

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

JOLANTA MALAŠAUSKIENĖ

ELEKTRINIO VERPIMO BŪDU
FORMUOJAMOS NANO- IR MIKROGIJINĖS
DANGOS STRUKTŪROS STATISTINIS
VERTINIMAS

Daktaro disertacija
Technologijos mokslai, medžiagų inžinerija (08T)

Kaunas, 2016

UDK 677.022.3/.5 + 620.3](043.3)

Disertacija rengta 2011–2016 metais Kauno technologijos universiteto, Mechanikos inžinerijos ir dizaino fakulteto, Medžiagų inžinerijos katedroje. Mokslinius tyrimus rėmė Lietuvos mokslo taryba.

Mokslinis vadovas:

Prof. dr. Rimvydas MILAŠIUS (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – 08T).

Su disertacija galima susipažinti interneto svetainėje: <http://ktu.edu>

Lietuvių kalbos redaktorė:

Virginija STANKEVIČIENĖ (leidykla “Technologija”).

© J.Malašauskienė, 2016

ISBN 978-609-02-1208-0

TURINYS

ĮVADAS	4
1. LITERATŪROS APŽVALGA	7
1.1. Elektrinio verpimo proceso raida	7
1.2. Elektrinio verpimo procese naudojami polimerai	11
1.2.1. Elektrinio verpimo procese naudojami biologiškai neskaidūs polimerai	11
1.2.2. Elektrinio verpimo procese naudojami biologiškai skaidūs polimerai	13
1.3. Polimerinio tirpalo savybių įtaka nano- ir mikrogijinės dangos struktūrai	17
1.4. Technologinių parametrų įtaka nano- ir mikrogijinės dangos struktūrai	26
1.5. Aplinkos parametrų įtaka nano- ir mikrogijinės dangos struktūrai	29
1.6. Elektrinio verpimo būdu suformuotų gijų matematinė skersmens sklaidos analizė	31
1.7. Literatūros apžvalgos apibendrinimas	35
2. METODINĖ DALIS	37
2.1. Tyrimuose naudotų medžiagų apibūdinimas	37
2.2. Nano- ir mikrogijinės dangos formavimas elektrinio verpimo įrenginiu „Nanospider™“	38
2.3. Elektrinio verpimo metu susiformavusių nano- ir mikrogijų skersmens matavimo metodika	40
2.4. Eksperimento metu išmatuotų ir apskaičiuotų rezultatų atitikties įvertinimas	40
2.5. Nano- ir mikrogijų skersmens skirstinio skaičiavimas	41
2.6. Normaliojo skirstinio asimetriškumo vertinimas	41
2.7. Apskaičiuotos empirinės lygties atitikties įvertinimas	41
3. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	42
3.1. Nano- ir mikrogijų skersmens sklaidos analizė	42
3.2. Nano- ir mikrogijų skersmens sklaidos aprašymas jungtiniu skirstiniu	46
3.3. Elektrinio verpimo metu susiformavusių skirtingo storio nano- ir mikrogijinių darinių vertinimas	55
3.4. Dangos iš PVA mikrogijų vertinimas statistiniais metodais	56
3.5. Mikrogijinių PVA dangų, suformuotų esant skirtingoms įtampoms, struktūrų analizė ir vertinimas	58
3.6. Supaprastintas nano- ir mikrogijinės dangos vertinimo būdas	59
3.7. Dangų, suformuotų iš PA6.6 mikrogijų, struktūrų analizė ir vertinimas	62
3.8. Nano- ir mikrogijų skersmens sklaidos vertinimo normaliuoju (Gauso) skirstiniu galimybės	67
3.9. Nano- ir mikrogijinės dangos struktūros vertinimo tikslumo analizė	75
3.10. Elektrinio verpimo būdu suformuotos nano- ir mikrogijinės dangos vertinimo metodas	80
IŠVADOS	83
LITERATŪROS ŠARAŠAS	85
MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA ŠARAŠAS	96

IVADAS

Tiriamos problemos pagrindimas ir darbo aktualumas. Nanotechnologijos – šiandien neatskiriama mūsų kasdienybės dalis. Nanotechnologijos mus lydi buityje, kosmetikos gamyboje, medicinoje, statybų sektoriuje ir t.t. Nors įvairių nanostruktūrų taikymas mokslo srityje ir netgi praktikoje buvo žinomas nuo seno, tačiau pats terminas pirmą kartą pavartotas tik XX a. viduryje. Remiantis moksline literatūra, nanotechnologijų pradžia laikomi 1959 m., kai vienoje iš savo paskaitų mokslininkas Freyman paskelbė idėją, kad kada nors bus galima manipuluoti medžiaga atomų lygmeniu. Nanometras – itin smulkus matas. Pavyzdžiui, žmogaus plauko skersmuo yra 80 000–100 000 nm, raudonųjų kraujo kūnelių skersmuo – 7000 nm, DNR grandinės elemento – 2 nm.

Elektrinis verpimas – procesas, kurio metu veikiant elektrostatinėms jėgoms, iš polimerinio tirpalo ar lydalo, formuojasi nano- ir mikrogijos. Nors įvairiuose literatūros šaltiniuose nanogijos apibrėžiamos skirtingai, remiantis Europos Sąjungos pateiktomis rekomendacijomis (Europos Sąjungos Rekomendacijos, 2011) šiame darbe *nanogijomis* vadinamos gijos, kurių skersmuo kinta nuo 1 iki 100 nm. Gijos, kurių skersmuo didesnis nei 0,1 μm , vadinamos *mikrogijomis*.

Nano- ir mikrogijos pasižymi unikalėmis savybėmis: dideliu savitojo paviršiaus plotu, porėtumu (didelis porėtumas ir mažas porų dydis), mažu gijų skersmeniu. Dėl šių savybių nano- ir mikrogijos bei medžiagos iš jų, itin plačiai naudojamos medicinoje (dirbtinių organų gamyboje, audinių inžinerijoje), filtrų, apsauginių drabužių, kompozitų, optinių ir elektroninių prietaisų gamyboje.

Pastaraisiais metais atlikta daugybė tyrimų, susijusių su elektrinio verpimo procesu. Ypač daug dėmesio skirta siekiant nustatyti įvairių veiksnių įtaką formuojamos nano- ir mikropluoštinės dangos sandarai. Literatūros šaltiniuose plačiai nagrinėjama polimerinio tirpalo koncentracijos, jo paviršiaus įtempio, laidumo elektros srovei įtaka, formuojamos gijinės dangos struktūrai. Taip pat nagrinėjama technologinių parametų, tokių kaip įtampos, atstumo tarp elektrodų, polimero tekėjimo greičio ir aplinkos sąlygų (drėgmės, temperatūros, slėgio) įtaka besiformuojančios dangos struktūrai ir gijų morfologijai. Visi šie parametrai turi įtaką dangos iš nano- ir mikrogijų struktūrai.

Remiantis įvairiuose literatūros šaltiniuose pateiktais tyrimų rezultatais pastebėta, kad dažnai tirdami to paties parametro įtaką nano- ir mikrogijinės dangos sandarai, autoriai gauna skirtingus rezultatus. Kitaip tariant, labai dažnai tos pačios polimerinio tirpalo savybės, technologinio ar aplinkos parametro įtaka gijų skersmeniui, sandarai, formai, akučių dydžiui ar formai gaunama skirtinga. Tikėtina, kad taip nutinka dėl to, kad autoriai ne visuomet nurodo visus duomenis, galinčius turėti lemiamą įtaką tyrimų rezultatams. Taip pat paminėtina, kad autoriai elektrinio verpimo būdu susiformavusią dangos struktūrą dažnai vertina subjektyviai, remdamiesi tik vidutiniu ar modaliniu skersmeniu ir ne visada nurodo kaip buvo skaičiuojamas vidutinis gijų skersmuo, taip pat ne visada nurodomas gijų kiekis, kuris buvo naudojamas skaičiuojant vidurkį, neanalizuojama gijų skersmens sklaida. Galima manyti, kad rezultatų nevienodumą lemia ne visų duomenų pateikimas ir analizė.

