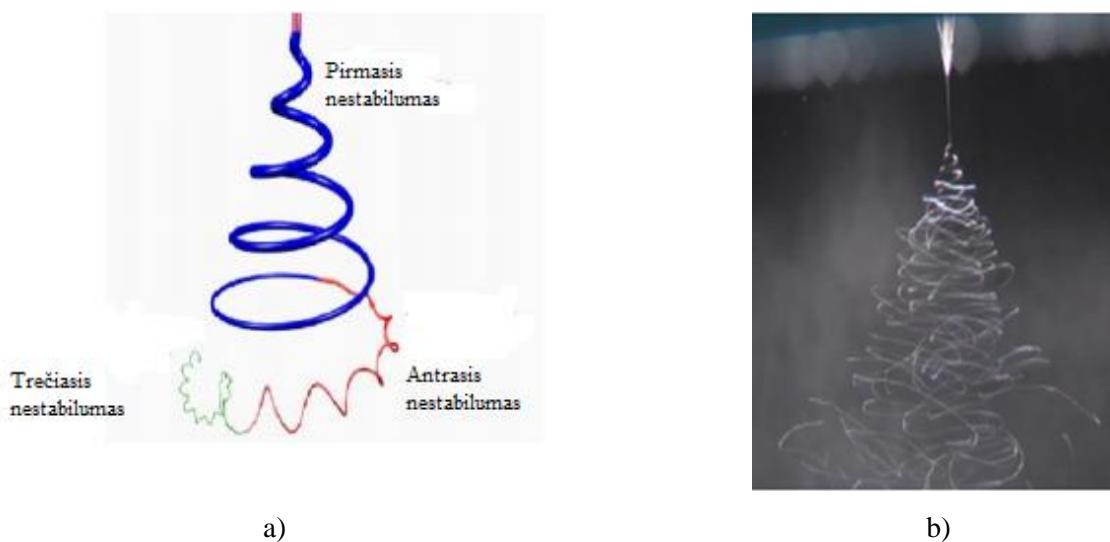
1.1.1 pav. Elementaraus elektrinio verpimo prietaiso principinė schema (16)

Dėl stiprios elektros lauko įtakos, indukuojami elektros krūviai. Esant mažam elektros lauko stiprumui, susidaro lašelis po adatos galiuku. Tai įvyksta dėl polimerinio tirpalo paviršiaus įtempio. Kaip elektrinio lauko intensyvumas yra padidinamas, indukuoti elektros krūviai, esantys tirpalo paviršiuje, stumia vienas kitą ir susidaro stūmos jėgos. Šios jėgos veikia priešinga kryptimi nei paviršiaus įtempiai, dėl to polimerinio tirpalo lašelis įgauna kūgio formą (Taylor'o kūgis). Procesas schematiškai pavaizduotas 1.1.2 pav. Kai susidariusios elektros lauko jėgos yra didesnės už polimerinio tirpalo paviršiaus įtempį, suformuojama polimerinio tirpalo srovelė. Srovelė, judėdama link surinkimo plokštės, plonėja ir stingsta (2, 17).



1.1.2 pav. Taylor'o kūgio formavimas: A) polimero tirpale indukuojami elektros krūviai B) krentantis polimerinis lašelis C) srovelės formavimasis (17)

Šio nanogijų formavimosi proceso metu srovelė patiria tris nestabilumo formas. Nuo šių nestabilumo formų priklauso nanogijų dydis ir struktūra. Rayleigh yra pirmoji nestabilumo forma, kuri įvyksta dėl mažo elektrinio lauko stiprio arba mažos polimerinio tirpalo klampos. Naudojant mažos klampos tirpalus nanogijos suformuojamos su ydomis. Šis nestabilumas slopinamas didinant elektrinio lauko stiprį arba didinant polimerinio tirpalo klampą. Antrasis ir trečiasis nestabilumai patiriami, kai polimerinio tirpalo srovelė veikiama lenkimo ir sukimosi nestabilumo jėgų. Šios jėgos susidaro dėl stūmos jėgos tarp krūvių. Esant stipresniam elektriniam laukui pirmasis ir antrasis nestabilumai yra slopinami, o trečiasis – sustiprinamas. Šioje atkarpoje tirpalo srovelė plonėja ir tįsta, tirpalas išgaruoja ir susiformuoja nano- ir mikro gijos, kurios surenkamos ant susirinkimo plokštės. Polimerinės srovelės judesys ir nestabilumo formos pavaizduotos 1.1.3 paveiksle (2, 17).

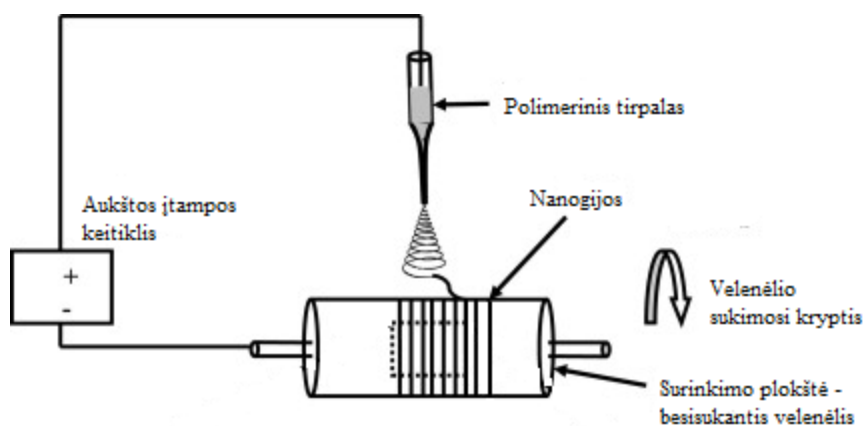


1.1.3 pav. Polimerinės srovelės judesys ir nestabilumo formos: a) schematiškas b) nuotrauka (18)

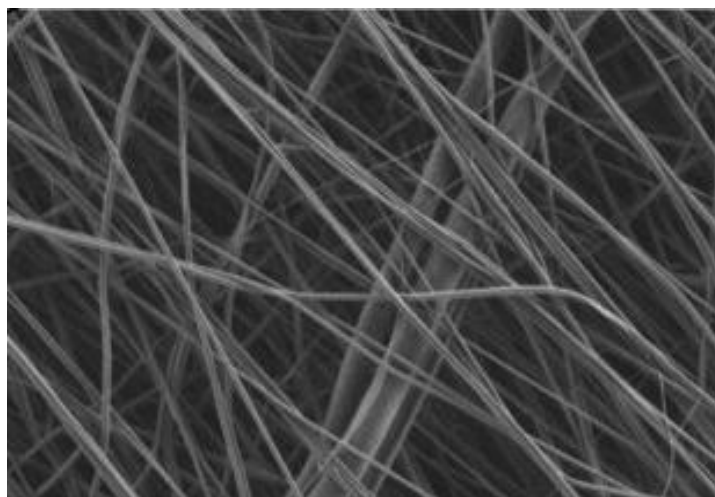
1.2. Elektrinio verpimo įrenginiai

Yra nemažai elektrinio verpimo įrenginių. Elementaraus elektrinio verpimo principinė schema aprašyta ir pavaizduota ankstesniame skyrelyje. Elektrinio verpimo įrenginiai gali būti: su skirtingo tipo surinkimo plokštėmis, gali formuoti keletą polimerinių srovelių, taip pat gali formuoti daugiagijus siūlus iš nanogijų, dvikomponentines šerdines nanogijas ir pan.

Surinkimo plokštė gali būti nebūtinai kvadrato ar stačiakampio formos (kaip elementaraus elektrinio verpimo įrenginyje), o pavyzdžiui, besisukantis velenėlis (1.2.1 pav.). Nanogijų skersmuo keičiamas, keičiant velenėlio sukimosi greitį. Suformuotų nanogijų SEM nuotrauka pateikta 1.2.2 pav.



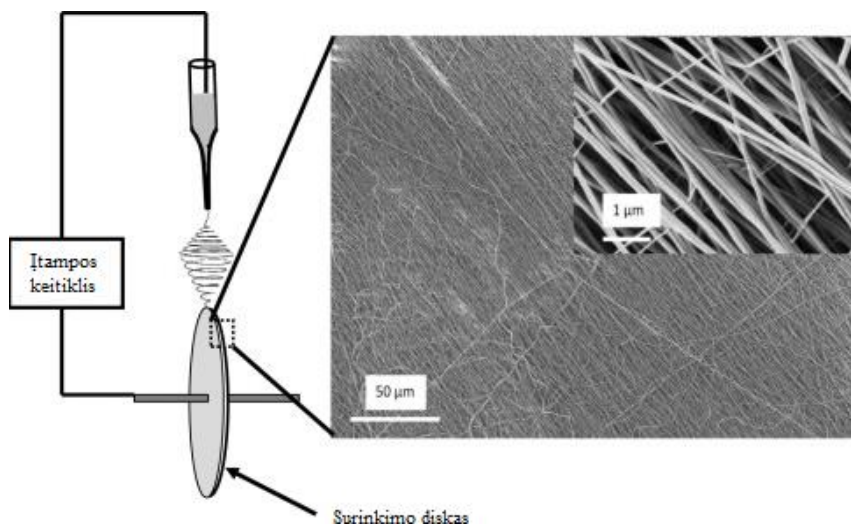
1.2.1 pav. Elektrinio verpimo prietaiso principinė schema su besisukančiu velenėliu (17)



1.2.2 pav. Nanogijų SEM nuotrauka (17)

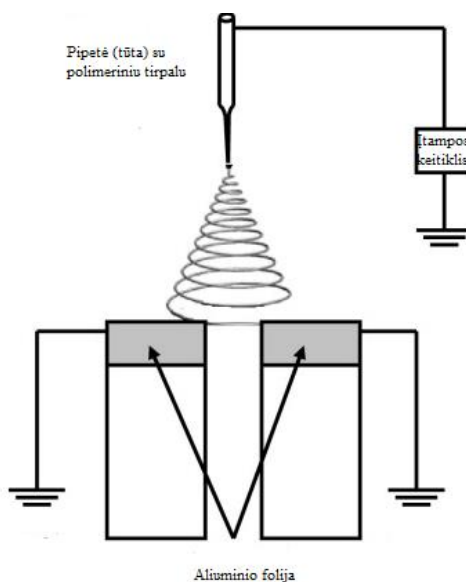
1.2.3 paveiksle pateikta elektrinio verpimo prietaiso principinė schema su smailiu besisukančio disko kraštu ir nanogijų SEM nuotrauka. Šio prietaiso privalumas, lyginant su prietaisu kur surinkimo

plokštė yra besisukantis velenėlis, yra tai, kad surenkamos gijos ant disko briaunos yra labiau sulygiuotos (17).

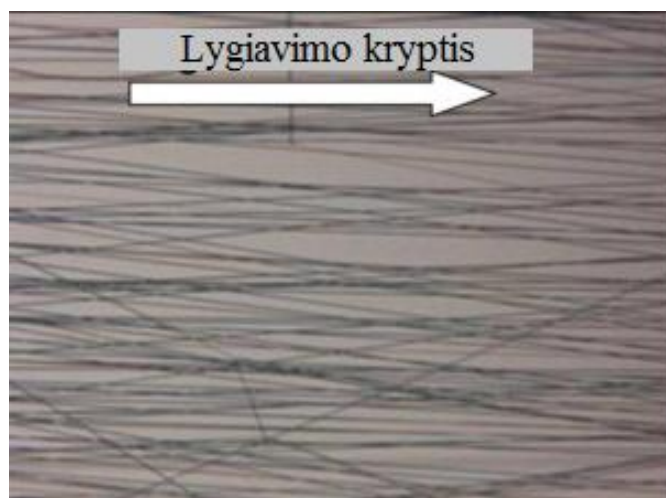


1.2.3 pav. Elektrinio verpimo prietaiso schema su smailiu besisukančio disko kraštu ir suformuotų nanogijų SEM nuotrauka (17)

Dar vienas elektrinio verpimo būdas, tai – prietaisas su dviem įžemintais elektrodais (1.2.4 pav.). Šio būdo pranašumas slypi nesudėtingame metodo pasiruošime, atskirų gijų surinkime ir tolimesniuose mechaniniuose bandymuose. Verpiant šiuo būdu gaunamas geras, tvarkingas gijų lygiavimas (1.2.5 pav.). Tarp elektrodų esantis oro tarpas sukuria elektrostazines jėgas, kurios ir padeda sulygiuoti suformuotas gijas (17).

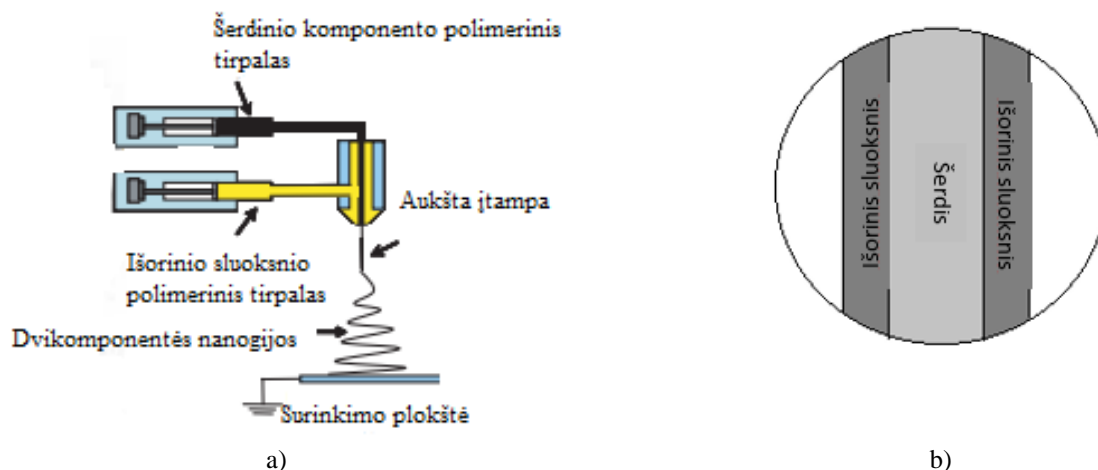


1.2.4 pav. Elektrinio verpimo schema su dviem įžemintais elektrodais (17)



1.2.5 pav. SEM nuotrauka. Gijų lygiavimas (17)

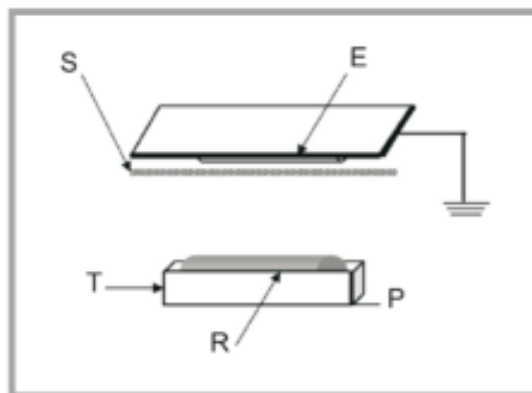
1.2.6 paveiksle pateikta elektrinio verpimo prietaiso schema, kai suformuojamos dvikomponentės (šerdis ir išorinis sluoksnis) nanogijos. Verpiant šiuo būdu naudojami dviejų skirtingų rūšių polimerai (16).



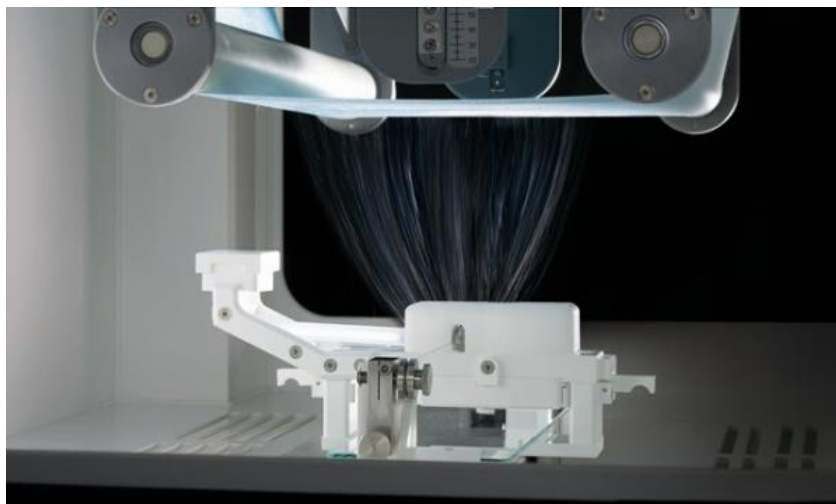
1.2.6 pav. a) elektrinio verpimo prietaiso schema, kai formuojamos dvikomponentės nanogijos, b) dvikomponentės nanogijos vaizdas (16)

„Nanospider™“ yra patentuotas neaustinės medžiagos ir nanogijų gamybos būdas (1.2.7 pav.). Šis išradimas yra pagrįstas tuo, kad yra įmanoma suformuoti Taylor‘o kūgį ir tolimesnį gijų formavimąsi ne tik iš lašelio, esančio po adatos galiuku, bet taip pat iš polimero tirpalo, kuriame sukasi velenėlis. Šis unikalus įrenginys ir yra išskirtinis tuo, kad čia vietoje purkštukų naudojamas polimeriniame tirpale besisukantis velenėlis. Besisukantis velenėlis yra padengiamas plona polimerinio tirpalo plėvele. Didinat įtampą tarp elektrodų padidėja elektrostatinės jėgos ir ant besisukančio

velenėlio susiformuoja pusrutulio formos lašeliai. Tolimesnio įtampos didinimo metu iš pusrutulio formos lašelių susiformuoja Taylor'o kūgiai. Kai elektrostatinės jėgos viršija polimerinio tirpalo paviršiaus įtempį, susidaro srovelė, kuri judėdama pagrindo medžiagos link, suskyla į nanogijas (1.2.8 pav.). Tokiu būdu pagrindo medžiaga padengiama neaustine medžiaga iš nanogijų (3, 18, 19).



1.2.7 pav. Principinė „Nanospider™“ schema. S – pagrindo medžiaga; E – elektrodas; T – lovelis su polimeriniu tirpalu; R – besisukantis velenėlis; P – įtampos keitiklis 0–75 kV (3)



1.2.8 pav. „Nanospider™“ elektrinio verpimo kameros nuotrauka (19)

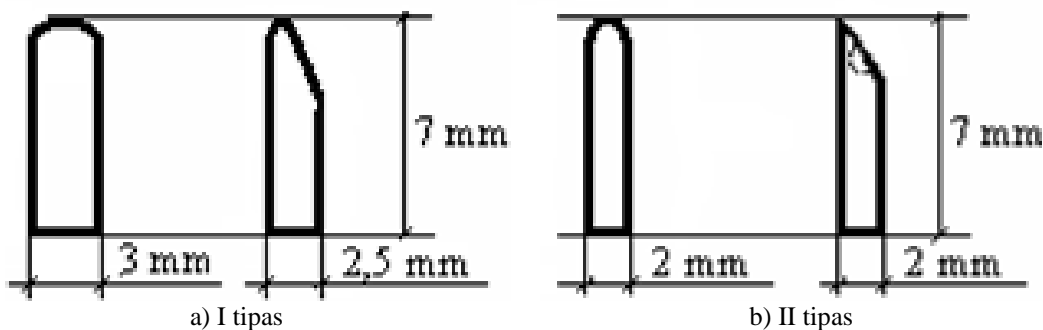
Šiuo elektrinio verpimo būdu, dangas iš gijų galima formuoti: su apvaliu arba dantytu velenėliu (1.2.9 pav) (18).



1.2.9 pav. Apvalus ir dantytas velenėliai (18)

Šiuo būdu suformuotų neaustinės medžiagų iš nanogijų savybės: mažas nanogijų skersmuo, mažas porų dydis, geras laidumas orui, puikios mechaninės savybės, galimybės įtraukti įvairių priedų (19).

Kaip jau buvo minėta, Nanospider™ (Elmarco, Čekija) įrenginyje vietoje purkštukų naudojamas polimeriniame tirpale besisukantis velenėlis, kuris gali būti apvalus arba dantytas. Buvo atliktas tyrimas, kuriame naudojami dviejų tipų dantyti velenėliai pavaizduoti 1.2.10 pav.

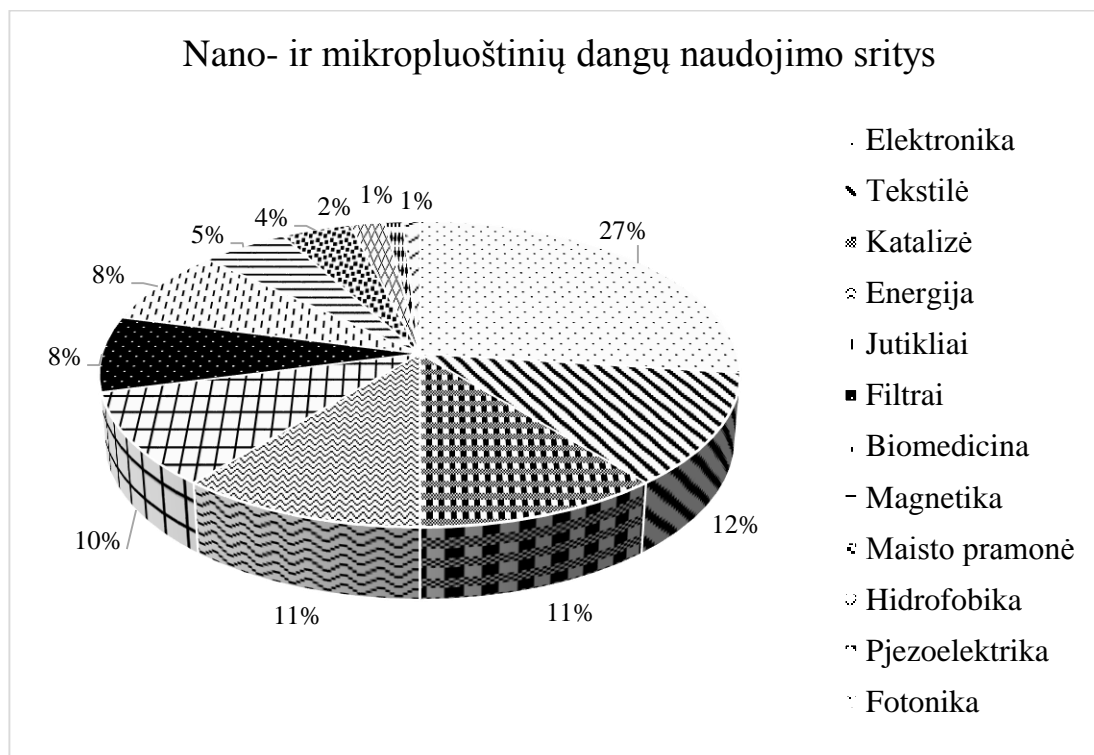


1.2.10 pav. Dantyti velenėliai: a) I tipo; b) II tipo (20)

Šiais velenėliais buvo verpiamas TPU (termoplastiškas poliuretanai) tirpalas. Iš TPU tirpalo suformuotų nanogijų skersmuo: su I tipo velenėliu – 270 ± 30 nm, su II tipo velenėliu – 275 ± 30 nm. Apskaičiavus vidutinius gijų skersmenis buvo pastebėta, kad velenėlio tipas neturi reikšmingos įtakos nanogijų skersmeniui. Tačiau turi įtakos elektrinio verpimo procesui. Naudojant dantytus velenėlius (elektrodus) įmanoma, kad susidarytų nuolatinis Taylor'o kūgių srautas (20).

1.3. Nano- ir mikropluoštinių dangų naudojimo sritys

Nano- ir mikrogijos elektrinio verpimo būdu gali būti formuojamos iš įvairių tirpalų, priklausomai nuo jų paskirties. Tirpalai gali būti iš natūralių ar sintetinių polimerų bei jų mišinių. 1.3.1 pateiktoje diagramoje pavaizduotos nano- ir mikropluoštinių dangų naudojimo sritys.



1.3.1 diagrama. Nano- ir mikropluoštinių dangų naudojimo sritys (4)

Biomedicinoje naudojami tirpalai turi pasižymėti ne tik geromis mechaninėmis savybėmis, bet ir turi būti biologiškai suderinami su žmogaus organizmu. Dažniausiai biomedicinoje naudojami: P(LLA-CL) (poli(L-laktido-ko-ε-kaprolaktonas)), CA (celiuliozės acetatas), PCL (poli(ε-kaprolaktonas), PLA (poli(laktinas), PEUU (poli(esterio – uretanas), PET (polietileno tereftalatas), PLLA (poli-L-lastiko rūgštis), PGA (poli(glikolio rūgštis), PLGA (poli(lastiška glikolio rūgštis), BG (bioaktyvus stiklas), PS (polistirenas), PVA (polivinlalkoholis), PLC (poli(ε-6-heksanolidas), PEO (polietilenoksidas), PBST (poli(butileno sukcinato tereftalatas), PU, TPU (termoplastiškas poliuretanai), PA6 (poliamidas 6), kolagenas, želatina, šilko fibroinas, chitinas, chitozanas, celiuliozės acetatas, krakmolai ir t.t. Iš išvardytų tirpalų pagamintos nanogijos ir neaustinės medžiagos naudojamos: audinių inžinerijoje (organų „rėmams“), dirbtinėms kraujagyslėms, kaulams, raumenims, nervų sistemai, įvairiems tvarsčiams, vaistų pernešimo sistemoms ir t.t. (3, 5, 20).

Filtrai naudojami tiek pramonėje, tiek buityje, siekiant pašalinti kietas medžiagas iš oro ar skysčio. Kariuomenėje jie naudojami uniformose ir kuprinėse, siekiant nukenksminti aerozolio dulkes, virusus ir netgi bakterijas. Respiratoriai taip pat turi atlikti filtravimo funkciją. Atlikti tyrimai parodė, kad filtrai, pagaminti iš kelių plonų neaustinių medžiagų sluoksnių pasižymi geresnėmis filtravimo savybėmis negu filtrai pagaminti iš vieno sluoksnio. Filtrai dažniausiai gaminami iš tokių medžiagų: PVA, PA6, PS, PAN ir t.t. (5, 7).

Jutikliai yra plačiai naudojami įvairiose srityse: aplinkosaugoje (cheminių medžiagų ieškojimas), medicinos diagnostikoje, saugumo ir gynybos tikslais. Jutikliai turi būti nedideli, pasižymėti mažomis gamybos sąnaudomis, būti daugiaviečiai. Svarbiausia jie turėtų būti jautrūs. Šio rezultato pasiekama jutiklius gaminant iš nanogijų, kurių unikalumas – didelis savitasis paviršiaus plotas. PAA (poli(akrilo rūgštis)), PMMA (poli(metil metakrilatas)), PAN (poli(akrilo nitrilas) + metalo oksidas ir kitos medžiagos puikiai tinka šiems jutikliams gaminti (5).

Kompiuterių, mobiliųjų telefonų energijos saugojimo elementai yra gaminami su nano- ir mikrogijomis, siekiant pakeisti įprastas ličio baterijas. Šios dangos naudojamos ne vien kompiuterių ir telefonų energijos saugojimo elementuose, bet saugant natūralią energiją, pvz.: saulės energiją. Iš PVDF (polivinilideno fluoridas) suverptos nanogijų membranos pasižymėjo aukštu elektrolitų tirpalų pasisavinimu ir aukštu jonų laidumu. Padengus šią dangą plonu PE sluoksniu ir panaudojus šią dangą kaip anodą, baterijos pasižymėjo didele grįžtama talpa. Saulės energijos saugojimo baterijose, kaip aktyvusis elektrodas, naudojamos TiO_2 nanogijos (21).

Didelis savitasis paviršiaus plotas, lankstumas, mažas svoris ir akyta elektriniu verpimo būdu suformuotų dangų struktūra leidžia gamintojams optimizuoti atsparumą vandeniui, laidumą orui ir vandens garų perdavimo spartą. Visos šios savybės yra labai aktualios apsauginių drabužių gamyboje. Suverpus nano- ir mikropluoštines dangas iš PU buvo pastebėta, kad jos pasižymi geru laidumu orui ir atsparumu vandeniui. Apsauginiams drabužiams gaminti taip pat yra tinkami šie polimerai: PTFE (poli(tetra fluoroetilenas)), PVDF, aktyvinta anglis ir t.t. (8, 22).

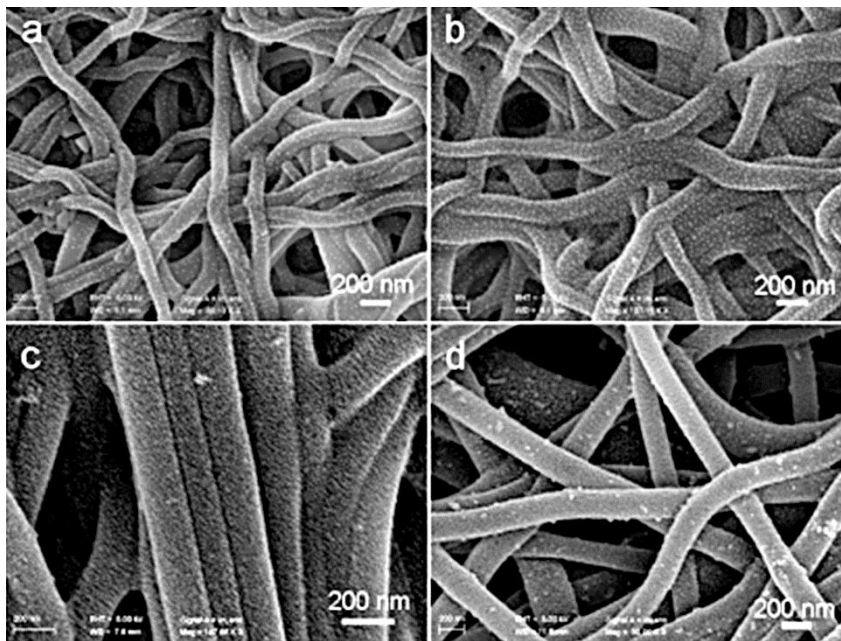
Atlikti tyrimai parodė, kad elektriniu būdu suverpus gijas iš $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (sidabro oksalatas), jas galima naudoti įvairiuose elektronikos prietaisuose. Nano- ir mikrogijos su Ag_2S (sidabro sulfidas) ir Ag (sidabras) pritaikomos atminties saugojimo įrenginiuose (23).

