



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

Virginija Kleivaitė

**ELEKTRINIO VERPIMO BŪDU FORMUOJAMŲ NEAUSTINIŲ
MEDŽIAGŲ IŠ CELIULIOZĖS ACETATO NANO –
MIKROGIJŲ STRUKTŪROS TYRIMAS**

Baigiamasis magistro projektas

Vadovas
dr. Erika Adomavičiūtė

KAUNAS, 2016

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

**ELEKTRINIO VERPIMO BŪDU FORMUOJAMŲ NEAUSTINIŲ
MEDŽIAGŲ IŠ CELIULIOZĖS ACETATO NANO –
MIKROGIJŲ STRUKTŪROS TYRIMAS**

Baigiamasis magistro projektas
Tekstilės inžinerija (kodas 621J40002)

Vadovas

dr. Erika Adomavičiūtė

Recenzentas

Doc. dr.

Julija Baltušnikaitė-Guzaitienė

Projektą atliko

Virginija Kleivaitė

KAUNAS, 2016



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

Mechanikos inžinerijos ir dizaino fakultetas

(Fakultetas)

Virginija Kleivaitė

(Studento vardas, pavardė)

Tekstilės inžinerija (kodas 621J40002)

(Studijų programos pavadinimas, kodas)

**:ELEKTRINIO VERPIMO BŪDU FORMUOJAMŲ NEAUSTINIŲ MEDŽIAGŲ IŠ CELIULIOZĖS
ACETATO NANO – MIKROGIJŲ STRUKTŪROS TYRIMAS“
AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA**

20 16 m. birželio 7 d.
Kaunas

Patvirtinu, kad mano, **Virginijos Kleivaitės**, baigiamasis projektas tema „ELEKTRINIO VERPIMO BŪDU FORMUOJAMŲ NEAUSTINIŲ MEDŽIAGŲ IŠ CELIULIOZĖS ACETATO NANO – MIKROGIJŲ STRUKTŪROS 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)

Kleivaitė, Virginija. Elektrinio verpimo būdu formuojamų neaustinių medžiagų iš celiuliozės acetato nano-mikrogijų struktūros tyrimas. Magistro baigiamasis projektas / vadovas dr. Erika Adomavičiūtė; Kauno technologijos universitetas, Mechanikos inžinerijos ir dizaino fakultetas.

Mokslo kryptis ir sritis: Technologijos mokslai, Polimerų ir tekstilės technologija, Tekstilės inžinerija.

Reikšminiai žodžiai: *celiuliozės acetatas, elektrinis verpimas, neaustinės medžiagos, neaustinių medžiagų struktūra, parametrai.*

Kaunas, 2016. 55 p.

Santrauka

Šiandien tekstilės moksle vis plačiau taikomos aukštosios technologijos. Dėl jų yra sukurtos įvairios daugiafunkcinės medžiagos, kurios apsaugo nuo lietaus, vėjo ir ultravioletinių saulės spindulių, jos naikina blogą kvapą, yra lengvai prižiūrimos, sintetinės, hidrofiliinės, drėgmę pernešančios. Pasitelkiant nanotechnologijas sukurtos eksploatacijai ypač atsparios, nesiglamžančios, hidrofiliinės apdailos, mažai susėdančios ir net savaime apsivalančios medžiagos. Dėl tų pačių nanotechnologijų atsirado ir įvairūs nauji tekstilės gamybos procesai: elektrinis verpimas, padengimas zoliais ir geliais, nanodangų formavimas plazmine polimerizacija esant žemai temperatūrai.

Elektrinis verpimas – tai procesas, kurio metu, veikiant elektrostatinėms jėgoms, iš polimerinio tirpalo ar lydalo suformuojamos nanogijos (10 nm – 500 nm) ar mikrogijos (0,5 μm – 1 μm).

Šiame darbe aprašomos elektrinio verpimo būdu suformuotų nano-mikrogijų neaustinių medžiagų struktūros ir jų skirtumai. Darbo metu paruošti polimeriniai tirpalai iš celiuliozės acetato. Buvo parinkti keli kintamieji parametrai, t.y verpimo įtampa, polimerinio tirpalo koncentracija ir skirtingų gamintojų žaliavos iš kurių pagaminti polimeriniai tirpalai nano – mikrogijoms formuoti. Neaustinės medžiagos suformuotos su daug defektų turinčiom celiuliozės acetato gijom. Darbo metu buvo nustatyta kaip galima jas pašalinti ar sumažinti jų kiekį. Parinktos tinkamiausios sąlygos neaustinių medžiagų formavimui. Palyginti tarpusavyje gauti rezultatai.

Kleivaitė, Virginija: *Structure Analysis of Electrospun Nonwoven Materials from Cellulose Acetate Nano-Microfibers: Master's thesis in Technological Sciences / supervisor dr. Erika Adomavičiūtė. The Faculty of Mechanical Engineering and Design, Kaunas University of Technology.*

Research area and field: Technological Sciences, Polymers and Textiles Technology, Textile engineering.

Key words: cellulose acetate, electrospinning, nonwoven, nowoven structure, paraeters.
Kaunas, 2016. 55 p.

Summary

Today, textile science is increasingly subject to high technology. For them, a range of multi-material, which protects from rain, wind and ultraviolet rays of the sun, it kills bad odor, is easy to maintain, synthetic, hydrophilic, moisture messenger. With the help of nanotechnology designed for operation especially resistant, wrinkle, hydrophilic finishing, and even a little purify himself material. For the same nanotechnology emerged and a variety of new textile manufacturing processes: electrospinning, coating herbs and flowers, the formation of Nano Plasma polymerization at low temperatures.

Electrospinning - the process by which when subjected to electrostatic forces in the polymer solution or the melt formed nanofibers (10 nm - 500 nm) or mikrofibers (0,5 μm – 1 μm).

This paper describes the electrospinning method to form the nano-mikrofibers nonwovens structures and their differences. During prepared polymer solution of cellulose acetate. Several variables were selected parameters, the spinning tension of polymer solution concentrations and different manufacturers of raw material from which to produce polymer solutions nano - mikrofibers shape. Nonwovens are formed with many defects possess cellulose acetate fibers. The aim of the study has been found possible to eliminate them or reduce their emissions. Selection of the most suitable conditions for the formation of nonwoven materials. Compare the results with each other.

Turinys

SIMBOLIAI IR SANTRUMPOS	7
Lentelių sąrašas.....	8
Paveikslų sąrašas.....	8
Ižanga.....	11
1. Literatūros apžvalga.....	13
1.1 Elektrinio verpimo procesas	13
1.2 Elektrinio verpimo prietaisai.....	17
1.3 Veiksniai įtakojantys elektrinio verpimo būdu formuojamos neaustinės medžiagos struktūrą	20
1.4 Elektrinio verpimo būdu naudojami polimerai	21
1.5 Elektrinio verpimo būdu suformuotos neaustinės medžiagos	23
1.6 Neaustinių medžiagų iš nanogijų panaudojimo galimybės.....	25
1.7 Neaustinių medžiagų iš nanogijų savybių nustatyto būdai	28
2. TYRIMŲ METODIKA	29
2.1 Naudotos medžiagos ir metodai.....	29
2.2. Polimerinių tirpalų paruošimas	31
2.3. Neaustinių medžiagų formavimas elektrinio verpimo metodu	32
2.4. Elektrinio verpimo būdu suformuotų nano-mikrogijų charakterizavimas.....	33
3. Rezultatai ir jų aptarimas	34
3.1 Neaustinės medžiagos struktūra naudojant skirtingas žaliavas	34
3.2 Neaustinės medžiagos struktūra verpiant skirtingos įtampos parametrais	38
3.3 Neaustinės medžiagos struktūra verpiant skirtingos koncentracijos polimerinius tirpalus	45
IŠVADOS:	51

LITERATŪROS SARAŠAS 52

SIMBOLIAI IR SANTRUMPOS

CA – celiuliozės acetatas

AC – acetilceliuliozė

DAC – diacetilceliuliozė

TAC – triacetilceliuliozė

SEM – skenuojantis elektronų mikroskopas

NM – neaustinė medžiaga

TEM – transmisinis elektroninis mikroskopas

AFM – atominės jėgos mikroskopas

FTIR – infraraudonųjų spindulių Furje transformacijos

NMR – branduolio magnetinis rezonansas

WAXD – rentgeno spindulių difrakcija

SAXS – rentgeno spindulinė sklaida

DSC – skenuojantis kolorimetras

Nm – nano metrai

Lentelių sąrašas

2.1.1 lentelė Gamintojo pateikiamos žaliavų savybės

2.2.1 lentelė Bandymams naudotas žaliavų kiekis

Paveikslų sąrašas

1.1 pav. a) Principinė elektrinio verpimo metodo schema

1.1 pav. b) Principinė elektrinio verpimo metodo schema

1.2 pav. Polimerinio tirpalo srovelės formavimasis elektrinio verpimo metu

1.3 pav. Įelektrintos polimerinio tirpalo srovelės judėjimo trajektorijos

1.5 pav. Elementarus elektrinio verpimo įrenginys

1.6 pav. a) elektrinio verpimo prietaisas b) SEM nuotrauka be papildomo elektrodo c) SEM nuotrauka su papildomu elektrodu

1.7 pav. a) elektrinio verpimo prietaisas su smailiu besisukančio surinkimo disko kraštu, b) SEM nuotrauka, nanogijų, suformuotų elektrinio verpimo prietaisu su smailiu besisukančio surinkimo disko kraštu

1.8 pav. Elektrinio verpimo prietaisas su pekių purkštukų sistema: a) prietaiso principinė schema; b) penki purkštukai išdėstyti dviem eilėmis; c) penki purkštukai apgaubti papildomu cilindrinio elektrodu

1.10 pav. Siūlų iš nanogijų gamybos būdas: a) principinė schema b) siūlų iš nanogijų formavimo eiga

1.11 pav. SEM nuotraukos siūlų iš nanogijų suformuotų iš a) PVA b) PVDF c) PAN polimerinių tirpalų

2.3 pav. Elektrinio verpimo įrenginys

2.4 pav. Skenuojantis elektronų mikroskopas

3.1.1 pav. a) SEM nuotrauka neaustinės medžiagos iš CA1 celiuliozės acetato nano-mikrogijų, esant 5µm maželiu, didinimas 20000 kartų b) SEM nuotrauka neaustinės medžiagos iš CA2 celiuliozės acetato nano-mikrogijų, esant 5µm, didinimas 20000 kartų c) histograma rezultatų, verptas C=6% konc. tirpalas, kai įtampa 45kV, atstumas tarp elektrodų 13 cm naudojant skirtingas celiuliozės acetato žaliavas

3.1.2 pav. a) SEM nuotrauka neaustinės medžiagos iš CA1 celiuliozės acetato nano-mikrogijų, esant 5µm masteliu, didinimas 20000 kartų b) SEM nuotrauka neaustinės medžiagos iš CA2 celiuliozės acetato nano-mikrogijų, esant 5µm, didinimas 20000 kartų c) histograma rezultatų, verptas C=6% konc. tirpalas, kai įtampa 55kV, atstumas tarp elektrodų 13 cm naudojant skirtingas celiuliozės acetato žaliavas

3.1.3 pav. a) SEM nuotrauka neaustinės medžiagos iš CA1 celiuliozės acetato nano-mikrogijų, esant 5µm masteliu, didinimas 20000 kartų b) SEM nuotrauka neaustinės medžiagos iš CA2 celiuliozės acetato nano-mikrogijų, esant 5µm, didinimas 20000 kartų c) histograma rezultatų, kai verptas C=6% konc. tirpalas, kai įtampa 65kV, atstumas tarp elektrodų 13 cm naudojant skirtingas celiuliozės acetato žaliavas

3.2.1 pav. a) SEM nuotrauka neaustinės medžiagos iš CA1, kai įtampa 45 kV, esant 5µm, didinimas 20000 kartų b) SEM nuotrauka neaustinės medžiagos iš CA1, kai įtampa 55 kV, esant 5µm, didinimas 20000 kartų c) SEM nuotrauka neaustinės medžiagos iš CA1, kai įtampa 65 kV, esant 5µm, didinimas 20000 kartų d) histograma rezultatų, kai C=6% konc. tirpalas, verpiant CA1 žaliavą, naudojant skirtingas įtampas e) SEM nuotrauka, neaustinės medžiagos iš CA1, esant 5µm, didinimas 20000 kartų 4 val. maišymas f) SEM nuotrauka, neaustinės medžiagos iš CA1, esant 5µm, didinimas 20000 kartų 12 val. maišymas g) histograma rezultatų, kai skirtingas polimerinio tirpalo maišymo laikas

3.2.2 pav. a) SEM nuotrauka neaustinės medžiagos iš CA2, kai įtampa 45 kV, esant 5µm, didinimas 20000 kartų b) SEM nuotrauka neaustinės medžiagos iš CA2, kai įtampa 55 kV, esant 5µm, didinimas 20000 kartų c) SEM nuotrauka neaustinės medžiagos iš CA2, kai 65 kV įtampa, esant 5µm, didinimas 20000 kartų d) histograma rezultatų, kai C=6% konc. tirpalas, verpiant CA2 žaliavą, naudojant skirtingas įtampas

3.2.3 pav. a) SEM nuotrauka neaustinės medžiagos iš CA1, kai įtampa 45 kV, esant 5µm, didinimas 20000 kartų b) SEM nuotrauka neaustinės medžiagos iš CA1, kai įtampa 55 kV, esant 5µm, didinimas 20000 kartų c) SEM nuotrauka neaustinės medžiagos iš CA1, kai 65 kV įtampa, esant 5µm, didinimas 20000 kartų d) histograma rezultatų, kai C=6% konc. tirpalas, verpiant CA1 žaliavą, naudojant skirtingas įtampas

3.2.4 pav. a) SEM nuotrauka neaustinės medžiagos iš CA1, kai įtampa 45 kV, esant 5µm, didinimas 2000 kartų b) SEM nuotrauka neaustinės medžiagos iš CA1, kai įtampa 55 kV, esant

5 μ m, didinimas 2000 kartų c) histograma rezultatų, kai C=10% konc. tirpalas, verpiant CA1 žaliavą, naudojant skirtingas įtampas

3.3.1 pav. a) SEM nuotrauka neaustinės medžiagos, kai polimerinio tirpalo koncentracija C=6%, įtampa 45 kV, esant 5 μ m, didinimas 20000 kartų b) SEM nuotrauka neaustinės medžiagos, kai polimerinio tirpalo koncentracija C=8%, įtampa 45 kV, esant 5 μ m, didinimas 20000 kartų c) SEM nuotrauka neaustinės medžiagos, kai polimerinio tirpalo koncentracija C=6%, įtampa 45 kV, esant 10 μ m, didinimas 10000 kartų d) histograma rezultatų, kai naudotas skirtingų koncentracijų tirpalas, verpiant CA1 žaliavą, prie 45kV įtampos

3.3.2 pav. a) SEM nuotrauka neaustinės medžiagos, kai polimerinio tirpalo koncentracija C=6%, įtampa 55 kV, esant 5 μ m, didinimas 20000 kartų b) SEM nuotrauka neaustinės medžiagos, kai polimerinio tirpalo koncentracija C=8%, įtampa 55 kV, esant 5 μ m, didinimas 20000 kartų c) SEM nuotrauka neaustinės medžiagos, kai polimerinio tirpalo koncentracija C=10%, įtampa 55 kV, esant 5 μ m, didinimas 20000 kartų d) histograma rezultatų, kai naudotas skirtingų koncentracijų tirpalas, verpiant CA1 žaliavą, prie 55kV įtampos

3.3.3 pav. a) SEM nuotrauka neaustinės medžiagos, kai polimerinio tirpalo koncentracija C=6%, įtampa 65 kV, esant 5 μ m, didinimas 20000 kartų b) SEM nuotrauka neaustinės medžiagos, kai polimerinio tirpalo koncentracija C=8%, įtampa 65 kV, esant 5 μ m, didinimas 20000 kartų c) histograma rezultatų, kai naudotas skirtingų koncentracijų tirpalas, verpiant CA1 žaliavą, prie 65kV įtampos

Ižanga

Neaustines medžiagas iš itin plonų nanogijų bei mikrogijų galima suformuoti elektrinio verpimo būdu. Elektrinis verpimas tai procesas, kurio metu veikiant elektrostatinėms jėgoms iš polimerinio tirpalo arba lydalo suformuojamos nanogijos, mikrogijos. Medžiagas iš polimerinių nano, mikrogijų galima suformuoti tempimo, fazių atskyrimo, sintezės ir kt., būdais, tačiau pats našiausias ir paprasčiausias būdas siekiant suformuoti medžiagas iš nano, mikrogijų yra elektrinis verpimas. Elektrinio verpimo būdu formuojamų nanogijų skersmuo priklauso nuo polimerinio tirpalo savybių (molekulinės masės, paviršiaus įtempio, klampos, tirpiklio garavimo greičio, laidumo elektros srovei); technologinių parametrų (įtampos, atstumo tarp elektrodų, polimero tekėjimo greičio, elektrodo formos); aplinkos sąlygų (temperatūros, santykinio oro drėgnumo, slėgio).

Neaustinės medžiagos suformuotos elektrinio verpimo būdu pasižymi keliomis unikaliomis savybėmis: itin mažu polimerinių gijų skersmeniu; dideliu savituoju paviršiumi; dideliu akytumu.

Būtent dėl šių savybių šio tipo neaustinės medžiagos itin plačiai naudojamos biomedicinoje (tvarsliavai, dirbtinių organų išoriniam sluoksniui, vaistų pernešimo sistemose, dirbtinėms kraujagyslėms, filtrų, kompozitų, apsauginės tekstilės gamyboje, elektrotechnikoje ir t.t.

Celiuliozė yra natūralus polimeras, priklauso angliavandenių junginių klasei. Celiuliozė turi sudėtingą supermolekuliarinę struktūrą ir priklauso besikristalizuojančių polimerų šeimai. Yra žinomi keturių tipų celiuliozės kristalų grūdėliai. Celiuliozės pritaikymas yra labai platus, tačiau daugiausiai yra sunaudojama įvairių popierių, kartono, bei cheminių pluoštų gamybose.

Celiuliozė – tai labiausiai gamtoje paplitęs stambiamolekulinis junginys. Celiuliozės acetatas (CA) tai biologiškai skaidus polimeras pagamintas iš natūralios išgrynintos celiuliozės.