Darbo tikslas – ištirti elektrinio verpimo būdu suformuotų nano- ir mikrogijų skersmens sklaidą ir sukurti naują nano- ir mikrogijinės dangos struktūros įvertinimo metodą, pagrįstą matematinės statistikos kriterijais.

Darbo uždaviniai:

1. Išanalizuoti ir matematiniais skirstiniais įvertinti nano- ir mikrogijų skersmens sklaidą.
2. Nustatyti kriterijus, kuriais būtų galima įvertinti nano- ir mikrogijinės dangos skersmenį bei jo matematinį skirstinį.
3. Nustatyti pasirinktos įtampos ir neaustinės medžiagos judėjimo greičio įtaką nano- ir mikrogijinės dangos struktūrai.
4. Sukurti naują nano- ir mikrogijinės dangos struktūros vertinimo metodą ir išsamiai aprašyti jo taikymą.

Darbo naujumas ir jo reikšmė. Dėl didelių nano- ir mikrogijų bei medžiagų iš jų panaudojimo galimybių ir perspektyvų, elektrinio verpimo procesas yra plačiai nagrinėjamas ir aprašomas įvairioje literatūroje. Remiantis ja galima teigti, kad elektrinio verpimo procesas – labai jautrus procesas, kuriam įtaką turi polimerinio tirpalo savybės, technologiniai bei aplinkos parametrai. Analizuojant priežastis, kodėl neretai įvairių mokslininkų atliktų tyrimų rezultatai gaunami skirtingi, prieita prie išvados, kad pagrindinė neatitikimų priežastis yra ta, kad iki šiol nėra sukurtos bendros nano- ir mikrogijinės dangos vertinimo metodikos. Literatūroje itin retai analizuojama susiformavusių gijų skersmens sklaida, o išvados apie vieno ar kito parametro įtaką dangos morfologijai pateikiamos remiantis tik vidutine skersmens verte ar modaliniu gijų skersmeniu. Išsamesnė rezultatų analizė parodė, kad šie parametrai įvertina tik skersmenį, tačiau neatskleidžia, kokia danga formuojasi proceso metu. Neanalizuojamos ir priežastys, kodėl to paties proceso metu formuojasi skirtingo storio gijos. Kadangi nėra bendros vertinimo metodikos, sunku lyginti įvairių autorių darbus, todėl tyrimai nano- ir mikrogijinės dangos vertinimo srityje yra labai svarbūs ir reikalingi siekiant ne tik optimizuoti elektrinio verpimo procesą, bet ir tinkamai įvertinti parametru įtaką skersmeniui bei struktūrai.

Nepaisant to, kad literatūroje gijinės dangos struktūra dažniausiai vertinama tik remiantis vidutiniu gijų skersmeniu, galima rasti darbų, kuriuose autoriai analizuoja skersmens sklaidą, o gautą skersmens skirstinį aprašo normaliuoju (Gauso) ar logaritminiu skirstiniu. Neretai tokiuose darbuose suformuotas skirstinys nėra panašus į normalųjį skirstinį, todėl tokiais atvejais aprašyti skersmens vertes šiuo skirstiniu nėra tikslu matematinės statistikos atžvilgiu. Paminėtina ir tai, kad skersmens verčių aprašymas logaritminiu skirstiniu neturi fizikinės prasmės, nes elektrinio verpimo metu susidariusių gijų skersmens vertės nepriklauso nuo laiko.

Išanalizavus literatūros šaltinius ir atlikus jų apibendrinimą, taip pat atliekant tyrimus nustatyta, kad visais atvejais, nepriklausomai nuo tyrimuose naudojamo polimerinio tirpalo, suformuotų gijų skersmuo pasiskirsto skirtingai, todėl įvairiais atvejais skirstiniai gaunami skirtingi. Esant skirtingiems sklaidų pobūdžiams sunku lyginti vidutines vertes, todėl sunku tinkamai įvertinti kokią įtaką daro įvairių parametru keitimas formuojamos dangos iš nano- ir mikrogijų struktūrai. Proceso metu susiformavusią dangą vertinti tik pagal vidutinę skersmens vertę, neįvertinant skersmens skirstinio, nėra tikslu, todėl reikalingas naujas vertinimo metodas.

Darbo naujumas – sukurtas naujas nano- ir mikrogijinės dangos vertinimo metodas, pagrįstas matematiniais kriterijais, įvertinantis skersmens pasiskirstymą ir vidutinį skersmenį. Gauti rezultatai parodė, kad dažnai parametro pakeitimas turi įtaką tik elektrinio verpimo procesui ir dangos struktūrai, tačiau neturi lemiamos įtakos vidutiniam ploniausių gijų skersmeniui (šiam darbe ploniausiomis gijomis vadinamos gijos, pasiskirsčiusios pagal pirmąjį, jungtinio skirstinio normalųjį skirstinį). Darbe pasiūlyta kaip vertinti skirstinius, kai gijų skersmens vertės pasiskirsto matematikoje nežinomu skirstiniu. Gauti tyrimų rezultatai turi svarbią praktinę reikšmę, nes darbe pasiūlytas nano- ir mikrogijinės dangos vertinimo metodas leidžia įvertinti ir palyginti bet kokią elektrinio verpimo būdu suformuotą struktūrą. Remiantis šiuo vertinimo metodu galima palyginti įvairių autorių gautus rezultatus.

Darbe nustatyta, kad empirinis skersmens skirstinys, turintis kelias smailes, gali būti lyginamas su jungtiniu skirstiniu. Taip pat nustatyta, kad pasirinkta įtampa turi įtakos formuojamos gijinės dangos struktūrai ir įvairių darinių formavimuisi, tačiau neturi žymios įtakos ploniausių gijų skersmeniui. Esant didesnei įtampai susiformuoja danga iš didesnio kiekio sulipusių gijų, o tai lemia vidutinio visų gijų skersmens didėjimą. Neaustinės medžiagos judėjimo greitis taip pat neturi įtakos ploniausių gijų skersmeniui, tačiau turi įtaką dangos struktūrai bei tankumui. Tyrimų rezultatai parodė, kad elektrinio verpimo metu, dėl gijų sulipimo ar nevysiško srovelės išsiskaidymo, susiformuoja skirtingo storio dariniai. Remiantis atliktų tyrimų duomenimis galima teigti, kad struktūros vertinimo tikslumas priklauso nuo to, keliose skirtingose dangos vietose buvo atlikti matavimai. Remiantis šiame darbe gautais tyrimų rezultatais, struktūrą siūloma vertinti ir analizuoti ne mažiau kaip 5 skirtingose dangos vietose, kurių plotas yra $160 \mu\text{m}^2$. Struktūros vertinimas remiantis matavimais, atliktais mažiau kaip 5 dangos vietose, gali būti netikslus ir sąlygoti prieš tai minėtų netikslumų atsiradimą.