1.4. Priedai, naudojami nano- ir mikropluoštinių dangų gamyboje

Siekiant išplėsti gaminamų nano- ir mikrodangų asortimentą ir pakeisti jų paskirtį, į tirpalus dedama įvairių priedų. Priedai gali būti:

- Mineraliniai: auksas, sidabras, gintaras ir t.t;
- augaliniai: įvairių augalų kietosios ir skystosios dalys.

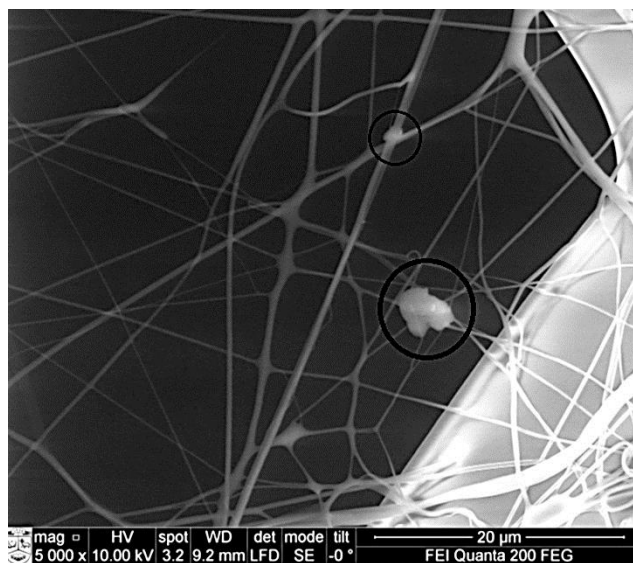
Auksas – geltonos (dažniausiai) spalvos brangusis metalas. Aukso nanodalelės yra vienos stabiliausių. Šios nanodalelės pritaikomos dėl savo elektroninių, magnetinių ir optinių savybių. Smulkios aukso nanodalelės yra įmaišomos į tam tikrus tirpalus ir verpiamos elektriniu būdu. 1.4.1 pav. pavaizduota nanopluoštinė danga iš PVA su aukso nanodalelėmis. Verpiant elektriniu būdu gryną PVA tirpalą danga būna lygaus paviršiaus, o įdėjus aukso nanodalelių (ir didinant nanodalelių masę) ji tampa grublėta, šiurkšti. 1.4.1 a) nuotraukoje galima pastebėti atskiras nanodaleles susiformavusias ant PVA nanogijų (į PVA tirpalą įdėta 53 mg aukso nanodalelių). Didinant nanodalelių masę nuo 53 mg iki 537 mg nanodalelių tankis ant PVA dangos didėja, o tarpai tarp šių dalelių mažėja. Aukso nanodalelės ant susiformavusių nanogijų yra didesnės, kai didinama dalelių masė. Gi, šiuo atveju nanogijų skersmuo mažėja. Kai aukso nanodalelių 537 mg (1.4.1 pav. d) atrodo lyg tos dalelės formuotų PVA gijų išorinį sluoksnį, o ne pavienes daleles (24-26).



1.4.1 pav. PVA ir aukso nanodalelių mikropluoštinė danga: a) 53 mg, b) 134 mg, c) 268 mg, d) 537 mg aukso nanodalelių
(26)

Elektrinio verpimo būdu yra formuojamos struktūros, kurios yra skirtos žaizdoms tvarstyti ir/arba gydyti t.y., tvarščiai, pleistrai. Šiam tikslui dažnai naudojami tirpalai, kurių sudėtyje yra sidabro nanodalelių. Tyrimai rodo, kad geriausiomis antimikrobinėmis savybėmis pasižymi elektrinio verpimo būdu suverptos nanopluoštinės dangos iš PVA ir sidabro nanodalelių tirpalų (27-30).

Pasaulyje yra žinoma apie 150 rūšių fosilinių sakų. Tai gedanitas, glesitas, štantinitas, bekeritas, krancitas, rumenitas ir t.t. Archeologiniai duomenys rodo, kad iš visų fosilinių sakų žmogus pirmiausia susipažino su Baltijos gintaru. Atliktas tyrimas, kurio tikslas yra elektrinio verpimo būdu suverpti nanogijas su kietosiomis (nano ir mikro) gintaro dalelėmis. Rezultatai parodė, kad įmanoma suverpti nanogijas su PVA tirpalu ir gintaro dalelėmis. Žemiau pateiktas paveikslas (1.4.2 pav.), kuriame pavaizduota gintaro dalelės ant nanogijų (31, 32).



1.4.2 pav. Gintaro dalelės nanopluoštinėje dangoje (18)

Kaip jau buvo minėta anksčiau, priedai, naudojami tirpaluose, gali būti ir augaliniai: kaktuso augaliniai klėjai, kviečių glitimas, kanapių ar alyvuogių aliejus bei lapai, įvairių egzotinių medžių bei krūmų lapai, įvairių grūdų baltymų skaidulos, sojos pupelių proteinas, ligninas, krakmolai, eukaliptas ir t.t. (3, 10, 27, 33-47).

Priedai į tirpalus gali būti įmaišomi įvairių būsenų: sausi, šlapi, kieti, skysti ir pan. Galimos, tirpalų ir į juos įmaišytų priedų, kombinacijos yra pateiktos 1.4.1 lentelėje.

1.4.1 lentelė. Nano- ir mikropluoštinių dangų gamyboje naudojami tirpalai su augaliniais priedais (3, 33, 34, 35, 37, 43, 45, 47-50)

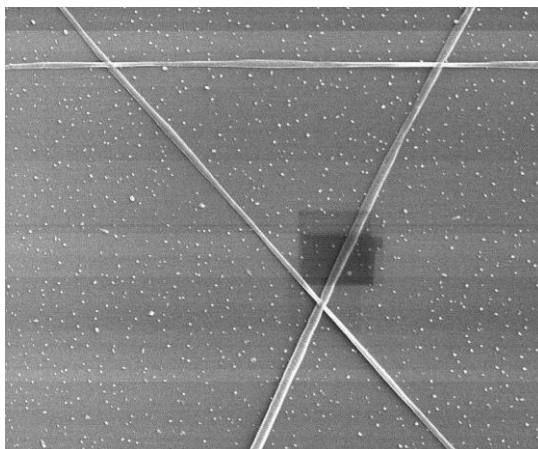
Priedas	Pavidalas	Tirpalas
Kraskmolai	Kietos mikrogranulės	PVA
Želatina	Milteliai	PNIPAm (poli(N-isopropilakrilamidas))
Kaktuso augaliniai klijai	Milteliai	PVA
Kviečių glitimas	Skystis	HFIP (heksafluoro-2-propanolis)
Azijinė Centelė (<i>Centella asiatica</i>)	Milteliai	Želatina + acto rūgštis
Alyvuogių lapai	Milteliai	Etanolis
Alyvuogių aliejus	Skystis	PU/CuO
Alijošius (<i>Aloe Vera</i>)	Gelis	PVA/PAA
Ligninas	Drėgnas/Sausas	PEO
Saldymedžio lapai, smidras, linai	Sausas	PCL

Išvardinti priedai kartais yra ištirpdinami tam tikruose tirpikliuose ir tik tada sumaišomi su tirpalais. Visi šiame skyrelyje išvardinti priedai gali būti dedami į įvairius tirpalus, priklausomai nuo to, kokia bus medžiagų iš jų paskirtis.

1.5. Nano- ir mikropluoštinių dangų su priedais struktūros analizė

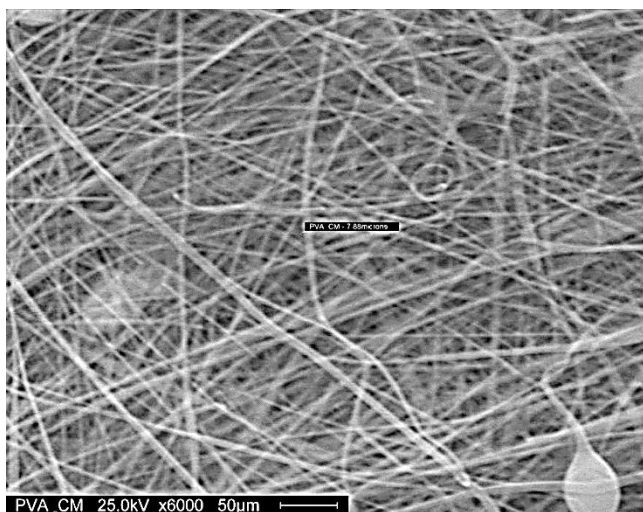
Vieno tyrimo metu buvo pagaminti skirtingų koncentracijų PVA tirpalai į kuriuos buvo dedama kaktuso augalinių klijų miltelių. PVA tirpalai: 7, 9 ir 11 % koncentracijų. Verpiant 7 % PVA tirpalą gijos nesusiformavo. Suformuotos nanogijos iš 9 % PVA su kaktuso augaliniais klijais (70 % PVA: 30 % kaktuso augaliniai klijai), kurių skersmuo yra apie 180 nm (1.5.1 pav.). Šios koncentracijos PVA tirpalas su kaktuso augaliniais klijais buvo maišomas keliais skirtingais santykiais. Buvo pastebėta, kad kai medžiagų santykis buvo 50 % PVA: 50 % kaktuso augaliniai klijai ir 30 % PVA: 70 % kaktuso augaliniai klijai, PVA tirpalo buvo per mažai ir gijos nesusiformavo arba susiformavo su labai

didelėmis ydomis. Kai santykis buvo 70 % PVA: 30 % kaktuso augaliniai klijai, susiformavo daugiau nanogijų ir mažai ydų. Iš šių rezultatų padaryta išvada, kad kuo didesnis polimero PVA kiekis tirpale, tuo susiformuoja daugiau gijų ir mažiau ydų (33).



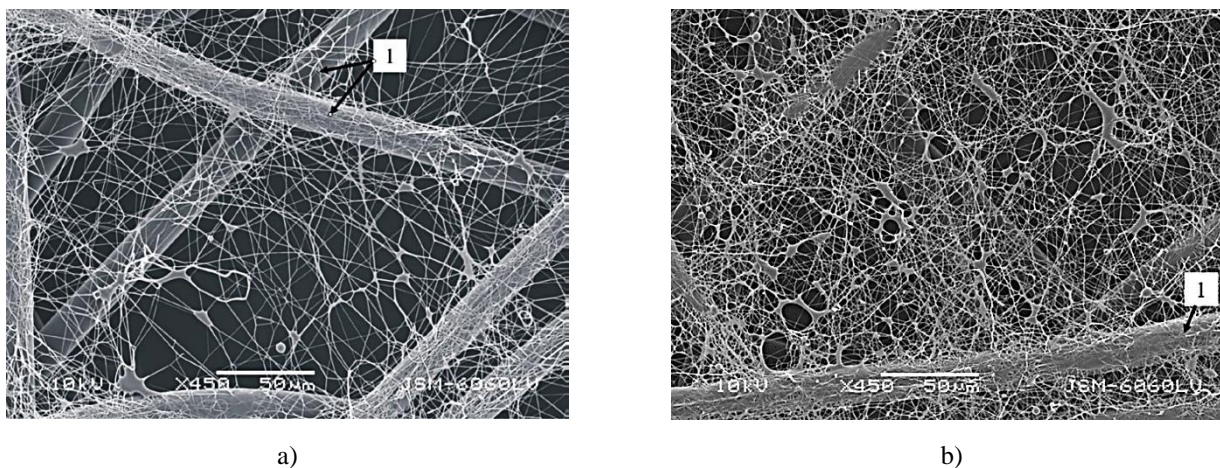
1.5.1 pav. 9 % PVA su kaktuso augaliniais klijais (70 % PVA: 30 % kaktuso augaliniai klijai) (33)

Iš PVA tirpalo, kurio koncentracija 11 %, susiformavo daug daugiau gijų, kurių skersmuo svyravo 52 nm – 8 μ m ribose. 1.5.2 pav. pavaizduota nuotrauka, kurioje gijų vidutinis skersmuo 7,8 μ m. Iš 9 % PVA tirpalo suformuotos stabilesnės struktūros gijos (negu iš 11 % PVA tirpalo) (33).



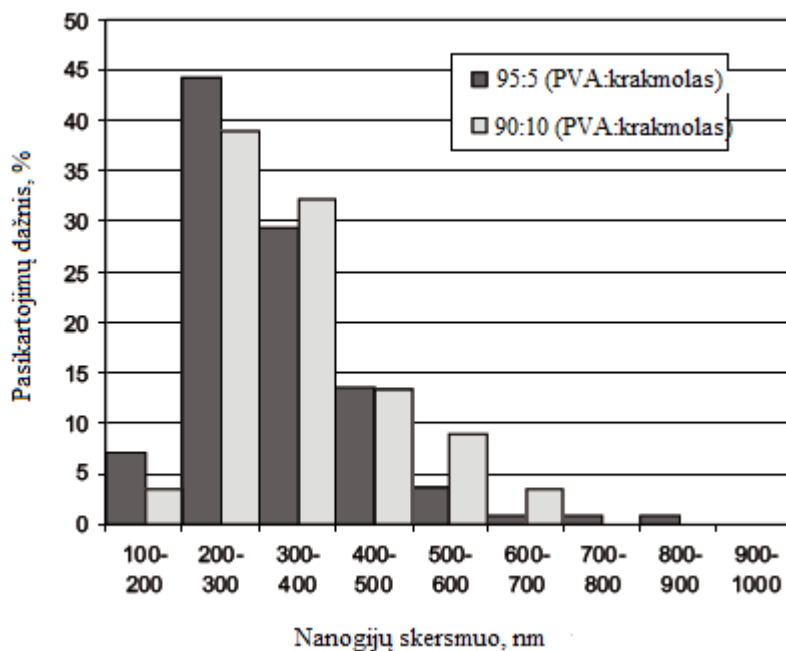
1.5.2 pav. Iš 11 % PVA tirpalo ir kaktuso augalinių klijų suformuotos mikrogijos (70 % PVA: 30 % kaktuso augaliniai klijai) (33)

Tirta 8 % koncentracijos PVA polimerinio tirpalo su krakmolo priedu danga, kai medžiagos maišomos keliais santykiais: 95:5 (PVA:krakmolas) ir 90:10 (PVA:krakmolas). Nustatyta, kad neaustinė medžiaga iš nanogijų (95:5 (PVA:krakmolas)) yra retesnė ir su mažiau ydų, negu 90:10 (PVA:krakmolas) atveju (1.5.3 pav.) (3).



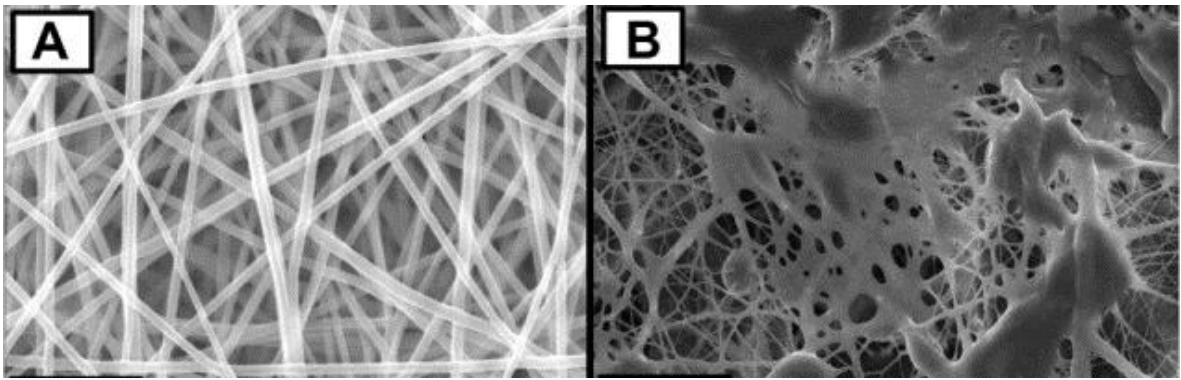
1.5.3 pav. Neaustinės medžiagos iš nanogijų. a) 95:5 (PVA:krakmolas); b) 90:10 (PVA:krakmolas) (3)

1.5.4 paveiksle pateikti nanogijų skersmenys bei jų pasikartojimo dažnis, verpiant iš prieš tai minėtų tirpalų. Buvo pastebėta, kad abiem atvejais susiformavo gijos, kurių skersmuo 200–300 nm. Padaryta išvada, kad krakmolo procentinė dalis neturi įtakos nanogijų skersmeniui, tačiau šis priedas turi didelę įtaką elektrinio verpimo procesui (3).



1.5.4 pav. PVA ir krakmolo tirpalų suformuotų nanogijų skersmenys ir jų pasikartojimo dažnis (3)

Rasta, kad elektrinio verpimo būdu formuojant nanogijas iš poliuretano tirpalo, gijų skersmuo svyruoja 250–550 nm ribose (1.5.5 a) pav.). Į šį tirpalą įmaišius 10 % alyvuogių aliejaus, susiformavo struktūra su aiškiais ydomis (1.5.5 b) pav.) (47).

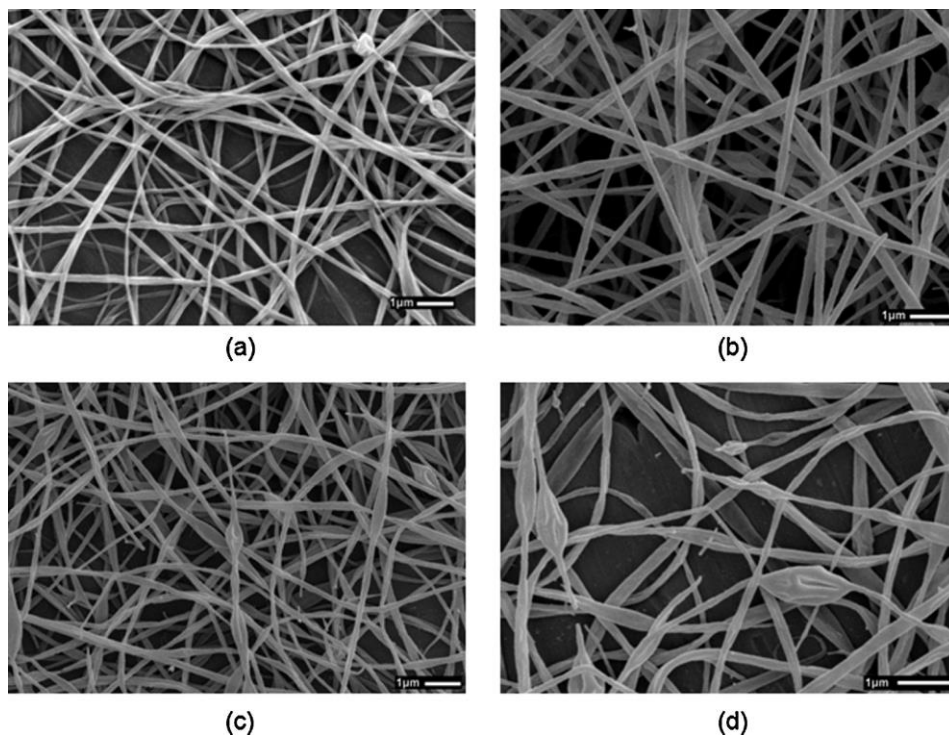


a)

b)

1.5.5 pav. a) PU nanogijų; b) PU/alyvuogių aliejus (10 %) nanogijų struktūra (47)

Elektrinio verpimo būdu formuojant nano- ir mikropluoštinę dangą iš zeino (kukurūzų baltymas) ir tanino (rauginė augalų medžiaga) buvo pastebėta, kad didinant tanino ir mažinant zeino kiekį, cilindro formos gijos keičiasi – jose atsiranda plokščios struktūros juostos (1.5.6 pav.) (38).



(a)

(b)

(c)

(d)

1.5.6 pav. Suformuotos dangos iš: a) zeino; b) 10 % tanino ir 90 % zeino; c) 15 % tanino ir 85 % zeino; d) 20 % tanino ir 80 % zeino (41)

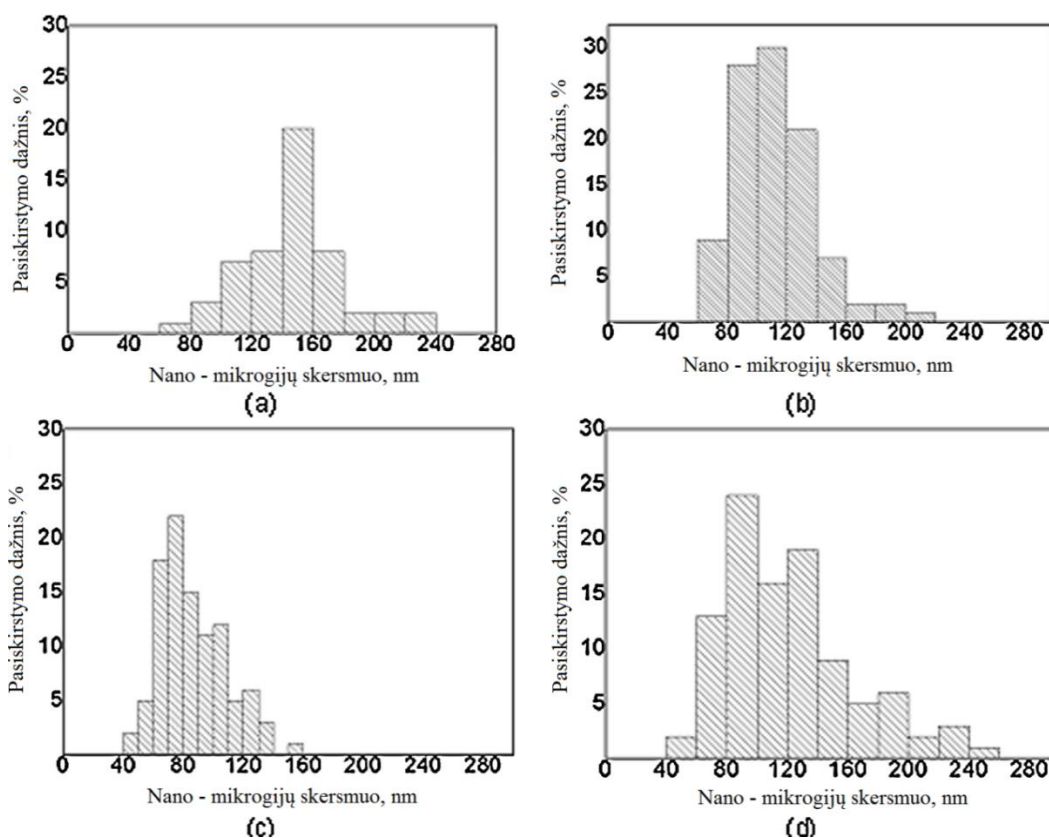
1.5.7 paveiksle pavaizduotas nano- ir mikrogijų skersmens pasiskirstymas, verpiant iš:

a) zeino;

b) 10 % tanino ir 90 % zeino;

c) 15 % tanino ir 85 % zeino;

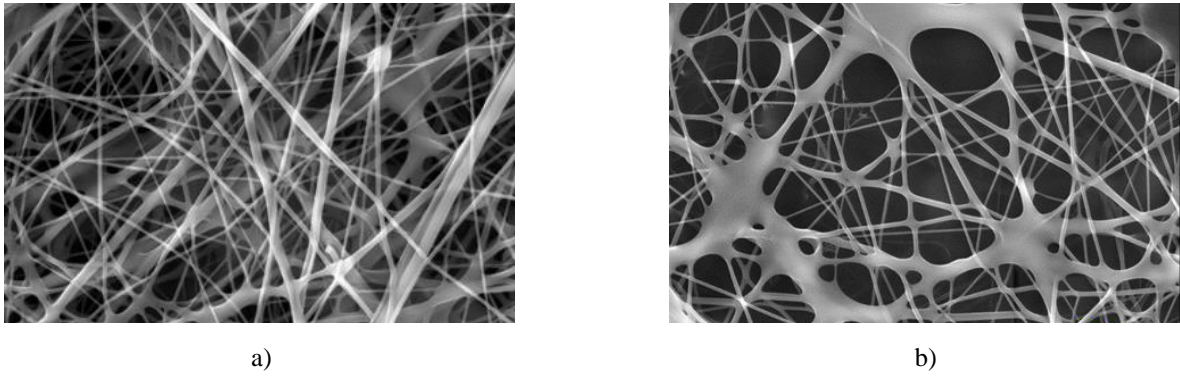
d) 20 % tanino ir 80 % zeino.



1.5.7 pav. Nano- ir mikrogijų skersmens pasiskirstymas verpiant iš: a) zeino; b) 10 % tanino ir 90 % zeino; c) 15 % tanino ir 85 % zeino; d) 20 % tanino ir 80 % zeino (41)

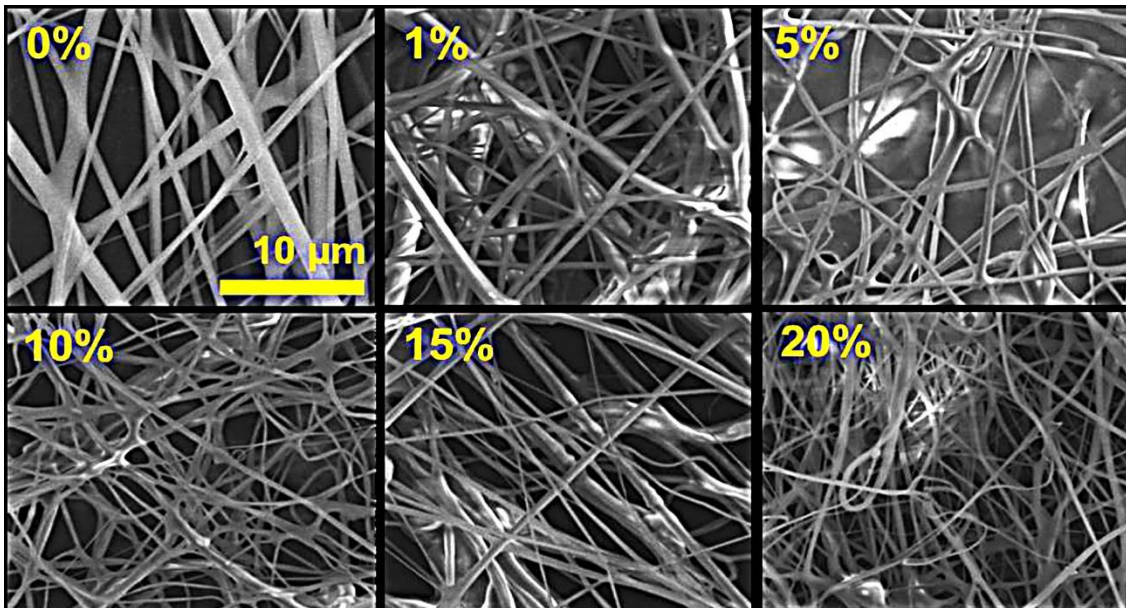
Iš visų keturių tirpalų suverptų nano- ir mikrogijų skersmenys yra pasiskirstę 40–260 nm intervale. Tik 5 % iš zeino suverptų nano- ir mikrogijų skersmuo yra mažesnis negu 100 nm (1.5.7 pav. a). Įmaišius 10 % ir 20 % tanino (1.5.7 pav. b ir d), nano- ir mikrogijų, kurių skersmuo mažesnis negu 100 nm, jau rasta net 40 %. Toliau didinat priedų kiekį, nano- ir mikrogijų, kurių skersmuo mažesnis negu 100 nm, kiekis padidėja net iki 70 % visų gijų. Padaryta išvada, kad 15 % tanino yra optimalus kiekis užtikrinti optimaliai tirpalo klampai, kas turi įtakos plonesnių gijų susiformavimui (41).

Tyrėja Anna Šutka, pastebėjo, kad verpiant 8 % ir 10 % PVA tirpalus, kai atstumas tarp elektrodų – 16 cm, susiformuoja vientisa nanopluoštinė danga. Sumažinus atstumą tarp elektrodų nuo 16 cm iki 12 cm, nanopluoštinė danga susiformavo su aiškiai matomomis ydomis – lašeliais, sustorėjimais ir juostomis (1.5.8 pav.). Formuojant nanopluoštinę dangą elektrinio verpimo būdu ir padidinus atstumą tarp elektrodų daugiau kaip 16 cm, įvyksta nanogijų lūžimas ir danga nesusiformuoja (51).