Celiuliozės acetatai – tai celiuliozės ir acto rūgšties esteriai. Maksimalus surištos acto rūgšties kiekis vienai elementariai celiuliozės monomero molekuliai gali būti trigubasis, vadinamas triacetilceliulioze (TAC), dvigubasis – diacetilceliuliozė (DAC). Celiuliozinį pluoštą

sudaranti medžiaga gaminama iš regeneruotos arba dirbtinės celiuliozės. Celiuliozinio pluošto iš dirbtinės celiuliozės grupei priskiriamas vario amoniakinis pluoštas, gaminamas iš celiuliozės, ištirpintos vario hidroksido amoniakiniame tirpale; viskozės pluoštas, pagamintas regeneruojant gijų pavidalo hidratinę celiuliozę; apmuilintas acetatinis pluoštas, gaminamas iš celiuliozės acetato, kuriame suacetilintos hidroksilo grupės. Dirbtinės celiuliozės pluoštą sudaro diacetatinis pluoštas, gaunamas iš celiuliozės acetato, ir triacetatinis pluoštas, gaunamas iš acetato pluošto. Celiuliozės pluoštas yra labai svarbi žaliava tekstilės medžiagų gamyboje; XX amžiaus viduryje jis sudarė didelę gaminamų cheminių pluoštų dalį. Dabar šį pluoštą pralenkė sintetiniai pluoštai, kurie pasižymi geresnėmis konkrečios paskirties savybėmis.

Darbo tikslas – elektrinio verpimo būdu suformuoti ir ištirti neaustinės medžiagos struktūrą iš celiuliozės acetato nano-mikrogijų.

Darbo uždaviniai:

- Celiuliozės acetato (CA) polimerinių tirpalų paruošimas ir jų savybių nustatymas;
- Elektrinio verpimo būdu suformuoti neaustines medžiagas iš skirtingos rūšies CA polimerinių tirpalų;
- Nustatyti CA rūšies įtaką elektrinio verpimo būdu suformuotų neaustinių medžiagų struktūrai;
- Nustatyti CA polimerinio tirpalo koncentracijos įtaką elektrinio verpimo būdu suformuotų neaustinių medžiagų struktūrai;
- Nustatyti įtampos įtaką neaustinių medžiagų iš CA polimerinių tirpalų struktūrai.

1. Literatūros apžvalga

1.1 Elektrinio verpimo procesas

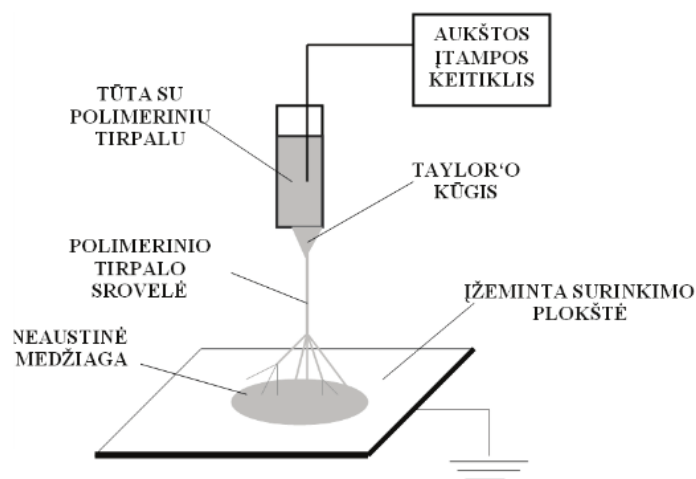
Su nanotechnologijų atsiradimu vis daugiau mokslininkų pradėjo tyrinėti unikalias nano – mikrogijų savybes. Pirmasis dirbtinį siūlą iš polimerinio tirpalo, sukurdamas elektrinį krūvį, pagamino Formhalds'as[1]. Elektrinis verpimo būdas pastaraisiais metais sulaukė nemažo susidomėjimo dėl šios technologijos universalumo ir panaudojimo daugiapusiškumo. Neaustinė medžiaga iš nano-mikrogijų atlieka svarbų vaidmenį audinių inžinerijoje, biojutiklių ir filtrų gamyboje, tvarščių pramonėje, vaistų pramonėje ir fermentų imobilizacijoje. Neaustinės medžiagos gaminamos sukuriant elektrinį lauką ir naudojant polimerinius tirpalus. Neaustinės medžiagos iš nano-mikrogijų pagamintos šiuo verpimo metodu atkartoja tarpląstelinius matricos komponentus žymiai tiksliau nei pluoštai gaminami įprastu būdu[2].

Šiuo metu išskiriamos trys pagrindinės technologijos neaustinėms medžiagoms iš nano pluoštų pagaminti: daugiakomponenčio pluošto verpimas, lydymas ir pūtimas bei elektrinis verpimas. Paskutinis metodas yra populiariausias ne tik dėl pačio metodo paprastumo, bet ir dėl šiam procesui reikalingos nebrangios įrangos. Gijos, pagamintos elektrinio verpimo būdu pasižymi ypatingomis savybėmis, tokiomis kaip didelis paviršiaus ploto ir tūrio santykis, mažas svoris, porėta nanostruktūra, santykinai vienodas gijų skersmuo. Dėl šių savybių neaustinės medžiagos, pagamintos elektrinio verpimo būdu, naudojamos filtrų gamyboje, medicinoje, audinių inžinerijoje (implantai, tvarstomoji medžiaga ar kaip barjeras, apsaugantis nuo biologinių bei cheminių pavojų[3]), bei apsauginių rūbų gamyboje[4].

Neaustinės medžiagos (NM) - struktūra yra gaunama elektrinio verpimo proceso metu[5]. Minėtos technologijos dėka, gijos gali būti gaminamos iš įvairių polimerinių medžiagų, tokių kaip sintetiniai polimerai ir natūralūs baltymai [6]. Neaustinei medžiagai būdingas greitas įterptos į polimerą medžiagos atsipalaidavimas pirmomis tyrimo minutėmis[7]. Medicinoje tekstilėje naudojami visų tipų gaminiai: vienagijai, daugiagijai siūlai, austos, megztos, pintos, neaustinių medžiagų struktūros.

Neaustinės medžiagos iš nano, mikrogijų elektrinio verpimo būdu dažniausiai formuojamos naudojant polimerinius tirpalus. Populiariausi neaustinių medžiagų gamyboje naudojami polimerai: polivinilalkoholis, polietilenoksidas, poli(glikolio rūgštis), celiuliozės acetatas, chitinas, kolagenas, poliamidas ir kt.

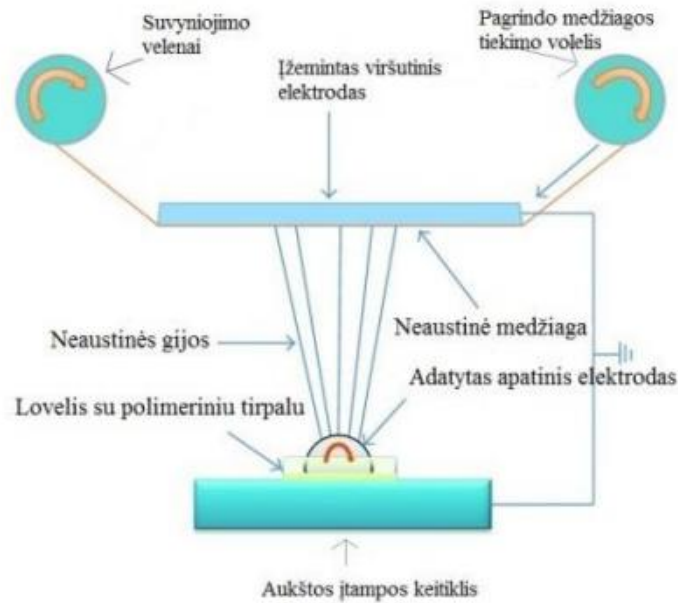
Elementarų elektrinį verpimo įrenginį (1.1 pav) sudaro aukštos įtampos keitiklis, pipetė su polimeriniu tirpalu ir surinkimo plokštė. Vienas elektrodas yra patalpinamas į polimerinį tirpalą, o kitas sujungiamas su surinkimo plokšte. Dažniausiai surinkimo plokštė būna įžeminta. Aukšta įtampa reikalinga siekiant iš polimerinio tirpalo, esančio pipetėje, suformuoti elektrinį krūvį turinčią srovele, kuri judėdama link įžeminto surinkėjo suskyla į mažesnes sroveles (nano, mikrogijas). Įžemintas surinkėjas gali būti plokštės pavidalo, stacionarus ar dinaminis velenėlis, smailus besisukantis diskas, aliuminio grotelės, juostiniai elektrodai ir kt. Nuo surinkėjo formos priklauso suformuotos neaustinės medžiagos gijų orientacija. Norint suformuoti neaustinę medžiagą iš viena kryptimi orientuotų nano, mikrogijų dažniausiai naudojamas nesisukantis velenėlis su papildomu elektrodu[8].



1.1pav. a) Principinė elektrinio verpimo metodo schema[8]

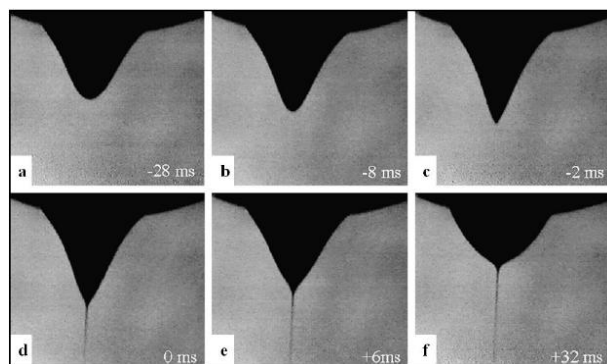
Literatūroje pateikiami keli neaustinės medžiagos gamybos būdai. Vienas iš jų kai, gaminant neaustinę medžiagą pirmiausia polimerinis tirpalas supilamas į lovelį. Tirpalas iš lovelio keliauja į tiekimo velenėlį ir į jame esančius kapiliarinius vamzdelius. Kiekvieną tiriamojo tirpalo lašą kapiliariniame vamzdyje laiko jo paviršiaus įtempimo jėga. Neaustinės medžiagos sintezės metu šis lašas veikiamas sunkio jėgos, elektrinės įtampos ir paviršiaus įtempies jėgos[9]. Dėl šių jėgų veikimo, lašelis įgauna kūgio formą. Minėtoms jėgoms persvėrus tiriamojo tirpalo lašo paviršiaus įtempimo jėgą iš jo susiformuoja tirpalo srovele, o iš jos neaustinė gija, kuri tempiasi ir sukasi keliaudama iki įžeminto rinkėjo[10]. Gamybos metu visas

vanduo esantis polimeriniame tirpale išgaruoja, o ant pagrindo medžiagos lieka tik sausa medžiaga[11].



1.1pav. b) Principinė elektrinio verpimo metodo schema

Elektrinio verpimo proceso metu didinant įtampą, polimerinio tirpalo jonai susikaupia ties priešingo poliškumo elektrodu. Teigiamą krūvį turintys jonai juda link neigiamo elektrodo, o neigiamą – link teigiamo elektrodo. Tokiu būdu polimeriniame tirpale ties elektrodu susidaro priešingą krūvį turinčių dalelių perteklius. Veikiant susidariusiam elektriniam laukui, susidaręs polimerinio tirpalo lašelis įgauna kūgio (vadinamu Tayloro kūgiu) formą[2,12]. Didinant įtampą, pirmiausiai lašelis įgauna kūgio formą, kuri smailėja (1.2 pav. a-c), tol kol susiformuoja srovelė (1.2 pav. d). Po kelių sekundžių forma pradeda kisti (1.2 pav. e ir f)[13]. Elektrostatinėms jėgoms viršijus tirpalo paviršiaus įtempį, polimerinio tirpalo srovelė dideliu greičiu juda nuo kūgio, susidarius įtempiui srovelė stabilizuojama. Tam tikru momentu srovelė įgauna įtempio relaksaciją[13,14].



1.2 pav. Polimerinio tirpalo srovelės formavimasis elektrinio verpimo metu

Kai kurie skysčiai turi tokio dydžio paviršiaus įtempimo jėgą, kurios negali įveikti elektrinio lauko jėga. Tokiu atveju gali būtų naudojama oro pūtimo jėga aplink metalinį kapiliarą. Tokiu būdu yra išgaunamos pvz. hialurono rūgšties gijos[15].

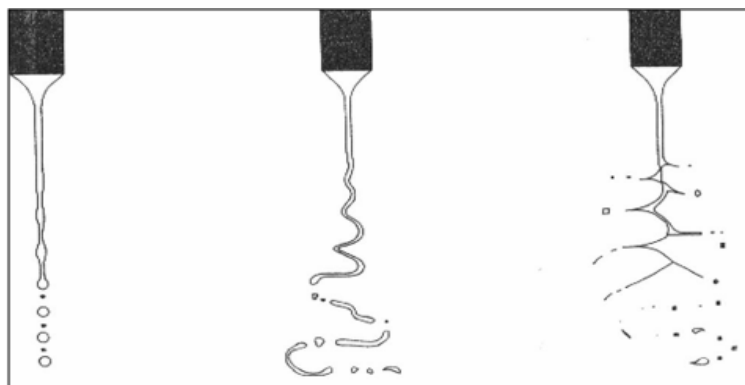
Vienas elektrinio verpimo privalumų yra galimybė sukurti neaustines medžiagas, kurių sudėtyje būtų įvairių vaistinių medžiagų. Norint pagaminti neaustines medžiagas iš dviejų vaistinių medžiagų, yra būtina atsižvelgti į jų cheminių suderinamumą. Viena vaistinė medžiaga gali turėti įtakos kitos vaistinės medžiagos poveikiui ar atsipalaidavimui[11]. Tyrimais yra įrodyta, kad elektrinis verpimas neturi įtakos vaistinės medžiagos savybėms[7]. Galimi šie vaistinės medžiagos įterpimo variantai į neaustinę medžiagą:

- Pirmiausia pagaminama neaustinė medžiaga tik iš polimero ir vėliau vykdoma vaistinės medžiagos adsorbcija.

- Gamyboje naudojami du polimeriniai tirpalai, iš kurių vienas yra maišomas su vaistine medžiaga ir elektrinio verpimo metu gaunamos neaustinės gijos, ant kurios yra purškiamas kitas tirpalas kaip apsauginis sluoksnis.

- Neaustinė medžiaga gaminama iš vaistinės medžiagos ir polimero tirpalo[11].

Literatūroje pateikiama, kad kai tik atsiranda įtempio relaksacija, polimerinio tirpalo srovelės įelektrintos dalelės dėl elektrostatinių jėgų sąveikos, sukelia chaotišką srovelės judesį. Veikiant išorinėms jėgoms atsiranda chaotiškas srovelės judėjimas[12,16]. Literatūroje autorių pateikiamais duomenimis būtent dėl srovelėje esančio krūvio priklauso jos judėjimo trajektorija. Esant mažam srovelės paviršiaus krūviui, srovelė sutrūkinėja į lašelius, paviršiaus krūviui didėjant, srovelė patiria lenkiamąjį nestabilumą, kai srovelė labai įelektrinama, ji pradeda šakotis (1.3 pav)[17].

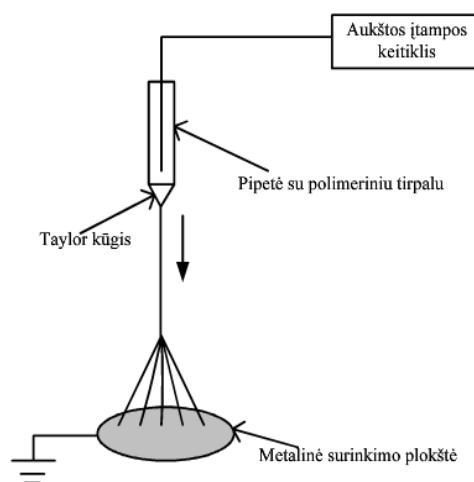


1.3 pav. Įelektrintos polimerinio tirpalo srovelės judėjimo trajektorijos

Literatūroje pateiktuose šaltiniuose sakoma, kad iš vienos polimerinio tirpalo srovelės suformuojama viena nanogija, kiti autoriai teigia, kad galima suformuoti daug nanogijų[12,17].

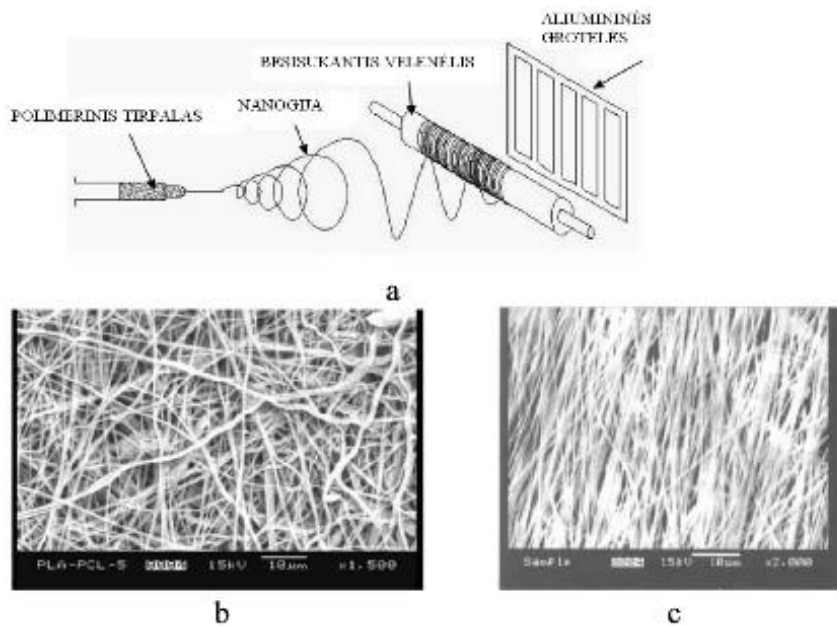
1.2 Elektrinio verpimo prietaisai

Elektrinio verpimo proceso metu suformuotos nanogijos surenkamos ant stacionarių ir dinaminių surinkėjų. Dažniausiai naudojamos aliuminio arba vario surinkimo plokštės. Įprastos surinkimo plokštės būna homogeninės, todėl ir sukuriamas elektrinis laukas būna homogeninis. Jei stacionari surinkimo plokštė sudaryta iš dviejų skirtingų medžiagų: laidžios elektros srovei ir nelaidžios, elektros krūvis tokioje plokštėje pasiskirsto skirtingai. Tose vietose, kur naudojama elektros srovei laidži medžiaga, elektros krūvio tankis ženkliai didesnis, todėl ir nanogijų surenkama daugiau[18].



1.5 pav Elementarus elektrinio verpimo įrenginys

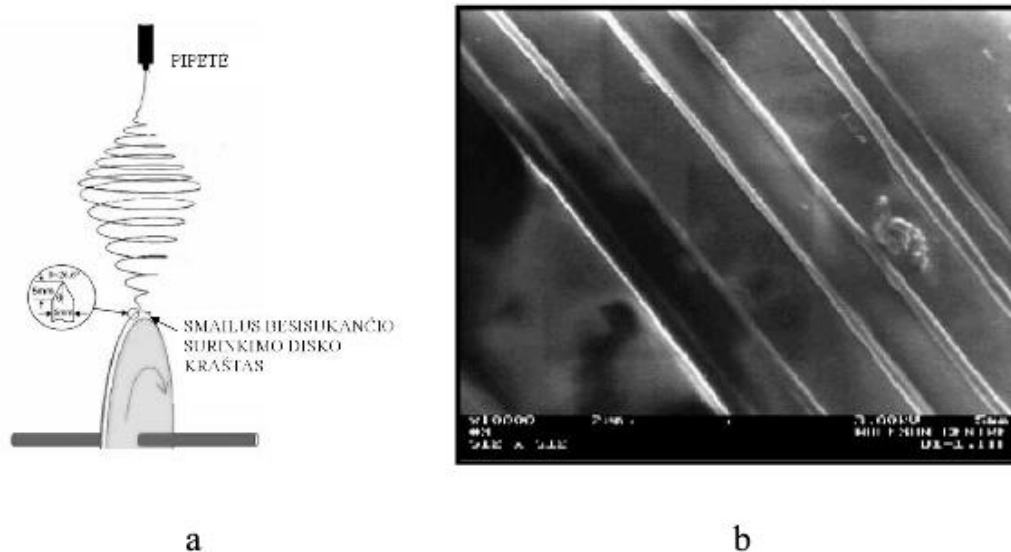
Daugelis mokslininkų bando rasti būdą, kaip elektrinio verpimo būdu suformuoti neaustinę medžiagą iš viena kryptimi orientuotų nanogijų ir kaip kuo didesnę pagrindo medžiagos plotą padengti nanogijų sluoksniu.