Ginamieji disertacijos teiginiai:

1. Elektrinio verpimo metu suformuojama nano- ir mikrogijinė danga iš labai įvairaus skersmens gijų, o jų matavimų skirstinys dažnai būna tolimas nuo normaliojo (Gauso) skirstinio.
2. Nano- ir mikrogijinė danga gali būti aprašoma normaliuoju (Gauso) skirstiniu tik tuomet, jei apskaičiuotas asimetrijos koeficientas yra ne didesnis kaip 0,5. Jei nano- ir mikrogijinės dangos gijų skersmens skirstinio asimetrijos koeficientas didesnis kaip 0,5, skirstinį galima aprašyti jungtiniu skirstiniu, sudarytu iš kelių normaliųjų skirstinių.
3. Nano- ir mikrogijinės dangos struktūrą siūloma analizuoti ir vertinti ne mažiau kaip 5 skirtingose dangos vietose, kurių plotas $160 \mu\text{m}^2$.
4. Tyrimų metu pasirinkta įtampa ir padengimo greitis neturi įtakos formuojamų ploniausių gijų skersmeniui, tačiau veikia dangos struktūrą – suformuojamas didesnis kiekis sulipusių ir nesusiformavusių gijų.
5. Sukurtas nano- ir mikrogijinės dangos struktūros vertinimo metodas, pagrįstas tik objektyviais statistiniais parametrais, gali būti panaudotas įvairioms dangoms vertinti ir lyginti.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Elektrinio verpimo proceso raida

Nors elektrinio verpimo procesas pradėtas išsamiai tyrinėti tik XX amžiuje, pirmasis įrašas apie magnetinių ir elektrostatių reiškinį elgseną pasirodė dar XVI amžiaus pabaigoje, kai anglų mokslininkas Gilbert aprašė įelektrinto gintaro įtaką vandens lašo formai. Jis pastebėjo, kad tinkamai įelektrintą gintarą priartinus prie vandens lašo, pastarasis praranda pusrutulio formą ir įgauna kūgio formą (Gilbert, 1600). Tai buvo pirmasis įrašas, artimas elektrinio verpimo procesui, kai veikiant išoriniam elektrostatiui laukui, skystas kūnas pakeičia savo formą.

Po Gilbert apibūdinto reiškinio su gintaru, įvairius bandymus, artimus elektrinio verpimo procesui atliko anglų mokslininkas Hooke ir vokiečių mokslininkas Bose (Tucker, Stanger, Staiger, Razzaq ir Hofman, 2012). Pastarasis 1745 metais aprašė aerzolių, sukeltus skysčio lašams taikant aukštus elektrinius potencialus. 1749 metais prancūzų mokslininkas Nollet aprašė įelektrintos vandens srovės skaidymąsi (Andrady, 2008). Remiantis literatūros šaltiniais tikėtina, kad pirmieji elektrinio verpimo bandymai buvo atliekami elektriniame lauke remiantis bandymais su skysčiais.

XIX amžiuje šioje srityje dirbo ir savo pasiekimais pasižymėjo vokiečių mokslininkas Schwabe, kurio pastangos pagaminti dirbtinį pluoštą 1845 metais baigėsi nesėkmingai.

1855 metais šveicarų mokslininkas Audemars užpatentavo kolodijaus, išgauto iš šilkmedžių celiuliozės, verpimo metodą. Savo pirmųjų eksperimentų metu, mokslininkas tiesiog merkė adatą į polimerinį tirpalą, o ją traukdamas tuo pat metu traukė ilgą, sparčiai kietėjančio kolodijaus siūlą (Tucker ir kt., 2012).

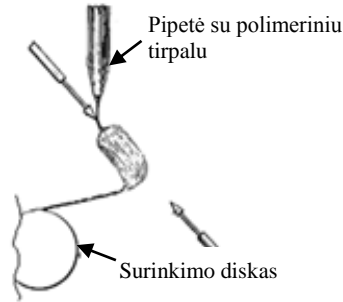
Apie 1873 metus Plateu, analizuodamas skysčio srovelės elgseną paskaičiavo, kad skysčio srovelė išsiskaido į lašelius tuo metu, kai jos ilgis už skersmenį būna nuo 3,13 iki 3,18 karto didesnis (Plateau, 1873).

Žymesni darbai, susiję su elektriniu verpimu, buvo atlikti mokslininko Strutt, labiau žinomo kaip Rayleigh. 1882 metais jis apskaičiavo kritinį krūvį, kurio metu tam tikro spindulio izoliuotas vandens lašas tampa nestabiliu. Jis patvirtino Plateau darbo įžvalgas, paskelbęs teorinį srovelės nutrūkimo modelį, eksperimentiškai rodantį kaip naudojant stroboskopinį apšvietimą, skysčio srovelė suskyla į lašelius po to, kai jos ilgis pasidaro didesnis už perimetrą. Šis mokslininkas taip pat siekė paaiškinti reiškinį, kad elektros krūvis gali padidinti kylančio vandens srauto stabilumą ir tai, kad krūviui esant didesniau už kritinį lygį, stabilumas sumažėja. Rayleigh aprašė lašelių deformacijai reikalingą krūvio dydį (Strutt, 1878; 1879a; 1882; 1879b).

1888 metais, britų mokslininkas Boys suprojektavo sukamąsias svarstyklas, universaliai gravitacinei konstantai ir Žemės tankiui matuoti. Boys pastebėjo, kad kontroliuodamas lydalo temperatūrą, jis galėjo kontroliuoti valcuotų siūlų formavimą (Boys, 1887).

Pirmąjį elektrinio verpimo prietaisą su trimis rūšimis netiesiogiai įkrautų verpimo galvučių, 1900 metais užpatentavo Cooley (Cooley, 1902). Mokslininkas analizavo klampaus polimerinio tirpalo nusodinimą ant teigiamai įkrauto elektrodo,

esančio šalia neigiamai įkrauto elektrodo. 1902 metais Cooley užpatentavo elektrinio verpimo prietaisą (žr. 1.1 pav.), kuriame buvo naudojami pagalbiniai elektrodai, kurie elektrinio verpimo metu susiformavusią srovele nukreipdavo į besisukantį rinktuvą (Cooley, 1902).

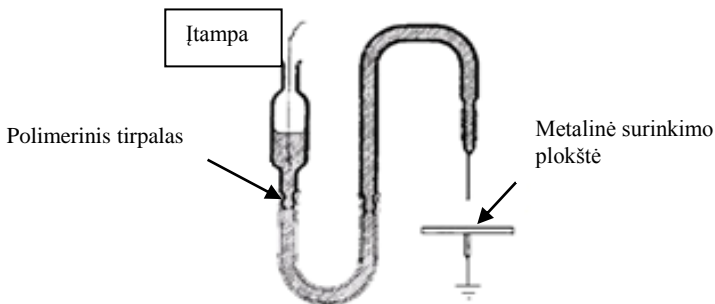


1.1 pav. Cooley elektrinio verpimo prietaiso schema (Cooley, 1902)

Morton analizavo itin plonų gijų formavimo galimybes ir 1902 metais užpatentavo adatinį elektrinio verpimo metodą, kuriuo suformavo plonas gijas (Morton, 1902).

1912 metais mokslininkai Wiegand ir Burton paskelbė darbą apie elektros poveikį vandens lašų srautui. Savo darbuose jie analizavo ryšį tarp paviršiaus įtempio ir elektros krūvio (Burton, Wiegand, 1912).