1.5.8 pav. PVA nano pluoštinė danga suformuota: a) 16 cm atstumu; b) 12 cm atstumu (51)

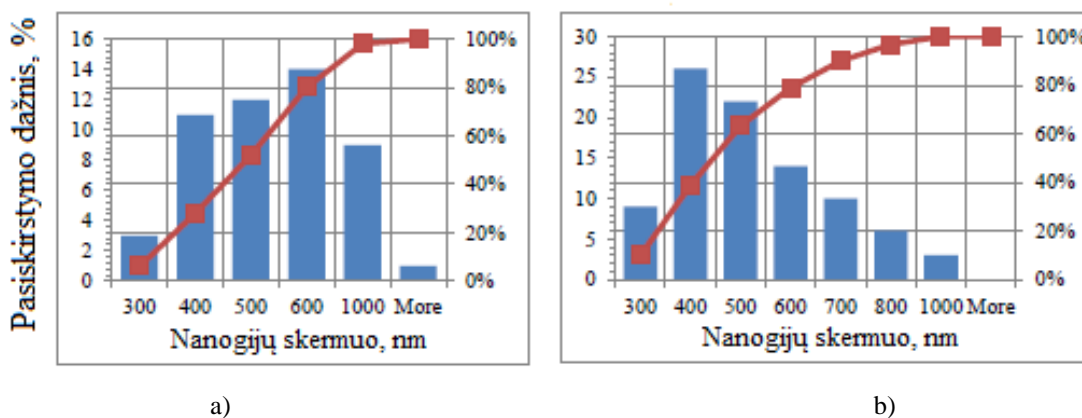
Analizuojant nanogijines dangas iš gryno PVA ir PVA tirpalų su kanapėmis, pastebėta, kad šis augalinis priedas turi didelės įtakos gijų skersmeniui. Elektroniniu skenuojančiu mikroskopu SEM darytose nuotraukose matoma (1.5.9 pav.), kad suformuotos nanogijos iš PVA yra didesnio skersmens ir lygesnės struktūros. Į tirpalą įdėjus kanapių celiuliozės nano dalelių ir didinat jų koncentraciją pastebima, kad mažėja nanogijų skersmuo ir ydų skaičius (51).



1.5.9 pav. Nanopluoštinės dangos struktūra su skirtinga celiuliozės nano dalelių koncentracija (51)

Pamatavus nanogijų skersmenis, gauta, kad iš gryno PVA tirpalo suverptų gijų skersmenys svyruoja 211–1108 nm ribose (1.5.10 pav. a). Šiuo atveju, 50 % išmatuotų gijų skersmenų yra didesni negu 500 nm, jų modalinis skersmuo (600 nm) viršija aritmetinį vidurkį, kuris yra 505 ± 23 nm (matuota 500–1108 nm ribose). Taigi, padaryta išvada, kad suformuotos gijos yra santykinai didelių skersmenų.

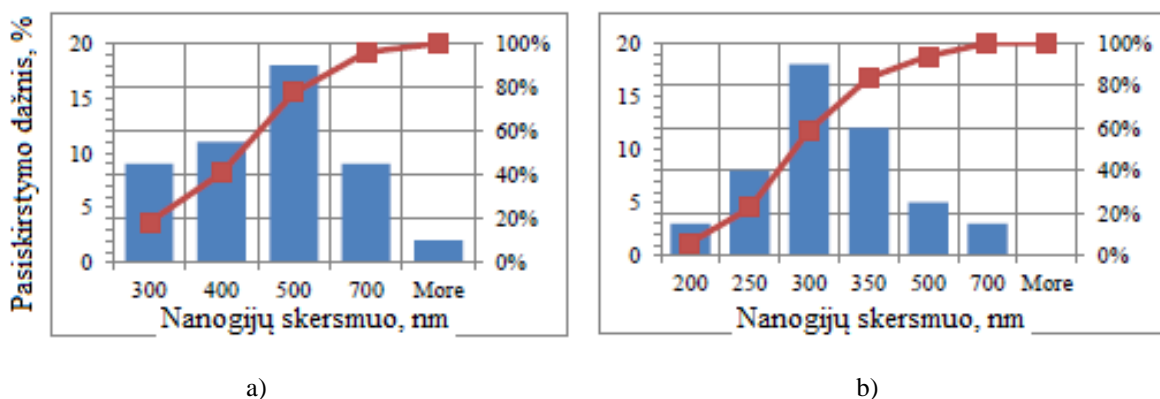
Į PVA tirpalą įdėjus 1 % kanapių celiuliozės nanodalelių (1.5.10 pav. b), suformavus dangą bei išmatavus gijų skersmenis, nustatyta, kad dangos gijų skersmuo svyruoja 196–985 nm ribose. 62 % suformuotų gijų yra mažesnio skersmens negu 500 nm, jų aritmetinis vidurkis – 471 ± 17 nm (51).



1.5.10 pav. Nanogijų skersmuo, suformuotų iš: a) PVA, b) PVA ir 1 % kanapių celiuliozės nano dalelių (51)

Padidinus kanapių celiuliozės nanodalelių koncentraciją nuo 1 % iki 5 % (1.5.11 pav. a) dangos gijų modalinis skersmuo yra 898 nm. 40 % suformuotų nanogijų skersmenys yra mažesnis nei 400 nm ir 77 % mažesni nei 500 nm. Gijų skersmens aritmetinis vidurkis – 471 ± 17 nm, t. y. 13 % mažesnis lyginant su dangomis iš gryno PVA tirpalo.

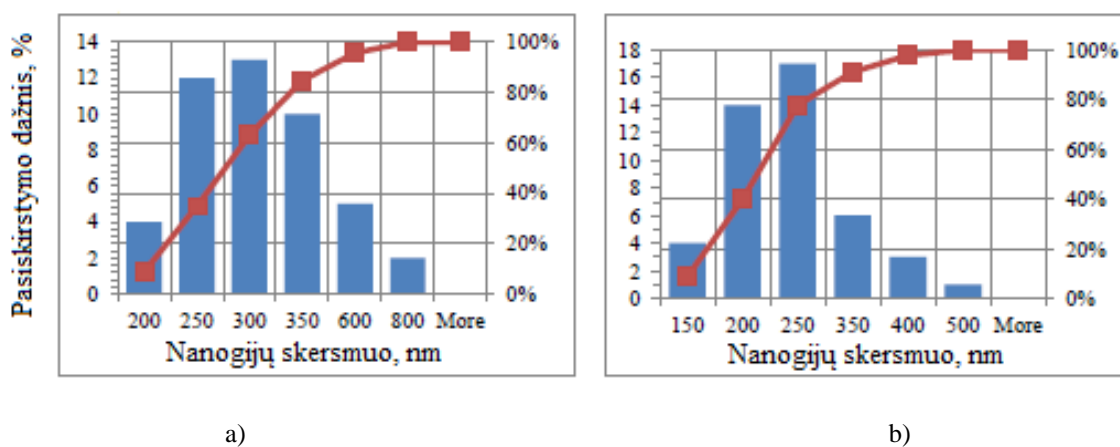
Į PVA tirpalą pridėjus 10 % kanapių celiuliozės nanodalelių, suformuotos mažesnių skersmenų nanogijos – 181–651 nm (1.5.11 pav. b). Šiuo atveju, suformuota 58 % nanogijų, kurių skersmuo yra mažesnis negu 300 nm. 82 % gijų neviršija 350 nm ribos. Gijų skersmens aritmetinis vidurkis – 304 ± 14 nm. Iš šio tirpalo suverptų nanogijų skersmenys pasiskirsto pagal normalųjį (Gauso) pasiskirstymo dėsnį.



1.5.11 pav. Nanogijų skersmuo, suformuotų iš: a) PVA ir 5 % kanapių celiuliozės nano dalelių, b) PVA ir 10 % kanapių celiuliozės nano dalelių (51)

Padidinus kanapių celiuliozės nanodalelių koncentraciją PVA tirpale iki 15 %, nanogijų skersmuo beveik nepakito – 179–730 nm (lyginant su 10 % koncentracija) (1.5.12 pav. a), tačiau padidėjo gijų modalinis skersmuo. Gijų skersmens aritmetinis vidurkis – 305 ± 18 nm. 63 % nanogijų skersmuo yra mažesnis nei 300 nm, 83 % nanogijų – mažesnis negu 350 nm (51).

Kanapių celiuliozės nanodalelių koncentraciją PVA tirpale dar padidinus iki 20 % (1.5.12 pav b), 78 % nanogijų skersmuo kinta 83–250 nm ribose, o vidutinis aritmetinis skersmens vidurkis – 225 ± 10 nm. Šiuo atveju, modalinis gijų skersmuo sumažėjo 55 % arba 2,44 kartų lyginant su gryno PVA nanopluoštine danga. Be to, rasta, kad šioje dangoje yra labai mažas kiekis nanogijų, kurių skersmenų vertės viršija 400 nm ribą (51).



1.5.12 pav. Nanogijų skersmuo, suformuotų iš: a) PVA ir 15 % kanapių celiuliozės nano dalelių, b) PVA ir 20 % kanapių celiuliozės nano dalelių (51)

Apibendrinus rezultatus padaryta išvada, kad didinat kanapių celiuliozės nanodalelių koncentraciją PVA tirpale, suformuojamos mažesnio skersmens nanogijos. Kai priedų koncentracija yra nuo 10 iki 20 %, suformuotų pluoštų skersmenys yra panašių verčių.

Apibendrinimas

Yra žinomi keli nano- ir mikrogijų formavimo būdai, iš kurių plačiausiai paplitęs ir dažniausiai naudojamas – elektrinis verpimas. Šiuo būdu suformuotos nanogijos pasižymi itin mažu skersmeniu, dideliu savituoju paviršiaus plotu ir mažu porų dydžiu. Elektrinio verpimo būdu formuojamų nano- ir mikrogijų savybės ir struktūra priklauso nuo: polimerinio tirpalo savybių, technologinių parametrų ir aplinkos, kurioje verpiama, temperatūros bei drėgnio.

Sukurti elektrinio verpimo įrenginiai, kuriuose nano- ir mikrogijos formuojamos tuo pačiu būdu, t.y., aukštos įtampos keitiklis ir surinkimo plokštė sukuria elektrinį lauką, dėl kurio ir vyksta nano- ir mikrogijų formavimas. Gaminant labai mažus nano- ir mikrogijų bandinius, dažniausiai naudojami adatiniai elektrinio verpimo įrenginiai, kuriais dangos yra formuojamos iš po adatos galiuko susidariusio lašelio tirpalo. Patentuotas ir gana plačiai naudojamas „NanospiderTM“ elektrinio verpimo įrenginys, kuriame gijos formuojamos iš polimeriniame tirpale besisukančio velenėlio taip sukuriant daugybę Taylor‘o kūgių.

Nano- ir mikrogijų dangos yra naudojamos skirtingose pramonės, medicinos, biomedicinos, kosmetikos ir kitose srityse. 2016 metų duomenimis, šiuo metu net 27 % šių dangų naudojamos elektronikos srityje.

Siekiant išplėsti gaminamų nano- ir mikrodangų asortimentą, pakeisti jų paskirtį ir savybes, į polimerinius tirpalus, iš kurių gaminamos dangos, dedami įvairūs priedai, pavyzdžiui, mineraliniai arba augaliniai. Iš mineralinių priedų dažniausiai naudojami auksas arba sidabras, iš augalinių – krakmolos, soja, kanapės, eukaliptas, įvairūs egzotinių medžių ir krūmų lapai ir t.t. Šie priedai į tirpalus gali būti įmaišomi įvairių būsenų, t.y, sausi, šlapi, kieti, kristalų pavidalo, skysti ir pan.

Siekiant įvertinti skirtingų priedų įtaką formuojamoms nano- ir mikropluoštinėms dangoms, atliekama šių dangų analizė. Nustatyta, kad dangų struktūra priklauso nuo priedų koncentracijos tirpale ir, žinoma, nuo paties tirpalo koncentracijos. Rasta, kad, sumaišius 9 % PVA tirpalą su kaktuso augaliniais klijais santykiu 50 % PVA: 50 % kaktuso klijai, elektrinio verpimo būdu gijos nesusiformuoja arba susiformuoja su labai didelėmis ir aiškiomis ydomis. Padidinus PVA kiekį tirpale susiformuoja daugiau gijų ir mažiau ydų. Kitame darbe į PU tirpalą įmaišius 10 % alyvuogių aliejaus, nano- ir mikrogijos susiformuoja su labai aiškiomis ydomis, o nano- ir mikropluoštinės dangos struktūra iš gryno PU tirpalo – be ydų. Be to, nustatyta, kad į PVA tirpalą pridėjus ir jame didinat kanapių celiuliozės priedų kiekį, dangos nano- ir mikrogijų skersmuo mažėja.

Taigi, apibendrinant, galima teigti, kad skirtingi priedai, keisdami tirpalų savybes ir dangų formavimo sąlygas, keičia ir gaunamų nano- ir mikropluoštinių dangų struktūrą, taip sukuriant naujos paskirties ar savybių funkcines medžiagas. Todėl šiame darbe bus įvertintos technologinės galimybės gaminti mikropluoštinės dangas su Lietuvoje augančia kiaulpiene elektrinio verpimo būdu bei išanalizuota suformuotų dangų struktūra. Magistro darbo tikslas yra išanalizuoti ir palyginti augalinių priedų koncentracijos įtaką skirtingais technologiniais parametrais suformuotų mikropluoštinių dangų su kiaulpiene, struktūrai.

Darbo uždaviniai:

- Paruošti ir optimizuoti tirpalus su kiaulpiene;
- ištirti skystų kiaulpienės priedų įtaką mikropluoštinės dangos struktūrai;
- ištirti kietų kiaulpienės priedų įtaką mikropluoštinės dangos struktūrai;
- atlikti suformuotų mikropluoštinių dangų su kiaulpiene struktūros lyginamąją analizę.

2. Metodinė dalis

2.1. Medžiagos, naudotos formuojant mikropluoštines dangas

Tiriamosios medžiagos suverptos elektriniu būdu iš tirpalų. Tirpalams gaminti naudotas granulinis PVA polimeras (ROTH, Vokietija), kurio molekulinė masė $M = 72000$ g/mol. Į paruoštą polimerinį tirpalą buvo dedami augalinės kilmės priedai, išskirti į 3 grupes:

- I. kiaulpienės lapų ir stiebų sultys;
- II. džiovintų kiaulpienės šaknų milteliai;
- III. džiovintų kiaulpienės žiedų milteliai.

Kiaulpienės dalys buvo surinktos Stančikų kaime, Elektrėnų savivaldybėje, Lietuvoje. Kiaulpienės lapai ir stiebai nuplauti tekančiu vandentiekio vandeniu bei nusausinti. Iš jų buitine sulčiaspaude išspausintos sultys.

Augalo žiedai ir šaknis išdžiovintos buitinėje orkaitėje 40–50 °C temperatūroje, prieš tai šaknis kruopščiai nuvalius ir pašalinus priemaišas. Išdžiovintos kiaulpienės dalys (atskirai žiedai ir šaknis) buvo sumaltos kavamale bei išsijotos per sietelį, kurio akučių skersmuo 0,1 mm. Sietelis pasirinktas toks, kad sumaltos džiovintos kiaulpienės miltelių dalys būtų skirtingų dydžių (ne tik labai smulkios (10 nm), bet ir gana stambios (50µm)).

2.2. Polimerinių tirpalų su augaliniais priedais paruošimo metodika

PVA granulės tirpintos distiliuotame 50–60 °C vandenyje, naudojant magnetinę maišyklę (Yellow line, Prancūzija). Tirpalo ruošimo trukmė – 3 val. Visais atvejais naudoti 8 % PVA koncentracijos tirpalai. Į paruoštą tirpalą dedami kiaulpienės augaliniai priedai, paruošiant 8 skirtingų koncentracijų tirpalus (2.2.1 lentelė).

2.2.1 lentelė. Darbe naudoti tirpalai ir jų koncentracijos

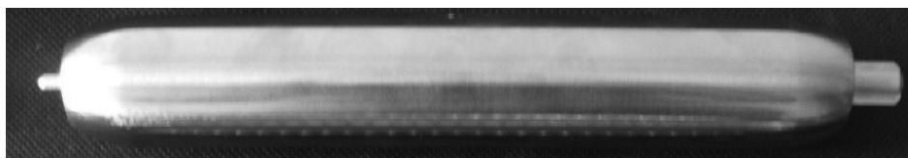
Polimerinis tirpalas	Priedas	Priedų koncentracija tirpale	Žymėjimas
8 % PVA	Lapų ir stiebų sultys	10 %	A1
		20 %	A2
	Šaknų milteliai	0,65 %	B1
		2,50 %	B2
	Žiedų milteliai	0,65 %	C1
		0,95 %	C2
		1,30 %	C3
		2,50 %	C4

2.3. Darbe naudota įranga ir jos technologiniai parametrai

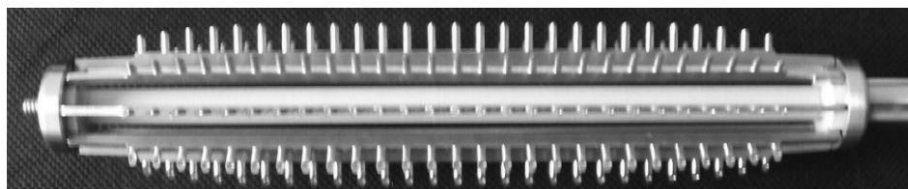
Šiame darbe naudota tokia įranga:

- Magnetinė maišyklė (Yellow Line, Prancūzija);
- viskozimetras DV II+Pro (Brookfield Engineering Laboratories Inc., JAV) polimerinio tirpalo klampai matuoti; klampa nustatyta esant 20 °C tirpalo temperatūrai; matavimų skaičius – 8;
- „NanospiderTM“ (Elmarco, Čekija) elektrinio verpimo įrenginys (19).

Kaip jau buvo minėta 1.2 skyrelyje, „NanospiderTM“ (Elmarco, Čekija) įrenginyje, nano- ir mikrogijoms formuoti naudojamas polimeriniame tirpale besisukantis metalinis velenėlis, kuris atlieka vieno iš dviejų elektrodų funkciją. Antrasis elektrodas yra įtvirtintas surinkimo plokštėje. Šiame darbe buvo naudoti dviejų tipų velenėliai: lygusis ir dantytas (2.3.1 pav.).



a)



b)

2.3.1 pav. Darbe naudoti velenėliai: a) lygusis; b) dantytas (14)

Žinoma, kad, atsižvelgiant į Europos Komisijos rekomendacijas (2011 m. spalio 18 d. KOMISIJOS REKOMENDACIJA dėl nanomedžiagos apibrėžties) terminu „nanomedžiagos“ gali būti įvardijamos tos medžiagos, kuriose esančių dalelių dydis yra 1–100 nm. Kadangi šiame darbe suformuotų dangų gijos gali būti ir didesnių matmenų (iki 500 nm), jos yra vadinamos mikropluoštinėmis dangomis. Nors skirtinguose literatūros šaltiniuose panašios medžiagos vadinamos skirtingai: „nanomedžiagos“, „nano-mikromedžiagos“, „nano neaustinės medžiagos“ ir kt.

Formuojant mikropluoštines dangas, pasirinkti įrenginio „Nanospider™“ technologiniai parametrai pateikti 2.3.1 ir 2.3.2 lentelėse. Visais atvejais dangos formuotos esant 70 kV įtampai tarp elektrodų. Dangos formuotos ant pagrindo – PP (polipropilenas) neaustinės medžiagos, kurios paviršinis tankis 21,5 g/m². Dangų formavimas vyko esant 20±2 °C aplinkos temperatūrai ir 48±4 % drėgniui. Visais atvejais atstumas tarp elektrodų buvo 13 cm, išskyrus III grupės tirpalų elektrinį verpimą. Verpimo trukmė, kai pagrindo medžiaga nejudėjo ($v = 0,0$ m/min) – 4 min.

2.3.1 lentelė. I ir II grupių tirpalų verpimo technologiniai parametrai

Technologiniai parametrai	Priedų koncentracija tirpale	
	10 % ir 20 % kiaulpienės sulčių priedas	0,65 % ir 2,50 % šaknų miltelių priedas
Verpimas su apvaliu velenėliu , esant 70 kV įtampai bei 13 cm atstumui tarp elektrodų		
Pagrindo medžiagos judėjimo greitis v	<ul style="list-style-type: none"> ✓ 0,0 m/min ✓ 0,2 m/min ✓ 0,5 m/min ✓ 0,8 m/min ✓ 1,1 m/min 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ 0,0 m/min ✓ 0,2 m/min ✓ 0,5 m/min ✓ 0,8 m/min ✓ 1,1 m/min

2.3.2 lentelė. III grupės tirpalų verpimo technologiniai parametrai

Technologiniai parametrai	Priedų (žiedų milteliai) koncentracija tirpale	
	0,65 %	0,95 %
Verpimas su apvaliu velenėliu , esant 70 kV įtampai bei 13 cm atstumui tarp elektrodų		
Pagrindo medžiagos judėjimo greitis v	<ul style="list-style-type: none"> ✓ 0,0 m/min ✓ 0,2 m/min ✓ 0,5 m/min ✓ 0,8 m/min ✓ 1,1 m/min 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ 0,0 m/min ✓ 0,2 m/min ✓ 0,5 m/min ✓ 0,8 m/min ✓ 1,1 m/min
Technologiniai parametrai	Priedų (žiedų milteliai) koncentracija tirpale	
	1,30 %	2,50 %
Verpimas su dantytu velenėliu , esant 70 kV įtampai bei 13 cm atstumui tarp elektrodų		
Pagrindo medžiagos judėjimo greitis v	<ul style="list-style-type: none"> ✓ 0,0 m/min ✓ 0,2 m/min ✓ 0,5 m/min ✓ 0,8 m/min ✓ 1,1 m/min 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ 0,0 m/min ✓ 0,2 m/min ✓ 0,5 m/min ✓ 0,8 m/min ✓ 1,1 m/min
Verpimas su apvaliu velenėliu , esant 70 kV įtampai bei 11 cm atstumui tarp elektrodų, kai į tirpalą įdėta 1,30 % žiedų miltelių		
Pagrindo medžiagos judėjimo greitis v	<ul style="list-style-type: none"> ✓ 0,0 m/min ✓ 0,2 m/min ✓ 0,5 m/min ✓ 0,8 m/min ✓ 1,1 m/min 	
Verpimas su dantytu velenėliu , esant 70 kV įtampai bei 17 cm atstumui tarp elektrodų, kai į tirpalą įdėta 1,30 % žiedų miltelių		
Pagrindo medžiagos judėjimo greitis v	<ul style="list-style-type: none"> ✓ 0,0 m/min ✓ 0,5 m/min ✓ 1,1 m/min 	

Suformuotų dangų nuotraukos padarytos naudojant skenuojantį elektroninį mikroskopą „SEM Quanta 2000“ (FEI, Nyderlandai). Nuotraukos padarytos esant žemam 80 Pa slėgiui, siekiant išvengti bandinių krovimosi efekto.

Suformuotų mikropluoštinių dangų gijų skersmens matavimai atlikti naudojant „Lucia Image“ ir „ImageJ“ įrankius. Matuota ne mažiau kaip 3–5 skirtingose 40 mm² ploto bandinio vietose, išmatuojant apie 150–200 gijų.

3. Rezultatai ir aptarimas

3.1. Tirpalų klampos nustatymas

Tirpalų klampa nustatyta esant $t = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrai ir $\varphi = 39\%$ drėgniui patalpoje. Visų tirpalų klampa nustatyta esant $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ tirpalo temperatūrai. Tirpalų klampos tyrimų rezultatai pateikti 3.1.1 lentelėje.

3.1.1 lentelė. Tirpalų klampos tyrimų rezultatai

Tirpalas	Klampa, mPa·s
PVA	442± 48
A1	522±9
A2	427±15
B1	969±25
B2	1020±28
C1	740±13
C2	801±8
C3	770±34
C4	1024±24

Kaip matyti iš pateiktų rezultatų, miltelių pavidalo kiaulpienės priedas turi įtakos PVA tirpalų su jais klampai. Visais tirtais atvejais, įmaišius maltų kiaulpienės priedų, tirpalų klampa padidėja. Be to, nustatyta, kad esant didžiausiai maltų priedų koncentracijai tirpale, klampa taip pat yra didžiausia, t. y. lyginant su PVA tirpalo be priedų klampa ji padidėja net 2,2 karto.

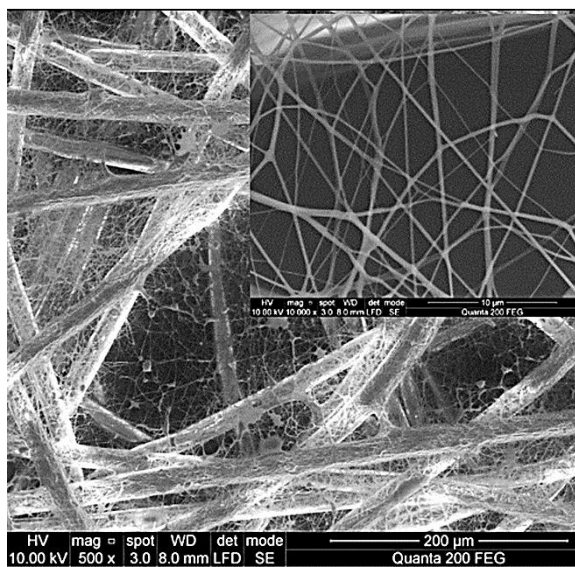
Gi, analizuojant tirpalų su skystais kiaulpienės priedais klampą, nustatyta, kad į PVA tirpalą pridėjus 10 % augalo sulčių, tirpalo klampa padidėja apie 15 %, o toliau didinant kiaulpienės lapų ir kotų sulčių koncentraciją tirpale iki 20 % (A2 tirpalas), tirpalo klampa jau sumažėja 3,4 % lyginant su pradine tirpalo klampa ar net 18 % lyginant su A1 tirpalo klampa. Taigi tokios koncentracijos tirpalas jau yra praskiestas.

Įdėjus į PVA tirpalą kiaulpienės šaknų miltelių 0,65 % ir 2,50 %, pastebima, kad esant didesniam tirpalo koncentracijos kiekiui, klampa padidėja 1,05 karto, lyginat su mažesne koncentracija (0,65 %).

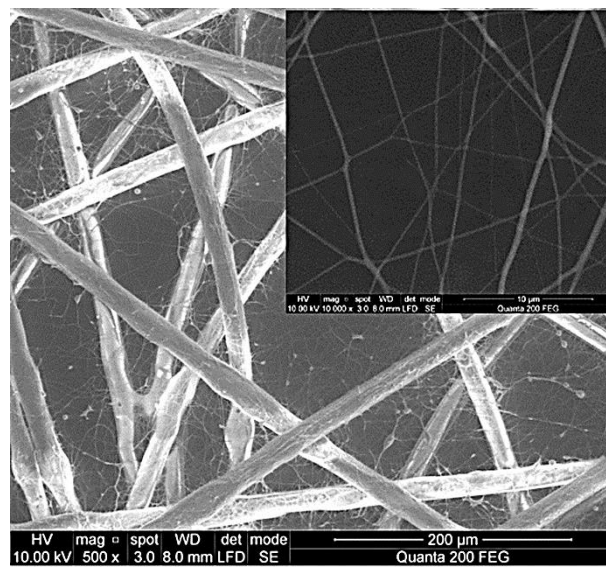
Nustatyta, kad pridėjus didžiausią kiaulpienės žiedų miltelių kiekį (2,50 %) į PVA tirpalą, jo klampa yra 1024 ± 24 mPa·s, t.y. 28 % didesnė nei atveju, kai žiedų miltelių kiekis tirpale yra mažiausias (0,65 %).

3.2. Mikropluoštinių dangų su skystais kiaulpienės priedais analizė

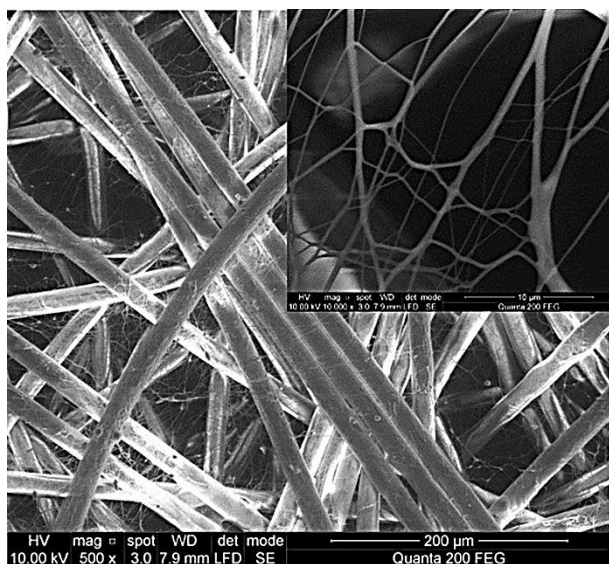
Pirmiausia buvo analizuojamos A grupės mikropluoštinės dangos, pagamintos į paruoštą 8 % PVA tirpalą įmaišius kiaulpienės lapų ir kotų sulčių santykiu 90 % PVA: 10 % sultys. Dangos buvo formuojamos visus technologinius parametrus palaikant pastoviais, o pagrindo medžiagai judant skirtingais judėjimo greičiais. Suformuotos mikropluoštinės dangos pavaizduotos 3.2.1 paveiksle. Iš A1 tirpalo, kai pagrindo medžiaga nejudėjo ($v = 0,0$ m/min), susiformavo nekokybiška, turinti daug ydų mikropluoštinė danga, todėl jos analizė nebuvo atlikta.