1.6 pav. a) elektrinio verpimo prietaisas b) SEM nuotrauka be papildomo elektrodo c) SEM nuotrauka su papildomu elektrodu[21].

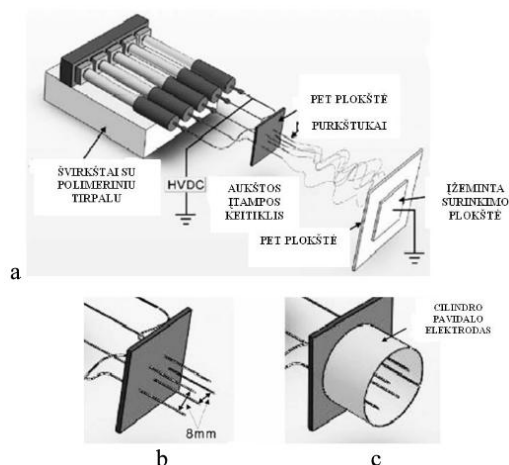
Bornatas pasiūlė elektrinio verpimo įrenginį kuriuo galima formuoti vamzdelio formos gaminius iš nanogijų, orientuotų viena kryptimi. Nanogijos surenkamos ant 4 mm skersmens įelektrinto velenėlio, kuris sukasi 1165aps./min greičiu, už velenėlio yra papildomas elektrodas – grotelės, kurios taip pat prijungtos prie aukštos įtampos keitiklio (1.6 pav. (a)). 1.6 b ir c paveiksluose pateiktos nanogijų dangos SEM nuotraukos, kuriose nanogijos formuotos be ir su papildomu elektrodu.

Literatūroje autoriai pateikia elektrinio verpimo prietaisą su įžemintu besisukančiu disku, kurio briauna yra nusmailinta. Elektrinio lauko stiprumas yra didesnis ties disko briauna, todėl nanogijos yra traukiamos tiesiai ant krašto ir gali būti be pertraukos vnyiojamos[17,18].



1.7 pav. a) elektrinio verpimo prietaisas su smailiu besisukančio surinkimo disko kraštu, b) SEM nuotrauka, nanogijų, suformuotų elektrinio verpimo prietaisu su smailiu besisukančio surinkimo disko kraštu

Naudojant vieną purkštuką susidaro viena srovėlė, kuri skildama į keletą nanogijų padengia nedidelį pagrindo medžiagos plotą. Siekiant padengti didesnę pagrindo medžiagos plotą nanogijų sluoksniu buvo sukurti elektrinio verpimo įrenginiai su keliais purkštukais[17].



1.8 pav. Elektrinio verpimo prietaisas su penkių purkštukų sistema: a) prietaiso principinė schema; b) penki purkštukai išdėstyti dviem eilėmis; c) penki purkštukai apgaubti papildomu cilindrinio elektrodo[17]

Kiti autoriai [17] pasiūlė įrenginius, kuriuose elektrinio verpimo įrenginys siekė devynių purkštukų sistemą. Mokslininkų pasiūlyti nanogijų įrenginiai netinka masinei nanogijų gamybos produkcijai. Tai yra tik laboratoriniai įrenginiai, kai panaudojus ženkliai daugiau purkštukų pakankamai didelį pagrindo medžiagos plotą įmanoma padengti nanogijų sluoksniu. Kai kurie pasiūlyti autorių įrenginiai skiriasi surinkimo plokštės forma. Nuo surinkimo elektrodo formos, žaliavos taip pat priklauso suformuotos medžiagos iš nanogijų struktūra. Mokslininkai nustatė, kad nuo nanogijų surinkėjo (plokštės) laidumo elektros srovei ir akytumo priklauso suformuojamos neaustinės medžiagos iš nanogijų tankis. Elektrinio verpimo būdu suformuotos celiuliozės acetato nanogijos buvo surenkamos ant varinio tinklelio, aliuminio folijos, vandens ir popieriaus, poringesnės struktūros neaustinė medžiaga buvo suformuota naudojant ne laidžius elektros srovei surinkėjus. Pasak autorių, laidūs surinkėjai išsklaido likusią nanogijose krūvį, todėl guldamos ant tokio surinkėjo nanogijos atstumia vieną kitą, tokiu būdu neaustinės medžiagos tankis sumažėja. Bet to, kuo akytesnis surinkėjas, tuo mažesnio tankumo neaustinė medžiaga iš nanogijų suformuojama [14].

Neaustinių medžiagų iš nanogijų, formuojamų elektrinio lauko pagalba, įrenginiai skiriasi surinkimo elektrodo forma: plokštė, besisukantis velenėlis, diskas su smailiu kampiu, besisukanti viela, velenėlis apvyniotas viela ir purkštukų kiekiu. Visuose šiuose įrenginiuose formuojama nanogija juda iš viršaus į apačią [14].

Iš nanogijų galima formuoti ne tik neaustinę medžiagą, bet ir bandoma sukurti būdus, kaip pagaminti daugiagijį siūlą iš nanogijų.

1.3 Veiksniai įtakoiantys elektrinio verpimo būdu formuojamos neaustinės medžiagos struktūrą

Elektrinio verpimo būdu formuojamos neaustinės medžiagos struktūra priklauso nuo:

1. Polimero, tirpiklio rūšies;
2. Polimero molekulinės masės;
3. Tirpalo klampos;
4. Tirpalo laidumo elektros srovei;
5. Tirpalo paviršiaus įtempio;
6. Elektrinio lauko stiprio;
7. Tirpalo tekėjimo greičio;

8. Elektrodo formos, žaliavos;
9. Aplinkos sąlygų.

Literatūros šaltiniuose pateikiamos dvi kritinės polimerinio tirpalo koncentracijos:

- kai polimerinio tirpalo koncentracija mažesnė už C_i , elektrinio verpimo būdu suformuojami tik lašeliai. Kai virš C_i , suformuojamos nanogijos su lašeliais;
- kai koncentracija virš C_i , suformuojamos vienodos nanogijos[19].

1.4 Elektrinio verpimo būdu naudojami polimerai

Elektrinio verpimo proceso metu naudojami plataus spektro polimerai, dėka kurių įmanoma pagaminti plonas submikroninio lygmens gijas. Šiam procesui gali būti naudojami sintetiniai bei natūralūs polimerai arba jų mišiniai su baltymų, nukleino rūgščių ar polisacharidų priemaisomis[2].

Natūralūs polimerai pasižymi geresniu biosuderinamumu ir mažesniu imunogeniškumu lyginant su sintetiniais. Didelis natūralių polimerų naudojimo privalumas yra jų gebėjimas jungtis su audinių ląstelėmis. Šis procesas įmanomas dėl sudėtyje esančių specifinių baltymų sekų, tokių kaip RGD (argininas/glicinas/asparto rūgštis). Pastaraisiais metais elektrinio verpimo proceso metu dažniausiai buvo naudojami kolageno, želatinos, elastino ir šilko fibroino baltymai. Kiti būdingi natūralūs polimerai tai: kolagenas, chitozanas, želatina, kazeinas, celiuliozės acetatas, šilko baltymas, chitinas, fibrinogenas ir kiti. Karkasai (skafoldai) pagaminti iš natūralių polimerų pasižymi geresniu klinikiniu funkcionalumu[2].

1.4.1 Natūralūs ir sintetiniai polimerai

Natūralūs polimerai – šilko fibroinas, chitozanas, hialurono rūgštis, želatina, fibrinogenas, kolagenas tai plačiausiai paplitusios biomedžiagos naudojamos audinių inžinerijoje, kurios pasižymi puikiais biologiniais, fizikiniais ir cheminiais savybėmis. Daugeliu atvejų sintetiniai polimerai pranašesni už natūralius, kadangi jų savybės gali būti atitinamai modifikuojamos, norint išgauti specifines savybes, tokias kaip pageidaujamos mechaninės savybės (viskoelastiškumas ir stiprumas) ir pageidaujamas degradacijos laipsnis. Dažniausiai biomedicinos srityje naudojami sintetiniai polimerai tai biodegruojantys hidrofobiški poliesteriai, tokie kaip poliglikolidas (PGA), polilaktidas (PLA), ir poli (ε-kaprolaktonas) (PCL). Kaulinių audinių inžinerijoje, širdies implantams, žaizdų tvarsliaivoje ir dirbtinėms kraujagyslėms gaminti naudojami įvairūs biodegruojantys polimerai, tokie kaip poli (ε-

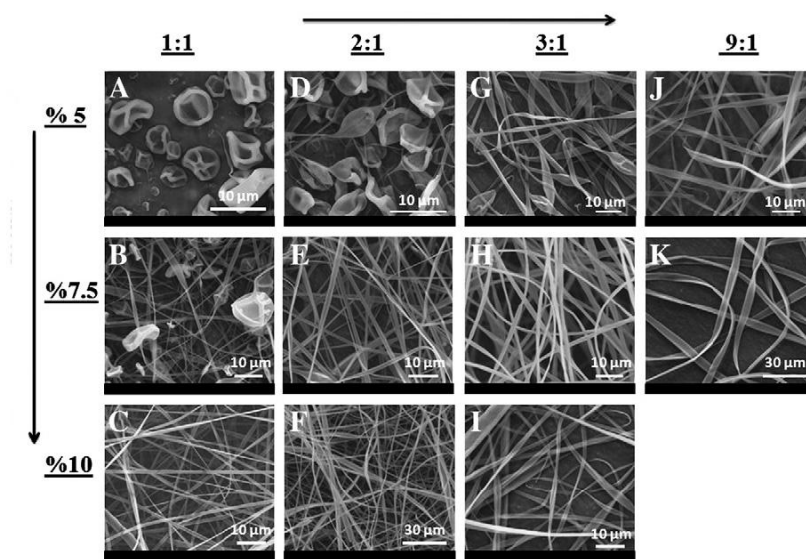
kaprolaktonas) (PCL), polilaktato rūgštis (PLA), poliglikolio rūgštis (PGA), poliuretanas (PU), kopolimeras polilaktido-co-glikolidas (PLGA) ir kopolimeras poli L-laktido-co-é-kaprolaktonas (P(LLA-CL))[2].

1.4.2 Elektrinis verpimas naudojant celiuliozės acetatą

Celiuliozės acetatai – tai celiuliozės ir acto rūgšties esteriai. Acto rūgštis lėtai reaguoja su celiulioze ir todėl celiuliozės acetilinimui nenaudojama. Dažniausiai acetilinimo reagentu naudojamas acto rūgšties anhidridas, tačiau šiam tikslui galima naudoti ir kitus junginius: acetilchloridą, acto rūgšties anhidridą, keteną[20].

Celiuliozės acetatai perdirbami į gaminius dažniausiai iš tirpalo, todėl labai svarbios yra celiuliozės acetatų tirpalų reologinės savybės. Universalus antrinio celiuliozės acetato tirpiklis yra acetonas. Celiuliozės triacetatas tirpsta metilenchloride. Celiuliozės acetatų negalima perdirbti iš lydalo, nes jų minkštėjimo temperatūra labai artima jų destrukcijos temperatūra [20].

Iš celiuliozės acetato taip pat yra siekiama pagaminti nano-kompozitus, kurie turėtų antimikrobinių savybių. Tokie kompozitai stipriai praplėstų celiuliozės acetato plėvelių pritaikymą maisto pramonėje. Čileje buvo atliktas tyrimas, kuomet į celiuliozės acetatas buvo modifikuotas naudojant trietilcitrata, organinį molį bei antimikrobinių savybių turinčias medžiagas cinamono aldehidą ir timolį. Tyrimo metu buvo siekiama išsiaiškinti ar celiuliozės acetato plėvelės įgaus antimikrobinių savybių. Priedų kiekis visose kompozicijose neviršijo 5%. Šio tyrimo metu nebuvo pastebėta žymių pasikeitimų terminėse bei mechaninėse plastifikuoto DAC savybėse[21].



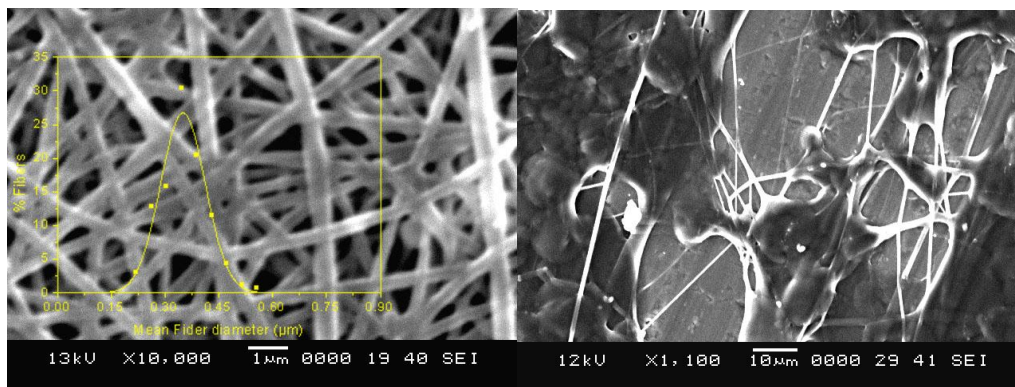
1.9 pav. SEM nuotraukos neaustinės medžiagos iš celiuliozės acetato, didinant įtampą[22].

Celiuliozės acetatas (CA) tai biologiškai skaidus polimeras pagamintas iš natūralios išgrynintos celiuliozės. Elektrinio verpimo būdu pagaminti CA pluoštai pasižymi geru terminiu stabilumu ir cheminiu atsparumu. Įrodyta, kad tirpiklių mišinys turi didžiulę įtaką pluoštų morfologijai ir gijų skersmeniui. Naudojant tradicinius vienanarius tirpiklusi, tokius kaip N,N-dimetilformamidas (DMF), dichlormetanas (DCM), skruzdžių rūgštis, metanolis, chloroformas ir piridinas, išgaunami atskiri, nevientisi pluoštai, tuo tarpu naudojant acetono tirpiklį pagaminami trumpagijai pluoštai. Dėl šių priežasčių CA elektrinio verpimo metu naudojami dvinariai tirpiklių mišiniai norint išverpti vientisus pluoštus, kurių skersmuo mažesnis nei 1000 nm. Tinkamiausiu tirpiklių mišiniu buvo acetono/ N,N-dimetiacetamido (DMAc) mišinys. Atlikti išsamūs šios tirpiklių sistemos tyrimai buvo susiję su cheminiu ir terminiu CA pluoštų apdorojimu. Dvinariai tirpiklių mišiniai naudojami CA pluoštų elektriniam verpimui yra acetonas/DMAc, acetonas/DCM, metanolis/DCM ir acto rūgštis/vanduo. Daugeliu atvejų sėkmingas elektrinis CA pluoštų verpimas iš dvinarės tirpiklių sistemos buvo apibrėžtas tirpiklių virimo taško ir dielektrinės konstantos skirtumu. Ilgalaikis tirpiklių sistemos, kurios sudėtyje yra lakiųjų medžiagų, naudojimas sukelia filjerių užsikimšimą elektrinio verpimo metu, ypač esant mažai drėgmei. Tipišku tokiu tirpikliu yra acetono/DCM (virimo taškai atitinkamai 40°C ir 56°C) mišinys[4].

1.5 Elektrinio verpimo būdu suformuotos neaustinės medžiagos

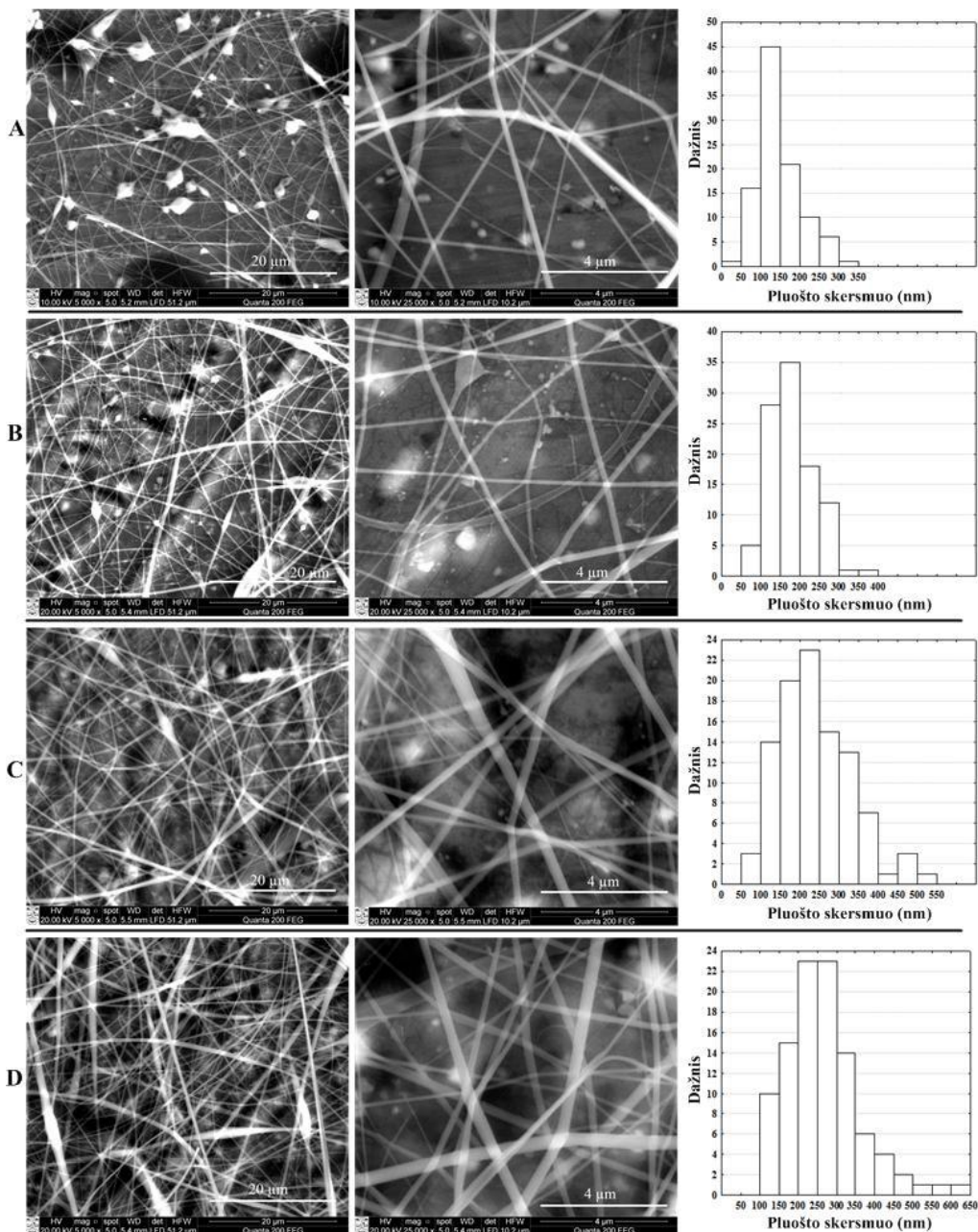
Literatūroje pateikiamose autorių darbuose naudotos celiuliozės acetato granulės (Rhodia SA, Prancūzija), kurių molekulinė masė 50,000 bei trinaris acetono (Sigma-Aldrich, JAV), DMF ir DCM (Eurochemicals S. p. A, Itaija) tirpiklių mišinys. Visos medžiagos buvo naudojamos be papildomo gryninimo.