Tolimesni tyrimai apie elektrinio verpimo procesą buvo vykdomi mokslininko Zeleny. Vienas pirmųjų jo atradimų buvo elektroskopas, skirtas elektros krūviui matuoti. Atlikęs daugybę tyrimų, susijusių su elektros iškrova, Zeleny paskelbė darbą apie skysčių lašelių elgseną plonyčių metalinių vamzdelių galuose. Savo darbe jis pažymėjo, kad teigiamas iškrovos poliškumas turi polinkį oksiduoti plieninių adatų galus labiau nei neigiamas poliškumas. Jis taip pat pabrėžė, kad aštriems galams reikalinga aukštesnė įtampa pradėti iškrovą nei tolygaus skersmens cilindriniam elektrodai (Zeleny, 1908). Šiam mokslininkui pavyko sukurti adatinį/kapiliarinį aparatą, skirtą elektros emisijai skysčiuose tirti. Jis eksperimentavo su skysčiais, vamzdelio gale naudodamas pusrutulio formos lašelį ir teigė, kad aukšta įtampa deformuos lašelio formą (Zeleny, 1914). Literatūroje šaltiniuose teigiama (Tucker ir kt., 2012), kad Zeleny sukurtas elektrinio išpurškimo aparato modelis (žr. 1.2 pav.), atlikus tam tikrus patobulinimus, naudojamas iki šiol.

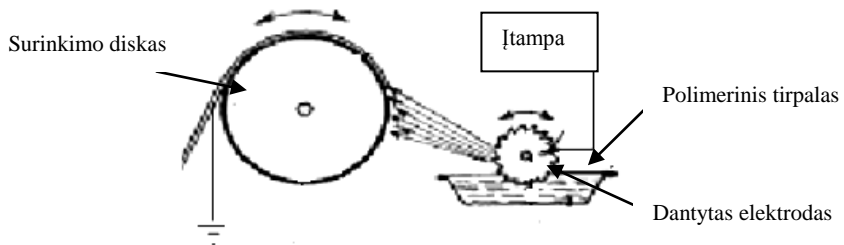


1.2 pav. Zeleny elektrinio verpimo prietaiso schema (Zeleny, 1914)

Profesorius Hagiwara buvo suinteresuotas tyrimais, susijusiais su šilku ir dirbtiniais pluoštais. Jis panaudojo elektros energiją tam, kad orientuotų koloidinio skysčio molekulinę struktūrą. Aukšta įtampa veikdamas polimerinį tirpalą, Hagiwara priverė tirpalo komponentus susivienodinti ir išlaikyti tokią struktūrą iki proceso pabaigos (Hagiwara, 1929).

Macky tyrė sąveiką tarp skysčių ir elektrinio lauko. Ištyręs elektrinio lauko poveikį vandens lašo formos deformavimuisi proceso metu padarė išvadą, kad lašas formuojasi į sroveles dėl jonizuotų garų ar dujų dalelių, o ne dėl krūvį turinčių skysčio dalelių (Macky, 1931).

Kaip teigiama literatūros šaltiniuose, bene didžiausią indėlį į elektrinio verpimo tobulinimą, XX amžiuje įnešė Formhals. Savo pirmuose darbuose, Formhals aprašė elektrinio verpimo aparatą su besisukančiu dantytu velenu, panardintu į polimerinio tirpalo vonelę (žr. 1.3 pav.). Šio prietaiso veikimas buvo paremtas tuo, kad polimerinis tirpalas išsiskaido į polimerines gijas tik aukštame elektriniame lauke, dėl to dantytasis velenas buvo sujungtas su įtampos keitikliu. Didėjant įtampai, ant sudrėkintų veleno dantų galiukų esantis polimerinis tirpalas priverčiamas atitrūkti nuo besisukančio disko, o susiformavus polimerinio tirpalo gijoms, pastarosios patenka ant surinkimo disko. Patobulintą šį elektrinio verpimo prietaisą mokslininkui pavyko užpatentuoti 1934 metais (Formhals, 1934).

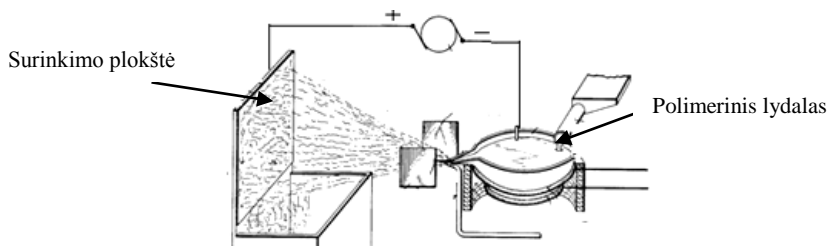


1.3 pav. Formhals elektrinio verpimo prietaiso schema (Formhals, 1934)

Kaip teigiama literatūroje (Tucker ir kt., 2012), pirmąjį patentą apie dirbtinių siūlų formavimą Formhals užpatentavo dar 1931 metų liepos 3 dieną, o 1937 metais jis užpatentavo kūgio formos purkštukus, užtikrinančius geresnę proceso kokybę. Po metų mokslininkui pavyko užpatentuoti elektrinio verpimo aparatą, kuriuo buvo galima suformuoti trumpesnius pluoštus (Formhals, 1937; 1938).

Kituose savo patentuose, Formhals paskelbė ne tik apie dirbtinių gijų formavimą elektrostatiiniu būdu, bet ir apie prietaisą, skirtą šioms gijoms formuoti. Jis taip pat užpatentavo aparatą, kuriame valdant elektrinį lauką, buvo galima kontroliuoti polimerinių gijų formavimą, pastarosioms esant elektriniame lauke. Šis mokslininkas atidavė daug pastangų tam, kad išrastų įrenginius, kuriais būtų galima suformuoti naudojimui tinkamą pluoštą (Formhals, 1939; 1940; 1943).

Iš surinktų duomenų žinoma, kad tyrimus, susijusius su elektriniu verpimu 1936–1939 metais vykdė ir Norton, kuris 1936 metais pirmasis užpatentavo gijų formavimo iš polimerinio lydalo metodą (žr. 1.4 pav.). Norton patente aprašomas verpimo iš polimerinio lydalo metodas, naudojant elektrostatinį lauką ir oro srovę (Norton, 1936).



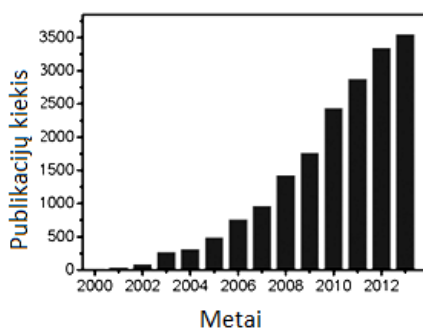
1.4 pav. Norton elektrinio verpimo prietaiso schema (Norton, 1936)

1952 metais mokslininkai Vonnegut ir Neubauer, iš polimerinio tirpalo lašelio suformavo itin mažo skersmens sroveles. Praėjus trims metams, panašius tyrimus atliko ir Drozin (Drozin, 1955; Vonnegut, Neubauer, 1952).

Labai reikšmingus tyrimus elektrinio verpimo proceso raidoje, atliko mokslininkas Taylor, matematiškai sumodeliavęs elektrinio lauko paveikto skysčio lašelio kūgio formą. Ši charakteringa lašelio forma dabar vadinama Taylor kūgiu. Taylor suformulavo sferinių skysčio lašų nepastovumo kriterijų veikiant elektrostatiniam laukui (Taylor, 1964).