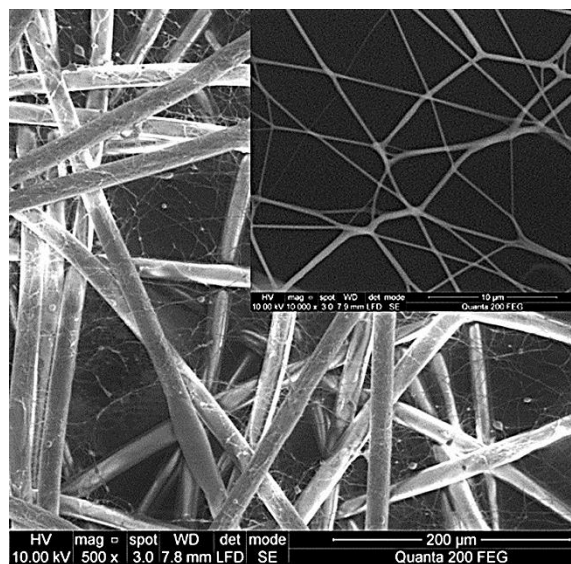
a) 0,2 m/min



b) 0,5 m/min



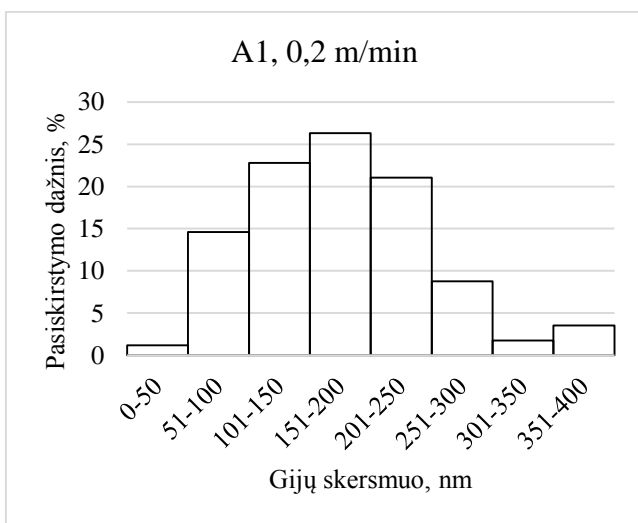
c) 0,8 m/min



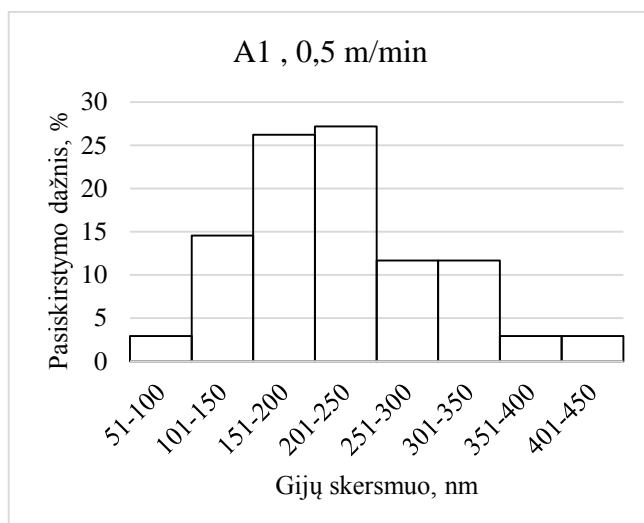
d) 1,1 m/min

3.2.1 pav. A1 mikropluoštinės dangos struktūra, suformuota esant skirtingiems pagrindo medžiagos judėjimo greičiams, kai didinimas yra 500 x ir 10000 x

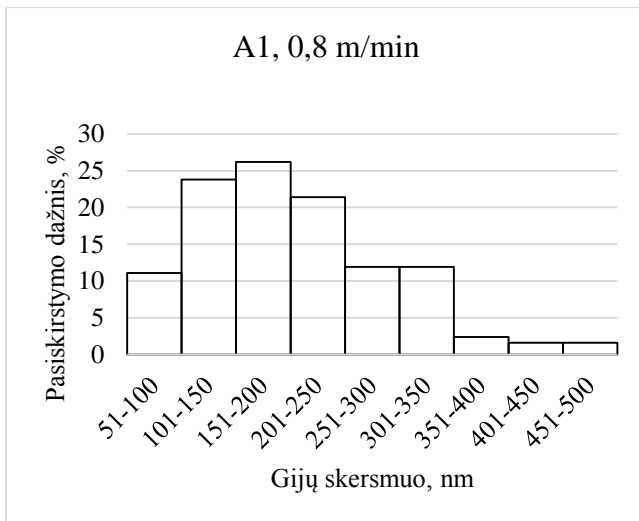
Iš 3.2.1 paveiksle pateiktų nuotraukų matyti, kad, kaip ir tikėtasi, didėjant pagrindo medžiagos judėjimo greičiui, mikropluoštinėje dangoje suformuojama vis mažiau gijų. Be to, mažėja ne tik gijų skaičius, bet ir jų išsidėstymo tankumas dangoje. Tačiau ir esant didžiausiam pagrindo medžiagos judėjimo greičiui, suformuojama kokybiška danga, be pertrūkių dengianti pagrindo medžiagą. Panašios tendencijos nustatytos ir analizuojant dangas, suverptas iš PA 6.6 tirpalo bei keičiant pagrindo medžiagos judėjimo greitį dangų formavimo metu (52). Mikropluoštinių dangų iš A1 tirpalų gijų skersmenų pasiskirstymo histogramos pateiktos 3.2.2 paveiksle.



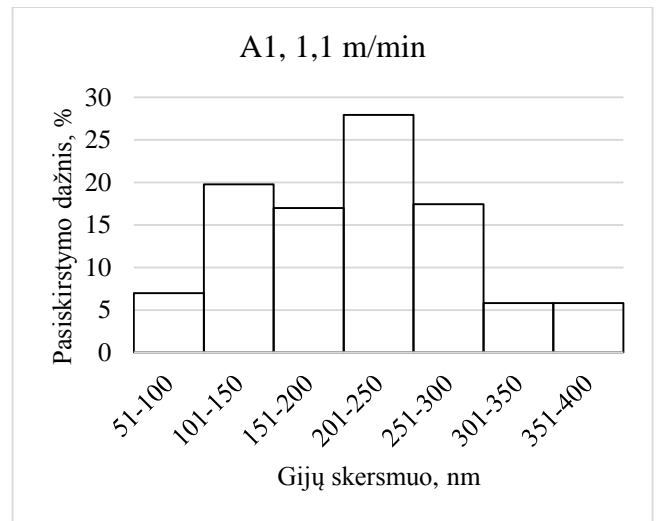
a)



b)



c)

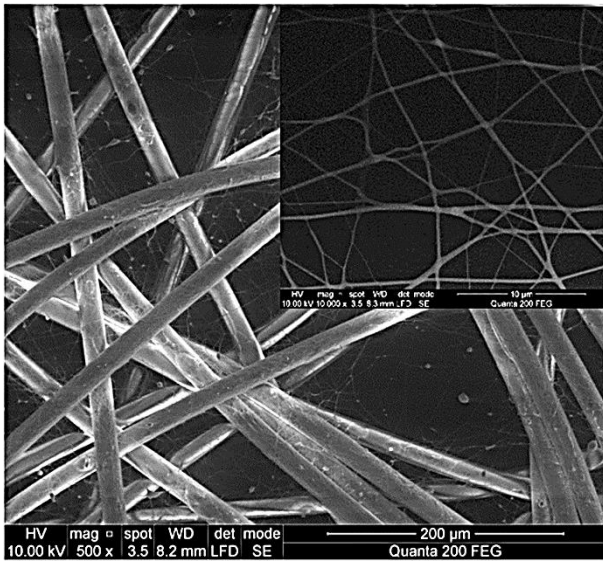


d)

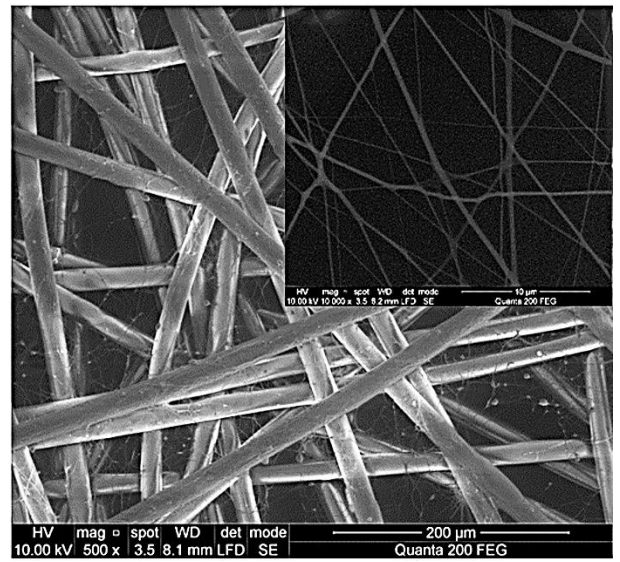
3.2.2 pav. Iš A1 tirpalo suformuotos mikropluoštinės dangos gijų skersmenų pasiskirstymo histograma, esant skirtingiems pagrindo medžiagos judėjimo greičiams

Kaip matyti iš pateiktų histogramų, tirtų A1 grupės dangų gijų skersmuo yra pasiskirstęs pagal dėsnį artimą normaliniam, išskyrus atvejį, kai pagrindo medžiagos judėjimo greitis buvo 1,1 m/min. Šiuo atveju, gijų skersmenys pasiskirstę pagal dėsnį su dviem pikais. Beveik visais atvejais labai plonų gijų (iki 50 nm) tirtose dangose nesuformuota. Tik apie 2 % gijų, kurių skersmuo buvo iki 500 nm rasta dangoje, suformuotoje esant $v = 0,8$ m/min, kitais atvejais didžiausias gijų skersmuo buvo 400 ar 450 nm. Kai $v = 0,2$ m/min, modalinis gijų skersmuo yra 180 nm, o vidutinis aritmetinis gijų vidurkis – 179 nm.

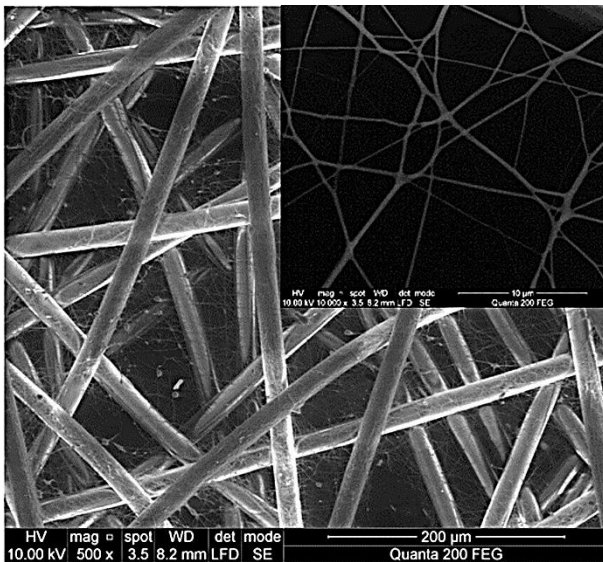
Padidinus kiaulpienės lapų ir kotų sulčių koncentraciją iki 20 % PVA tirpale, buvo suformuota danga, kurios struktūra pateikta 3.2.3 pav. A2 grupės tirpalų, kaip ir A1 tirpalų atveju, buvo suformuota nekokybiška, turinti daug ydų, sulipimų mikropluoštinė danga, kai pagrindo medžiaga nejudėjo (0,0 m/min). Taigi, šios dangos analizė nebuvo atlikta.



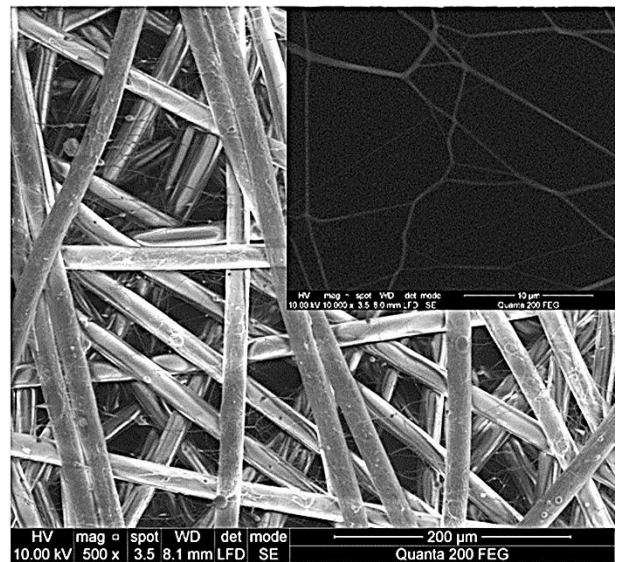
a) 0,2 m/min



b) 0,5 m/min



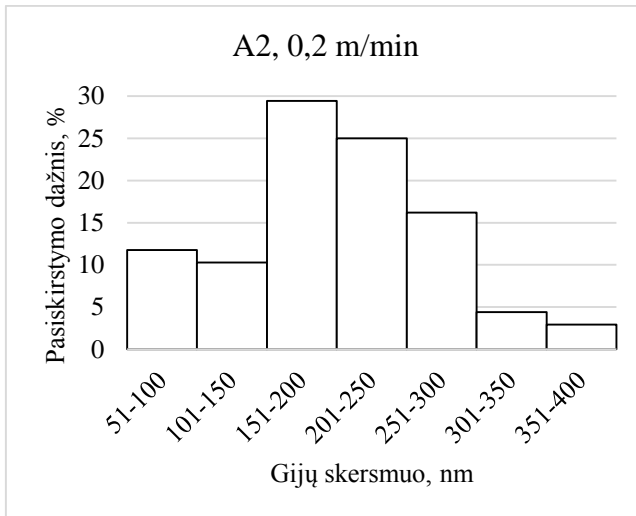
c) 0,8 /min



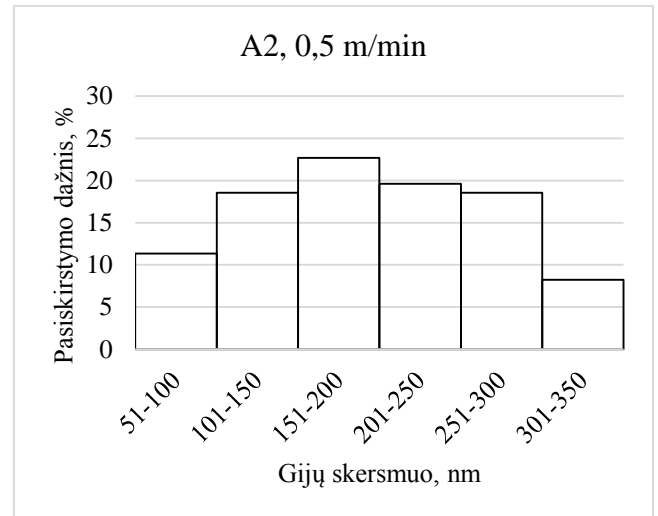
d) 1,1 m/min

3.2.3 pav. A2 mikropluoštinės dangos struktūra, suformuota esant skirtingiems pagrindo medžiagos judėjimo greičiams, kai didinimas yra 500 x ir 10000 x

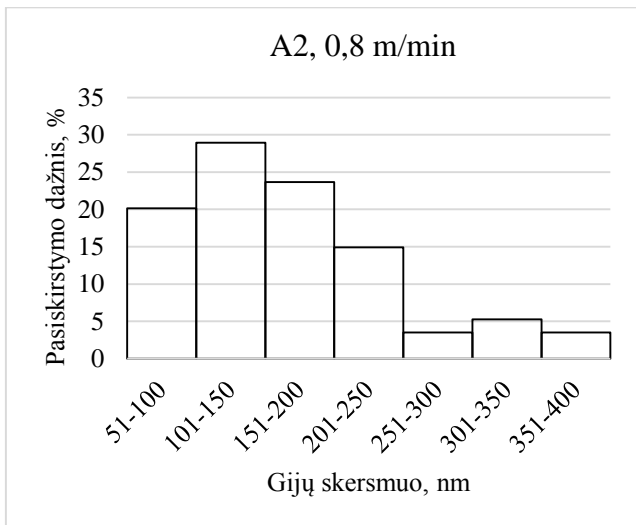
Iš pateiktų nuotraukų matyti, kad didėjant pagrindo medžiagos judėjimo greičiui, A2 grupės mikropluoštinė danga tampa retesnė. Tačiau, net ir $v = 1,1$ m/min atveju, gijų skaičius yra pakankamas, kad danga būtų stabilios struktūros. Mikropluoštinių dangų iš A2 tirpalo gijų skersmenų pasiskirstymo histogramos pateiktos 3.2.4 paveiksle.



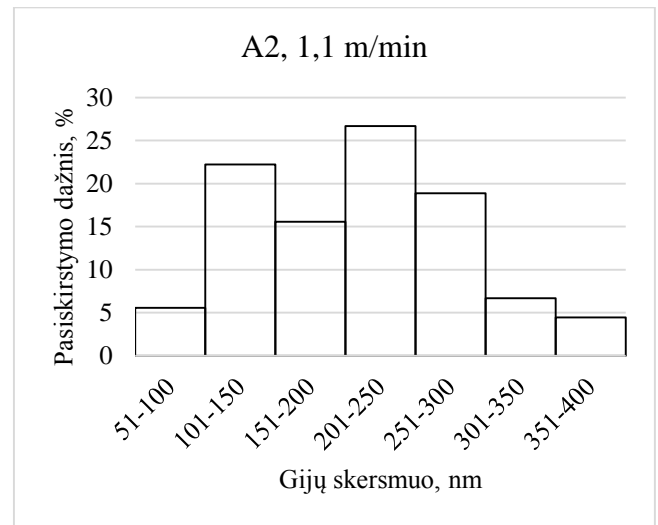
a)



b)



c)



d)

3.2.4 pav. Iš A2 tirpalo suformuotos mikropluoštinės dangos gijų skersmenų pasiskirstymo histograma, esant skirtingiems pagrindo medžiagos judėjimo greičiams

Kaip matyti iš 3.2.4 paveiksle pateiktų histogramų, A2 grupės mikropluoštinių dangų, suformuotų esant skirtingiems pagrindo medžiagos judėjimo greičiams, gijų skersmenys yra pasiskirstę pagal skirtingus dėsnius.

3.2.1 lentelėje pateiktos mikropluoštinių dangų iš PVA tirpalų su skystais kiaulpienės priedais gijų skersmenų statistinių charakteristikų vertės.

3.2.1 lentelė. Statistinės iš A1 ir A2 tirpalų suverptos mikropluoštinės dangos gijų skersmens charakteristikos

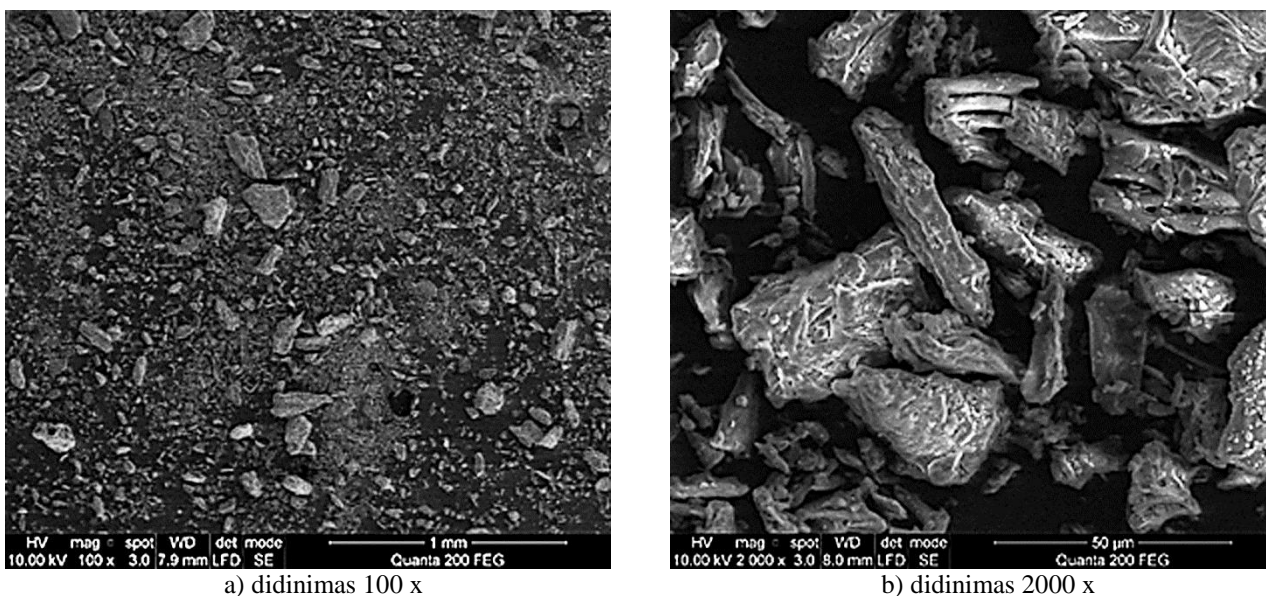
Tirpalas	A1	A2	A1	A2	A1	A2	A1	A2
Pagrindo medžiagos judėjimo greitis v	Gijų skersmens rodikliai							
	Aritmetinis vidurkis \bar{x} , nm		Modalinis skersmuo x_{mod} , nm		Gijų skersmens ribinės vertės, nm			
					Min	Max	Min	Max
0,2 m/min	179	200	180	188	35	388	52	400
0,5 m/min	222	197	190	180	58	450	59	350
0,8 m/min	185	168	178	133	57	436	62	371
1,1 m/min	211	211	138 (I pikas) 235 (II pikas)	140 (I pikas) 235 (II pikas)	63	372	77	392

Kaip matyti iš 3.2.1 lentelėje pateiktų duomenų, A1 ir A2 grupių mikropluoštinių dangų gijų skersmens kitimo tendencijos, didėjant pagrindo medžiagos judėjimo greičiui, nenustatytos. Rasta, kad kai medžiagos judėjimo greitis yra 0,2 m/min, mažesnio skersmens gijos susiformuoja iš A1 tirpalo. Gi, A2 tirpalų atveju, skersmuo mažiausias, kai $v = 0,8$ m/min. Verpiant ant didžiausiu greičiu judančios pagrindo medžiagos, gijų skersmuo dangose, suverptose iš tirpalų su skirtinga skystų kiaulpienės priedų koncentracija, yra vienodas (211 nm).

Apibendrinant galima teigti, kad skystų kiaulpienės priedų koncentracijos ir pagrindo medžiagos judėjimo greičio įtaka formuojamų mikropluoštinių dangų gijų skersmeniui nėra vienareikšmiška. Kaip žinoma, mažėjant tirpalo klampai, suformuojamų gijų skersmuo turi mažėti (53). Todėl ir šiame darbe A2 dangų, kurios yra suverptos iš mažesnės klampos tirpalo, gijų skersmuo yra mažesnis lyginant su A1 dangomis, išskyrus ribinius dangų formavimo atvejus ($v = 0,2$ m/min ir $v = 1,1$ m/min). Tai paaiškinama tuo, kad labai lėtai judant pagrindo medžiagai, kai kurios gijos galėjo sulipti, o labai greitai judant šiai medžiagai – ant jos suformuojama reta, gana storų gijų danga. Išnagrinėti literatūros šaltiniai rodo, kad iš 8 % PVA tirpalo, esant tokiems pat technologiniams parametrų, suverptų gyno PVA gijų skersmuo yra apie 188 nm (54). Taigi, darbe analizuotų dangų su skystais kiaulpienės priedais gijų vertės labai gerai koreliuoja su minėta skersmens verte. Rasta, kad pridėjus skystų kiaulpienės priedų suformuojamos dangos, kurių gijų skersmuo yra apie 20 % didesnis nei verpiant iš gyno PVA tirpalo.

3.3. Mikropluoštinių dangų su kiaulpienės džiovintų šaknų priedu analizė

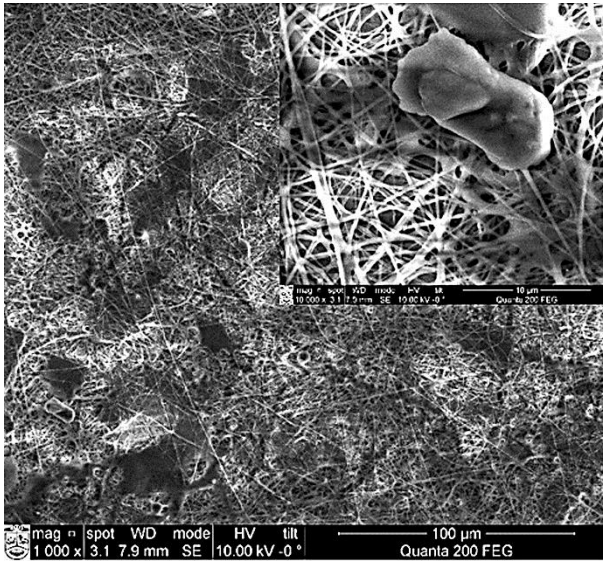
Išdžiovintų, sumaltų bei persijotų kiaulpienės šaknų miltelių nuotraukos pateiktos 3.3.1 paveiksle. Kaip matyti iš nuotraukų, vyraujanti džiovintų šaknų dalelių forma yra pailga, netaisyklingo kvadrato arba ovalo formos, o dalelių dydis keičiasi nuo pačių mažiausių (50 nm) iki labai didelių (30 μm).



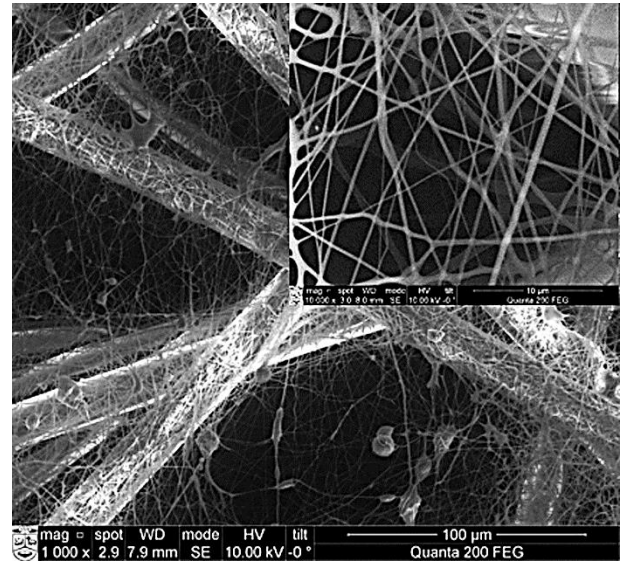
3.3.1 pav. Kiaulpienės šaknų miltelių nuotraukos, esant skirtingiems didinimams

Į 8 % PVA tirpalą įdėjus 0,65 % kiaulpienės šaknų miltelių parinkus 13 cm atstumą tarp elektrodų ir nustačius 70 kV įtampą, pagrindo medžiagai nejudant ir judant skirtingais greičiais, suverpti mikropluoštinių B1 grupės dangų pavyzdžiai, kurių dalies nuotraukos pateiktos 3.3.2 paveiksle.