Homogeniški tirpalai išgauti CA polimerus ištirpdžius acetono/DCM/DMF mišinyje kambario temperatūroje. Bandymams naudoti acetono/DCM/DMF tirpalai santykiu 1/1/1 ir 2/1/1 (pagal tūrį) bei skirtingų koncentracijų CA polimerai (9%, 10%, 11%, 12%).



1.10 pav. a ir b SEM nuotraukos neaustinės medžiagos iš celiuliozės acetato[23]

Elektrinio verpimo parametrai: įtampa 18kV, padavimo greitis 2.8ml/h, adatos galiuko atstumas iki kolektoriaus 11cm. Visas procesas vyko uždaroje dėžėje aplinkos sąlygose (20°C temperatūroje, 40% drėgmėje). Išverpti nano pluoštai buvo džiovinami 12h vakuume kambario temperatūroje. 1.11 pav matyti, kad didinant polimerinio tirpalo koncentraciją, gaunami vientisi, nenutrūkę pluoštai, nano-mikrogijos.



1.11 pav. SEM nuotraukos neaustinės medžiagos iš celiuliozės acetato[4]

Literatūroje autoriai pateikia įvairius naudojamus tirpiklius celiuliozės acetato žaliavai. 1.10 a paveiksle gauta neaustinės medžiagos struktūra iš celiuliozės acetato, kai tirpiklis acetonas, gijų skersmuo kinta 300 – 1000 nm ribose, b paveiksle neaustinės medžiagos struktūra iš celiuliozės acetato, kai tirpiklis 1-allyl-3-metilimidazol chloridas.

Elektrinis verpimas naudojant acetono/DCM/DMF mišinį santykiu 2/1/1 buvo sėkmingas tik su 9% ir didesne CA polimero koncentracija. Esant mažesnei koncentracijai, išverptas pluoštas nutrūkdavo, formavosi lašeliai. Kuo didesnė CA koncentracija, tuo vientisesnis ir švelnesnis išverptas pluoštas[4].

1.6 Neaustinių medžiagų iš nanogijų panaudojimo galimybės

Dėl savo unikalių savybių (didelio savitojo paviršiaus ploto ir nanoeilės dydžio skersmens) nanogijos gali būti naudojamos daugelyje sričių.

Nanogijų panaudojimas optiniuose, elektroniniuose prietaisuose. Žinant, kad elektrocheminės reakcijos yra proporcingos elektrodo paviršiaus plotui, laidžios nanogijų struktūros yra naudojamos itin galingų baterijų gamyboje. Sukurti cheminiai davikliai su nanogijomis, kuriose kaip aktyvusis komponentas panaudotas fluorescencinis indikatorius. Tokių prietaisų jautrumas metalo jonams yra iki trijų kartų didesnis nei analogiškų prietaisų su įprasta naudojama plėvele.

Nanogijų panaudojimas kompozitų gamyboje. Kompozitų gamyboje, kaip armuojantįjį elementą panaudojus anglies, stiklo, Kevlaro pluoštus, suformuojami itin didelio stiprumo kompozitai. Nanogijų panaudojimas kompozitų gamyboje ženkliai sustiprina ryšį tarp matricos ir armuojančiojo elemento[14,17].

Nanogijų panaudojimas filtrų, apsauginių rūbų gamyboje. Elektrinio verpimo būdu suformuotos nanopluoštinės struktūros medžiagos gali sulaikyti itin mažas daleles, kurių skersmuo mažesnis nei 0,5 μm. Todėl šios medžiagos tinka filtrų gamyboje[14,17].

Nanogijų panaudojimas biomedicinoje. Plačiausiai literatūros šaltiniuose aprašomas nanogijų panaudojimo galimybės biomedicinoje: implantų gamyboje, audinių inžinerijoje, vaistų pernešimo sistemose, tvarsliaivai.

Biologiniu požiūriu, beveik visi žmogaus audiniai ir organai yra nanopluoštinės struktūros[17].

Į neaustinę medžiagą galima įterpti įvairiausias medžiagas, kurios pasižymi savitu poveikiu žmogaus organizmui. NM gali būti naudojama kaip tvarstomoji medžiaga. Tvarstomoji

medžiaga turi atitikti keletą kriterijų: uždenkti žaizdos paviršių, lengvinti žaizdos gijimą, apsaugoti žaizdą nuo bakterijų, virusų ir kt., sugerti iš žaizdos išsiskiriančius skysčius, leisti odai kvėpuoti ir būti lengvai pašalinamas nuo žaizdos[24]. Buvo atliktas tyrimas, kurio metu į neaustinę medžiagą buvo įterpti du augimo hormonai: kraujagyslių endotelio augimo faktorius ir trombocitų kilmės augimo faktorius. Tyrimai buvo atlikti su žiurkės odos žaizdos modeliu. Remiantis gautais rezultatais galima teigti, kad dėka kraujagyslių endotelio augimo faktoriaus angiogenezė prasidėjo ankstyvoje gijimo fazėje. O trombocitų kilmės augimo faktorius teigiamai turėjo įtakos žaizdos epitelio regeneraciją bei funkcionuojančio audinio atsinaujinimą[25]. Per pastarąjį dešimtmetį mokslininkai pritaikė neaustines gijas įvairiems implantams. Neaustinės medžiagos įvedimas į implantą didina implanto paviršiaus plotą, gerina biologinį organizmo ir implanto suderinamumą, sumažindamas implanto atmetimo galimybę. Didžiausias neaustinės medžiagos privalumas implantu yra galimybė vaistinei medžiagai patekti tiesiai į reikiamą organizmo vietą[24]. Tiriant NM panaudojimą kaip implantą, į ją buvo įterptas polisulfonas ir nanohidroksipatitas. Šis implantas buvo skirtas implantavimui į gyvą organizmą po naviko šalinimo operacijos. Po *in vitro* tyrimų buvo nustatyta, kad implantas sėkmingai prailgintai atpalaiduoja vaistinę medžiagą, o po tyrimų su gyvų ląstelių kultūromis, buvo galima teigti, kad vaistinė medžiaga stabdo jau užkrėstų ląstelių metabolizmą, o sveikoms ląstelėms jokios įtakos neturi[26]. Elektrinio verpimo būdu sukurta neaustinė medžiaga savo savybėmis, tokiomis kaip didelis paviršius, elastingumas, plonumas bei galimybė iš jų sukurti 3D produktą, atitinka kraujagyslių protezams keliamus reikalavimus[11,27]. Iš neaustinės medžiagos buvo sukurtas 3D vamzdelio formos triušo kraujagyslės prototipas. Ant šio prototipo buvo uždėtos žmogaus vainikinių arterijų endotelio ląstelės. Mokslininkai šia dirbtine kraujagysle pakeitė triušio veną ir pastebėjo, kad prototipas išlaikė susiuvimą implantacijos metu bei nebuvo jokių kraujo pratekėjimų. Šis dirbtinė kraujagyslė išlaikė savo struktūrą net 7 savaites[27]. Kitame tyrime pagrįstu kraujagyslių prototipo kūrimu mokslininkai sėkmingai sukūrė polikaprolaktono neaustinės medžiagos transplantantą, kuris atitiko mechanines ir morfologines gyvo organizmo savybes. Vienodomis sąlygomis sukurti 9 transplantantai buvo implantuoti vietoj pilvo aortos 9 žiurkėms. Žiurkės buvo apžiūrimos 3, 6 ir 12 savaitę. Po 12 savaičių nebuvo pastebėta jokių trombozių ar aortos spindžio išsiplėtimų[28].

Audinių inžinerijoje labai svarbu sukurti idealų pagrindą, kuris pagal savo struktūrą ir biologines funkcijas atkartotų žmogaus audinių tarpląstelinę medžiagą. Toks pagrindas turi

pasižymėti mechaniniu ir biologiniu stabilumu. Elektriniu verpimo būdu suformuotas pagrindas turi būti tinkama terpė daugintis ląstelėms.

Bioaudinius sudaro du komponentai – karkasas ir ląstelės, kurios auginamos ant tų karkasų. Karkasai gali būti dviejų rūšių – gamtinės kilmės ir dirbtiniai. Gamtinės kilmės karkaso panaudojimo pavyzdys yra dr. Doris Taylor sukurta dirbtinė širdis, kai konstruojant organą recipiento kamieninės ląstelės buvo auginamos ant gamtinės kilmės struktūros, kuri gauta pašalinus donorinio audinio ląsteles. Dirbtiniai karkasai gaminami iš biologiškai suderinamų medžiagų, kurios gali būti įvairiai apdirbamos.

Elektrinio verpimo būdu formuojami pagrindai – neaustinės medžiagos naudojamos:

- Kremzlėms;
- Kaulams;
- Odai;
- Raumenims;
- Nervų sistemai.

Neaustinės medžiagos, suformuotos elektrinio verpimo būdu, iš nano – mikrogijų gali būti naudojamos ir kaip vaistų nešėjai. Į tokias sistemas galima įterpti tiek hidrofilinius, tiek hidrofobinius vaistus, o reguliuojant šių sistemų morfologiją, akytumą, sudėtį galima lengvai reguliuoti vaistų padavimą į žmogaus organizmą.

Vienas svarbiausių onkologijos uždavinių – rasti būdus, kaip kuo anksčiau diagnozuoti vėžį ir sukurti vaistus, kurie veiktų tik pažeistą organą. Šiuo metu naudojami vaistai ir jonizuojančioji spinduliuotė navikams švitinti nėra pakankamai selektyvūs – gydant pažeidžiami ir sveiki audiniai. V.Karabanovas savo tyrimais siekia sukurti tokias nanodalelių sistemas – platformas, kurios labai tiksliai transportuotų vaistus į ligos paveiktą audinio vietą.

Vaistų pernešimo sistemas nanogijų pagrindu galima suformuoti trim būdais: pirmasis – elektrinio verpimo būdu suformuojama neaustinė medžiaga iš nanogijų, kuri vėliau padengiama mažytėmis vaistų dalelėmis; antrasis – elektrinio verpimo būdu suformuojamos dviejų rūšių nanogijos: iš vaistų ir pagrindo polimero (nešėjas); trečiasis – prieš elektrinį verpimą vaistai sumaišomi su nešėju ir suformuojamos nanogijos[29,30].

1.7 Neaustinių medžiagų iš nanogijų savybių nustatyto būdai

Geometrinės nanogijų savybės tokias kaip nanogijos skersmuo, skersmens pasiskirstymas, nanogijos morfologija (skerspjūvio forma, paviršiaus nelygumas, akytumas) galima nustatyti naudojant skenuojantį elektroninį mikroskopą (SEM), transmisinį (peršviečiantį) elektroninį mikroskopą (TEM), atominės jėgos mikroskopą (AFM)[30,17].

Chemines nanogijų savybės, pavyzdžiui, nanogijų molekulinė struktūra nustatoma, naudojant infraraudonųjų spindulių Furje transformacijos (FTIR), branduolio magnetinio rezonanso (NMR) technologijas. Supermolekulinę struktūrą, apibūdinančią nanogijų makromolekulių formą, galima nustatyti naudojant plačiakampe rentgeno spindulių difrakcijos (WAXD), siaurojo kampo rentgeno spindulių sklaidos (SAXS), skenuojančiu kolorimetru (DSC) prietaisais[14,17].

Iš mechaninių savybių dažniausiai nagrinėjamos tempimo savybės pavienių nanogijų ar neaustinės medžiagos iš nanogijų. Neaustinių medžiagų iš nanogijų mechaninės savybės priklauso nuo nanogijų cheminės sudėties, skersmens, gamybos būdo ir nanogijų orientacijos[17].

2. TYRIMŲ METODIKA

2.1 Naudotos medžiagos ir metodai

Šiame skyriuje aptariamos medžiagos ir jų charakteristikos. Darbe naudotos dviejų skirtingų gamintojų žaliavos:

- Celiuliozės acetatas (Daicel, Japonija) (CA1)
- Celiuliozės acetatas (Pacetati, Kinija) (CA2)

Tirpiklis – cetonas:

- KSAN (Latvija)

Šiame etape pirmiausia buvo išnagrinėtos celiuliozės acetato žaliavos savybės, pagal tai kokias pateikia gamintojas. Žemiau išvardinti apibrėžimai, žaliavų savybės ir pagrindiniai kriterijai pagal kuriuos galima įvertinti žaliavų kokybę. Rezultatai pateikti 2.1.1 lentelėje.

2.1.1 lentelė. Gamintojo pateikiamos žaliavų savybės

	CA1	CA2
Drėgmė, %	0,90 – 0,99	2,10 – 2,25
Rūgštingumas, %	0,0020 – 0,0028	0,0000 – 0,0003
Lyginamasis klamp.	0,315	0,388
Koncentruotasis klamp.	50 – 55	50 – 56
Filtracija, g/m ²	27,00 – 27,15	27,12
Skaidrumas, %	64 – 66	90 – 93
Peleningumas, %	0,028	0,035
Termostabilumas, °C	190 – 200	200 – 210
Tūrinis svoris, g/l	400 – 500	300 – 400
Baltumas	70,46/-1,32	82,17/-0,31

Nuo šių pateiktų rezultatų priklauso polimerinio tirpalo savybės, tokios kaip klampa ar koncentracija, netgi polimerinio tirpalo švarumas.

- CA peleningumas

CA gamyboje į jos sudėtį patenka, ar tai kartu su celiulioze ir su kitomis medžiagomis naudojamomis CA gamyboje, be įrengimų korozijos produktų ir kiti nedideli kiekiai įvairių

neorganinės kilmės medžiagų, daugiausiai druskų. Kai kurios iš jų yra tyčia įvedamos į CA sudėtį, pavyzdžiui nedideli kiekiai kalcio ir magnio karbonatų laike CA susmulkinamo, padidinimui CA termo šviesai atsparumus. Paprastai, stengiamasi, kad visų šių neorganinių medžiagų kiekis būtų minimalus ir jau iškaitintų prie kelių šimtų laipsnių temperatūros neturėtų viršyti 0,1proc. nuo visos CA masės.

- Celiuliozės acetato drėgmė

CA nepriklauso higroskopinių medžiagų klasei ir užima tarpinę padėtį tarp hidrofiliųjų ir hidrofobiųjų polimerų grupių. Normalus ac higroskopiskumas priklauso nuo surištos acto rūgšties kiekio. Sorbuoto vandens kiekis turi įtakos į siūlų gamybą ir ją veikia nevienareikšmiai.

- Lyginamasis klampumas

Lyginamasis klampumas yra CA kokybinis rodiklis, nusakantis vidutinę polimero molekulinę masę arba polimerizacijos laipsnį, išreiškiamas sąlyginiu vienetu. Nustatymui lyginamojo klampumo naudojami kapiliariniai viskozimetrai, kuriuose išmatuojamas apibrėžto tūrio tirpiklio ištekėjimo laikas ir lygiai tokio pat tūrio praskiestų CA tirpalų ištekėjimo laikas.

- Koncentruotų tirpalų klampumas

Klampumas yra skysčių, dujų ir kietų kūnų vidinė trintis, priešinantis judėjimui – tekėjimui sluoksnių vienas kito atžvilgiu. Technikoje ir moksle yra žinomos ir skiriamos dvi klampumo sąvokos: dinaminės ir kinematinės. Dinaminiu klampumu yra vadinama pasipriešinimo jėga, atsirandanti judant dviem tirpalų gretimiesiems sluoksniams ir yra proporcinga greičio gradientui, esant normaliai tirpalo judėjimo kryptčiai. Kinematinium klampumu vadiname dydį skysčio (tirpalo) dinaminio klampumo santykį jo tankiui. CA koncentruotų tirpalų klampumų nustatymui, kaip žaliavos tirpalų kokybinis įvertinimas naudojami skirtingų koncentracijų tirpalai.

- CA tirpalų filtracinės savybės

Tai labai svarbus CA tirpalų kokybinis rodiklis. Jis nusako tiesiogiai filtracijos proceso eigą, gamybos ekonomiką ar netiesiogiai siūlų formavimo eigą ir jų kokybę. Jei tirpalų filtracinės savybės aukštos, t.y. tirpalai palyginamai švarūs yra tikimybė, kad filtracijos įrenginiai dirbs ilgiau. Kiekvienas filtracinių CA tirpalų nustatymo būdas skiriasi ne tik slėgimo skirtumu,

bet taip pat naudojamų tirpalų koncentracija, temperatūrinis režimu, filtravimo paketo sudėtimi ir praktiškai tarpusavyje nėra surišti.

- CA tirpalų skaidrumas

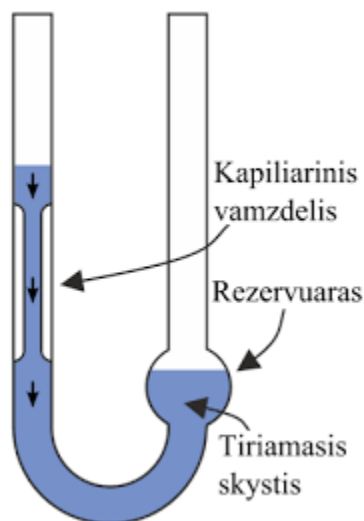
Tirpalų skaidrumas yra vienas iš daugelio kokybės rodiklių. Tai nėra pagrindinis kokybinis rodiklis, tai daugiau pagalbinis, papildantis filtracinį. Tirpalų skaidrumas tiesiogiai parodo gėlių kiekį tirpaluose, o tuo pačiu cheminį ir makromolekulinį nevienodumą tirpalų struktūrizaciją. Tirpalų skaidrumas nustatomas foto elektrokolorimetru arba analogiškų automatinių ar pusiau automatinių prietaisų pagalba. Skaidrumas turi įtakos siūlų kokybinėms savybėms, jam kintant didėja ar mažėja siūlų matiškumas.