Veikiant elektrinėms jėgoms, suformuoti itin mažo skersmens akrilinių pluoštą, apie 1971 metus pavyko Baumgarten (Baumgarten, 1971). 1981 metais Larrondo ir Manley sukonstravo elektrinio verpimo iš lydalo įrenginį, kuriame statinis svoris buvo nukreiptas į stūmoklį veikiantį taip, kad adatos gale iš polimerinio lydalo susiformuotų lašelis, o veikiant elektrostatinėms jėgoms, iš lašelio susiformuotų pluoštas (Larrondo, Manley, 1981).

1990-ųjų metų pradžioje keletas mokslinių tyrimų grupių (vienai iš jų atstovavo Reneker) parodė, kad labai daug įvairių organinių polimerų gali būti suverpti į nanopluoštus (Doshi, Reneker, 1995). Nuo 1990 metų, sulig kiekvienais metais, su elektrinio verpimo procesu susijusių tyrimų vis daugėjo, atitinkamai daugėjo ir mokslinių publikacijų skaičius iš šios srities (žr. 1.5 pav.).



1.5 pav. Mokslinių publikacijų kiekis (Zhang, ir Yu, 2014)

Labai reikšmingi įvykiai elektrinio verpimo raidoje užfiksuoti Čekijoje (2004 m.), kai mokslininkų grupė, kuriai vadovavo Jirsak, sukūrė ir užpatentavo elektrinio verpimo įrenginį su besisukančiu žemintu elektrodu „NanospiderTM“ (Jirsak ir kt., 2004).

Apibendrinimas. Išanalizavus mokslinę literatūrą galima teigti, kad įvairūs bandymai, netiesiogiai susiję su elektrinio verpimo procesu, buvo atliekami dar XVI amžiuje. Pirmieji bandymai buvo atliekami remiantis bandymais su skysčiais. Nors, daugybė mokslininkų iš įvairių pasaulio šalių dirbo šioje srityje dar XVI amžiuje, tačiau šis procesas didesnio dėmesio susilaukė tik nuo XXI amžiaus.

1.2. Elektrinio verpimo procese naudojami polimerai

Nano- ir mikropluoštai elektrinio verpimo būdu gali būti sėkmingai gaminami iš įvairių rūšių polimerų, kopolimerų ir polimerų mišinių. Nano- ir mikrogijos gali būti formuojamos iš **gamtinių** (pvz., celiuliozės) **dirbtinių** ar **sintetinių polimerų** (pvz., polietileno). Atsižvelgiant į atsparumą karščiui, polimerai skirstomi į:

- ✓ **termoplastinius** – veikiant temperatūrai, polimerai nepraranda savo savybių;
- ✓ **termoreakcinius** – kaitinant pereina į klampų būvį, paskui esant tai pačiai temperatūrai dėl cheminės tarpusavio sąveikos sukietėja ir pasidaro netirpūs.

Polimerai, iš kurių elektrinio verpimo būdu formuojamos gijos skirstomi į **biologiškai skaidžius** ir **biologiškai neskaidžius** polimerus. Iš biologiškai skaidžių natūralių polimerų pagamintos gijos labai plačiai naudojamos biomedicinoje.

1.2.1. Elektrinio verpimo procese naudojami biologiškai neskaidūs polimerai

Poliamidai (PA) – vieni populiariausių polimerų, naudojami elektrinio verpimo procese. Geros mechaninės savybės ir atsparumas mikroorganizmams – pagrindinės savybės, lemiančios platų šio polimero naudojimą. Dangos iš PA gijų plačiai naudojamos filtrų, apsauginių drabužių gamyboje. Poliamido nano- ir mikrogijos, kaip armuojantis elementas, naudojamos kompozitų gamyboje (Chen ir kt., 2012; Huang, Zhang, Kotaki ir Ramakrishna, 2003; Matulevicius ir kt., 2014).

Pagrindiniai poliamidų grupės polimerai, iš kurių elektrinio verpimo būdu formuojamos gijos, yra poliamidas 6 (PA6) (Biber, Gunduz ir Mavis, 2010; Nirmala, Navamathavan, Park ir Kim, 2014; Supaphol, Mit-Uppatham ir Nithitanakul, 2005) ir poliamidas 6,6 (PA6,6).

Savo tyrimuose polimerą PA6 naudojo Chowdhury ir Stylios (2010), kurie analizavo koncentracijos įtaką vidutiniam gijų skersmeniui ir suformavo nuo 150 nm iki 1300 nm skersmens gijas. Li, Frey ir Green (2006) elektrinio verpimo būdu pavyko suformuoti iki 700 nm skersmens PA6 gijas.

Iš PA6.6 gijas, elektrinio verpimo būdu, suformavo Guerrini, Branciforti, Canova ir Bretas (2009) bei Alghoraibi (2014). Elektriniame verpime taip pat naudojamas poliamidas 4,6 (PA4,6) bei poliamidas 12 (PA12). Bergshoef ir Vancso (1999) suformavo PA4,6 nano- ir mikrogijas, kurių skersmuo kito nuo 30 iki 200 nm. Stephens, Chase ir Rabolt (2004) atliko bandymus su PA6 ir PA12 ir, ruošdami polimerinius tirpalus polimerų tirpikliais, naudojo 1,1,1,3,3,3 heksafluoro-2-izopropanolį (HFIP).

Poliakrilonitrilas (PAN) – sintetinis, pusiau kristalinis organinis polimeras. Pramonėje poliakrilonitrilas gaunamas polimerinant akrilnitrilą. PAN yra termoplastinis, kambario temperatūroje netirpsta ir tirpsta tik kaitinant, taip pat atsparus alkoholiams, karboninėms rūgštims, angliavandeniliams, ketonams.

Elektrinio verpimo būdu formuojant PAN gijas, polimero tirpikliu naudojamas dimetilformaldehydas (Gu, Wu ir Ren, 2008; Heikkilä ir Harlin, 2009; Sadrjehani ir Ravandi, 2013). Cengiz ir kt. (2009), analizavę įtampos bei atstumo tarp elektrodų įtaką skersmeniui, PAN tirpikliu pasirinko dimetilsulfoksidą. Poliakrilnitrilas dažnai naudojamas anglies nano- ir mikropluošto gamyboje, membranų ir filtrų gamyboje (Huang ir kt., 2003; Rahimitanha, Beheshti, Bahrami ir Arami 2012).

Poliuretanas (PU) – sintetinis polimeras, makromolekuleje turintis uretaninių grupių [-O-CO-NH-]. PU pasižymi atsparumu mikroorganizmams ir puikiu hidroliziniu stabilumu. Jis yra atsparus atskiestoms rūgštims, šarmams, vandens ir vandens garų poveikiui, angliavandeniliams, organinėms rūgštims. Taip pat pasižymi labai geromis mechaninėmis savybėmis.