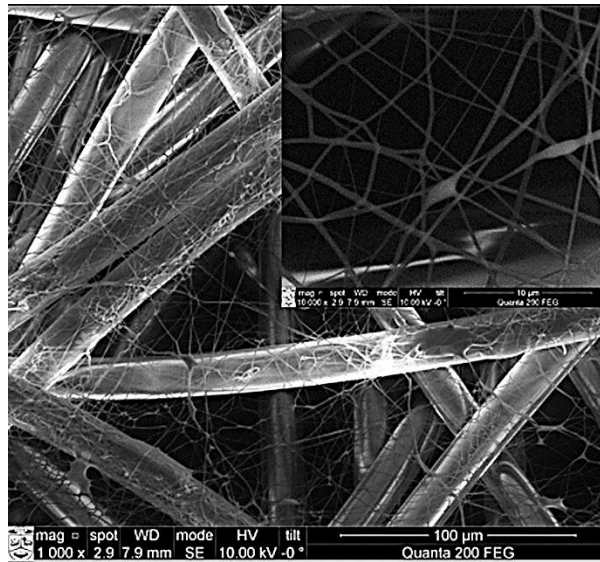
Kaip matyti iš 3.3.2 paveiksle pateiktų nuotraukų, didėjant pagrindo medžiagos judėjimo greičiui, mikropluoštinė danga retėja, nes suformuojama vis mažiau gijų. Tačiau, ir esant 1,1 m/min medžiagos judėjimo greičiui, suformuojama pakankamai stabili mikropluoštinė danga. Rasta, kad pagrindo medžiagai stovint vietoje ($v = 0,0$ m/min) suformuojama su tirpalo dėmėmis danga. Didinant pagrindo medžiagos judėjimo greitį, dėmių dangoje mažėja, o esant $v = 1,1$ m/min – jų visai nėra.



a) 0,0 m/min



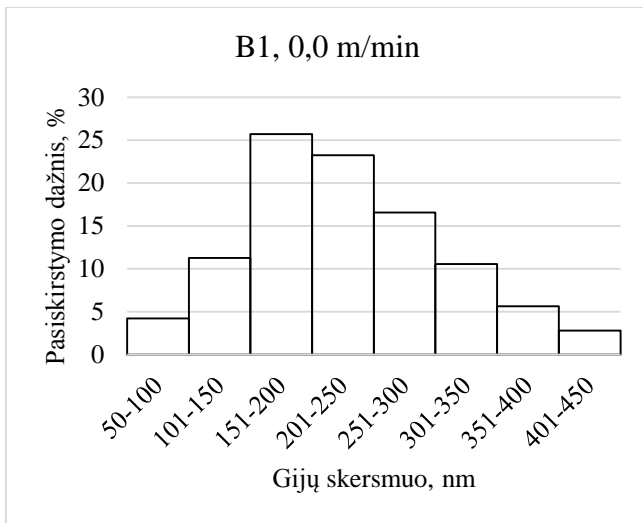
b) 0,5 m/min



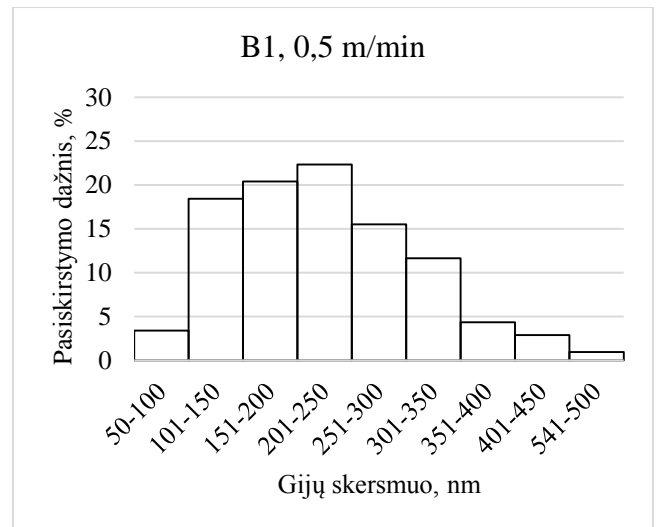
c) 1,1 m/min

3.3.2 pav. B1 mikropluoštinės dangos struktūra, suformuota esant skirtingiems pagrindo medžiagos judėjimo greičiams, kai didinimas yra 1000 x ir 10000 x

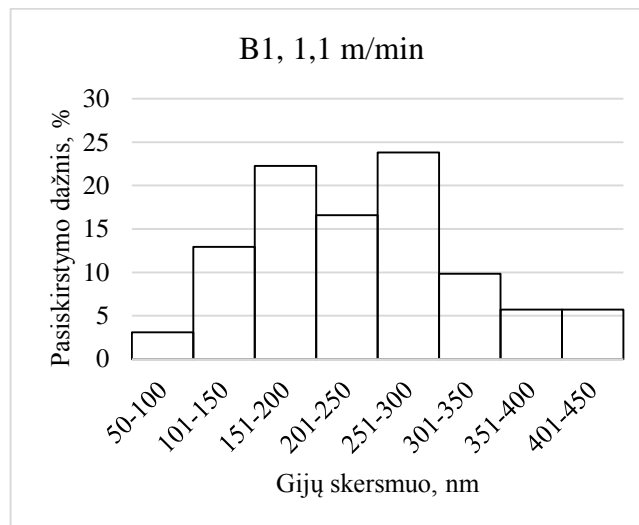
Naudojant „Lucia Image“ įrankį, išmatuoti B1 grupės dangų gijų skersmenys, kurių pasiskirstymo histogramos pateiktos 3.3.3 paveiksle.



a)



b)



c)

3.3.3 pav. Iš B1 tirpalo suformuotos mikropluoštinės dangos gijų skersmenų pasiskirstymo histograma, esant skirtingiems pagrindo medžiagos judėjimo greičiams

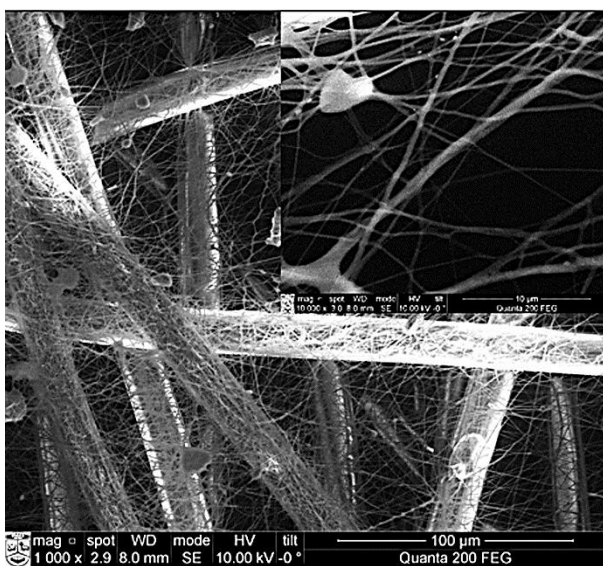
Iš pateiktų histogramų matyti, kad pagrindo medžiagai judant 0,5 m/min greičiu, suformuotų mikropluoštinių dangų gijų skersmenys pasiskirsto pagal dėsnį artimą normaliniam, o esant didžiausiam medžiagos judėjimo greičiui (1,1 m/min), gijų skersmenys pasiskirstę pagal dėsnį su dviem pikais. Kai $v = 0,0$ m/min, suformuotų dangų gijų skersmens aritmetinis vidurkis yra 228 nm, o jų modalinis skersmuo – 186 nm. Taigi, šiuo atveju, rasta dešininė gijų skersmens pasiskirstymo asimetrija. Padidinus pagrindo medžiagos judėjimo greitį iki 0,5 m/min, buvo suformuota mikropluoštinė danga, kurios gijų skersmuo svyruoja tarp 50–500 nm. Šios dangos gijų skersmens aritmetinis vidurkis yra 221 nm, o modalinis gijų skersmuo – 227 nm. Tai tik patvirtina faktą, kad šio

atvejo gijų skersmuo pasiskirstęs pagal normalinį dėsnį. Rečiausia mikropluoštinė danga susidarė esant pagrindo medžiagos judėjimo greičiui $v = 1,1$ m/min. Šiuo atveju gijų skersmens aritmetinis vidurkis ir modalinė jo vertė nebesutampa.

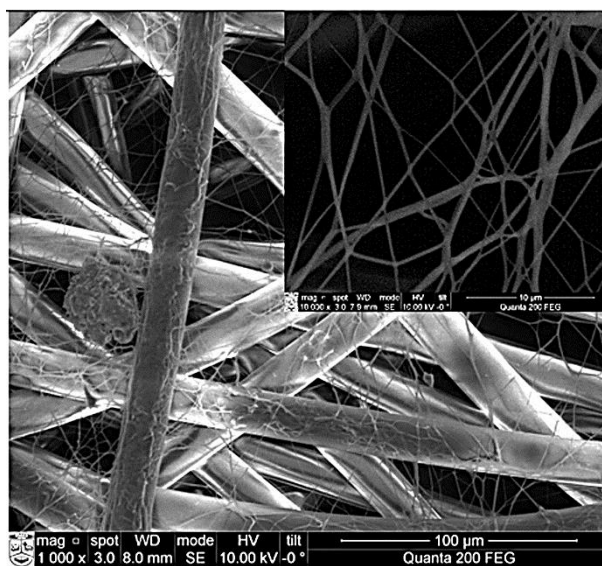
Nustatyta, kad pagrindo medžiagos judėjimo greitis neturi įtakos suformuotų mikropluoštinių struktūrų su 0,65 % kiaulpienės šaknų miltelių priedu gijų skersmeniui, nes šis rodiklis visais tirtais atvejais yra panašių verčių.

Padidinus kiaulpienės šaknų miltelių koncentraciją iki 2,5 % PVA tirpale, gautos mikropluoštinės dangos B2. Šios grupės dangų nuotraukos pateiktos 3.3.4 paveiksle.

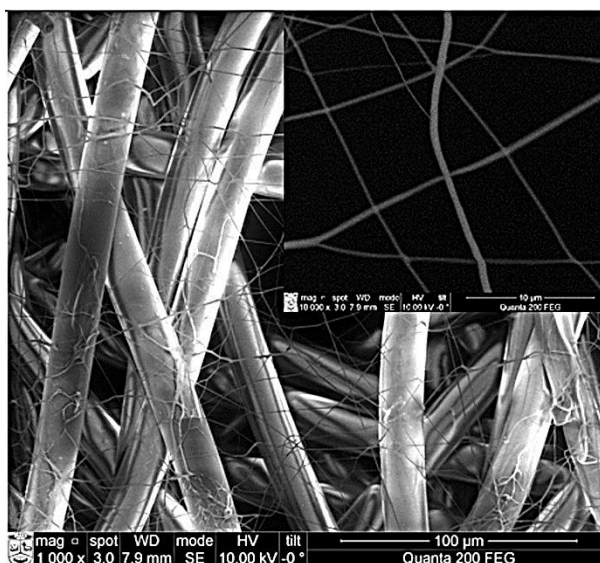
Iš pateiktų nuotraukų aiškiai matyti, kad daugiausia gijų yra suverpta pagrindo medžiagai stovint vietoje, o mažiausia – kai $v = 1,1$ m/min. Be to, didėjant pagrindo medžiagos judėjimo greičiui, mažėja ne tik gijų skaičius, bet ir jų išsidėstymo tankumas dangoje. Lyginant to pačio ploto (40 mm^2) skirtingais pagrindo medžiagos judėjimo greičiais suformuotas dangas, nustatyta, kad esant $v = 0,0$ m/min, mikropluoštinėje dangoje yra apie 50 gijų, kai $v = 0,5$ m/min, – 30 gijų, o esant didžiausiam greičiui ($v = 1,1$ m/min), susiformuoja ne daugiau kaip 15 gijų.



a) 0,0 m/min



b) 0,5 m/min

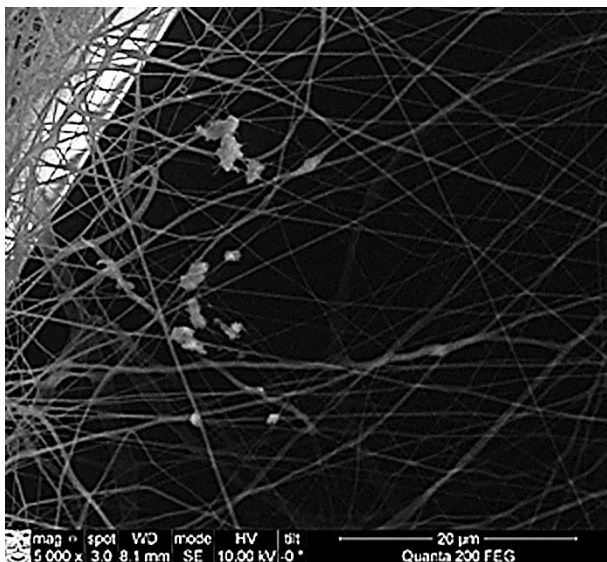


c) 1,1 m/min

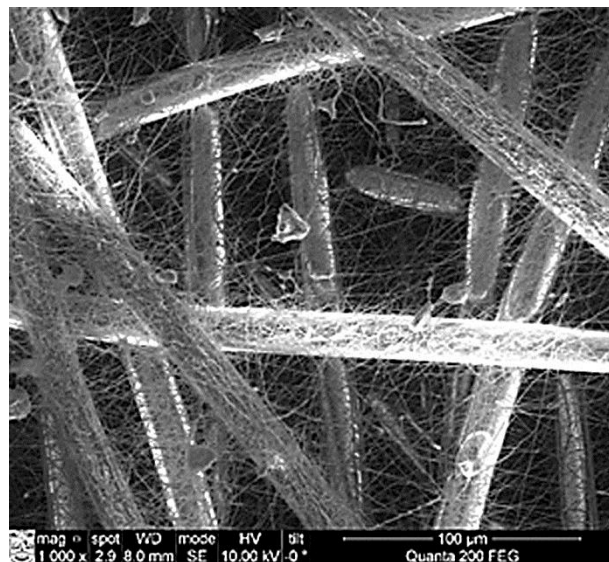
3.3.4 pav. B2 mikropluoštinės dangos struktūra, suformuota esant skirtingiems pagrindo medžiagos judėjimo greičiams, kai didinimas yra 1000 x bei 10000 x

Lyginant B1 ir B2 grupių dangas galima teigti, kad didesnė kiaulpienės šaknų koncentracija PVA tirpale turi teigiamos įtakos suformuojamų dangų kokybei, nes, esant didesnei priedų koncentracijai, suformuojamos struktūros be didelių gijų sulipimų ir tirpalo dėmių. Manoma, kad taip yra todėl, kad augalinis miltelių pavidalo priedas sukuria palankesnes sąlygas formotis gijoms, jas lyg atskiria ir neleidžia sulipti. Panašios išvados konstatuotos ir kitų tyrėjų, nagrinėjusių dangas su celiuliozės nanodalelėmis, darbe (51).

Labai svarbu kokio dydžio kiaulpienės šaknų dalelės yra suverpiamos elektriniu būdu bei kaip jos išsidėsto mikropluoštinėse dangose. Tokie pavyzdžiai yra pateikti 3.3.4 a) ir 3.3.5 paveiksluose. Iš pateiktų nuotraukų matosi, kad mažesnės kiaulpienės šaknų miltelių nano- ir mikrodalelės, yra išsidėsčiusios ant suformuotų dangų gijų, o didesnės – dažniausiai tarp dangos gijų. Iš 3.3.5 b) paveiklo matosi, kad sėkmingai kartu su PVA tirpalu yra pakeliamos ir mikropluoštinėse dangose pakankamai dėsningai išsidėsto net ir labai didelių matmenų kiaulpienės šaknų dalelės.



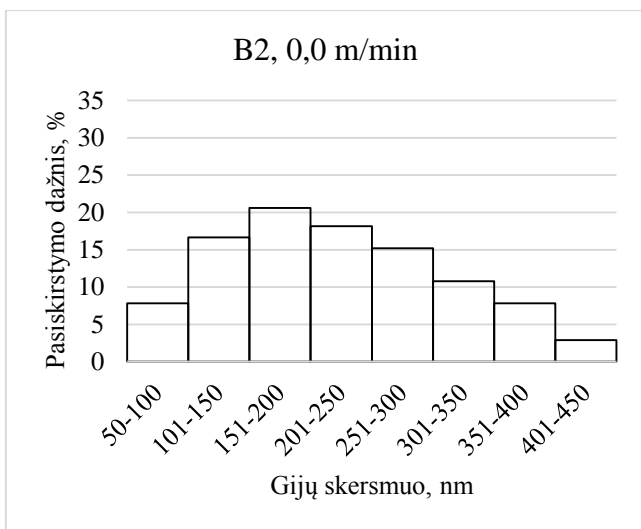
a) 5000 x



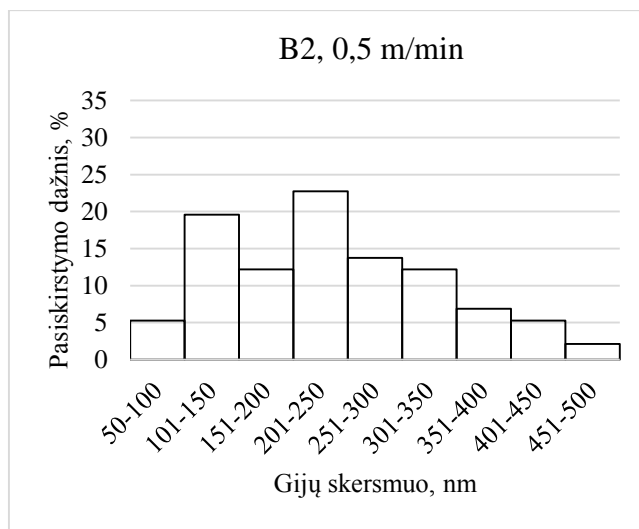
b) 1000 x

3.3.5 pav. Kiaulpienės šaknų nanodalelės, kai didinimas yra 5000 x ir 1000 x

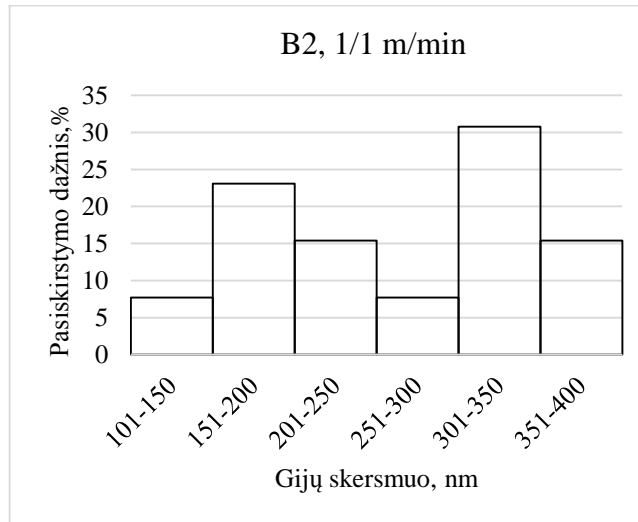
3.3.6 paveikslo histogramose, pateiktas B2 mikropluoštinės dangos gijų skersmenų pasiskirstymas.



a)



b)



c)

3.3.6 pav. Iš B2 tirpalo suformuotos mikropluoštinės dangos gijų skersmenų pasiskirstymo histograma, esant skirtingiems pagrindo medžiagos judėjimo greičiams

Kai pagrindo medžiagos judėjimo greitis yra 0,5 ir 1,1 m/min, suformuota mikropluoštinė struktūra, kurios gijų skersmenys pasiskirstę pagal dėsnį su dviem pikais. Gi, kai $v = 0,0$ m/min, susiformavo daugiau mažesnio negu 100 nm skersmens gijų, t.y. net 2 kartais daugiau, negu verpiant iš B1 tirpalo. Svarbu ir tai, kad verpiant didžiausiu pagrindo medžiagos judėjimo greičiu, suformuojama danga, kurios gijų skersmuo kinta mažesniame intervale (tik iki 400 nm), tuo tarpu esant mažesniam v – iki 500 nm.

3.3.1 lentelė. Statistinės iš B1 ir B2 tirpalų suverptos mikropluoštinės dangos gijų skersmens charakteristikos

Tirpalas	B1	B2	B1	B2	B1	B2		
Pagrindo medžiagos judėjimo greitis v	Gijų skersmens rodikliai							
	Aritmetinis vidurkis \bar{x} , nm		Modalinis skersmuo x_{mod} , nm		Gijų skersmens ribinės vertės, nm			
					Min	Max	Min	Max
0,0 m/min	228	220	186	180	74	449	59	436
0,5 m/min	221	236	227	140 (I pikas) 236 (II pikas)	58	473	77	473
1,1 m/min	236	264	184 (I pikas) 283 (II pikas)	169 (I pikas) 341 (II pikas)	64	445	101	380

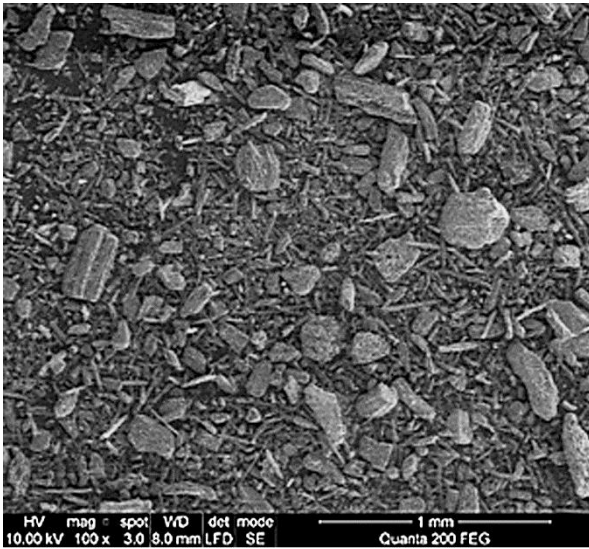
Kaip matyti iš 3.3.1 lentelėje pateiktų duomenų, B1 grupės dangų gijų skersmens kitimo tendencijos, didėjant pagrindo medžiagos judėjimo greičiui, nenustatytos. B2 grupės mikropluoštinių dangų gijų skersmenys didėja, didėjant pagrindo medžiagos judėjimo greičiui. Kai $v = 0,0$ m/min, abiejų grupių dangų gijų skersmuo yra panašių verčių, o, kai greitis yra padidinamas iki 0,5 ir 1,1 m/min, mažesnio skersmens gijos suformuojamos iš B1 tirpalo. Esant didžiausiam pagrindo medžiagos greičiui (1,1 m/min), B2 grupės gijų skersmenys yra 11 % didesni negu B1 grupės.

Lyginant B1 ir B2 mikropluoštines struktūras galima daryti išvadą, kad didėjant pagrindo medžiagos judėjimo greičiui, suformuojamų dangų gijų skersmenys taip pat didėja, bet dangoje suformuojama mažiau ir rečiau išsidėstančių gijų. Taip pat nustatyta, kad džiovintų maltų kiaulpienės šaknų miltelių koncentracija PVA tirpale, neturi reikšmingos įtakos dangos gijų skersmeniui. Kaip jau buvo anksčiau minėta, iš 8 % PVA tirpalo, esant tokiems pat technologiniams parametrų, suverptų gryno PVA gijų skersmuo yra apie 188 nm (54). Taigi, galima teigti, kad, į tirpalą pridėjus džiovintų maltų kiaulpienės šaknų miltelių, dangos gijos skersmuo padidėja apie 30 %.

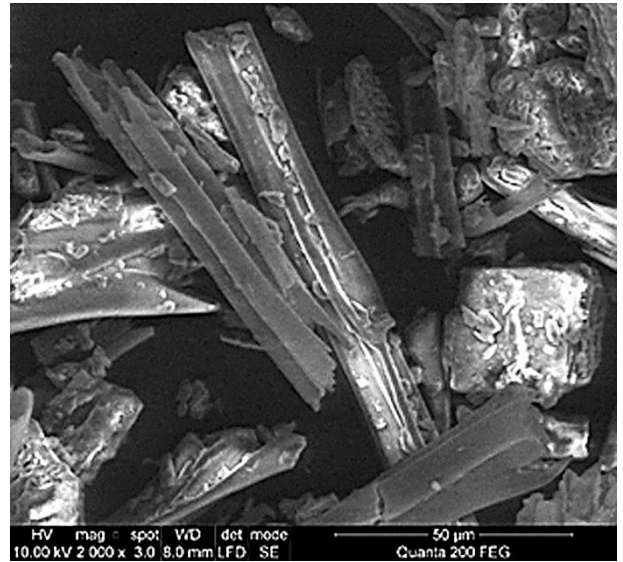
3.4. Mikropluoštinių dangų su kiaulpienės džiovintų žiedų priedu analizė

III – oje grupėje buvo analizuojamos mikropluoštinės dangos pagamintos į paruoštą 8 % PVA tirpalą įmaišius kiaulpienės žiedų miltelių (C grupės dangos). Mikropluoštinės dangos buvo formuojamos keičiant pagrindo medžiagos judėjimo greitį, atstumą tarp elektrodų ir velenėlio formą.

3.4.1 paveiksle pateiktos sumaltų kiaulpienės žiedų nuotraukos. Kaip matyti iš nuotraukų, vyraujančios maltų žiedų dalelės yra pailgos ir plokščios. Vidutinis dalelių dydis nuo mažiausių 50 nm iki 50 μ m.



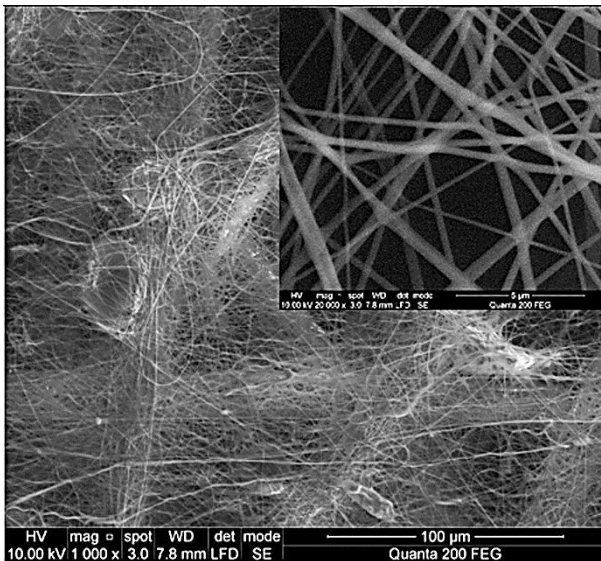
a) didinimas 100 x



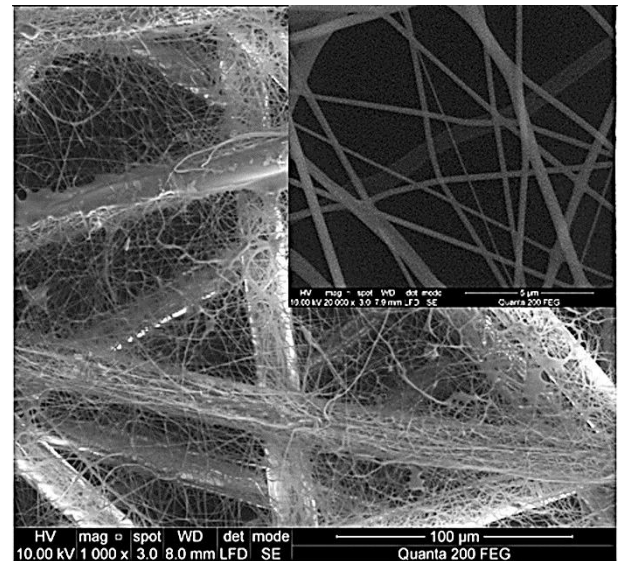
b) didinimas 2000 x

3.4.1 pav. Kiaulpienės žiedų miltelių nuotraukos, esant skirtingiems didinimams

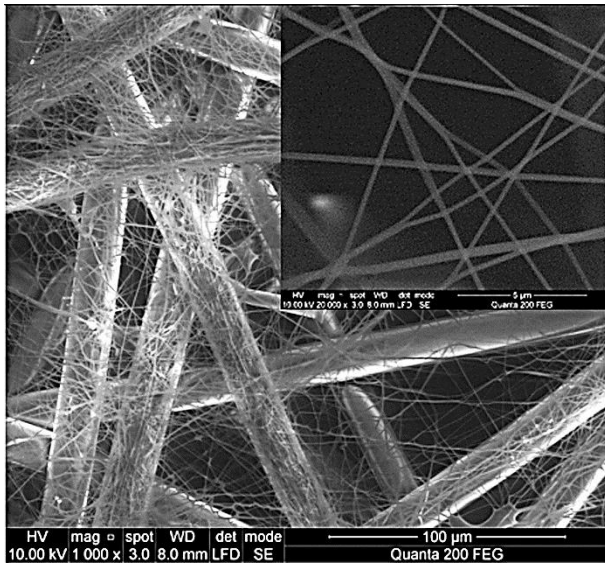
Pirmosios dangos buvo formuojamos į 8 % PVA tirpalą įdėjus 0,65 % kiaulpienės žiedų miltelių. Suformuotos mikropluoštinės dangos pavaizduotos 3.4.2 paveiksle. Iš C1 grupės tirpalo susiformavo nekokybiška, turinti daug ydų mikropluoštinė danga, kai pagrindo medžiagos greitis buvo 0,0 m/min, todėl jos analizė nebuvo atlikta.