2.2. Polimerinių tirpalų paruošimas

Pirmiausiai polimeriniai tirpalai buvo ruošiami celiuliozės acetato miltelius ištirpinant acetone esant kambario temperatūrai ($\pm 20^{\circ}\text{C}$). Tirpalo paruošimui naudotos laboratorinės talpos, pasvertas tam tikras kiekis celiuliozės ir užpildas reikiamu kiekiu acetono. Duomenys pateikti 2.2.1 lentelėje.

2.2.1 lentelė. Bandymams naudotas žaliavų kiekis

	CA1/CA2		
	6 proc.konc.	8 proc.konc.	10 proc.konc.
Žaliavos kiekis	31g	45g	55g
Acetono kiekis	470g	470g	470g
Aplinkos temp.	18°C	18°C	20°C
Aplinkos drėgmė	55%	40%	48%



Polimeriniai tirpalai maišyti sukamaisiais judesiais kratytuve 4 ir 12val. CA neaustinėms medžiagoms formuoti buvo paruošti polimeriniai tirpalai naudojant acetono tirpiklį. Tyrimų metu ruošti 6 %, 8 %, 10 % koncentracijų celiuliozės acetato tirpalai. Ištirpinus CA miltelius buvo vizualiai įvertintas tirpalų tolygumas, išsimaišymas ir nustatyta polimerinių tirpalų klampa. Išmatuota polimerinio tirpalo klampa, panaudojant stiklinį kapiliarinį viskozimetrą esantį „Dirbtinio pluošto“ cheminėje laboratorijoje.

Didėjant koncentracijai tirpalo klampa atitinkamai didėjo. Gauta: CA1 polimero esant 6% konc. klampa lygi $106 \pm 0,5$; CA2 polimero 6% konc. $111 \pm 0,5$; 8% konc. $337 \pm 0,5$ ir 10% konc. lygi $1007 \pm 0,5$, klampa matuota tris kartus išvedant bandymų vidurkį. Nustatymui lyginamojo klampumo naudojami kapiliariniai viskozimetrai, kuriuose išmatuojamas apibrėžto tūrio (50ml) tirpiklio ištekėjimo laikas ir lygiai tokio pat tūrio praskiestų CA tirpalų ištekėjimo laikas. Tirpalų klampa matuojama prie 20°C temperatūros, šiam tikslui bandiniai laikomi termostate 30min.

2.3. Neaustinių medžiagų formavimas elektrinio verpimo metodu

Neaustinė medžiaga suformuota „Nanospider“ įrenginiu esančiu KTU, Mechanikos inžinerijos ir dizaino fakultete. Elektriniam verpimui buvo panaudotas dantytas elektrodas.



2.3. pav. Elektrinio verpimo įrenginys

Elektrinio verpimo pagrindas – aukštos įtampos nuolatinės srovės maitinimo šaltinis, kurio neigiamas elektrodas prijungtas prie besisukančio kolektoriaus, o teigiamas elektrodas –

besisukantis dantytasis cilindras. Išmaišyti polimeriniai tirpalai buvo supilami į lovelį su cilindru, horizontaliai pritvirtintą prie įrenginio pagrindo. Suformuotos nano-mikrogijos buvo surenkamos ant horizontalaus besisukančio pagrindo, apvilktu filjerine neaustine medžiaga iš polipropileno gijų. Elektrinio verpimo proceso metu aplinkos oro sąlygos ($t^{\circ}=18-21\text{ }^{\circ}\text{C}$ ir $\varphi=40-50\%$ santykinis oro drėgnumas). Formuojant nano-mikrogijas iš skirtingų polimerinių medžiagų, buvo parenkami skirtingi elektrinio verpimo parametrai. Bandymo metu buvo taikyti tokie elektrinio verpimo parametrai: įtampa (V) – 45, 55, 65 kV, atstumas tarp elektrodų – 13 cm.

2.4. Elektrinio verpimo būdu suformuotų nano-mikrogijų charakterizavimas

Suformuotų neaustinių medžiagų morfologija ir ją atitinkantys nano-mikrogijų skersmenys buvo analizuojami skenuojančiu elektronų mikroskopu (SEM), esančiu Mechanikos inžinerijos ir dizaino fakultete ir esančiu Energetikos institute. Naudotas „Quanta 200“ FEG SEM įrenginys. Nano-mikrogijų skersmenys buvo nustatyti iš SEM nuotraukų naudojant kompiuterinę programą NIKON NIS – Elementi D.



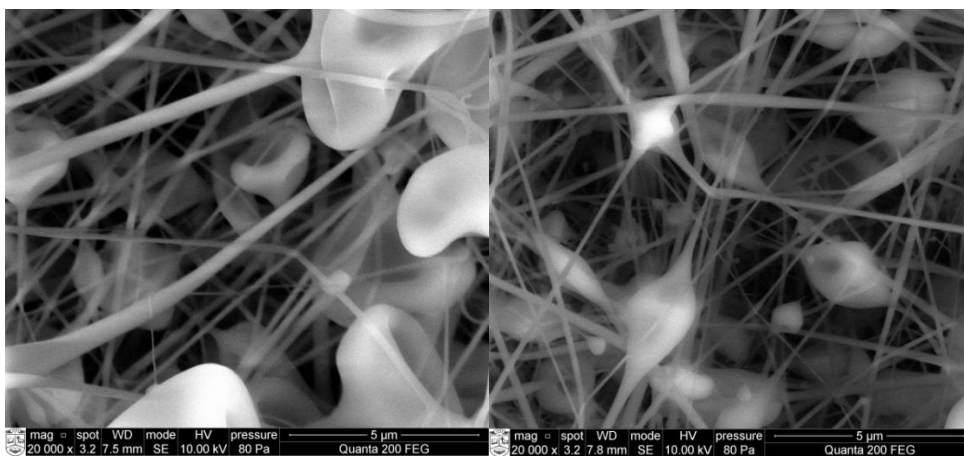
2.4. pav. Skenuojantis elektronų mikroskopas

SEM nuotraukos matuotos $5\mu\text{m}$ masteliu, gijų skersmuo matuotas 150 taškų. Bandiniuose gavus vizualiai didesnio skersmens gijas, jo diametras matuotas 55 ir 25 taškuose, nes kai kuriuose bandiniuose gijos buvo per storos arba per daug sulipusios, turinčios defektų.

3. Rezultatai ir jų aptarimas

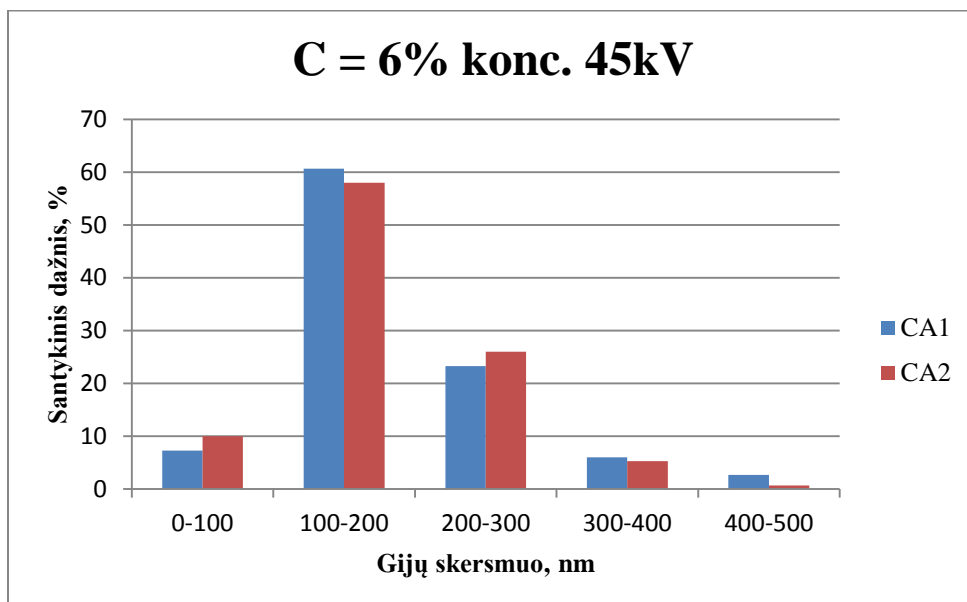
3.1 Neaustinės medžiagos struktūra naudojant skirtingas žaliavas

Bandymas atliktas iš paruošto 6% polimerinio tirpalo. Pirmuoju atveju naudota CA1 žaliava, antruoju CA2 žaliava. Verpimo metu nustatyta 45kV įtampa, pasirinktas smulkiai dantytasis elektrodas, verpta 3 min. Pateiktos neaustinės medžiagos iš celiuliozės acetato struktūros nuotraukos yra 20000 kartų padidintos. Suformuotos neaustinės medžiagos struktūra vienu ir kitu atveju labai panaši, turinti defektų, netolygi, matomos gijos nevienodo skersmens.



a)

b)



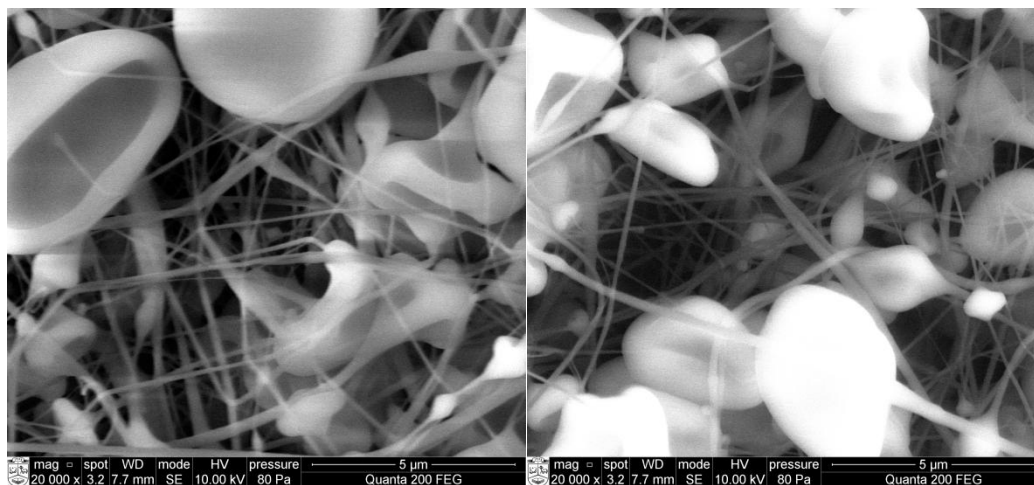
c)

3.1.1 pav. a) SEM nuotrauka neaustinės medžiagos iš CA1 celiuliozės acetato nanomikrogijų, esant 5μm masteliu, didinimas 20000 kartų b) SEM nuotrauka neaustinės

medžiagos iš CA2 celiuliozės acetato nano-mikrogijų, esant 5 μ m, didinimas 20000 kartų c) histograma rezultatų, verptas C=6% konc. tirpalas, kai įtampa 45kV, atstumas tarp elektrodų 13 cm naudojant skirtingas celiuliozės acetato žaliavas

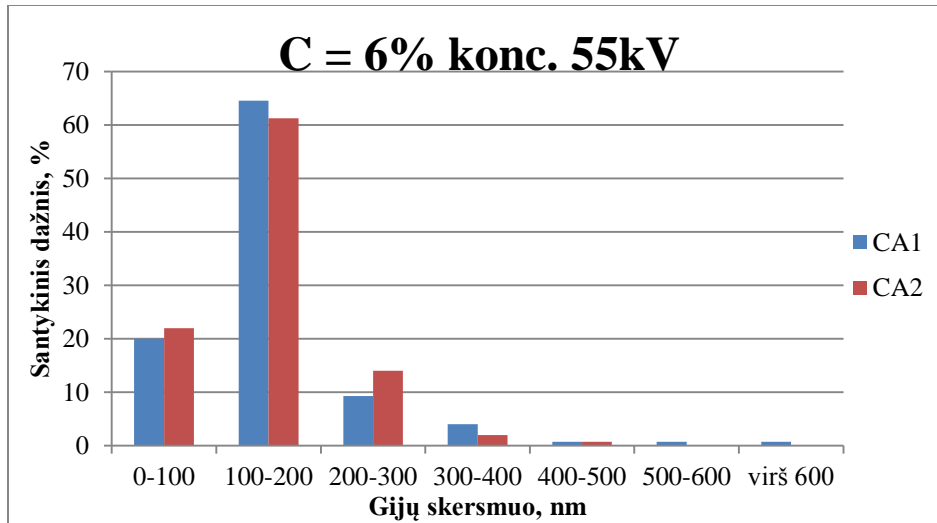
Iš pateiktų rezultatų 3.1.1 pav. c) matyti kad, didžiausią procentinę dalį, apie 60% suformuojama gijų, kurių skersmuo kinta 100 – 200 nm ribose, nepriklausomai nuo panaudotos žaliavos. Nuo 0 iki 200 nm skermens gijos sudaro apie 70% visų gautų rezultatų abejuose bandiniuose.

Kitu atveju naudojant skirtingas žaliavas buvo padidinta įtampa. 3.1.2 paveiksle pateikta neaustinių medžiagų struktūra suformuota iš paruošto 6% polimerinio tirpalo, kai įtampa 55kV. Pateiktos neaustinės medžiagos struktūros nuotraukos yra 20000 kartų padidintos. Pirmoje nuotraukoje yra 13 defektų, antroje 14, todėl naudojant skirtingų gamintojų žaliavas nepastebima skirtumų tarp suformuotų neaustinių medžiagų.



a)

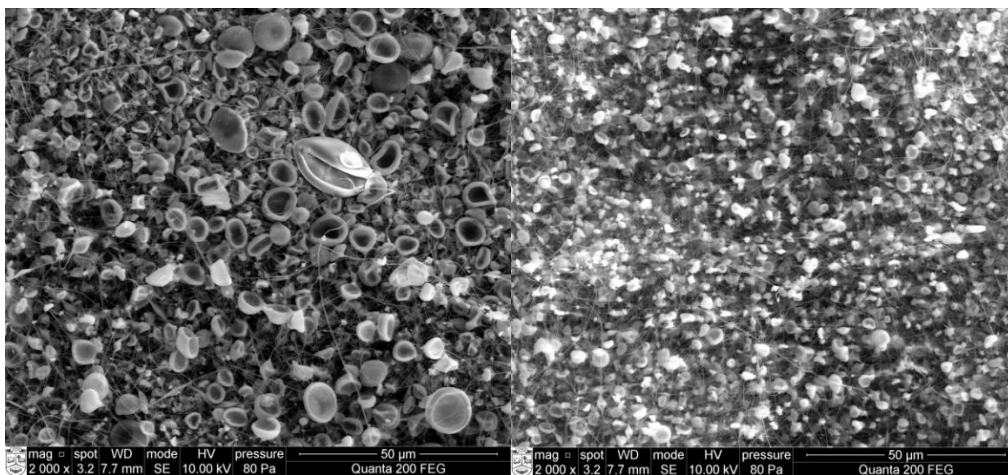
b)



c)

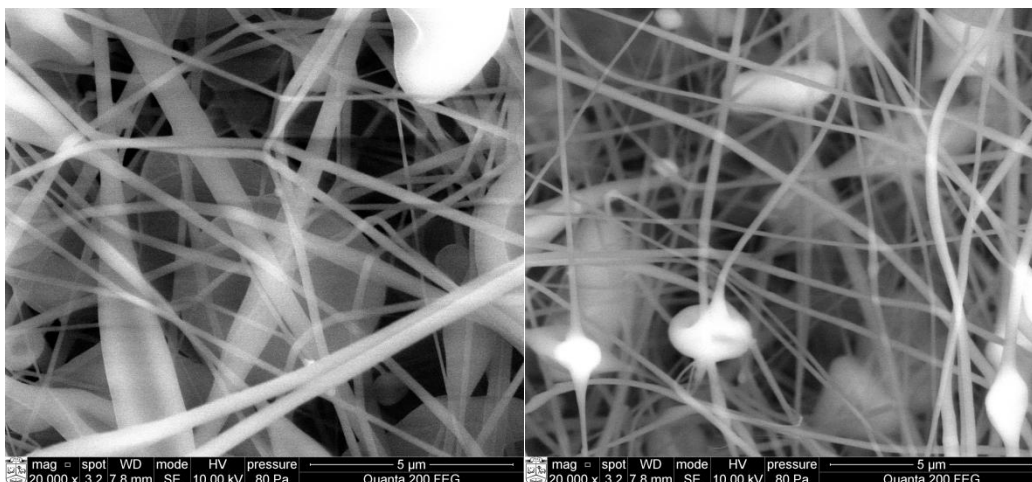
3.1.2 pav. a) SEM nuotrauka neaustinės medžiagos iš CA1 celiuliozės acetato nano-mikrogijų, esant 5µm masteliu, didinimas 20000 kartų b) SEM nuotrauka neaustinės medžiagos iš CA2 celiuliozės acetato nano-mikrogijų, esant 5µm, didinimas 20000 kartų c) histograma rezultatų, verptas C=6% konc. tirpalas, kai įtampa 55kV, atstumas tarp elektrodų 13 cm naudojant skirtingas celiuliozės acetato žaliavas

Pateiktame 3.1.2 paveiksle, toks pat rezultatas kaip pateiktame grafike 3.1.1 c, daugiausiai yra gijų, apie 70%, kurių skersmuo kinta 100 – 200 nm ribose, tačiau padidinus įtampą atsiranda gijų, kurių skersmuo siekia 600 nm, tokių gijų yra tik apie 2% visų matuotų rezultatų. Galima teigti, kad padidinus įtampą, didesnę procentinę dalį sudaro gijos, kurių skersmens intervalas neženkliai svyruoja. Net 94% rezultatų sudaro gijos, kurių skersmuo nuo 0 iki 200 nm.



a)

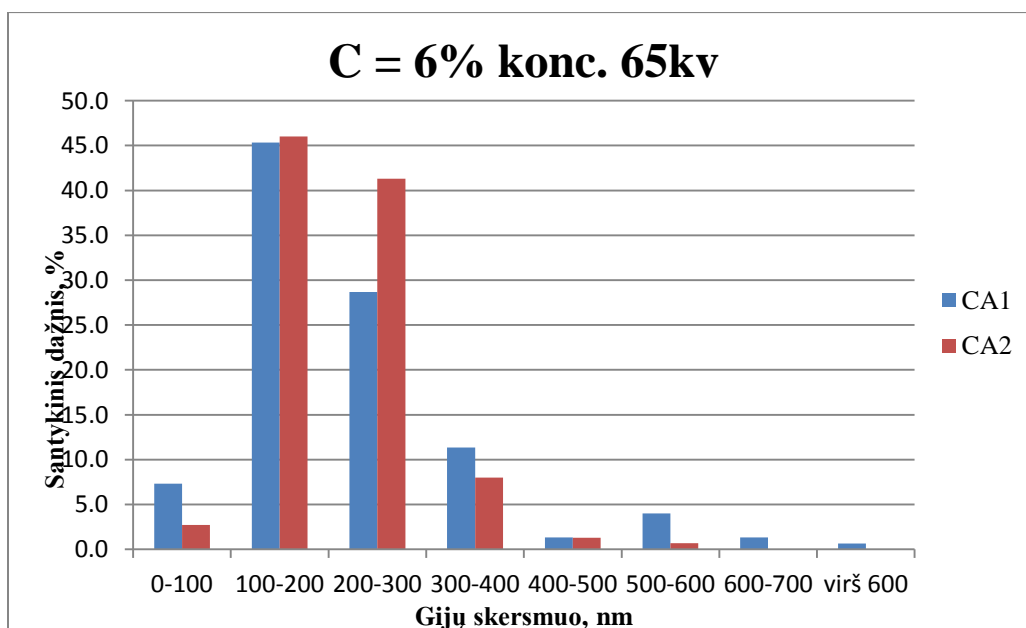
b)



c)

d)