Elektrinio verpimo būdu PU gijos formuojamos iš polimerinio tirpalo. PU granulės tirpinamos tetrahidrofurane (THF), dimetilformamide (DMF) arba chloroforme. M. McKee, Park, Unal, Yilgor ir Long (2011), polimerą PU ištirpino THF/IPA (izopropilo alkoholio) tirpiklyje, santykiu 20 % / 80 % ir iš gauto tirpalo elektrinio verpimo būdu suformavo PU gijas. Zdraveva, Pejnovic ir Mijovic (2011), analizavo atstumo tarp elektrodų ir įtampos įtaką formuojamos dangos struktūrai ir polimerą PU ištirpino tetrahidrofurano ir N, N - dimetilformamido mišinyje (1:1; 3:2). Theron, Zussman ir Yarin (2003) tyrė etanolio įtaką elektrinio verpimo procesui ir į PU (tirpiklis vanduo) polimerinį tirpalą įmaišė etanolio (vandens ir etanolio santykis 50/50). Yener, Yalcinkaya ir Jirsak (2013), tyrę LiCl įtaką formuojamos dangos iš PU nanogijų struktūrai pastebėjo, kad didesnis LiCl kiekis padidina tirpalo laidumą, dėl to suformuojama daugiau storesnio skersmens gijų. PU savo tyrimuose naudojo ir kiti tyrėjai (Demir, Yilgor, Yilgor ir Erman, 2002; Knižek, Wiener, ir Mikova, 2012). Kaip teigiama literatūros šaltiniuose, dangos iš PU nano-ir mikrogijų gali būti naudojamos medicinoje (tvartsliavai, medicininėms apsauginėms kaukėms), jutiklių, filtrų, apsauginių drabužių, optinių ar elektroninių prietaisų gamyboje (Adomavičiūtė, Banuškevičiūtė ir Milašius, 2010). Apsauginiai drabužiai su PU gijų sluoksniu pasižymi didesniu laidumu orui bei didesniu atsparumu vandeniui.

Polistirenas (PS) – aromatinis polimeras, sudarytas iš stireno (stirolo) monomerų. PS pasižymi ypač dideliu atsparumu vandeniui, šarmams, rūgštims (išskyrus HNO₃), bet tirpsta organiniuose tirpikliuose, pasižymi mažu šiluminiu atsparumu. Polistirenas yra netoksiškas, taip pat pasižymi geromis elektrinėmis, optinėmis savybėmis. Medžiagos iš PS nano-ir mikrogijų dažnai naudojamos filtrų gamyboje, kadangi žymiai pagerina filtravimo efektyvumą.

Literatūros šaltinių analizė parodė, kad geriausiai elektrinio verpimo procesas vyksta PS granulės ištirpinus dimetilformamide (Wannatong, Sirivat ir Supaphol, 2004). Su PS tyrimus atliko B.Torres (2001) ir suformavo nuo 71 nm iki 3000 nm skersmens gijas. Jarusuwannapoom ir kt. (2005) taip pat formavo PS gijas elektrinio verpimo būdu, tačiau polimerą tirpino skirtinguose tirpikliuose: chloroforme, chlorobenze, etiloacetate, dichloretane, etilenacetate, metilenketone, DMF ir THT.

Polietilentereftalatas (PET) yra poliesteris, pasižymintis geromis mechaninėmis savybėmis, cheminiu atsparumu mineraliniams aliejams ir rūgštims. PET gaunamas polikondensacijos metu tarp etilenglikolio ir tereftalio rūgšties. PET

pasižymi aukšta lydymosi temperatūra ir didele lydalo klampa, todėl iš jo galima formuoti gaminius, kurie yra stiprūs ir sausi, ir šlapi. PET pasižymi atsparumu trinčiams, elastiškumu. Šildant aukštesnėje nei 40° C temperatūroje, PET tirpsta dichlormetane, trichlormetane, piridine, aniline, fenolyje ir pan. (Sinha, Patel ir Patel, 2008). Elektrinio verpimo būdu PET gijos gali būti formuojamos tiek iš tirpalo, tiek iš lydalo. Iš lydalo PET gijas formavo Rangkupan ir Renneker (2003).

PET gijas formuojant iš tirpalo, polimeras tirpinamas trifluoracetato rūgšties/dichlormetano tirpiklyje ar dimetilformamide (Uyar ir Besenbache, 2008; Veleirinho, Rei, Silva ir Lopes, 2008).

Polikarbonatas (PK) – polimerų rūšis su daug karbonato grupių (-O-CO-O-). Polikarbonatas – tai polikondensacijos būdu gaminamas polimeras. Polikarbonatas skaidrus, stiprus, standus, atsparus senėjimui net aukštoje temperatūroje, nejautrus atmosferos bei šviesos poveikiui. Ruošiant polimerinį tirpalą elektrinio verpimo procesui, polimeras PK dažniausiai tirpinamas dimetilformamide, tetrahidrofurane, chloroforme ar dimetilchlormetane (Bognitzki ir kt., 2001; Krishnappa, Desai ir Sung, 2003; Megelski, Stephens, Chase ir Rabolt, 2002).

Polibenzimidazolis (PBI) – sintetinis polimeras, pasižymintis atsparumu ugniai bei aukšta lydymosi temperatūra. PBI gijas, elektrinio verpimo būdu formavo Kim, Shin ir Kim (2004) ir kt. PBI tirpiklis gali būti ir dimetilacetamidas (Ramakrishna, Fujihara, Teo, Lim ir Ma, 2005). Dangos iš PBI gijų dažniausiai naudojamos kompozitų ar apsauginių drabužių gamybai (Huang ir kt., 2003). Elektrinio verpimo būdu suformuotos dangos su PBI gijomis nepralaidžios aerozoliams.

Polivinilkarbozolis (PVK) – sintetinis polimeras, kurį savo tyrimuose naudojo M. Bognitzki ir kt. (2001) ir šį polimerą ištirpino dichlormetane. Šis polimeras tinka jutiklių bei filtrų gamybai (Huang ir kt., 2003).

Polimetilmetakrilatas (PMMA) – polimeras, kuriam būdingas didelis skaidrumas, cheminis patvarumas, aukšta stiklėjimo temperatūra (ne žemesnė kaip 100° C). Literatūros šaltinių analizė parodė, kad elektrinio verpimo būdu PMMA gijos formuojamos iš tirpalo (Megelski ir kt., 2002).

Polivinilpirolidonas (PVP) – tai polimeras, tirpus vandenyje, etanolyje, chloroforme, tačiau eteriuose netirpsta. Šį polimerą savo tyrimams naudojo Yang ir kt. (2004) bei Ignatova, Manolova ir Rashkov (2007).

1.2.2. Elektrinio verpimo procese naudojami biologiškai skaidūs polimerai

Poliviniloalkoholis (PVA) – sintetinis, biologiškai skaidus ir netoksiškas polimeras, pasižymintis geru tirpumu vandenyje. Šios savybės lemia platų šio polimero panaudojimą formuojant gijas elektrinio verpimo būdu. Literatūros šaltinių analizė parodė, kad PVA gijos beveik visada formuojamos iš vandeninio PVA tirpalo. Miltelių pavidalo PVA ištirpinamas distiliuotame vandenyje (Jaeger, Bergshoef, Batlle, Schönherr ir Vancso, 1998; Koski, Yim ir Shivkumar, 2004; Tao ir Shivkumar, 2007).

Zhang ir kt. (2007) tyrė etanolio įtaką elektrinio verpimo procesui ir nustatė, kad didinant etanolio kiekį – elektrinio verpimo procesas blogėja. Pasak autorių, taip nutiko dėl to, kad etanolis nėra PVA polimero tirpiklis. PVA gijinės dangos plačiai naudojamos filtrų gamyboje (Vaišnienė, Katunskis ir Buika, 2009). Dangos iš

dvikomponenčių PVA/chitozano gijų sėkmingai naudojamos medicinoje (Charernsriwilaiwat, Rojanarata, Ngawhirunpat ir Opanasopit, 2014).

Polivinilchloridas (PVC) – sintetinis polimeras, atsparus drėgmei, vandeniui bei mechaniniam poveikiui. PVC gaunamas polimerinant vinilochloridą. Polivinilchloridas pasižymi dideliu cheminiu patvarumu bei mechaniniu atsparumu, tačiau mažu šiluminiu stabilumu (Phatcharasit, Taweepreda, Boonkerd ir Kim, 2013). PVC, kurio polimerizacijos laipsnis $100 \div 2500$, yra smulkūs balti amorfiniai milteliai, kurie šildomi tirpsta chlorintuose angliavandeniliuose. PVC yra termoplastiškas, atsparus rūgštims, šarmams ir beveik visiems neorganiniams chemikalams.