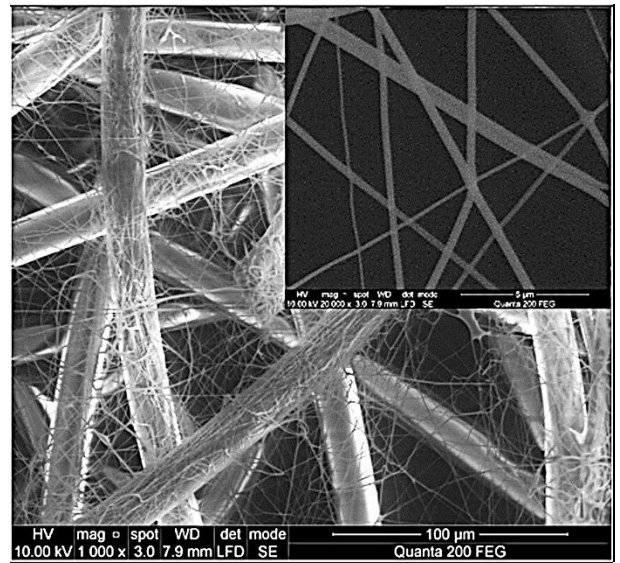
a) 0,2 m/min



b) 0,5 m/min



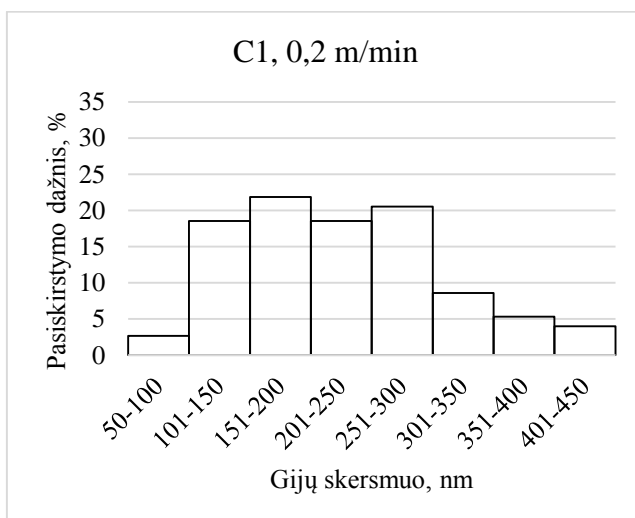
c) 0,8 m/min



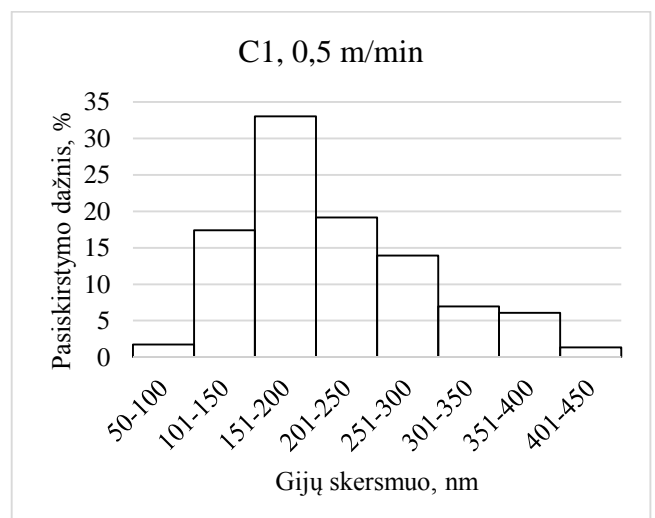
d) 1,1 m/min

3.4.2 pav. C1 mikropluoštinės dangos struktūra, suformuota esant skirtingiems pagrindo medžiagos judėjimo greičiams, kai didinimas yra 10000 x ir 1000 x

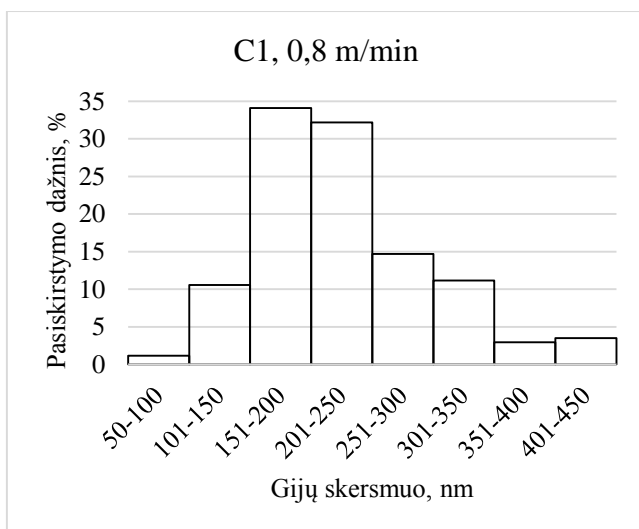
Iš šiame paveiksle pateiktų nuotraukų matyti, kad didėjant pagrindo medžiagos judėjimo greičiui, mikropluoštinė danga tampa vis retesnė, kaip ir anksčiau nagrinėtų dangų su skystais kiaulpienės priedais ar maltais šaknų milteliais. Tačiau, ir esant didžiausiam medžiagos judėjimo greičiui (1,1 m/min), buvo suformuota stabilios struktūros su pakankamu gijų skaičiumi danga, tinkama atlikti jos analizę. Mikropluoštinių dangų iš C1 tirpalo gijų skersmenų pasiskirstymo histogramos pateiktos 3.4.3 paveiksle.



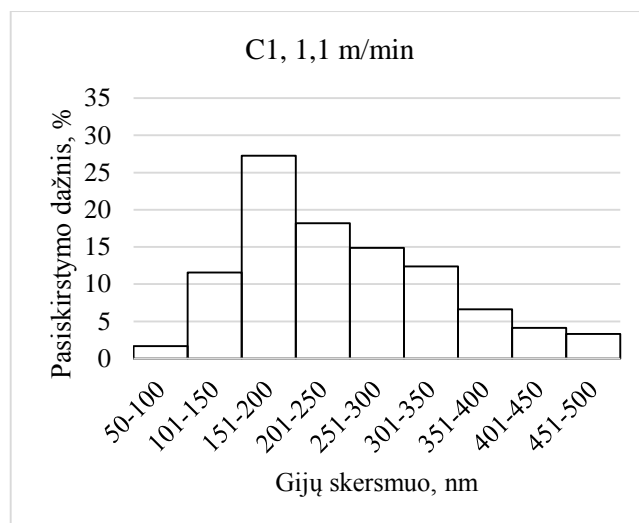
a)



b)



c)

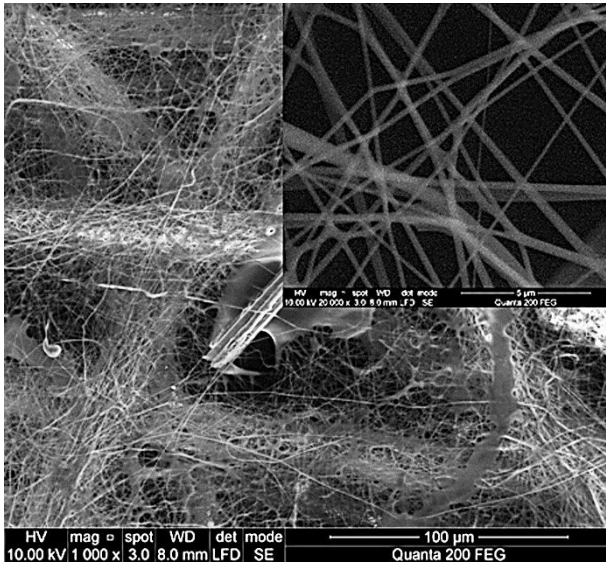


d)

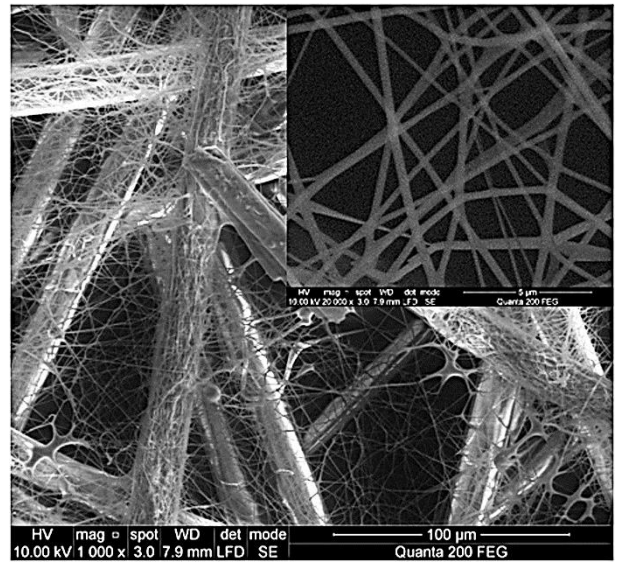
3.4.3 pav. Iš C1 tirpalo suformuotos mikropluoštinės dangos gijų skersmenų pasiskirstymo histograma, esant skirtingiems pagrindo medžiagos judėjimo greičiams

Kaip matyti iš pateiktų histogramų, tirtų C1 grupės dangų gijų skersmuo yra pasiskirstęs pagal teigiamai žemėjantį pasiskirstymo dėsnį, išskyrus atvejį, kai pagrindo medžiagos judėjimo greitis buvo 0,2 m/min. Šiuo atveju, dangos gijų skersmenys pasiskirstę pagal dėsnį su dviem pikais. Visais atvejais labai plonų gijų (iki 100 nm) tirtose dangose nesuformuota. Tik apie 3 % gijų, kurių skersmuo buvo iki 500 nm, rasta dangoje, suformuotoje esant didžiausiam medžiagos judėjimo greičiui, kitais atvejais didžiausias gijų skersmuo buvo 400 ar 450 nm.

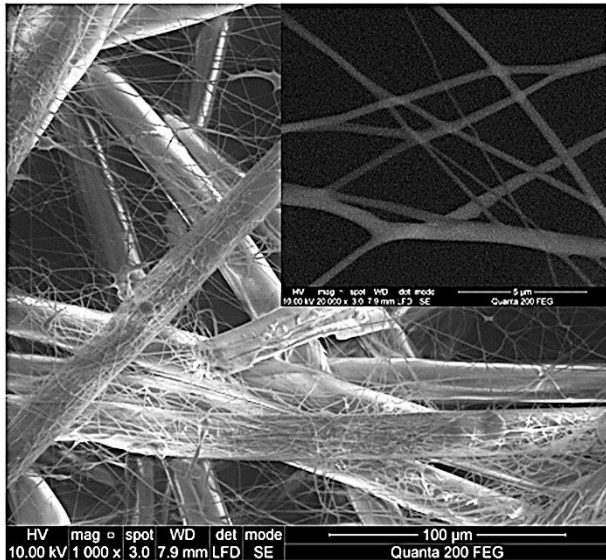
Padidinus PVA tirpale kiaulpienės žiedų miltelių koncentraciją iki 0,95 %, buvo suformuota danga, kurios struktūra pateikta 3.4.4 paveiksle. Kaip ir C1 tirpalų atveju, iš C2 grupės tirpalų, buvo suformuota nekokybiška, turinti daug ydų, mikropluoštinė danga, kai pagrindo medžiaga nejudėjo (0,0 m/min), dėl to šios dangos analizė nebuvo atlikta.



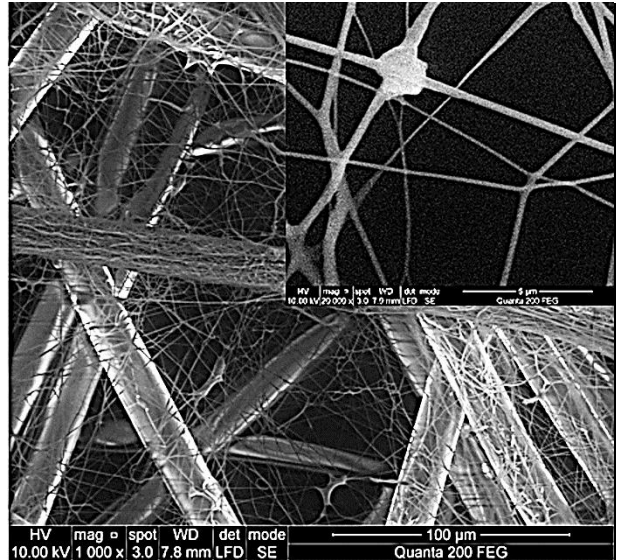
a) 0,2 m/min



b) 0,5 m/min



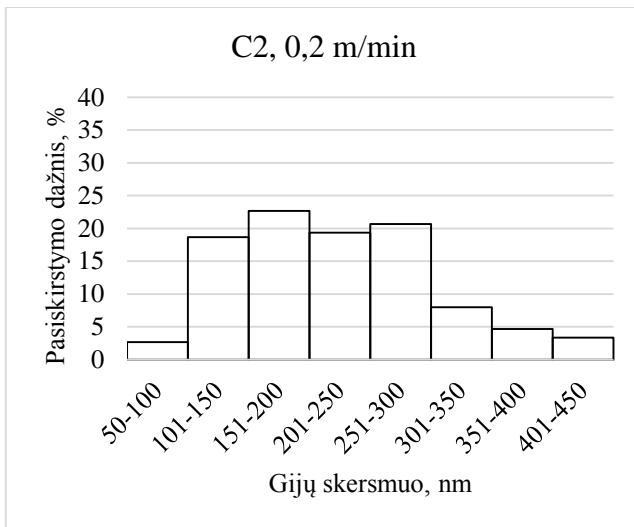
c) 0,8 m/min



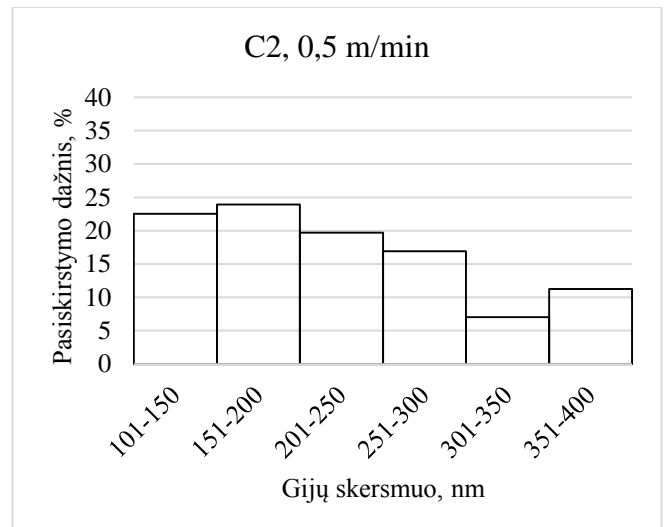
d) 1,1 m/min

3.4.4 pav. C2 mikropluoštinės dangos struktūra, suformuota esant skirtingiems pagrindo medžiagos judėjimo greičiams, kai didinimas yra 1000 x ir 20000 x

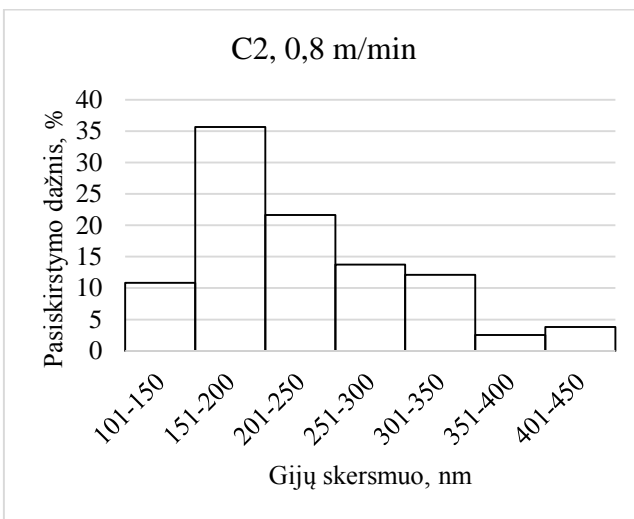
Iš pateiktų nuotraukų matyti, kad didėjant pagrindo medžiagos judėjimo greičiui, suformuojama vis retesnė, turinti mažiau gijų, mikropluoštinė danga. Kai pagrindo medžiagos judėjimo greitis yra mažiausias (0,2 m/min), mikropluoštinėje struktūroje randama daugiau kaip 30 gijų, o kai $v = 1,1$ m/min – ne daugiau 15 gijų (skaičiuojant to pačio (40 mm²) ploto bandiniuose).



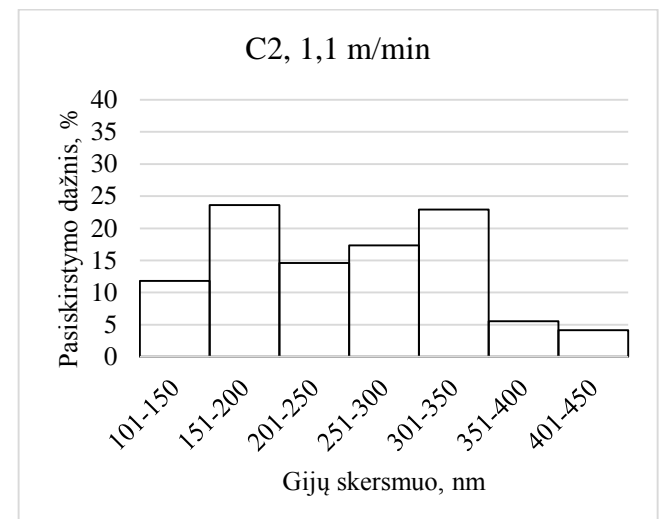
a)



b)



c)



d)

3.4.5 pav. Iš C2 tirpalo suformuotos mikropluoštinės dangos gijų skersmenų pasiskirstymo histograma, esant skirtingiems pagrindo medžiagos judėjimo greičiams

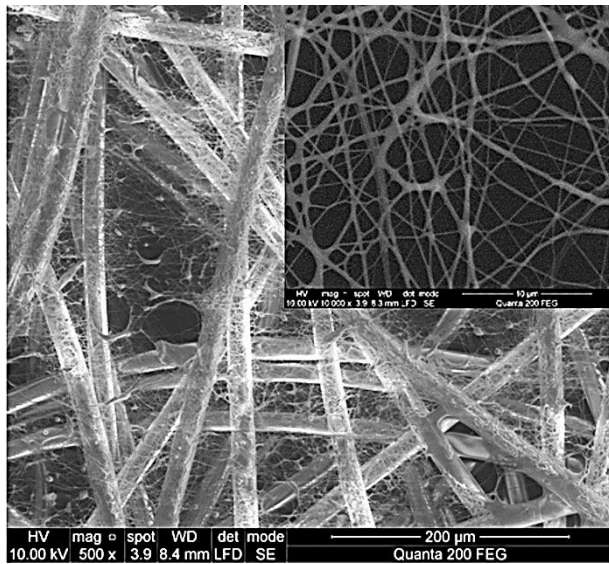
Kaip matyti iš pateiktų histogramų (3.4.5 pav.), tirtų C2 grupės dangų gijų skersmuo yra pasiskirstęs pagal skirtingus dėsnius – Plato, teigiamai žemėjantį pasiskirstymą ar pasiskirstymą su dviem pikais. 3.4.1 lentelėje pateiktos mikropluoštinių dangų iš PVA tirpalų su skirtingos koncentracijos maltų kiaulpienės žiedų priedais gijų skersmenų statistinių charakteristikų vertės.

3.4.1 lentelė. Statistinės iš C1 ir C2 tirpalų suverptos mikropluoštinės dangos gijų skersmens charakteristikos

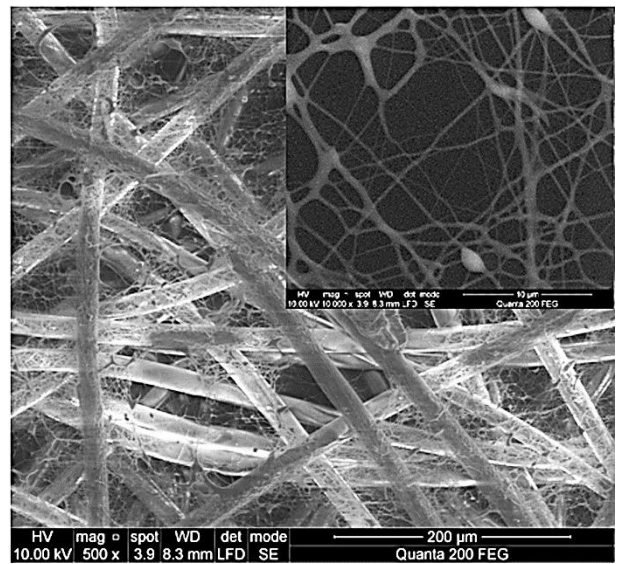
Tirpalas	C1	C2	C1	C2	C1	C2		
Pagrindo medžiagos judėjimo greitis v	Gijų skersmens rodikliai							
	Aritmetinis vidurkis \bar{x} , nm		Modalinis skersmuo x_{mod} , nm		Gijų skersmens ribinės vertės, nm			
					Min	Max	Min	Max
0,2 m/min	229	225	182 (I pikas) 278 (II pikas)	180 (I pikas) 277 (II pikas)	79	450	79	429
0,5 m/min	215	223	186	177	75	421	114	375
0,8 m/min	226	227	190	190	79	431	104	431
1,1 m/min	248	252	188	187 (I pikas) 333 (II pikas)	98	478	101	447

Iš 3.4.1 lentelėje pateiktų rezultatų matyti, kad iki 1,0 % kiaulpienės žiedų koncentracija neturi įtakos mikropluoštinės dangos gijų skersmeniui, lyginant dangas suformuotas esant vienodam pagrindo medžiagos judėjimo greičiui. Visais tirtais atvejais rasta, kad gijų skersmuo yra panašių verčių. Lyginant dangų, suformuotų esant mažiausiam ir didžiausiam pagrindo medžiagos judėjimo greičiui, rasta, kad C1 tirpalo atveju suformuotų gijų skersmuo yra 7,7 % didesnis, o C2 tirpalo atveju – 10,7 % didesnis nei esant mažiausiam medžiagos judėjimo greičiui. Vėl gi, lyginant iš gryno PVA tirpalo, esant tokiems pat technologiniams parametrams, suverptų dangų gijų skersmenį (apie 188 nm) (54) su šiame darbe suformuotų dangų skersmeniu, matyti, kad pastarojo vertės yra apie 30 % didesnės.

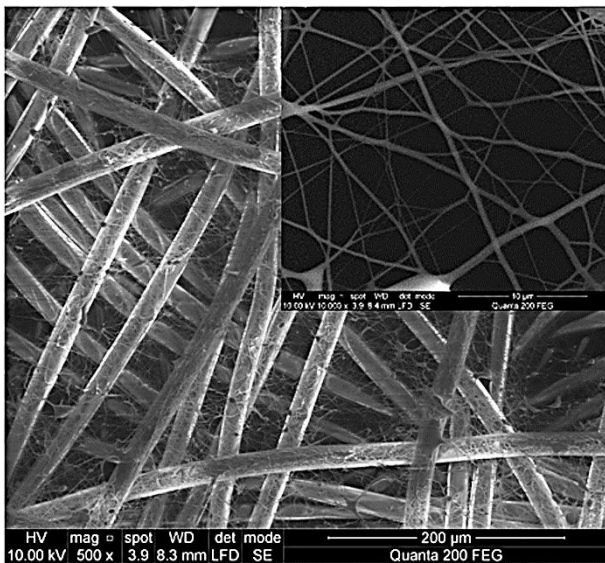
Padidinus kiaulpienės žiedų miltelių koncentraciją iki 1,3 % PVA tirpale ir esant tokiems pat technologiniams parametrams kaip anksčiau aprašytais atvejais, dangos nebuvo galima suformuoti (elektrinio verpimo procesas nevyko). Todėl buvo nuspręsta sumažinti atstumą tarp elektrodų iki 11 cm, taip tikintis sustiprinti elektrinį lauką mikropluoštinių dangų formavimo zonoje. Sumažėjus atstumui tarp elektrodų, mikropluoštinės dangos buvo suformuotos (C3 grupė), o jų nuotraukos pateiktos 3.4.6 paveiksle. Kai pagrindo medžiaga nejudėjo (0,0 m/min), buvo suformuota nekokybiška, turinti daug ydų, sulipimų mikropluoštinė danga. Taigi, šios dangos analizė nebuvo atlikta.



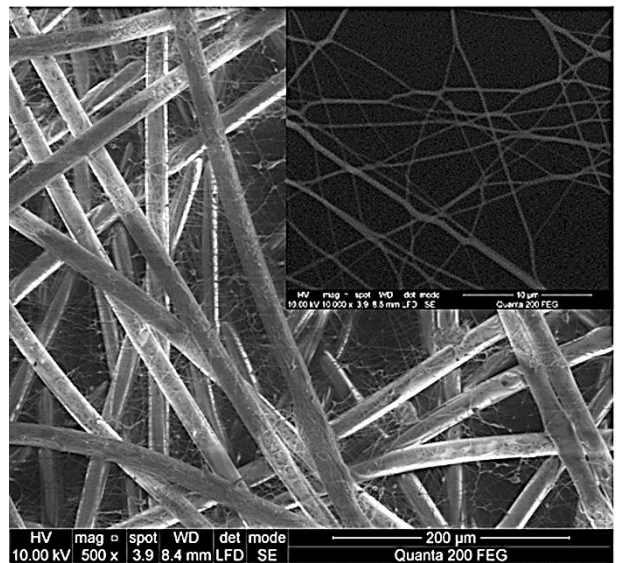
a) 0,2 m/min



b) 0,5 m/min



c) 0,8 m/min

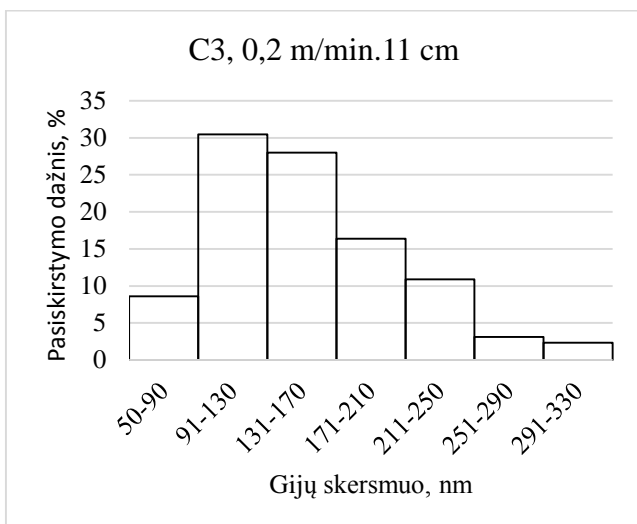


d) 1,1 m/min

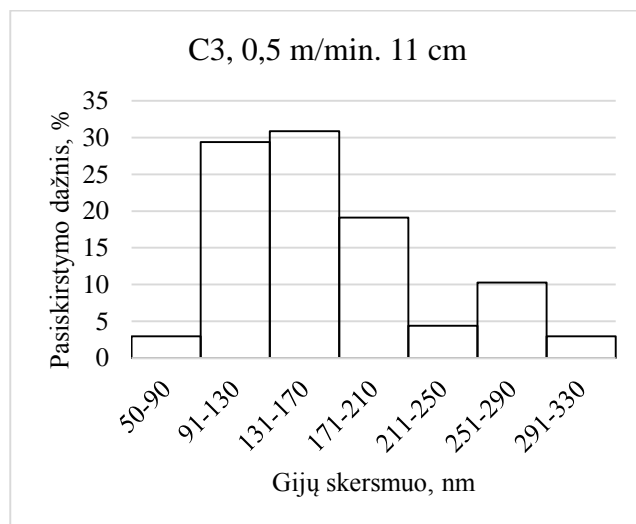
3.4.6 pav. C3 mikropluoštinės dangos struktūra, suformuota esant skirtingiems pagrindo medžiagos judėjimo greičiams ir atstumui tarp elektrodų 11 cm, kai didinimas yra 500 x ir 10000 x

Iš pateiktų nuotraukų matyti, kad tendencija, jog didėjant pagrindo medžiagos judėjimo greičiui, suformuojama vis retesnė, turinti mažesnę gijų skaičių mikropluoštinė danga, pasitvirtino ir C3 dangų atveju.

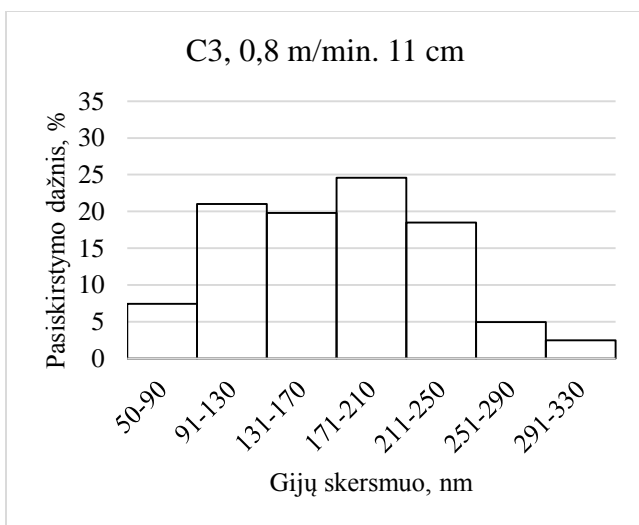
Suformuotos mikropluoštinės dangos, iš PVA tirpalo su 1,3 % maltų kiaulpienės žiedų priedais, vidutinis gijų skersmenų pasiskirstymas pateiktas 3.4.7 paveiksle, o šių dangų gijų skersmenų statistinių charakteristikų vertės pateiktos 3.4.2 lentelėje.



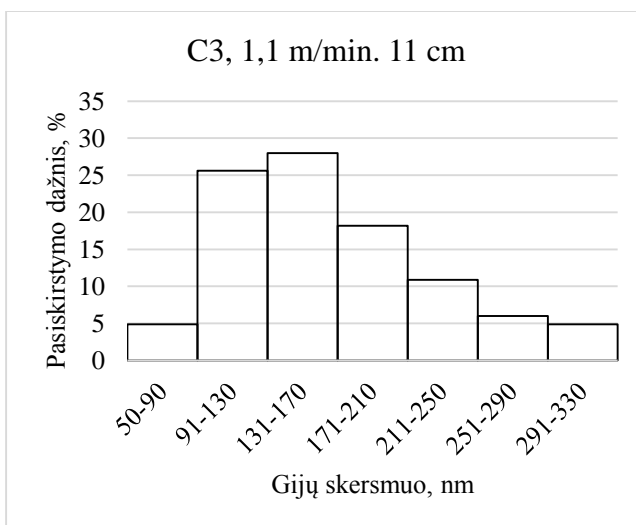
a)



b)



c)



d)

3.4.7 pav. Iš C3 tirpalo suformuotos mikropluoštinės dangos gijų skersmenų pasiskirstymo histograma, esant skirtingiems pagrindo medžiagos judėjimo greičiams ir atstumui tarp elektrodų 11 cm

Kaip matyti iš pateiktų histogramų, iš PVA tirpalo su 1,3 % koncentracijos kiaulpienės žiedų milteliais, kai verpta palaikant 11 cm atstumą tarp elektrodų, buvo suformuotos plonesnės gijų dangos, t. y. jas sudaro daugiau gijų, kurių skersmuo ne didesnis kaip 100 nm. Nustatyta, kad, esant mažiausiam medžiagos judėjimo greičiui (0,2 m/min), suformuotos mikropluoštinės dangos gijų skersmenų vidurkis yra 154 nm, o esant didžiausiam pagrindo medžiagos greičiui (1,1 m/min) – šis rodiklis padidėja 1,12 karto, t.y., iki 172 nm. Labai svarbu pažymėti, kad, kai atstumas tarp elektrodų yra 11 cm, suformuotų mikropluoštinių dangų skersmenys pasiskirsto tik iki 330 nm, tuo tarpu anksčiau

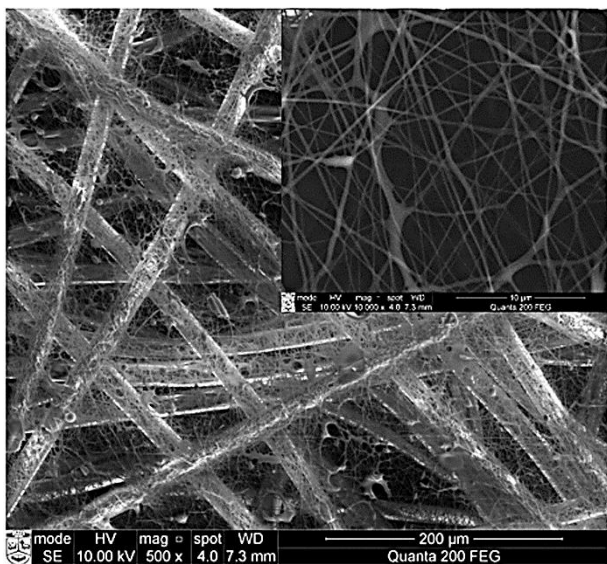
išnagrinėtais atvejais (kai atstumas tarp elektrodų yra 13 cm) jis siekė ir 500 nm. Taigi, apibendrinant galima teigti, kad esant 11 cm atstumui tarp elektrodų ir palaikant apie 70 kV įtampą, yra suformuojamos plonesnių gijų dangos.