Sekančio bandymo metu (3.1.3 paveikslas a,b,c,d) buvo padidinta įtampa iki 65kV. Suformuotos neaustinės medžiagos struktūroje defektų nesumažėjo, tačiau atsirado didesnio skersmens gijų. Pirmose dvejuose nuotraukose pateikta 2000 kartų padidinta gauta struktūra, sekančiose nuotraukose 20000 kartų padidinta struktūra. Iš pateiktų rezultatų matyti, kad didinant įtampą defektiškumas nemažėja. Abejose nuotraukose apie 10 defektų.



e)

3.1.3 pav. a) SEM nuotrauka neaustinės medžiagos iš CA1 celiuliozės acetato nanomikrogijų, esant 5μm masteliu, didinimas 20000 kartų b) SEM nuotrauka neaustinės

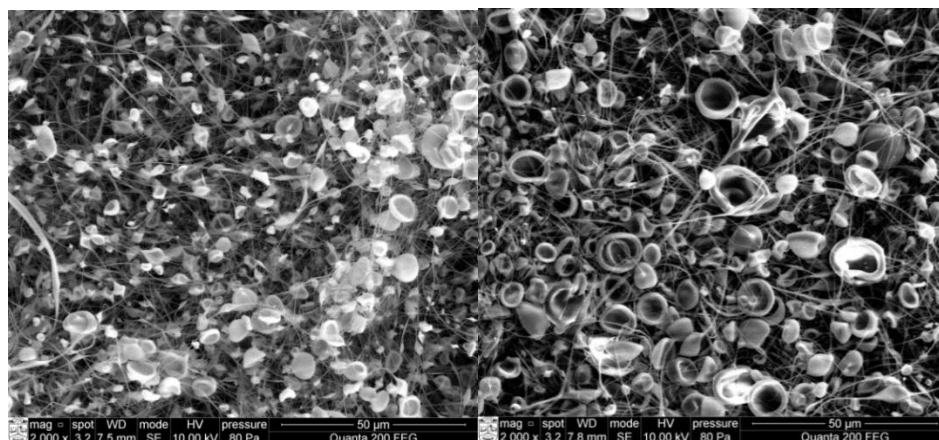
medžiagos iš CA2 celiuliozės acetato nano-mikrogijų, esant 5µm, didinimas 20000 kartų c) histograma rezultatų, kai verptas C=6% konc. tirpalas, kai įtampa 65kV, atstumas tarp elektrodų 13 cm naudojant skirtingas celiuliozės acetato žaliavas

Iš 3.1.3 pav. grafinio vaizdavimo matyti, kad padidinus įtampa atsiranda gijų, kurių skersmuo yra 500 – 600 nm intervale, bei didesnės nei 600 nm, tačiau tai pasireiškia tik CA1 žaliavoje. Apie 45% yra gijų, kurių skersmuo kinta 100 – 200 nm ribose. 600 nm skermens gijų gaunama nedaug, apie 6%, tačiau manoma, jog dėl žaliavos savybių atsirandantis efektas, lemia tokią neaustinės medžiagos struktūrą. Mažesnio dydžio dalelės ištirpusios acetone padidina tirpalo polimerizacijos laipsnį, ko pasekoje gaunamos didesnio skersmens gijos, o verpiant tirpalas greičiau klampėja, suformuodamas tirpalo lašelius neaustinės medžiagos struktūroje.

Išanalizavus ir apibendrinant gautus rezultatus galima daryti išvadą, kad celiuliozės acetato rūšis neturi įtakos formuojamai neaustinės medžiagos struktūrai. Palyginti bandymai, kuriuose neaustinės medžiagos struktūra formuota prie trijų skirtingų įtampų (45, 55, 65 kV) ir visuose pateiktose SEM nuotraukose matoma panašus defektų kiekis, o matuojant gijų skersmenį gauti panašūs rezultatai.

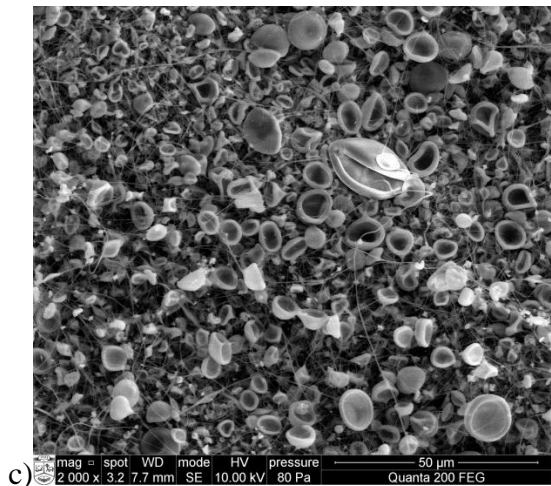
3.2 Neaustinės medžiagos struktūra verpiant skirtingos įtampos parametrais

Bandymui naudotas 6% polimerinis tirpalas iš CA1 žaliavos. Verpta prie trijų skirtingų įtampų (45, 55, 65kV), naudotas smulkiai dantytasis elektrodas, verpimas truko 3 min. Pateiktose nuotraukose matyti labai daug defektų, 3.2.1 pav. a, b, c pateiktose 2000 kartų padidintose nuotraukose suformuotos neaustinės medžiagos struktūra labai panaši, matomi suformuoti polimerinio tirpalo lašeliai. Ydų kiekis nesumažėjo padidinus įtampą, grafinė analizė (3.2.1 d pav.) parodė, kad padidėjo gijų skermuo.

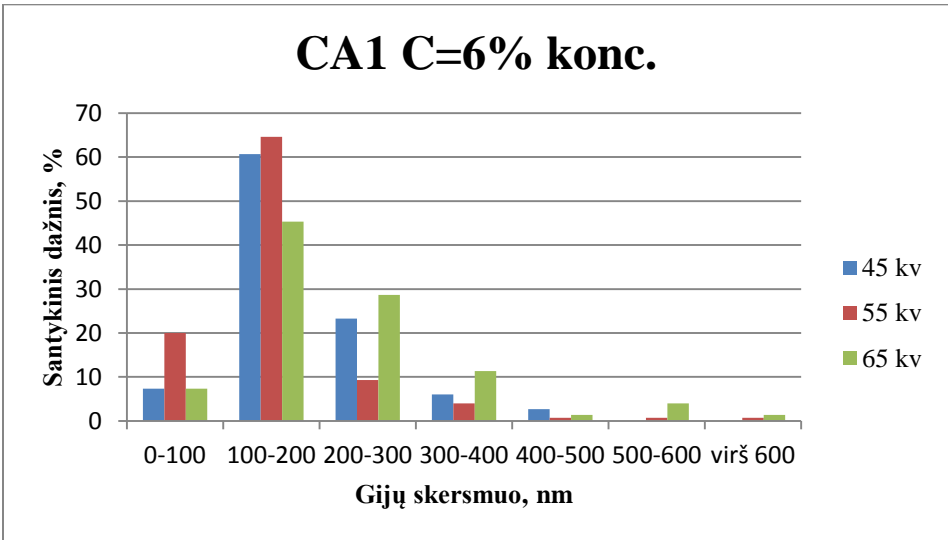


a)

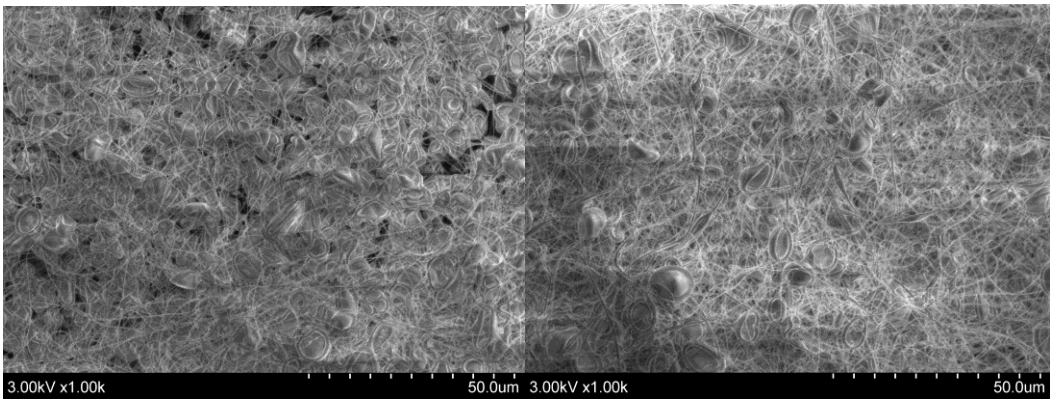
b)



c)

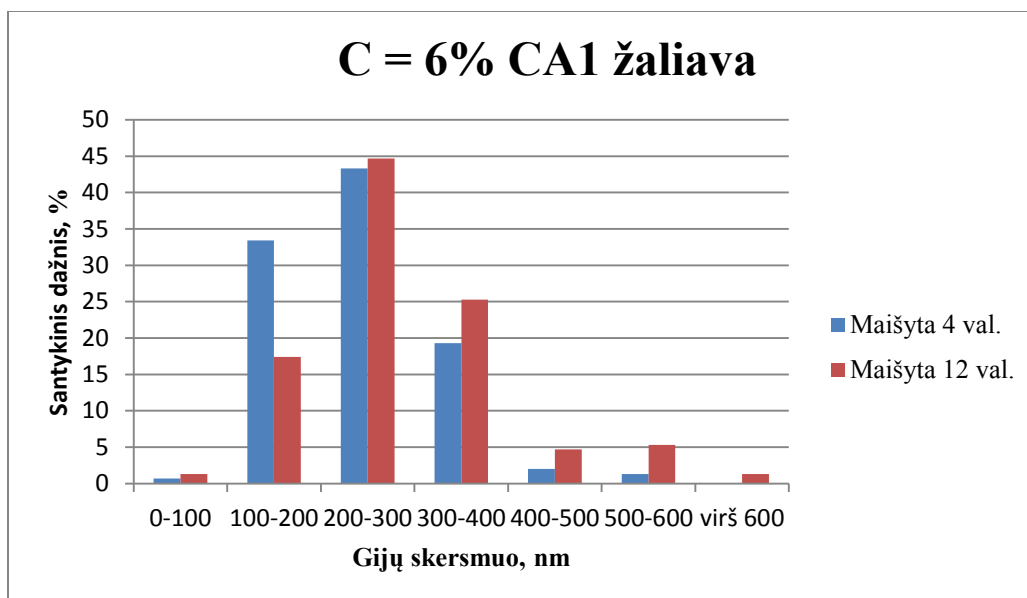


d)



e)

f)



g)

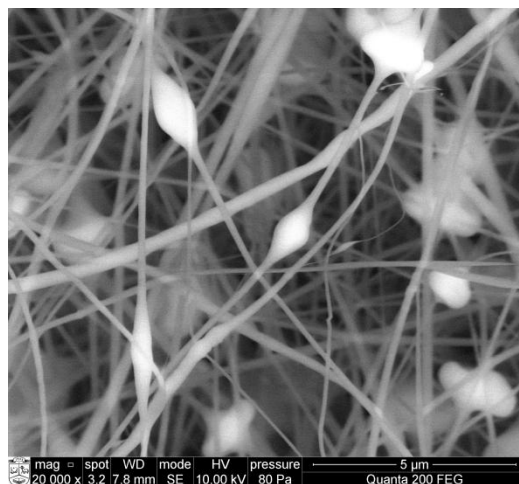
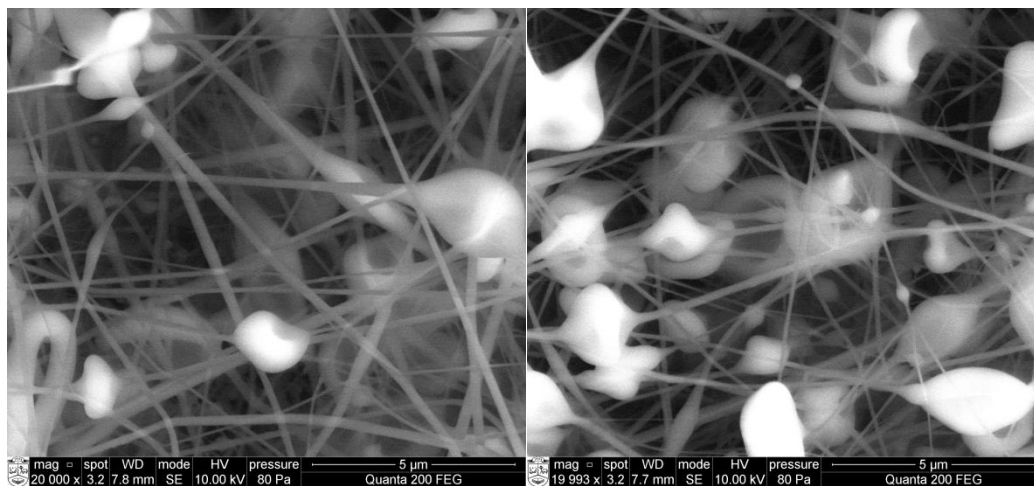
3.2.1 pav. a) SEM nuotrauka neaustinės medžiagos iš CA1, kai įtampa 45 kV, esant 5µm, didinimas 20000 kartų b) SEM nuotrauka neaustinės medžiagos iš CA1, kai įtampa 55 kV, esant 5µm, didinimas 20000 kartų c) SEM nuotrauka neaustinės medžiagos iš CA1, kai įtampa 65 kV, esant 5µm, didinimas 20000 kartų d) histograma rezultatų, kai C=6% konc. tirpalas, verpiant CA1 žaliavą, naudojant skirtingas įtampas e) SEM nuotrauka, neaustinės medžiagos iš CA1, esant 5µm, didinimas 20000 kartų 4 val. maišymas f) SEM nuotrauka, neaustinės medžiagos iš CA1, esant 5µm, didinimas 20000 kartų 12 val. maišymas g) histograma rezultatų, kai skirtingas polimerinio tirpalo maišymo laikas

Didinant įtampą gaunamos didesnio skersmens gijos siekiančios 600 nm, taip pat 3.2.1 d paveiksle, esant 6 % koncentracijos tirpalui didžiausią procentinį kiekį sudaro gijos, kurių skersmuo svyruoja tarp 100 – 200 nm. Pasiekus maksimalią bandymams pasirinktą įtampą matome, kad gijų skersmuo ženkliai padidėja, gaunami didesnio išsibarstymo intervalai, nes prie maksimalios įtampos apie 50% gijų yra, kurių skersmuo 200 nm, tačiau gauta apie 7% gijų, kurių skersmuo virš 400 nm.

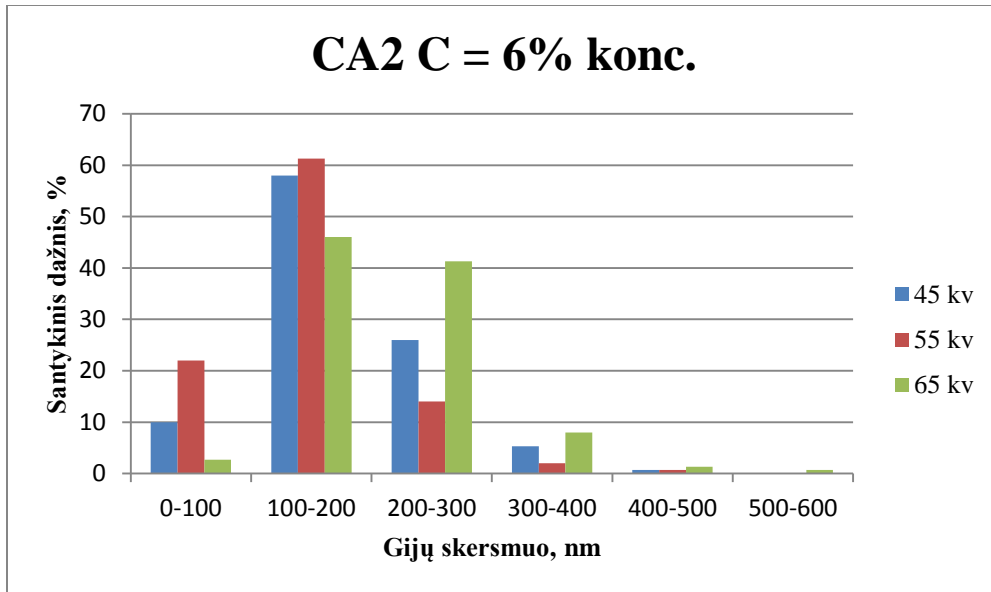
3.2.1 g grafike pateiktas skirtingas C=6% koncentracijos polimerinio tirpalo iš CA1 žaliavos maišymo laikas. Šiame darbe visi polimeriniai tirpalai buvo ruošiami juos maišant tol kol ištirpsta celiuliozės acetatas, tačiau gavus labai daug defektų suformuotose neaustinių

medžiagų struktūrose, buvo nuspręsta įvertinti ruošiamų polimerinių tirpalų maišymo laiką, ryšium tuo, kad įvertinti ar defektų kiekis, bei gautų gijų skersmuo priklauso nuo maišymo laiko.

Pateiktame bandyme (3.2.2 pav.) naudota CA2 žaliava, lygiai taip kai anksčiau minėta, verpta prie trijų skirtingų įtampų (45, 55, 65kV), 6% koncentracijos polimerinis tirpalas. Nuotraukos padidintos 20000 kartų. Suformuota neaustinės medžiagos struktūra matyti, kad turi defektų, kurie neišnyksta verpimo metu didinant įtampą. Visose nuotraukose yra apie 15 defektų, polimerinių tirpalo lašelių.