Elektrinio verpimo būdu formuojant PVC gijas, miltelių pavidalo PVC dažniausiai tirpinamas kambario temperatūroje, tetrahidrofurano (THF)/dimetilformamido (DMF) mišinyje (Huang ir kt., 2003; Lee, Kim, La, Lee ir Sung, 2002; Phatcharasit ir kt., 2013). Lee ir kt. (2002) nustatė, kad esant didesniai DMF kiekiui THF/DMF mišinyje, suformuojamos plonesnės gijos. PVC polimeras gali būti naudojamas apsaugai nuo paviršių korozijos. Šiam tikslui, gijinę dangą iš PVC gijų suverpė Sherif El-Sayed ir kt. (2012). Autoriai PVC polimerą ištirpino tetrahidrofurane ir iš polimerinio tirpalo, elektrinio verpimo būdu, ant aliuminio folijos suformavo 100–199 nm storio gijas.

Polietilenoksidas (PEO) – dar vienas sintetinis polimeras, dažnai naudojamas elektrinio verpimo procese. PEO pasižymi geru tirpumu vandenyje, todėl ruošiant polimerinį tirpalą, polimeras tirpinamas distiliuotame vandenyje (Deitzel, Kleinmeyer, Harris ir Tan, 2001; Fong, Chun ir Reneker, 1999). Fong ir kt. (1999) ištyrė NaCl ir etanolio įtaką formuojamoms gijoms ir nustatė, kad plonesnės gijos suformuojamos esant didesniai NaCl ar etanolio kiekiui tirpale. Taigi, etanolis ir NaCl gali būti PEO polimerinio tirpalo tirpiklis. Dangos iš šio polimero naudojamas mikroelektronikos įrenginių gamyboje.

Heunis, Bshena, Klumperman ir Dicks (2011) suformavo lygias ir be ydų dvikomponentes PEO/poli(D,L - laktido) gijas ir nustatė, kad daugiausiai ploniausių gijų susiformavo, kai PEO/PDLLA santykis tirpale buvo 70:30.

Polikaprolaktonas (PCL) – hidrofobiškas, pusiau kristalinis polimeras. PCL pasižymi geru tirpumu, žema lydymosi temperatūra (59° – 64° C) ir ypač geromis mišinių sudarymo galimybėmis. Dėl savo mechaninių savybių, biologinio skaidumo ir biologinio suderinamumo, PCL plačiai taikomas biomedicinos srityje (Lee, Kim, Khil, Ra ir Lee, 2003). Šio polimero trūkumas – mažas hidrofiliškumas, todėl medžiagos pasižymi prasta ląstelių adhezija, migracija, dauginimusi.

Analizuojant dimetilformaldehido įtaką struktūrai iš PCL gijų, ištirpinto metileno chloride pastebėta, kad esant didesniai dimetilformaldehido kiekiui, tirpiklyje formuojamos plonesnės gijos (Tang ir kt., 2004).

Poliglikolidas arba *poliglikolio rūgštis* (PGA) yra biologiškai skaidus, termoplastinis polimeras. Šio polimero stiklėjimo temperatūra yra 35° – 40° C, lydymosi temperatūra siekia 225° – 230° C. Šis polimeras yra mechaniškai patvarus. PGA netirpus vandenyje, taip pat netirpus organiniuose tirpikliuose, tokiuose kaip: acetonas, dichlormetanas, chloroformas, etilo acetatas, tetrahidrofuranas, tačiau tirpus heksofluoropropanolyje. Šis polimeras ir jo kopolimerai (poli(pieno-ko-

glikolio rūgštis) pieno rūgštis, poli(glikolido-ko-kaprolaktonas) poli (glikolido-ko-trimetillen karbonatas) trimetilkarbonatas) taip pat plačiai naudojami biomedicinos srityje (You, Min, Lee, Lee ir Park, 2005).

Pieno rūgštis (polilaktido rūgštis (PLA)) yra cheminis junginys, turintis didelę reikšmę įvairiuose biocheminiuose procesuose. PLA monomeras – laktidas (pieno rūgštis), gaunamas cheminės sintezės būdu iš laktono, chlorpropiono rūgšties, toluolo arba cukraus, gauto iš gamtinės žaliavos. Polilaktido savybės panašios į poliglikolido. Tai greitai biodegruojantis polimeras. Polilaktido ir poliglikolido kopolimerai turi geresnes šiluminio patvarumo, biodestrukcijos laiko ir mechaninio patvarumo savybes (Mizeras, Valiulis, Šešok ir Griškevičius, 2014).

Elektrinio verpimo būdu PLA gijas formavo R. Casasola, Thomas ir Georgiadou (2013). Tyrimų metu polimeras buvo tirpinamas dimetilformamide, chloroforme ir acetone, tetrahidrofurane ir kt. Išanalizavus NaCl įtaką PLA gijoms buvo nustatyta, kad esant didesniai NaCl kiekiui, suformuojamos plonesnės gijos. Tai reiškia, kad NaCl pagerina elektrinio verpimo procesą (Rebovich, 2010).

Poli(laktido-kaprolaktonas) (PLCL). Iš PLCL gijų buvo suformuota danga skirta karkasų gamybai (Chung, Moghe, Montero, Kim ir King, 2009). Pan ir Liu (2014) suverpė PLCL/poloksamerio gijinę dangą skirtą naudoti audinių inžinerijai. Iš pakeistos sruktūros poli(1-laktido-ko-e-kaprolaktono) (P(LLA-CL)) buvo suformuotos itin plonos nanogijos (25–75 nm) (Mo, Xu, Kotaki ir Ramakrishna, 2004).

Elektrinio verpimo būdu suformuotos struktūros iš PLA, PGA, PCL, PLGA, PLCL gijų yra tinkamas pagrindas žmogaus ląstelėms augti, daugintis, migruoti. Siekiant pagerinti ląstelių adheziją, dažnai pagrindas gaminamas iš dvikomponenčio sintetinio ir natūralaus polimero. Natūralūs polimerai pasižymi geru biosuderinamumu, o tai atveria plačias šių polimerų panaudojimo medicinoje galimybes. Reikia pabrėžti tai, kad dėl prastų mechaninių savybių, natūralių polimerų naudojimas yra ribotas. Dėl šių trūkumų medicinos srityje nepakeičiami tampa sintetiniai polimerai.

Celiuliozė – $(C_6H_{10}O_5)_n$ gamtinis polisacharidas, susidedantis iš D-gliukozės likučių, sujungtų gliukozidinėmis jungtimis. Celiuliozės molekulės yra linijinės struktūros ir didelės molekulinės masės. Tai mechaniškai tvirtas polimeras.