3.4.2 lentelė. Statistinės iš C3 tirpalo suverptos mikropluoštinės dangos gijų skersmens charakteristikos, esant 11 cm atstumui tarp elektrodų

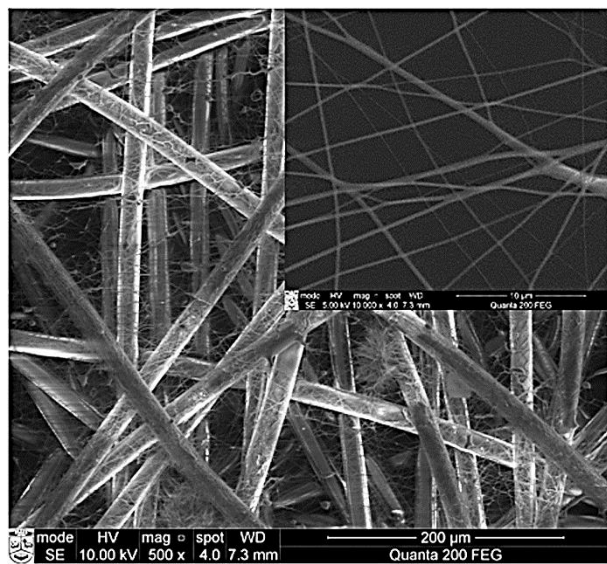
Tirpalas	C3			
Pagrindo medžiagos judėjimo greitis v	Gijų skersmens rodikliai			
	Gijų skersmens aritmetinis vidurkis \bar{x} , nm	Modalinis gijų skersmuo x_{mod} , nm	Gijų skersmens ribinės vertės, nm	
			Min	Max
0,2 m/min	154	121	66	298
0,5 m/min	169	122 (I pikas) 282 (II pikas)	77	349
0,8 m/min	170	194	70	349
1,1 m/min	172	151	63	319

Iš 3.4.2 lentelės duomenų matyti, kad didėjant pagrindo medžiagos judėjimo greičiui, didėja ir šios grupės gijų skersmuo. Esant didžiausiam greičiui (1,1 m/min), gijų skersmuo yra 1,11 karto didesnis, negu esant mažiausiam greičiui.

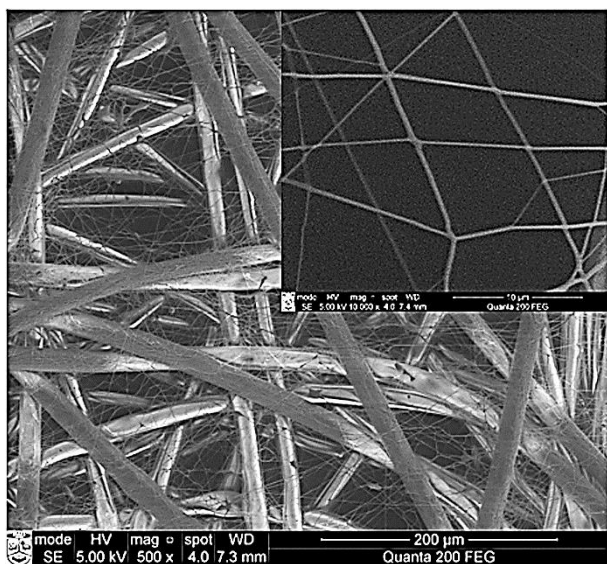
Žinoma, kad elektrodo forma turi įtakos elektrinio proceso metu suformuotų dangų gijų skaičiui (14). Įvertinus tai, kad elektrinio verpimo procesas nevyko, kai atstumas tarp elektrodų buvo 13 cm, buvo nuspręsta ištirti galimybes suformuoti mikropluoštines dangas verpiant su dantytu velenėliu. Taigi, tos pačios (1,3 %) koncentracijos su kiaulpienės žiedais A3 tirpalas buvo verptas su dantytu elektrodu. Suformuotos mikropluoštinės dangos nuotraukos pateiktos 3.4.8 paveiksle. Dangų analizė, kai pagrindo medžiaga nejudėjo šiuo atveju nebuvo atlikta, nes dangos buvo su daug sulipimų ir dėmių.



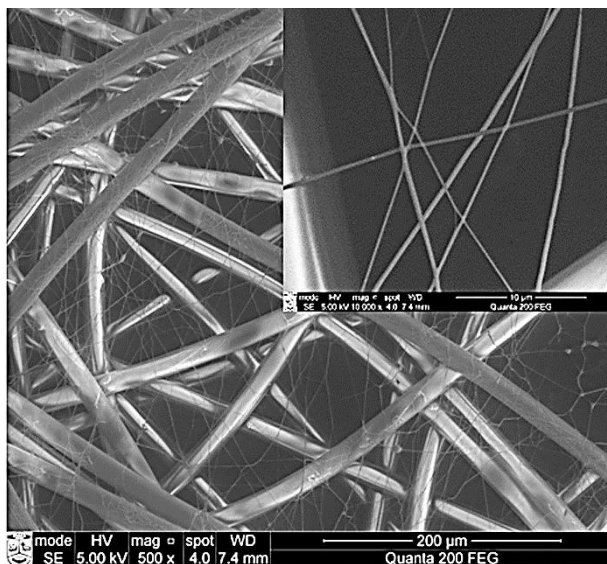
a) 0,2 m/min



b) 0,5 m/min



c) 0,8 m/min

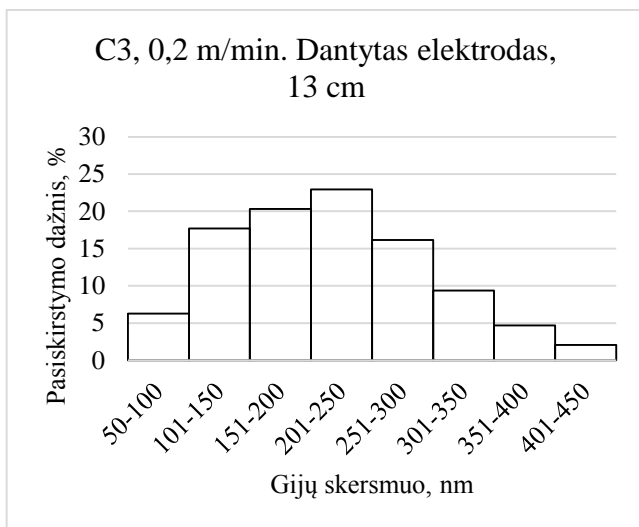


d) 1,1 m/min

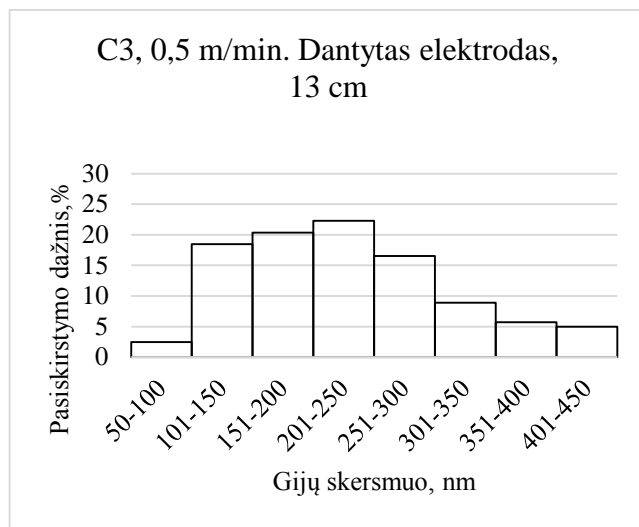
3.4.8 pav. C3 mikropluoštinės dangos struktūra, suformuota esant skirtingiems pagrindo medžiagos judėjimo greičiams, 13 cm atstumui tarp elektrodų ir naudojant dantytą elektrodą, kai didinimas 500 x ir 10000 x

Iš 3.4.8 paveiksle pateiktų nuotraukų matyti, kad didėjant pagrindo medžiagos judėjimo greičiui, mikropluoštinėje dangoje suformuojama vis mažiau gijų ir ji tampa retesnė. Tačiau ir esant didžiausiam pagrindo medžiagos judėjimo greičiui, suformuojama pakankamai kokybiška danga. Vertinant gijų pasiskirstymo tankumą 40 mm² ploto bandinyje, nustatyta, kad esant mažiausiam pagrindo medžiagos judėjimo greičiui (0,2 m/min), mikropluoštinėje struktūroje randama daugiau negu 50 gijų, o kai $v = 1,1$ m/min – ne daugiau kaip 10 gijų.

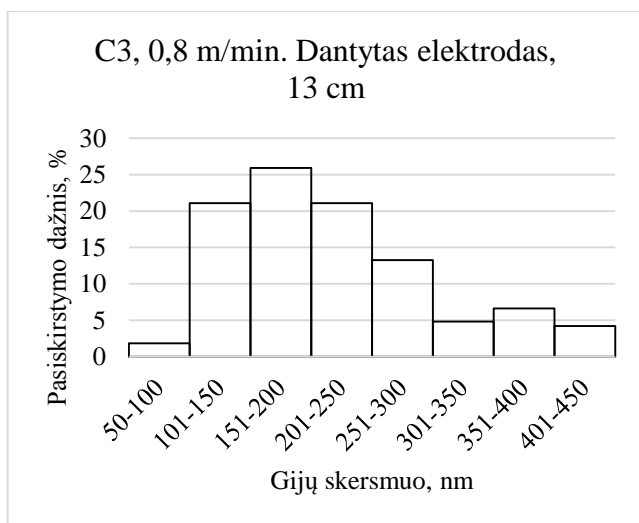
3.4.9 paveiksle pateiktos šios grupės mikropluoštinių dangų gijų skersmenų pasiskirstymo histogramos.



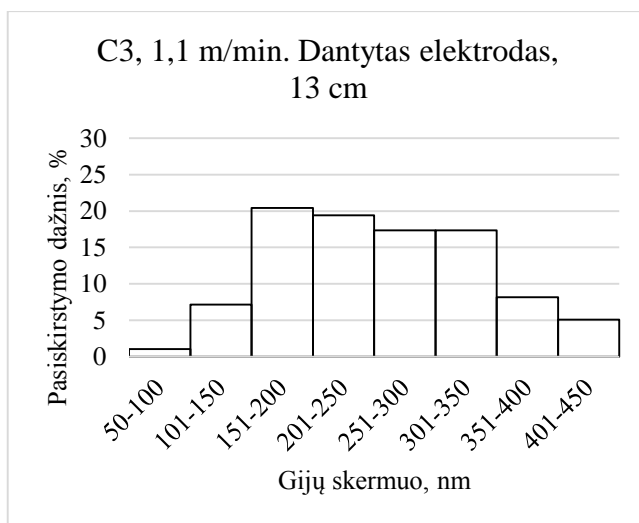
a)



b)



c)



d)

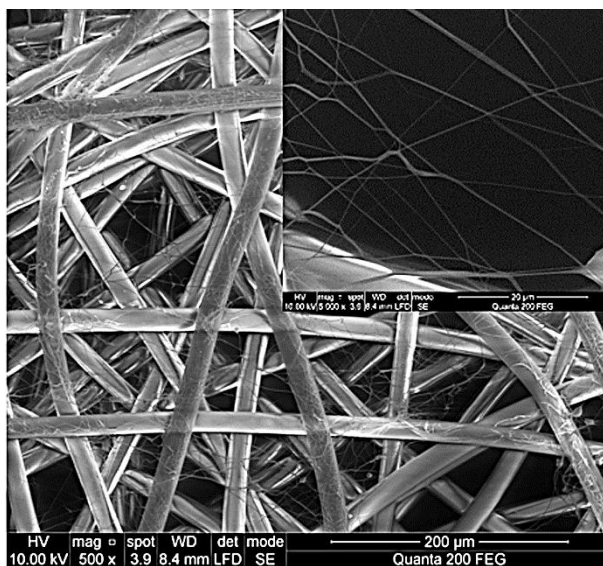
3.4.9 pav. Iš C3 tirpalo naudojant dantytą elektrodą suformuotos mikropluoštinės dangos gijų skersmenų pasiskirstymo histograma, esant skirtingiems pagrindo medžiagos judėjimo greičiams ir 13 cm atstumui tarp elektrodų

Iš 3.4.9 paveiksle pateiktų histogramų matyti, kad C3 dangų, suformuotų su dantytu velenėliu, kai atstumas tarp elektrodų 13 cm, gijų skersmenys pasiskirstę pagal dėsnį artimą normaliniam, išskyrus atvejus, kai medžiagos judėjimo greitis buvo didžiausias. Nustatyta, kad šios grupės dangų gijų skersmenys pasiskirstė iki 450 nm.

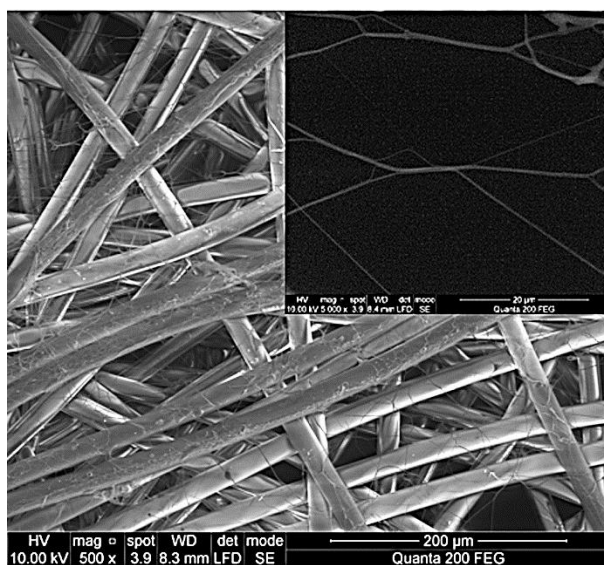
Siekiant ištirti kitas mikropluoštinių dangų formavimo galimybes, atstumas tarp elektrodų buvo padidintas iki 17 cm, o dantytu velenėliu iš C3 tirpalo suformuotos mikropluoštinės dangos, kurių nuotraukos pateiktos 3.4.10 paveiksle.



a) 0,0 m/min



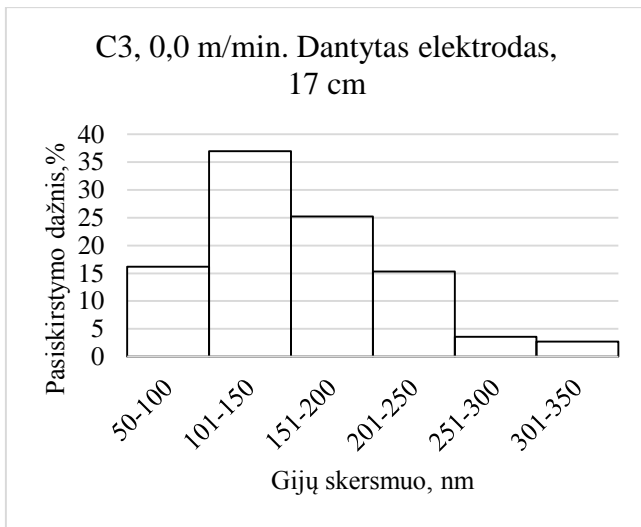
b) 0,5 m/min



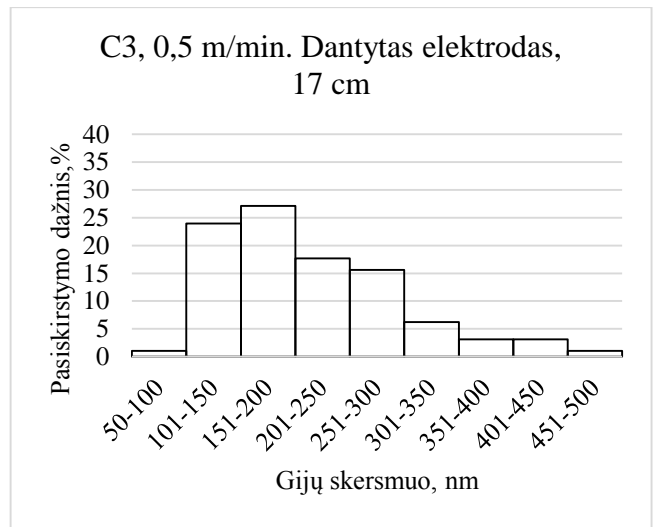
c) 1,1 m/min

3.4.10 pav. C3 mikropluoštinės dangos struktūra, suformuota esant skirtingiems pagrindo medžiagos judėjimo greičiams, atstumui tarp elektrodų 17 cm ir naudojant dantytą elektrodą, kai didinimas 500 x ir 5000 x

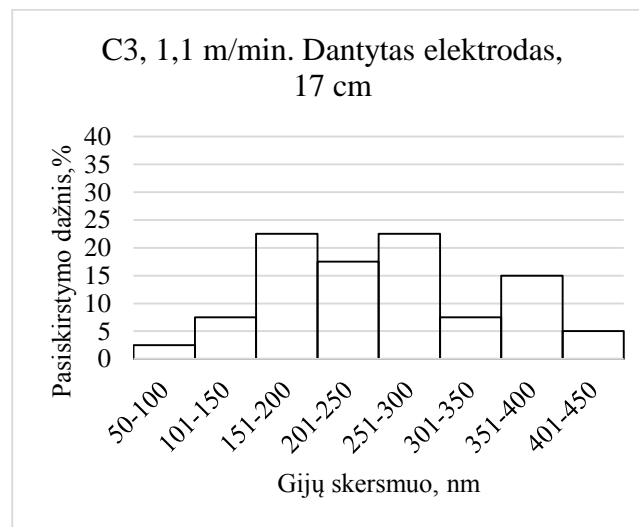
Iš 3.4.10 paveiksle pateiktų nuotraukų matyti, kad didėjant pagrindo medžiagos judėjimo greičiui, C3 grupės mikropluoštinė danga, suverpta palaikant 17 cm atstumą tarp elektrodų, tampa vis retesnė. Mikropluoštinių dangų iš šios grupės tirpalų gijų skersmenų pasiskirstymo histogramos pateiktos 3.4.11 paveiksle.



a)



b)



c)

3.4.11 pav. Iš C3 tirpalo naudojant dantytą elektrodą suformuotų mikropluoštinių dangų gijų skersmenų pasiskirstymo histogramos, esant skirtingiems pagrindo medžiagos judėjimo greičiams ir 17 cm atstumui tarp elektrodų

Kaip matyti iš 3.4.11 paveiksle pateiktų histogramų, kai pagrindo medžiaga nejudėjo (0,0 m/min) šios grupės dangos gijų skersmuo yra pasiskirstęs pagal dėsnį artimą normaliniam. Be to, minėtu atveju, buvo suformuota daugiau labai plonų (iki 100 nm) gijų ir jų kitimo intervalas buvo tik iki 350 nm. Gi, esant didesniems pagrindo medžiagos judėjimo greičiams, gijų skersmuo kito iki 500 nm.

3.4.3 lentelėje pateiktos mikropluoštinių dangų, suverptų su dantytu velenėliu ir esant skirtingiems atstumams tarp elektrodų, iš PVA tirpalų su 1,3 % koncentracijos maltų kiaulpienės žiedų priedu, gijų skersmenų statistinių charakteristikų vertės.

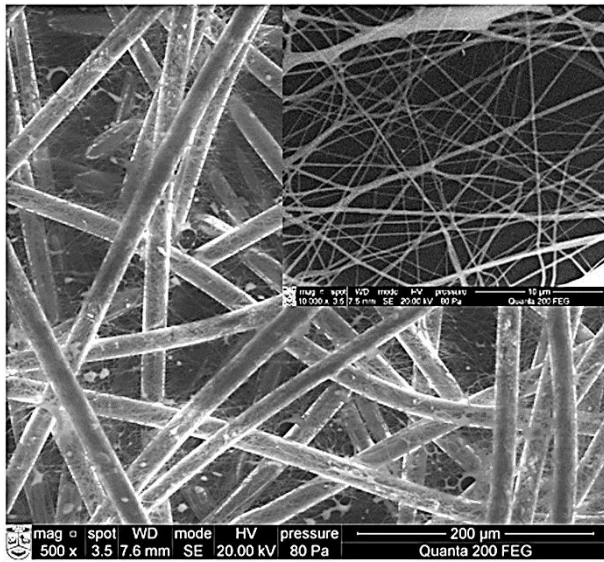
3.4.3 lentelė. Statistinės iš C3 tirpalo suverptos mikropluoštinės dangos, suformuotos su dantytu velenėliu, gijų skersmens charakteristikos, esant skirtingiems atstumams tarp elektrodų

Pagrindo medžiagos judėjimo greitis v	Atstumas tarp elektrodų								
	13 cm		17 cm		13 cm		17 cm		
	Gijų skersmens aritmetinis vidurkis \bar{x} , nm				Gijų modalinis skersmuo x_{mod} , nm		Gijų skersmens ribinės vertės, nm		
						Min	Max	Min	Max
0,0 m/min	-	155	-	140	-	-	-	56	315
0,2 m/min	199	-	228	-	76	442	-	-	-
0,5 m/min	230	220	228	180	70	443	92	500	-
0,8 m/min	238	-	181	-	83	448	-	-	-
1,1 m/min	264	254	185	189 (I pikas) 283 (II pikas) 388 (III pikas)	93	450	87	428	-

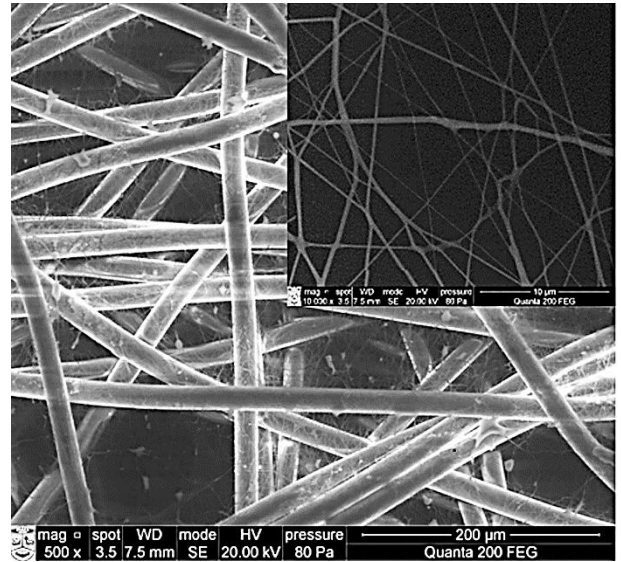
Iš 3.4.3 lentelėje pateiktų rezultatų matyti, kad, esant 17 cm atstumui tarp elektrodų, susiformuoja mažesnio skersmens gijos. Abiem atvejais yra matoma tendencija, kad didėjant pagrindo medžiagos judėjimo greičiui, mikropluoštinės dangos gijų skersmenys taip pat didėja. Pavyzdžiui, esant atstumui 13 cm, kai $v = 1,1$ m/min, gijų skersmuo padidėja 0,8 karto lyginant su atveju, kai medžiaga nejuda, o, esant atstumui 17 cm, šis dydžių skirtumas yra net 1,6 karto.

Toliau PVA tirpale padidinus kiaulpienės žiedų koncentraciją iki 2,5 %, bei nustačius 13 cm atstumą tarp elektrodų, mikropluoštinės dangos su apvaliuoju elektrodu (velenėliu), nepavyko suformuoti. Dėl šios priežasties C4 grupės dangos buvo formuojamos su dantytu velenėliu. C4 mikropluoštinių dangų SEM nuotraukos yra pateiktos 3.4.12 paveiksle.

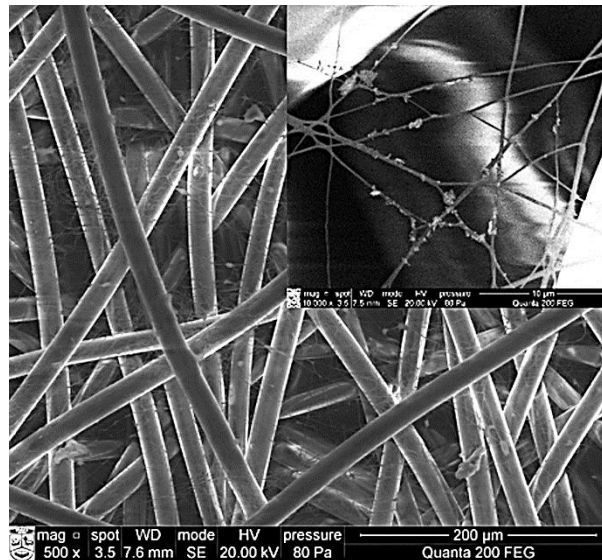
C4 grupės atveju buvo suformuota nekokybiška, turinti daug ydų, sulipimų mikropluoštinė danga, kai pagrindo medžiaga nejudėjo (0,0 m/min), o esant didžiausiam pagrindo medžiagos judėjimo greičiui (1,1 m/min), buvo suformuota labai reta danga. Dėl šių priežasčių tolimesnė minėtų dangų analizė nebuvo atlikta.



a) 0,2 m/min



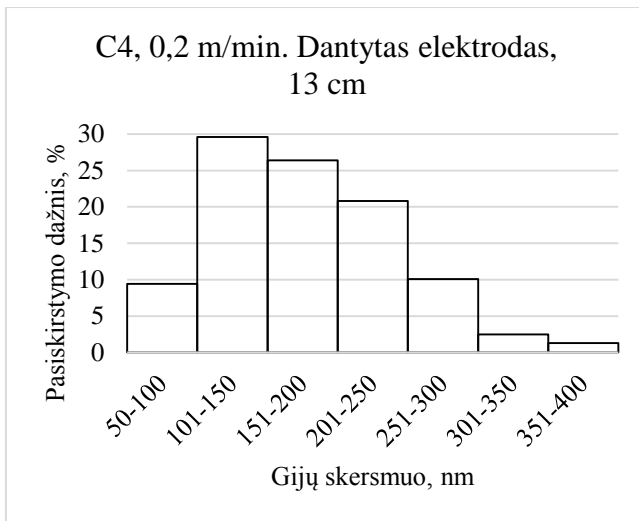
b) 0,5 m/min



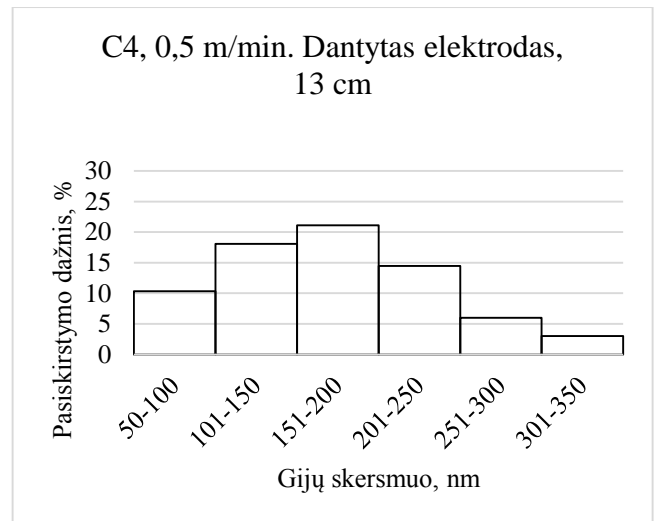
c) 0,8 m/min

3.4.12 pav. C4 mikropluoštinės dangos struktūra, suformuota esant skirtingiems pagrindo medžiagos judėjimo greičiams ir naudojant dantytą elektrodą, kai didinimas 500 x ir 10000 x

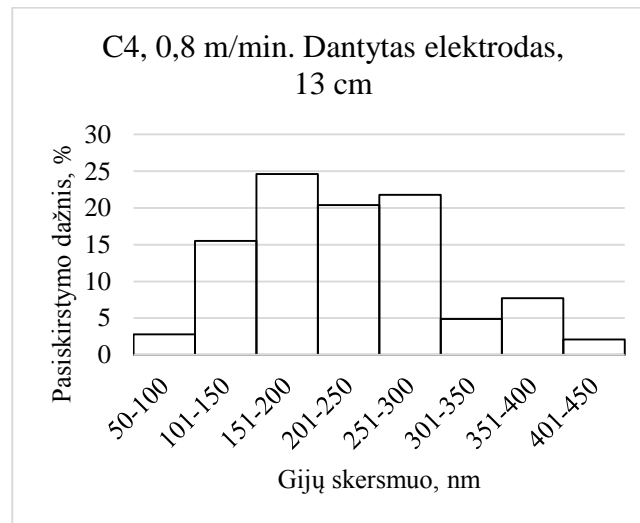
Nustatyta, kad kaip ir visais anksčiau aprašytais atvejais, didėjant pagrindo medžiagos judėjimo greičiui, mikropluoštinė danga retėja ir susidaro vis mažiau gijų. Be to, iš 3.4.12 paveiksle pateiktų nuotraukų matyti, kad kiaulpienės žiedai pakankamai tankiai išsidėstę ant mikropluoštinės dangos gijų. Mikropluoštinių dangų iš C4 tirpalo gijų skersmens pasiskirstymo histogramos pateiktos 3.4.13 paveiksle.



a)



b)



c)

3.4.13 pav. Iš C4 tirpalo naudojant dantytą elektrodą suformuotų mikropluoštinių dangų gijų skersmenų pasiskirstymo histogramos, esant skirtingiems pagrindo medžiagos judėjimo greičiams ir 13 cm atstumui tarp elektrodų

Iš pateiktų histogramų matyti, kad pagal dėsnį su net trimis pikais pasiskirstę dangos, suformuotos esant 0,8 m/min pagrindo medžiagos judėjimo greičiui, gijų skersmenys, kai $v = 0,2$ m/min – gijų skersmenys pasiskirstę pagal tolygiai mažėjantį pasiskirstymą, o kai $v = 0,5$ m/min – pagal dėsnį artimą normaliniam. Esant pagrindo medžiagos judėjimo greičiui 0,5 m/min, gijų skersmens vidurkis yra 177, modalinis skersmuo – 178 nm. Kai pagrindo medžiagos judėjimo greitis buvo mažiausias (0,2 ir 0,5 m/min), buvo suformuota daugiau labai mažo (50–100 nm) skersmens gijų.