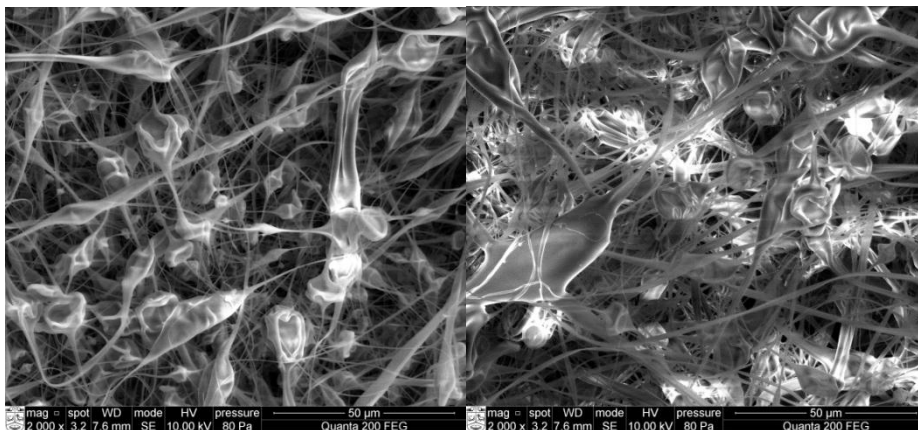
c)



d)

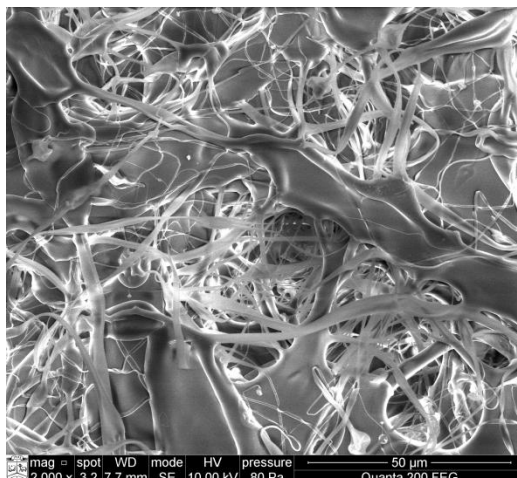
3.2.2 pav. a) SEM nuotrauka neaustinės medžiagos iš CA2, kai įtampa 45 kV, esant 5µm, didinimas 20000 kartų b) SEM nuotrauka neaustinės medžiagos iš CA2, kai įtampa 55 kV, esant 5µm, didinimas 20000 kartų c) SEM nuotrauka neaustinės medžiagos iš CA2, kai 65 kV įtampa, esant 5µm, didinimas 20000 kartų d) histograma rezultatų, kai C=6% konc. tirpalas, verpiant CA2 žaliavą, naudojant skirtingas įtampas

Iš 3.2.2 d) grafinio vaizdavimo matyti labai panašūs rezultatai kaip buvo pateikta 3.2.1 paveiksle, verpiant polimerinį tirpalą iš CA2 žaliavos, didinant įtampa, gaunamos didesnio skermens gijos. Verpiant prie 55kV įtampos, net 50% gijų yra virš 600 nm. Prie 55 ir 65kV įtampos nėra gijų nuo 0 iki 100 nm intervale. SEM nuotraukose matomos defektinės tirpalo dėmelės ir gautos didelio skersmens gijos.

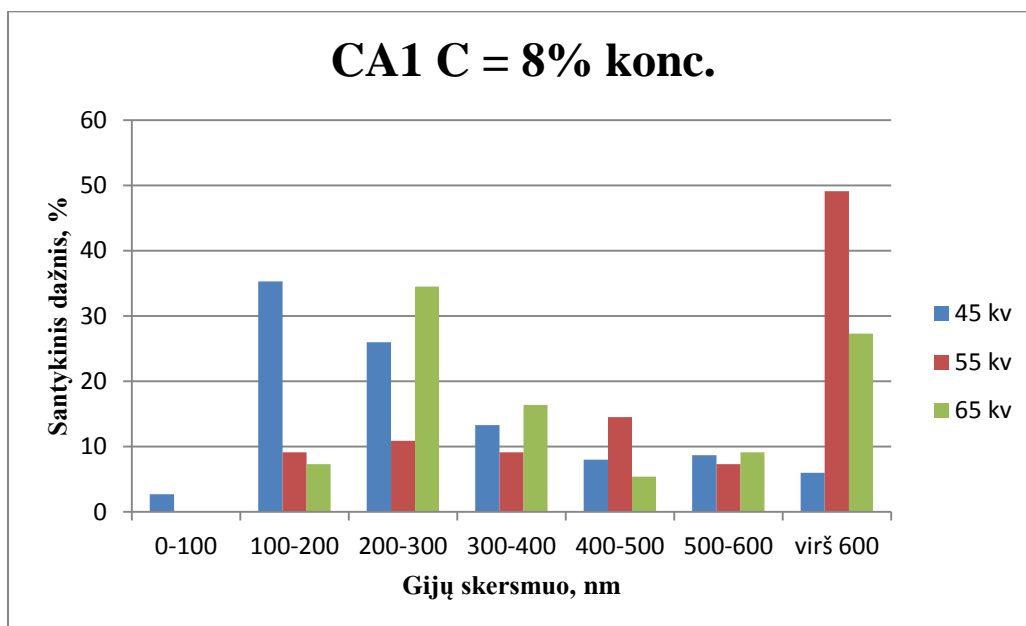


a)

b)



c)

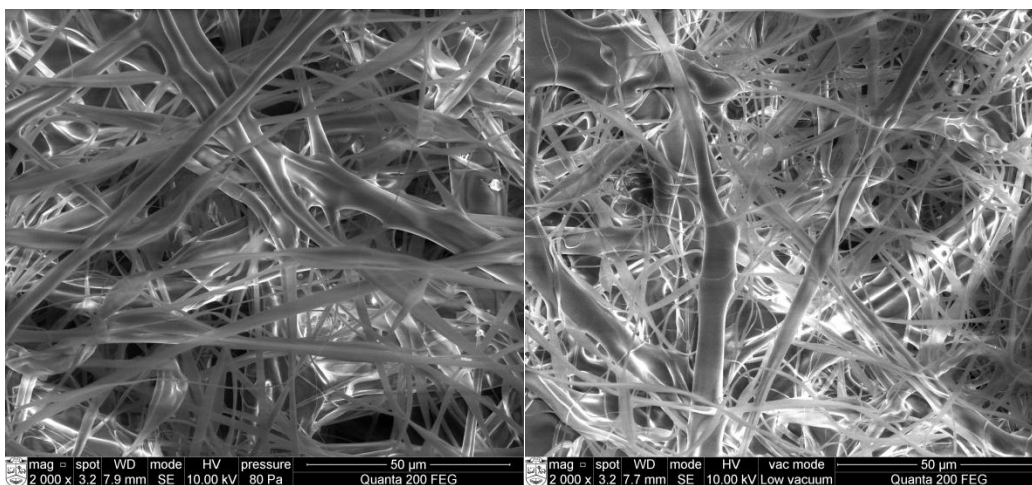


d)

3.2.3 pav. a) SEM nuotrauka neaustinės medžiagos iš CA1, kai įtampa 45 kV, esant 5μm, didinimas 20000 kartų b) SEM nuotrauka neaustinės medžiagos iš CA1, kai įtampa 55 kV, esant 5μm, didinimas 20000 kartų c) SEM nuotrauka neaustinės medžiagos iš CA1, kai 65 kV įtampa, esant 5μm, didinimas 20000 kartų d) histograma rezultatų, kai C=6% konc. tirpalas, verpiant CA1 žaliavą, naudojant skirtingas įtampas

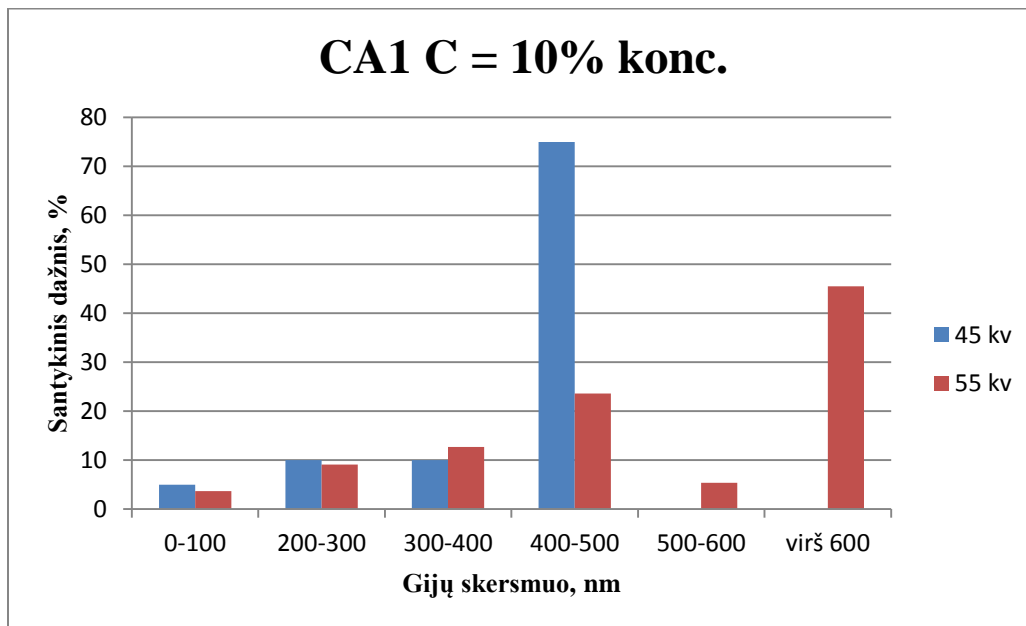
Bandymui naudotas 10% polimerinis tirpalas iš CA1 žaliavos. Gauti rezultatai labai panašūs, kaip 3.2.2 d paveiksle, matome, kad padidinus įtampą, atsiranda didesnio skersmens, virš 600 nm, gijų. Suformuota neaustinės medžiagos struktūra neturi defektų, tačiau gautos gan didelio skersmens gijos, gijų skermuo matuotas tik 25 taškuose nes, gijos sulipusios,

pasiskirsčiusios netolygiai. Pateiktame 3.2.3 d) grafike matyti, kad gautos gijos labai didelio skermens. Prie 55 kV įtampos 50% gautų gijų yra virš 600 nm. Pateikta rezultatų analizė nėra tiksli, todėl tai vertinama kaip rezultatų pasiskirstymas ir negalimas rezultatų tikslus palyginimas. 3.2.4 a, b, c pav. pateiktuose rezultatuose prie 45kV įtampos suformuotos neaustinės medžiagos gijų skersmuo buvo matuojamas 55 taškuose, o verpiant prie 55kV įtampos tik 25 taškuose. Todėl rezultatai nėra tikslūs ir toliau neanalizuojami.



a)

b)



c)

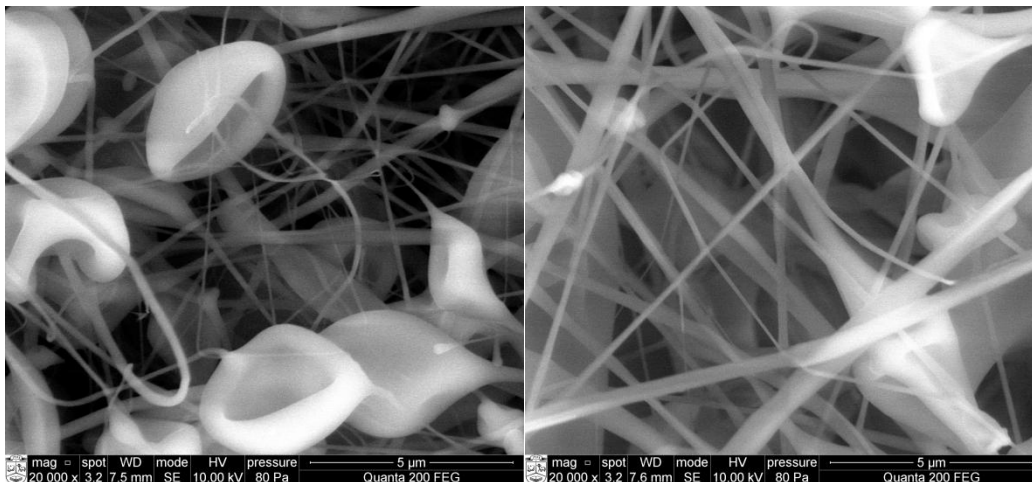
3.2.4 pav. a) SEM nuotrauka neaustinės medžiagos iš CA1, kai įtampa 45 kV, esant 5μm, didinimas 2000 kartų b) SEM nuotrauka neaustinės medžiagos iš CA1, kai įtampa 55

kV, esant 5µm, didinimas 2000 kartų c) histograma rezultatų, kai C=10% konc. tirpalas, verpiant CA1 žaliavą, naudojant skirtingas įtampas

Apibendrinant gautus rezultatus galima daryti išvadą, kad formuojant neaustinę medžiagą iš celiuliozės acetato, keičiant verpimo įtampą susiformuoja didesnio skersmens gijos. Palyginti bandymai, kuriuose neaustinės medžiagos struktūra formuota prie trijų skirtingų įtampų (45, 55, 65 kV) ir pateiktose SEM nuotraukose ydų skaičius nemažėja, o matuojant nano-mikrogijų skersmenį gauta, kad padidinus įtampą iki 65 kV gijų skersmuo yra virš 600 nm.

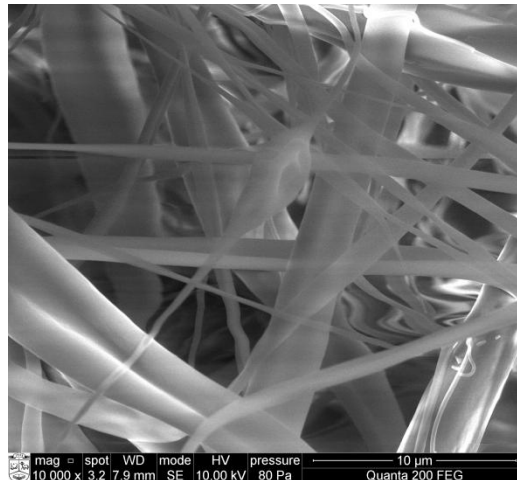
3.3 Neaustinės medžiagos struktūra verpiant skirtingos koncentracijos polimerinius tirpalus

Bandymui naudoti trijų skirtingų koncentracijų polimeriniai tirpalai (6, 8, 10%) iš CA1 žaliavos. Suformuotos neaustinės medžiagos struktūroje pateiktose SEM nuotraukose matyti, kad gijų defektiškumas sumažėja didinant polimerinio tirpalo koncentraciją iki C=10%. 3.5.1 pav. a) SEM nuotraukoje yra 11 defektų, b) 6, o c) nuotraukoje tik 1 defektas, panašus į tirpalo dėmelę. Nuotraukose matoma, kad gijos lygios, be susidariusių polimero sankaupų.

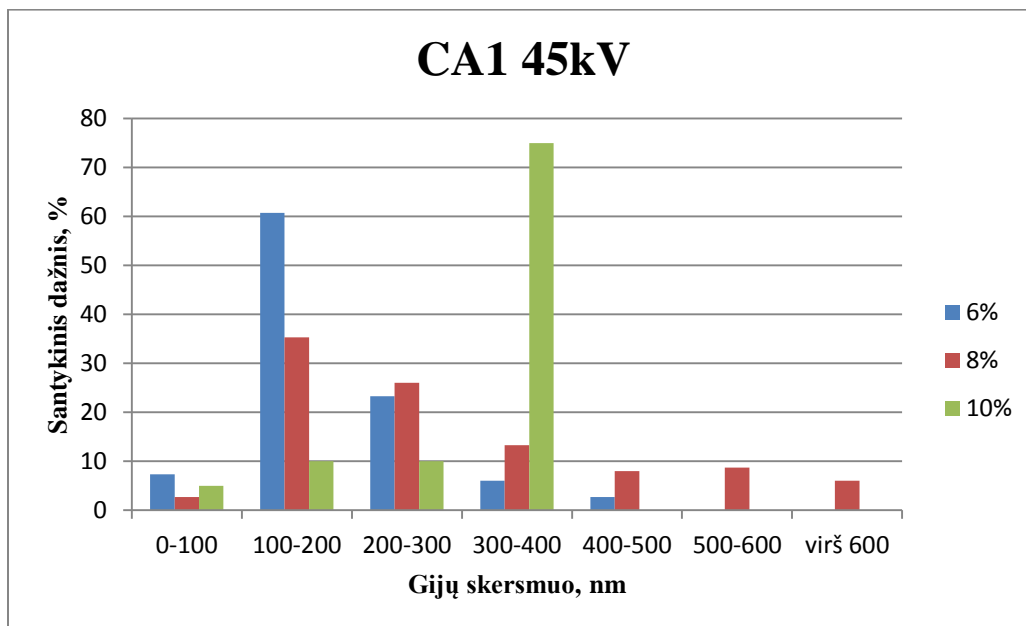


a)

b)



c)

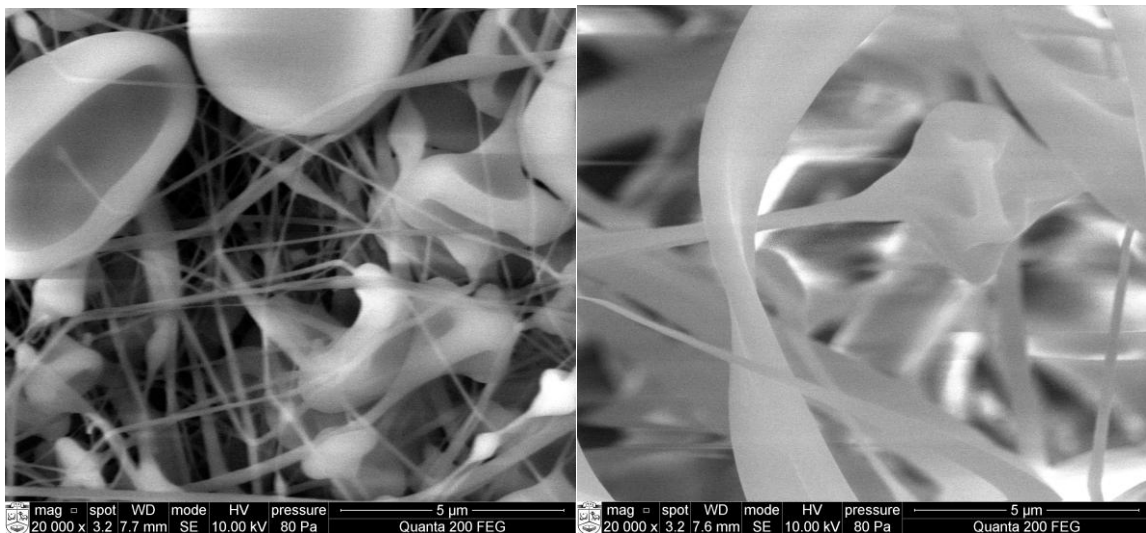


d)

3.3.1 pav. a) SEM nuotrauka neaustinės medžiagos, kai polimerinio tirpalo koncentracija C=6%, įtampa 45 kV, esant 5μm, didinimas 20000 kartų b) SEM nuotrauka neaustinės medžiagos, kai polimerinio tirpalo koncentracija C=8%, įtampa 45 kV, esant 5μm, didinimas 20000 kartų c) SEM nuotrauka neaustinės medžiagos, kai polimerinio tirpalo koncentracija C=6%, įtampa 45 kV, esant 10μm, didinimas 10000 kartų d) histograma rezultatų, kai naudotas skirtingų koncentracijų tirpalas, verpiant CA1 žaliavą, prie 45kV įtampos

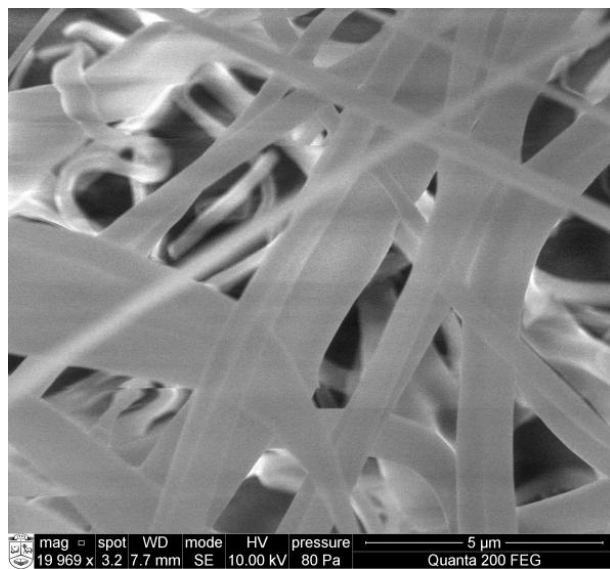
SEM nuotraukose 3.3.2 a b ir c, matosi, kad didinant koncentraciją išnyksta defektų kiekis gijose, tačiau gijų skersmuo taip pat didėja. A paveiksle pavaizduota neaustinės medžiagos

struktūra, kai polimerinio tirpalo koncentracija $C=6\%$, o gijų skersmuo (apie 68%) yra 100 – 200nm intervale. B ir C nuotraukose defektų nėra, o gijų skersmuo siekia 600nm, tokių gijų yra 50%.

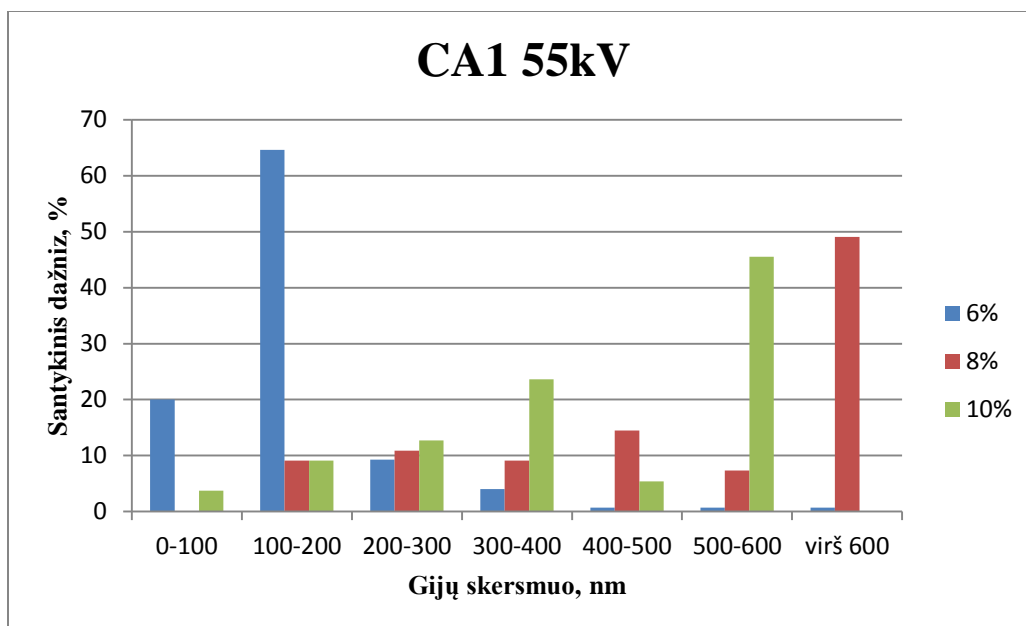


a)

b)



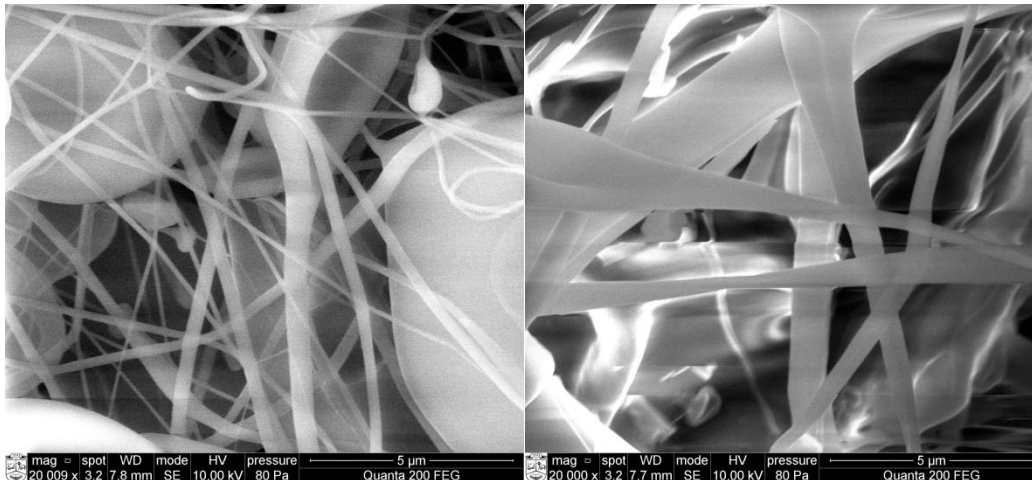
c)



d)

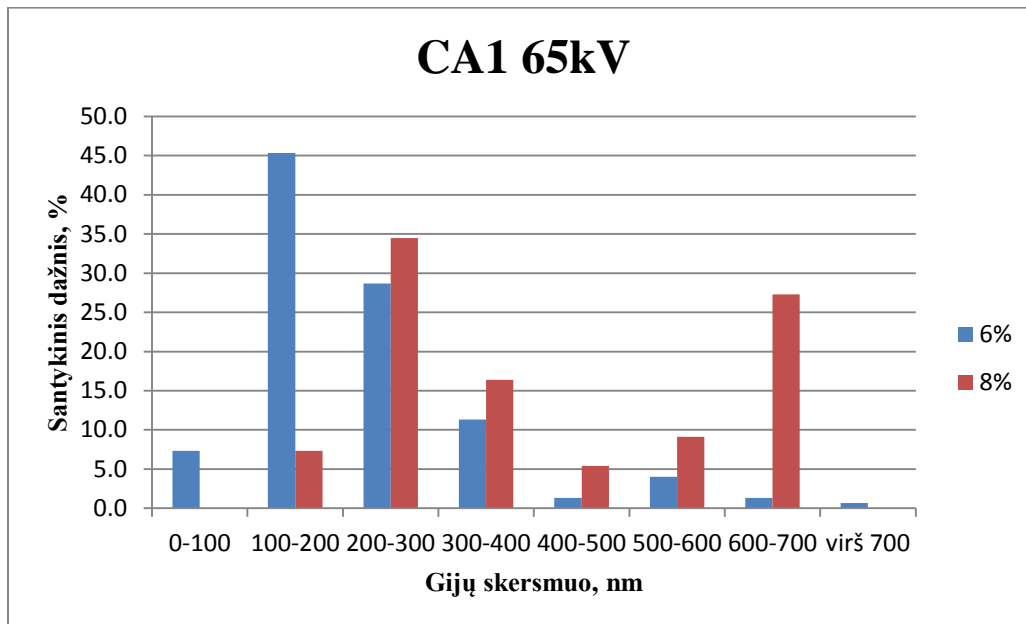
3.3.2 pav. a) SEM nuotrauka neaustinės medžiagos, kai polimerinio tirpalo koncentracija C=6%, įtampa 55 kV, esant 5μm, didinimas 20000 kartų b) SEM nuotrauka neaustinės medžiagos, kai polimerinio tirpalo koncentracija C=8%, įtampa 55 kV, esant 5μm, didinimas 20000 kartų c) SEM nuotrauka neaustinės medžiagos, kai polimerinio tirpalo koncentracija C=10%, įtampa 55 kV, esant 5μm, didinimas 20000 kartų d) histograma rezultatų, kai naudotas skirtingų koncentracijų tirpalas, verpiant CA1 žaliavą, prie 55kV įtampos

3.3.3 pav. pateiktas bandymas, kurio metu buvo nustatyta maksimali 65 kV įtampa. Prie šios įtampos buvo verpti C=6% ir C=8% koncentracijų polimeriniai tirpalai. C=10% koncentracijos tirpalas nebuvo verptas, nes verpiant prie C=8% koncentracijos, tirpalas pradėjo klampėti, ant dangos kur buvo surenkama neaustinė medžiaga, buvo galima matyti tirpalo ląšelius, o verpimo metu nuo elektrodo skriejo polimerinio tirpalo gabalėliai.



a)

b)



c)

3.3.3 pav. a) SEM nuotrauka neaustinės medžiagos, kai polimerinio tirpalo koncentracija C=6%, įtampa 65 kV, esant 5μm, didinimas 20000 kartų b) SEM nuotrauka neaustinės medžiagos, kai polimerinio tirpalo koncentracija C=8%, įtampa 65 kV, esant 5μm, didinimas 20000 kartų c) histograma rezultatų, kai naudotas skirtingų koncentracijų tirpalas, verpiant CA1 žaliavą, prie 65kV įtamos

Pateiktose SEM nuotraukose 3.3.3 a ir b paveiksluose matyti, kad verpiant C=8% koncentracijos tirpalą defektai išnyko. Analizuojant gijų skersmenį gauta, kad prie didesnės koncentracijos polimerinio tirpalo, gijų skersmuo vyrauja 200 – 700 nm intervale, o iš C=6%

koncentracijos tirpalo formuojant neaustinę medžiagą gauta, kad didžiausią, apie 70%, dalį sudaro gijos, kurių skersmuo nuo 100 iki 300 nm.

Padidinus polimerinio tirpalo koncentraciją, ženkliai sumažėjo ydų skaičius, o esant $C=10\%$ polimerinio tirpalo koncentracijai, jų visai neliko. Verpiant prie didžiausios įtampos apie 50% nano-mikrogijų gauta 500 – 600 nm intervale. Geriausi rezultatai gauti, kai $C=10\%$, o įtampa 45 kV. Pateiktoje SEM nuotraukoje neaustinės medžiagos struktūroje nėra defektų, o nano-mikrogijų skersmuo kinta 300 – 400 nm ribose, ir tai sudaro apie 75% visų suformuotų gijų.

IŠVADOS:

1. Darbo metu paruošti polimeriniai tirpalai, panaudojus celiuliozės acetatą ir acetoną, bei išmatuota jų klampa;
2. Suformuotos neaustinės medžiagos, naudojant paruoštus polimerinius tirpalus. Gautos nano-mikrogijos buvo charakterizuotos atlikus skenuojančią elektroninę mikroskopiją. Visų gijų struktūra yra labai panaši ir jas galima tarpusavyje lyginti, kad įvertinti ar parinkti kintamieji parametrai turi įtakos suformuotų neaustinių medžiagų struktūrai;
3. Nustatyta, kad CA rūšis neturi ženklios įtakos elektrinio verpimo būdu formuojamai neaustinei medžiagai;
4. Nustatyta kaip priklauso neaustinės medžiagos struktūra nuo polimerinio tirpalo koncentracijos. Didinant polimerinio tirpalo koncentraciją, mažėjo gaunamų neaustinių medžiagų defektiškumas, taip pat didėjo suformuotų nano – mikrogijų skersmuo nuo 200 iki 600 nm. Geriausi rezultatai gauti, kai $C=10\%$, o įtampa 45 kV. Suformuotoje neaustinės medžiagos struktūroje nėra ydų, o apie 75% visų suformuotų nano-mikrogijų skersmuo kinta 300 – 400 nm ribose.
5. Verpiant CA polimerinius tirpalus buvo pasirinktos trys skirtingos įtampos, nustatyta įtaka formuojamai neaustinei medžiagai. Gauta, kad didinant įtampą nuo 45 kV iki 65 kV didėjo gijų skersmuo nuo 100 iki 700 nm. Esant 45 kV įtampai, iš $C=6\%$ koncentracijos polimerinio tirpalo suformuotų nano-mikrogijų skersmuo neviršijo 400 nm, didinant įtampą susiformavo gijų, kurių skersmuo 600 nm, šis rezultatas labiausiai pastebimas prie didžiausios polimerinio tirpalo koncentracijos ($C=10\%$);

LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. He, J.-H; Liu, Y.; Mo, L-F.; Wan, Y-Q.; Xu, L. Electrospun nanofibers and their application , 2008m. 278p.
2. Nandana Bhardwaj, Subhas C. Kundu. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique, 2010 m. 325-347p.
3. Ramanauskienė K., Tilius M. ir kt. „Propolio ekstrakto komponentų atsipalaidavimo iš emulsinių dispersijų tyrimai“. Prieiga per internetą: <http://medicina.kmu.lt/1106/1106-081.htm>
4. Jonas Matulevičius, Linas Kliučininkas, Dainius Martuzevičius. Electrospinning of cellulose acetate fibers from a ternary solvent system. *Chemija*. 2014. vol. 25. No. 2. P. 125–129
5. Beyssac E., J. Lavigne „Dissolution Study of Active Pharmaceutical Ingredients Using the Flow Through Apparatus Usp 4“. Prieiga per internetą: http://www.dissolutiontech.com/DTresour/200505Articles/DT200505_A04.pdf
6. H. Zeng YZ. Microfabrication in electrospun nanofibers by electrical discharges. *Sensors and Actuators A: Physical*. 2011 m.;166(2):214–8.
7. Zeng J, Xu X, Chen X, Liang Q, Bian X, Yang L, et al. Biodegradable electrospun fibers for drug delivery. *Journal of Controlled Release*. 2003 m.;92(3):227–31.
8. Chemical composition and antimicrobial activity of Lithuanian and Czech propolis
9. Zhnag S. Mechanical and Physical Properties of Electrospun Nanofibers. Prieiga per internetą : <http://repository.lib.ncsu.edu/ir/bitstream/1840.16/179/1/etd.pdf>
10. Reneker DH, Yarin AL. Electrospinning jets and polymer nanofibers. *Polymer*. 2008 m. ;49(10):2387–425.
11. Meinel AJ, Germershaus O, Luhmann T, Merkle HP, Meinel L. Electrospun matrices for localized drug delivery: current technologies and selected biomedical applications. *Eur J Pharm Biopharm*. 2012 m. gegužės;81(1):1–13.
12. Deitzel, J.M.; Kleinmeyer, J.D.; Hirvonen, J.K.; Beck Tan, N.C Controlled Deposition of Electrospun Polyethylene oxide Fibers. *Polymer*, 2001, no. 19, vol. 42 p. 8163-8170
13. Reneker, D.H.; Yarin, A.L. Electrospinning Jets and Polymer Nanofibers. *Polymer*, 2008, vol. 49, p.2387-2425.
14. Patanaik, A.; Anandjiwala, R.D.; Rengasamy, R.S.; Ghosh, A.; Pal, H. Nanotechnology in Fibrous Materials – a New Perspective. *Textile Progress*, 2007, vol.39, no. 2, p. 67 – 120.
15. Vasita R, Katti DS. Nanofibers and their applications in tissue engineering. *Int J Nanomedicine*. 2006 m. kovo;1(1):15–30.
16. Still, T.J.; von Recum, H.A. Electrospinning: Applications in Drug Delivery and Tissue Engineering. *Biomaterials*, 2008, vol. 29, no. 13, p. 1989 – 2006.

17. Erika Adomavičiūtė.; Elektrinio verpimo proceso technologinių parametru bei polivinilalkoholio tirpalo savybių įtaka nanogijų formavimui. Daktaro disertacija.; technologijos mokslai, medžiagų inžinerija, 2009m.
18. Erika Adomavičiūtė.; Rimvydas Milašius.; Polimerinių nanogijų gamybos būdai ir įrenginiai.; mokomoji knyga.; 2012m.
19. Tan, S.; Huang, X.; Wu, B. Some Fascinating Phenomena in Electrospinning Processes An Applications of Electrospun Nanofibers. *Polymer International*, 2007, vol. 56, p. 1330 – 1339.
20. Phuong, Vu Thanh, and Andrea Lazzeri. "“Green” biocomposites based on cellulose diacetate and regenerated cellulose microfibrils: Effect of plasticizer content on morphology and mechanical properties." *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 43.12 (2012): 2256-2268.
21. Rodriguez, F., Sepulveda, H. M., Bruna, J., Guarda, A., & Galotto, M. J. (2013). Development of Cellulose Eco-nanocomposites with Antimicrobial Properties Oriented for Food Packaging. *Packaging Technology and Science*, 26(3), 149-160.
22. Asli Celebioglu, Tamer Uyar Electrospun porous cellulose acetate fibers from volatile solvent mixture, *Materials Letters* 65 ScienceDirect, 2011m. P. 2291–2294
23. I. Tsvintzelis¹, M. Bridakis, J.L. Philippou and C. Panayiotou¹ Electrospinning of Cellulose and Cellulose Acetate Nanofibers
24. Zhang Y, Lim CT, Ramakrishna S, Huang Z-M. Recent development of polymer 42 nanofibers for biomedical and biotechnological applications. *J Mater Sci Mater Med*. 2005 m.(10):933–46.
25. Xie Z, Paras CB, Weng H, Punnakitikashem P, Su L-C, Vu K, et al. Dual growth factor releasing multi-functional nanofibers for wound healing. *Acta Biomater*. 2013 m. (12):9351–9.
26. Saravanabhavan SS, Dharmalingam S. Fabrication of polysulphone/hydroxyapatite nanofiber composite implant and evaluation of their in vitro bioactivity and biocompatibility towards the post-surgical therapy of gastric cancer. *Chemical Engineering Journal*. 2013 m. gruodžio;234:380–8.
27. He W, Ma Z, Teo WE, Dong YX, Robless PA, Lim TC, et al. Tubular nanofiber scaffolds for tissue engineered small-diameter vascular grafts. *J Biomed Mater Res A*. 2009 m.;90(1):205–1
28. Nottelet B, Pektok E, Mandracchia D, Tille J-C, Walpoth B, Gurny R, et al. Factorial design optimization and in vivo feasibility of poly(epsilon-caprolactone)-micro- and nanofiber-based small diameter vascular grafts. *J Biomed Mater Res A*. 2009 m.;89(4):865–75.
29. Katti, D.S.; Robinson, K. W.; Ko, F.K.; Laurencin, C.T. Bioresorbable Nanofiber – Based Systems for Wound Healing and Drug Delivery: Optimization of Fabrication Parameters. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 2004, vol. 70B, no. 2, p. 286 – 296.

30. Jarusuwannapoom, T.; Hongrojjanawiwat, W.; Jitjaicham, S.; Wannatong, L.; Nithitanakul, M.; Pattamaprom, C.; Koombhonge, P.; Rangkupan, R.; Supapol, P. Effect of Solvents on Electro – spinnability of Polystyrene Solutions and Morphological Appearance of Resulting Electrospun Polysterene Fibers. *European Polymer Journal*, 2005, vol. 41, no.3, p.409 – 421.