3.4.4 lentelėje pateiktos C4 mikropluoštinių dangų, suverptų su dantytu velenėliu iš PVA tirpalų su 2,5 % koncentracijos maltų kiaulpienės žiedų priedu, gijų skersmenų statistinių charakteristikų vertės.

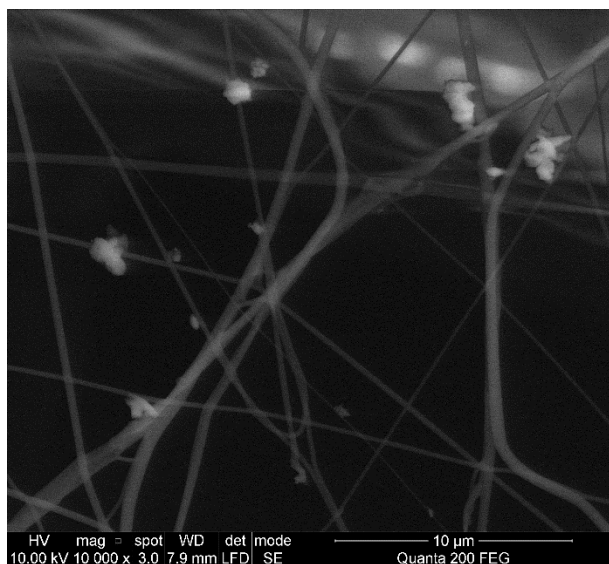
3.4.4 lentelė. Statistinės iš C4 tirpalo suverptos mikropluoštinės dangos, suformuotos su dantytu velenėliu ir esant 13 cm atstumui tarp elektrodų, gijų skersmens charakteristikos

Tirpalas	C4			
	Gijų skersmens aritmetinis vidurkis \bar{x} , nm	Gijų modalinis skersmuo x_{mod} , nm	Gijų skersmens ribinės vertės, nm	
			Min	Max
0,2 m/min	177	140	58	391
0,5 m/min	177	178	80	325
0,8 m/min	225	184 (I pikas) 278 (II pikas) 384 (III pikas)	75	429

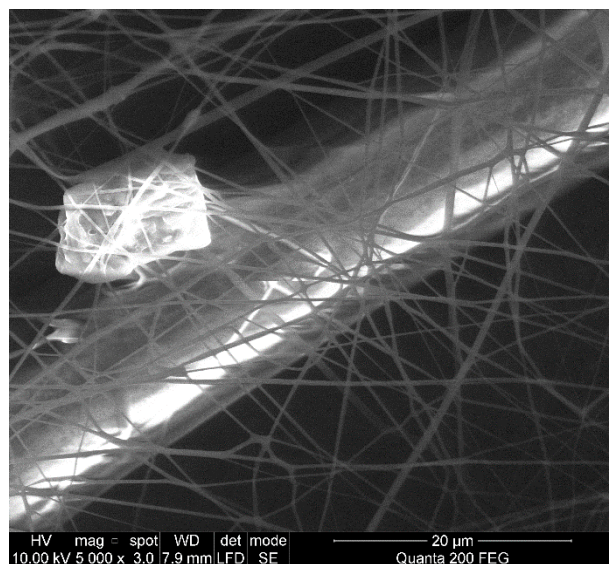
Iš 3.4.4 lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad, esant $v = 0,8$ m/min, susiformavo didesnio skersmens gijos, negu esant mažesniems greičiams (0,2 ir 0,5 m/min). Taigi, didėjant pagrindo medžiagos greičiui, suformuojamos storesnės mikropluoštinių dangų gijos.

Lyginant mikropluoštines dangas, suformuotas dantytu velenėliu esant atstumui tarp elektrodų 13 cm, bet suverptas iš tirpalų, kuriuose įdėta skirtingos koncentracijos (1,3 % ir 2,5 %) džiovintų kiaulpienės žiedų priedų, nustatyta, kad didėjant priedų koncentracijai tirpale, dangų gijų skersmuo mažėja.

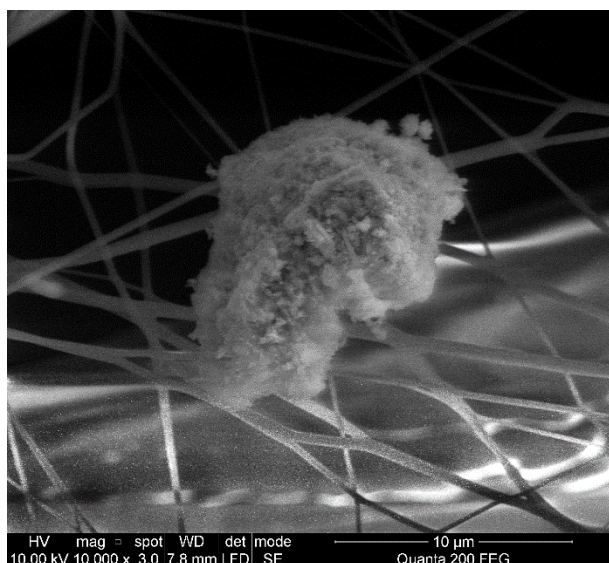
Didinant kiaulpienės žiedų miltelių koncentraciją, mikropluoštinėse dangose didėja žiedų dalelių skaičius. Svarbu paminėti, kad kartu su PVA tirpalu yra pakeliamos įvairaus dydžio dalelės – ne tik labai mažos (~ 50 nm), bet ir gana didelės (~ 50 μm). Iš 3.4.14 pav. pateiktų nuotraukų matyti, kad nano- ir mikrodalelės yra išsidėsčiusios ant suformuotų gijų (3.4.14 pav. a, b, c) arba per jas eina naujos gijos (3.4.14 pav. d).



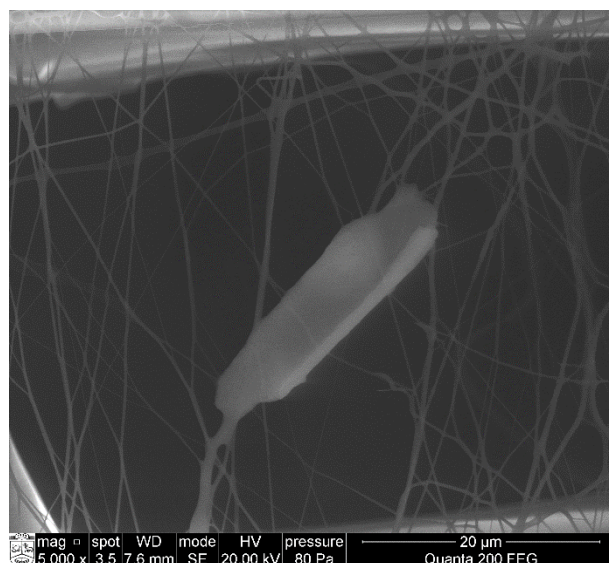
a) 10000 x



b) 5000 x



c) 10000 x



d) 5000 x

3.4.14 pav. Kiaulpienės žiedų miltelių dalelių išsidėstymas mikropluoštinėje dangoje, esant skirtingam didinimams

Apibendrinimas

Apibendrinant galima teigti, kad šiame darbe pavyko suformuoti mikropluoštines dangas su skystais ir kietais kiaulpienės priedais, kurios toliau galėtų būti naudojamos kosmetikos pramonėje.

Kaip ir tikėtasi, nustatyta, kad didėjant pagrindo medžiagos judėjimo greičiui, mikropluoštinėje dangoje suformuojama vis mažiau ir rečiau išsidėsčiusių gijų. Tačiau ir esant didžiausiam pagrindo medžiagos judėjimo greičiui, išskyrus kelis pavienius atvejus, suformuojama gana kokybiška danga, be

pertrūkių dengianti pagrindo medžiaga. Išnagrinėti literatūros šaltiniai rodo, kad iš 8 % PVA tirpalo, esant labai panašioms technologiniams gamybos parametrams (13 cm atstumas tarp elektrodų, 65 kV įtampa, aplinkos temperatūrai $t = 20 \pm 2^\circ\text{C}$, santykiniam drėgmeniui $\varphi = 50 \pm 2 \%$) suverptų dangų iš gryno PVA gijų skermuo yra apie 188 nm (54). Taigi, darbe analizuotų dangų su skystais ar maltais džiovintais kiaulpienės priedais gijų skersmens vertės labai gerai koreliuoja su minėta PVA gijų skersmens verte. Nustatyta, kad skysti ar malti džiovinti kiaulpienės priedai dangų iš jų gijų skersmenis padidina apie 20–30 %.

Nustatyta, kad verpiant 4 min laiko ant nejudančios pagrindo medžiagos, dangų su skystais ar džiovintų žiedų kiaulpienės priedais struktūra yra nekokybiška, turinti daug ydų, dažnai su tirpalo dėmėmis. Todėl tokių struktūrų analizės atlikti negalima.

Skystų kiaulpienės priedų (spaustų lapų ir stiebų kotų sulčių) koncentracijos ir pagrindo medžiagos judėjimo greičio įtaka formuojamų mikropluoštinių dangų gijų skersmeniui nėra vienareikšmiška. A2 dangų, kurios yra suverptos iš mažesnės klampos tirpalo, gijų skersmuo yra mažesnis lyginant su A1 dangomis, išskyrus ribinius dangų formavimo atvejus ($v = 0,2 \text{ m/min}$ ir $v = 1,1 \text{ m/min}$).

Analizuojant B dangų grupę, pastebėta, kad padidinus šaknų miltelių koncentraciją ir padidėjus tirpalo klampai, nežymiai padidėjo ir gijų skersmuo. Tačiau apibendrinant galima teigti, kad džiovintų maltų kiaulpienės šaknų miltelių koncentracija PVA tirpale, neturi reikšmingos įtakos dangos gijų skersmeniui.

Verpimo elektrodo forma turi įtakos pačiam mikropluoštinių dangų formavimo procesui. Darbe ši prielaida patikrinta bandant verpti iš PVA tirpalo su 1,3 % kiaulpienės žiedų miltelių koncentracija jame kai atstumas tarp elektrodų buvo 13 cm. Iš minėto tirpalo pavyko suformuoti dangas tik su dantytu velenėliu, kadangi elektrinio verpimo procesas su apvaliu velenėliu nevyko.

Tais atvejais, kai elektrinio verpimo procesas nevyko (PVA tirpalas su 1,3 % kiaulpienės žiedų miltelių koncentracija jame; atstumas tarp elektrodų 13 cm), darbe atstumas tarp elektrodų buvo sumažintas iki 11 cm. Taigi, palaikant tokią pačią (apie 70 kV) įtampą, buvo siekiama sustiprinti elektrinį lauką mikropluoštinių dangų formavimo zonoje. Nustatyta, kad esant 11 cm atstumui tarp elektrodų, yra suformuojamos plonesnių gijų dangos, t. y. šiose dangose apie 10 % visų gijų yra mažesnio skersmens nei 100 nm.

Analizuojant kiaulpienės šaknų ir žiedų miltelių daleles, rasta, kad daugiausia jos, apgaubtos polimeriniu tirpalu, išsidėsto ant mikropluoštinės dangos. Tačiau yra ir atvejų, kai jos yra pasiskirsčiusios tarp dangos gijų arba per didesnes daleles eina kitos mikropluoštinių dangų gijos.

Literatūroje konstatuojama, kad didinat kanapių celiuliozės nanodalelių koncentraciją PVA tirpale, suformuojamos mažesnio skersmens nanogijos. Kai priedų koncentracija yra nuo 10 iki 20 %, suformuotų pluoštų skersmenys yra panašių verčių (51). Tačiau pabrėžiama, kad gijų skersmens ryškus mažėjimas pastebimas tik nuo 5 % kanapės nanodalelių koncentracijos PVA tirpale. Šiame darbe lyginant C3 ir C4 mikropluoštines dangas, suverptas dantytu velenėliu taip pat nustatyta, kad, padidinus kiaulpienės žiedų koncentraciją PVA tirpale nuo 1,3 % iki 2,5 %, gijų skersmuo sumažėja apie 10 %. Gi, lyginant C1 ir C2 dangas, rasta, kad jų gijų skersmenys yra labai panašių verčių. Taigi, tikėtina, kad į PVA tirpalą pridėjus daugiau kietų kiaulpienės priedų (apie 5 % ir daugiau), suformuotų dangų gijų skersmenys turėtų dar sumažėti.

Tęsiant šio darbo temą, ateityje reikėtų rasti ribines kiaulpienės priedų koncentracijos vertes, kurioms esant dar būtų galima formuoti mikropluoštines dangas, ir įvertinti šių dangų valomąsias, šveičiamąsias bei gydomąsias savybes bei jų poveikį odai.

Išvados

Šiame darbe suformavus 38 mikropluoštines dangas su skirtingos koncentracijos skystais ir miltelių pavidalo kiaulpienės priedais, keičiant pagrindo medžiagos judėjimo greitį atstumą tarp elektrodų ir elektrodo formą, bei išanalizavus jų struktūrą, galima padaryti tokias išvadas:

- Nustatyta, kad kiaulpienės priedas turi įtakos PVA tirpalų su juo klampai – kai maltų priedų koncentracija tirpale yra didžiausia, klampa taip pat yra didžiausia. Įmaišius 2,50 % džiovintų maltų kiaulpienės priedų, tirpalų klampa padidėja net 2,0–2,2 karto. Tuo tarpu, padidinus skystų kiaulpienės priedų koncentraciją tirpale iki 20 %, jo klampa sumažėjo apie 3,5 %.
- Rasta, kad didėjant pagrindo medžiagos judėjimo greičiui, mikropluoštinių dangų, su skystais bei maltais kiaulpienės šaknų ir žiedų milteliais, struktūra tampa vis retesnė, nes joje suformuojama vis mažiau gijų.
- Nustatyta, kad skystų kiaulpienės priedų koncentracijos ir pagrindo medžiagos judėjimo greičio įtaka formuojamų mikropluoštinių dangų gijų skersmeniui nėra vienareikšmiška. Mikropluoštinių dangų su skystais kiaulpienės priedais gijų skersmens kitimo tendencijos, didėjant pagrindo medžiagos judėjimo greičiui, nenustatytos.
- Rasta, kad kiaulpienės džiovintų ir sumaltų šaknų dalelių forma yra pailga, netaisyklingo kvadrato arba ovalo formos, o dalelių dydis keičiasi nuo pačių mažiausių (50 nm) iki labai didelių (30 μm), o kiaulpienės žiedų dalelės yra pailgos ir plokščios, kai jų didžiausių dalelių dydis yra apie 50 μm .
- Kiaulpienės šaknų ar žiedų miltelių dalelės, apgaubtos polimeriniu tirpalu, išsidėsto ant elektriniu būdu suverptų mikropluoštinių dangų, retesniais atvejais jos yra pasiskirsčiusios tarp dangos gijų arba per didesnes augalines daleles eina kitos gijos.
- Nustatyta, kad didėjant pagrindo medžiagos judėjimo greičiui, dangų su džiovintų kiaulpienės šaknų priedu gijų skersmenys taip pat didėja, bet dangoje suformuojama mažiau ir rečiau išsidėstančių gijų. Taip pat nustatyta, kad džiovintų maltų kiaulpienės šaknų miltelių koncentracija PVA tirpale, neturi reikšmingos įtakos dangos gijų skersmeniui.
- Rasta, kad iki 1,0 % kiaulpienės žiedų miltelių koncentracija neturi įtakos mikropluoštinės dangos gijų skersmeniui, lyginant dangas suformuotas esant vienodam pagrindo medžiagos judėjimo greičiui. Gauta, kad padidinus kiaulpienės žiedų koncentraciją nuo 1,3 % iki 2,5 %, gijų skersmuo sumažėja apie 10 %.

Literatūros sąrašas

1. National Nanotechnology Initiative. What is Nanotechnology. *Dosegljivo Na: Http://Www.Nano.Gov/Html/Facts/whatIsNano.Html*, 2006. (Žiūrėta: 2015.10.10)
2. ADOMAVIČIŪTĖ, Erika ir Rimvydas MILAŠIUS. *Polimerinių Nanogijų Gamybos Būdai Ir Įrenginiai*. Kaunas : Technologija, 2012.
3. ADOMAVIČIŪTĖ, E., ir kt.. Methods of Forming Nanofibres from Bicomponent PVA/Cationic Starch Solution. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 2009, vol. 17, no. 3. pp. 74.
4. CAVALIERE, S. *Electrospinning for Advanced Energy and Environmental Applications*. CRC Press, 2015.
5. FANG, J., WANG, X. ir LIN, T. Functional Applications of Electrospun Nanofibers. *Nanofibers - Production, Properties and Functional Applications*, 2011 ISSN 978-953-307-420-7.
6. *Http://Www.Britannica.Com/Science/Polyvinyl-Alcohol* (Žiūrėta: 2015.10.10)
7. BURGER, C., HSIAO, B.S. ir CHU, B. Nanofibrous Materials and their Applications. *Annu.Rev.Mater.Res.*, 2006, vol. 36. pp. 333-368.
8. GIBSON, P., SCHREUDER-GIBSON, H. ir RIVIN, D. Transport Properties of Porous Membranes Based on Electrospun Nanofibers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 8/31, 2001, vol. 187–188. pp. 469-481 ISSN 0927-7757.
9. *Http://Umm.Edu/Health/Medical/Altmed/Herb/Dandelion* (Žiūrėta: 2015.10.10)
10. BALTA, A.B. Development of Natural Compound-Loaded Nanofibers by Electrospinning, 2010.
11. NAYAK, R., ir kt. Recent Advances in Nanofibre Fabrication Techniques. *Textile Research Journal*, 2011. pp. 0040517511424524.
12. BEACHLEY, V. ir WEN, X. Polymer Nanofibrous Structures: Fabrication, Biofunctionalization, and Cell Interactions. *Progress in Polymer Science*, 7, 2010, vol. 35, no. 7. pp. 868-892 ISSN 0079-6700.
13. FRENOT, A. ir CHRONAKIS, I.S. Polymer Nanofibers Assembled by Electrospinning. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 3, 2003, vol. 8, no. 1. pp. 64-75 ISSN 1359-0294.
14. ADOMAVIČIŪTĖ, E., STANYS, S., BANUŠKEVIČIŪTĖ, A. ir MILAŠIUS, R. Influence of the Shape of the Bottom Rotating Electrode on the Structure of Electrospun Mats. *FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe*, 2010, vol. 18.
15. MATUSEVIČIŪTĖ, A., BUTKIENĖ, A., STANYS, S. ir ADOMAVIČIŪTĖ, E. Formation of PVA Nanofibres with Iodine by Electrospinning. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 2012. pp. 21-25.

16. MIAO, J., et al. Electrospinning of Nanomaterials and Applications in Electronic Components and Devices. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2010, vol. 10, no. 9. pp. 5507-5519.
17. BAJI, A., ir kt.. Electrospinning of Polymer Nanofibers: Effects on Oriented Morphology, Structures and Tensile Properties. *Composites Science and Technology*, 2010, vol. 70, no. 5. pp. 703-718.
18. PETRIK, S. ir MALY, M. *Production Nozzle-Less Electrospinning Nanofiber Technology*. Cambridge Univ Press, 2009.
19. www.elmarco.com (Žiūrėta: 2015.10.10)
20. BANUŠKEVIČIŪTĖ, A., ADOMAVIČIŪTĖ, E., MILAŠIUS, R. ir STANYŠ, S. Formation of Thermoplastic Polyurethane (TPU) Nano/Micro Fibers by Electrospinning Process using Electrode with Tines. *Materials Science*, 2011, vol. 17, no. 3. pp. 287-292.
21. FANG, J., NIU, H., LIN, T. ir WANG, X. Applications of Electrospun Nanofibers. *Chinese Science Bulletin*, 2008, vol. 53, no. 15. pp. 2265-2286.
22. LEE, S. ir OBENDORF, S.K. Use of Electrospun Nanofiber Web for Protective Textile Materials as Barriers to Liquid Penetration. *Textile Research Journal*, 2007, vol. 77, no. 9. pp. 696-702.
23. WANG, H. ir QI, L. Controlled Synthesis of Ag₂S, Ag₂Se, and Ag Nanofibers by using a General Sacrificial Template and their Application in Electronic Device Fabrication. *Advanced Functional Materials*, 2008, vol. 18, no. 8. pp. 1249-1256.
24. www.zodynas.lt (Žiūrėta: 2015.10.10)
25. BAI, J., ir kt. A Simple and Effective Route for the Preparation of Poly(Vinylalcohol) (PVA) Nanofibers Containing Gold Nanoparticles by Electrospinning Method. *Solid State Communications*, 2, 2007, vol. 141, no. 5. pp. 292-295 ISSN 0038-1098.
26. WANG, J., ir kt. Facile Fabrication of Gold Nanoparticles-Poly (Vinyl Alcohol) Electrospun Water-Stable Nanofibrous Mats: Efficient Substrate Materials for Biosensors. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, vol. 4, no. 4. pp. 1963-1971.
27. ORABY, M.A., ir kt.. Electrospinning of Gelatin Functionalized with Silver Nanoparticles for Nanofiber Fabrication. *Modeling and Numerical Simulation of Material Science*, 2013, vol. 2013.
28. RUJITANAROJ, P., PIMPHA, N. ir SUPAPHOL, P. Wound-Dressing Materials with Antibacterial Activity from Electrospun Gelatin Fiber Mats Containing Silver Nanoparticles. *Polymer*, 2008, vol. 49, no. 21. pp. 4723-4732.
29. HONG, K.H. Preparation and Properties of Electrospun Poly (Vinyl Alcohol)/Silver Fiber Web as Wound Dressings. *Polymer Engineering & Science*, 2007, vol. 47, no. 1. pp. 43-49.

30. HONG, K.H., ir kt.. Preparation of Antimicrobial Poly (Vinyl Alcohol) Nanofibers Containing Silver Nanoparticles. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2006, vol. 44, no. 17. pp. 2468-2474.
31. KATINAS, Valdas. *Baltijos Gintaras*. Vilnius: Mokslas, 1983.
32. MILAŠIUS, R., RAGAIŠIENĖ, A., RUKUIŽIENĖ, Ž., ir MIKUČIONIENĖ, D. Possibilities of Manufacturing an Electrospun Web with Baltic Amber. *FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe*, 2014, vol. 23, 5(113).
33. PAIS, Y. Fabrication and Characterization of Electrospun Cactus Mucilage Nanofibers. University of South Florida, 2011.
34. DARA, L. ir kt.. Electrospun Fibers from Wheat Protein: Investigation of the Interplay between Molecular Structure and the Fluid Dynamics of the Electrospinning Process, 2005 Biomacromolecules.
35. POURSORKHABI, V., MOHANTY, A.K. ir MISRA, M. Electrospinning of Aqueous Lignin/Poly (Ethylene Oxide) Complexes. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, vol. 132, no. 2.
36. SCHREIBER, M. Electrospun Green Fibres from Lignin and Chitosan: A Novel Polycomplexation Process for the Production of Lignin-Based Fibres, 2014, vol. 49, no. 23.
37. VANNURUSWAMY, G. ir kt. Blends of Shellac as Nanofiber Formulations for Wound Healing, *Journal of Bioactive and Compatible Polymers* 1-18. 2014
38. SHANKAR, A., SEYAM, A. ir HUDSON, S. Electrospinning of Soy Protein Fibers and their Compatibility with Synthetic Polymers. *Journal of Textile and Apparel, Technology and Management*, 2013, vol. 8, no. 1.
39. CAI, S. Electrospun Plant Protein Scaffolds with Fibers Oriented Randomly and Evenly in Three-Dimensions for Soft Tissue Engineering Applications, 2013.
40. ŠUTKA, A. Nanofibre Electrospinning Poly(Vinyl Alcohol) and Cellulose Composite Mats obtained by use of a Cylindrical Electrode, 2014, vol. 2013 *Advances in Materials Science and Engineering*.
41. de Oliveira Mori, Cláudia LS, ir kt. Electrospinning of Zein/Tannin Bio-Nanofibers. *Industrial Crops and Products*, 2014, vol. 52. pp. 298-304.
42. PAN, N., HE, J. ir YU, J. Fibrous Materials as Soft Matter. *Textile Research Journal*, 2007, vol. 77, no. 4. pp. 205-213.
43. SIKAREEPAISAN, P., SUKSAMRARN, A. and SUPAPHOL, P. Electrospun Gelatin Fiber Mats Containing a herbal - Centella Asiatica - extract and Release Characteristic of Asiaticoside. *Nanotechnology*, 2008, vol. 19, no. 1. pp. 015102.
44. WANG, Q., ir kt.. Morphological Development of Cellulose Fibrils of a Bleached Eucalyptus Pulp by Mechanical Fibrillation. *Cellulose*, 2012, vol. 19, no. 5. pp. 1631-1643.

45. SERINCAYA, H., ir kt. PVA/PAA-Based Antibacterial Wound Dressing Material with Aloe Vera, 2013, vol. 52, no. 13.
46. SHANMUGAVEL, S., ir kt. Precipitation of Hydroxyapatite on Electrospun Polycaprolactone/Aloe Vera/Silk Fibroin Nanofibrous Scaffolds for Bone Tissue Engineering. *Journal of Biomaterials Applications*, 2013, 1127, Nov 27, 2013, vol. 29, no. 1. pp. 46-58 ISSN 1530-8022; 0885-3282.
47. AMNA, T., ir kt. Virgin Olive Oil Blended Polyurethane Micro/Nanofibers Ornamented with Copper Oxide Nanocrystals for Biomedical Applications. *International Journal of Nanomedicine*, 2014, vol. 9. pp. 891.
48. ZARGHAMI, A., ir kt. Fabrication of PEO/Chitosan/PCL/Olive Oil Nanofibrous Scaffolds for Wound Dressing Applications. *Fibers and Polymers*, 2015, vol. 16, no. 6. pp. 1201-1212.
49. POURSORKHABI, V., MOHANTY, A.K. ir MISRA, M. Electrospinning of Aqueous Lignin/Poly (Ethylene Oxide) Complexes. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, vol. 132, no. 2.
50. CHELLAMANI, K., VIGNESH BALAJI, R., VEERASUBRAMANIAN, D. ir SUDHARSAN, J. Wound Healing Ability of Herbal Drug Incorporated PCL (Poly (E-Caprolactone)) Wound Dressing. *Journal of Academia and Industrial Research (JAIR)*, 2014, vol. 2, no. 11. pp. 622.
51. ŠUTKA, A. *Technologies, Structure and Properties of Lignocellulosic Nanofibre Bicomponent Filaments*. Doctoral Thesis ed. RIGA TECHNICAL UNIVERSITY, 2015 ISBN 978-9934-507-89-2.
52. MALAŠAUSKIENĖ, J. ir MILAŠIUS, R. Investigation and Estimation of Structure of Web from Electrospun Nanofibres. *Journal of Nanomaterials*, 2013, vol. 2013.
53. DEMIR, M.M., YILGOR, I., YILGOR, E. ir ERMAN, B. Electrospinning of Polyurethane Fibers. *Polymer*, 5, 2002, vol. 43, no. 11. pp. 3303-3309 ISSN 0032-3861.
54. MALAŠAUSKIENĖ, J. *Elektrinio Verpimo Būdu Suformuotų Nanogijų Skersmens Sklaidos Tyrimas*. Magistro baigiamasis darbas ed. Kaunas: KTU, Dizaino ir technologijų fakultetas, Tekstilės technologijos katedra, 2011.