P. Kulpinski (2005) nagrinėjo iš polimerinio tirpalo elektrostatiiniu verpimo būdu gauto celiuliozinio pluošto savybes. Tirpalą sudarė celiuliozė, ištirpinta N-metilmorfolino-N-oksido mišinyje su vandeniu. Esant skirtingoms proceso sąlygoms bei naudojant skirtingų rūšių celiuliozę, buvo pagamintos skirtingo tankumo medžiagos ir celiuliozės membranos. Han, Youk, Min, Kang ir Park (2008), elektrinio verpimo būdu suformavo celiuliozės acetato (CA) gijas. Ruošdami polimerinį tirpalą autoriai CA tirpino acto rūgšties/vandens tirpiklyje, o Wang ir Hsieh polimerinį celiuliozės triacetato tirpalą paruošė polimerą ištirpinę N,N – dimetilacetamido ir acetono (1:2) mišinyje (Ramakrishna, 2005). Tungprapa ir kt. (2007) analizavo skirtingų tirpiklių įtaką celiuliozės acetato (CA) mikrogijoms. Jie nustatė, kad mažesnio skersmens mikrogijos susiformavo, kai celiuliozės acetatas buvo ištirpintas acetono/N-N dimetilformamido tirpiklyje (įvairiais santykiais)

lyginant su mikrogijų vidutiniu skersmeniu, kai CA buvo ištirpintas dichlorometano/metanolio tirpiklyje.

Chitozanas – aminopolisacharidas, chitino, vieno iš gausiausiai gamtoje randamų polisacharidų darinys. Chitozanas yra tirpus rūgštinėje terpėje, taip pat tirpus vandenyje, turi teršalus sugeriančių ir drėgmę palaikančių savybių, gerina odos apsauginę funkciją. Jis turi antibakterinių, priešgrybelinių ir antivirusinių savybių. Dėl šių savybių jis naudojamas biomedicinoje. Nanopluoštinės medžiagos, kuriose yra chitozano, plačiai naudojamos filtrų, tvarsliaivos gamyboje, audinių inžinerijoje, vaistų pernešimo sistemose, katalizatorių gamyboje (Sun ir Li, 2011). Tvarsliaiva iš chitozano gijų apsaugo nuo bakterijų patekimo, leidžia odai kvėpuoti, dėl to žaizdos gyja greičiau ir sklandžiau. Labai dažnai elektrinio verpimo būdu formuojamos dvikomponentės chitozano gijos su PVA, PEO, PET, PCL, kolagenu, PLA, PLGA ir kitais polimerais (Sun ir Li, 2011).

Sajeev, Anand, Menon ir Nair (2008) elektrinio verpimo būdu suformavo PVA/chitozano gijas. Tyrimų metu nustatė, kad didinant chitozano kiekį PVA tirpale, suformuojamos plonesnės gijos. Tai paaiškinama tuo, kad chitozanas padidina tirpalo klampą, dėl to suformuojamos plonesnės gijos. PVA buvo tirpinamas distiliuotame vandenyje (maišant 2 val. kambario temperatūroje). Chitozanas buvo tirpinamas 2 % acto rūgštyje. Abu tirpalai buvo sumaišomi skirtingomis proporcijomis.

Želatina – skaidri bespalvė arba gelsvoka medžiaga, gaunama iš gyvūnų jungiamojo audinio kolageno. Želatina priklauso fibriliniams baltymams, kurių makromolekulės yra ištętos linijinės formos arba lengvai jungiasi tarpusavyje, sudarydamos pluoštines struktūras.

Platų želatinos panaudojimą elektrinio verpimo procese lemia maža želatinos kaina ir tai, kad želatina yra biologinės kilmės, biodegraduojanti medžiaga. Želatina plačiai naudojama farmacijoje, medicinoje. Gijinę dangą iš želatinos elektrinio verpimo būdu suformavo Song, Kim ir Kim (2008), o polimerinį želatinos tirpalą paruošė granules ištirpinę vandens ir acto rūgšties mišinyje (įvairiais vandens ir acto rūgšties santykiais). Polimerinis želatinos tirpalas taip pat buvo ruošiamas granules tirpinant acto rūgšties/2,2,2-trifluoretanolio, acto rūgšties/dimetilsulfoksido, acto rūgšties/etilenglikolio mišiniuose (Choktaweasap, Arayanarakul, Aht-ong, Meechaisue ir Supaphol, 2007).

Šilko fibroinas (Bambyx mori šilkas) – priskiriamas fibrilinių baltymų grupei, kurių makromolekulės yra ištętos linijinės formos. Tai netirpus vandenyje ir druskų tirpaluose baltymas. Šilko fibroinas visiškai nedirgina imuninės sistemos, todėl nealergizuoja ir yra toleruojamas kaip nuosavas žmogaus baltymas. Ši unikali šilko fibroino savybė sėkmingai panaudojama moderniojoje medicinoje kuriant dirbtinius žmogaus audinius. Šilko fibroino gijinės struktūros yra tinkamos žaizdų tvarsliaivai.

Šilko fibroino tirpalo paruošimas elektrinio verpimo procesui yra gana sudėtingas. Pirmiausia, esant 100° C temperatūrai, pluoštas yra apdorojamas 3 % Na₂CO₃ tirpale. Vėliau, esant 70° C temperatūrai, pluoštas tirpinamas trijų komponentų (CaCl₂/etanolio/vandens (1:2:8)) tirpiklyje. Iš paruošto polimerinio tirpalo formuojama gijinė danga (Ramakrishna ir kt, 2005).

Apibendrinimas. Polimerų, naudojamų elektrinio verpimo procese įvairovė – labai didelė. Natūralūs polimerai, dėl puikaus biosuderinamumo, plačiai naudojami biomedicinoje. Deja, natūralūs polimerai turi ir trūkumų. Dėl šios priežasties, biomedicinoje labai dažnai naudojami biologiškai skaidomų natūralių ir sintetinių polimerų mišiniai. Formuojant gijines dangas iš dvikomponenčių tirpalų, ne tik pagerinamas elektrinio verpimo procesas, bet ir medžiagai suteikiama norimų savybių. Medžiagos iš biologiškai neskaidomų sintetinių polimerų turi paklausa filtrų, apsauginių drabužių, jutiklių gamyboje ir t.t. Sintetinių polimerų paklausa lemia puikios mechaninės savybės bei maža kaina.

1.3. Polimerinio tirpalo savybių įtaka nano- ir mikrogijinės dangos struktūrai

Elektrinio verpimo būdu formuojamos nano- ir mikrogijinės dangos struktūrai įtakos turi polimerinio tirpalo savybės: polimero rūšis; polimero savybės (molekulinė masė, hidrolizės laipsnis, pH dydis); tirpiklio savybės; polimerinio tirpalo: paviršiaus įtempis, klampa, laidumas elektros srovei; tirpiklio garavimas; tirpalo temperatūra.

Polimerinio tirpalo koncentracijos įtaka. Polimerinio tirpalo koncentracija turi įtakos polimerinio tirpalo klampai. Didėjant tirpalo koncentracijai – didėja polimerinio tirpalo klampa. Remiantis literatūros šaltiniais galima teigti, kad iš polimerinio tirpalo, kurio koncentracija didesnė – formuojamos storesnės gijos (Chen, Chantal, Xian, Yen ir Hesun, 2006; Fang ir kt., 2010; Jacobs, Anandjiwala ir Maaza, 2010; Kaminskaitė, Adomavičiūtė, Adomavičienė ir Milašius, 2008; Kim, Shin ir Kim, 2004; Sun, Teng, Zhang, Dou ir Li, 2010; Zhang ir kt., 2007). Polimerinio tirpalo koncentracijos įtaka gijinės dangos struktūrai – dažniausiai analizuojama polimerinio tirpalo savybė.

Kaminskaitė ir kt. (2008) nagrinėjo PVA polimerinio tirpalo koncentracijos įtaką gijų skersmeniui. Tyrimų metu nustatė, kad kai tirpalo koncentracija $C = 6\%$, suformuojama danga, kurios paviršiuje matyti daug sulipimų ir lašelių formos darinių, o padidinus koncentraciją iki 9% šie dariniai išnyksta.

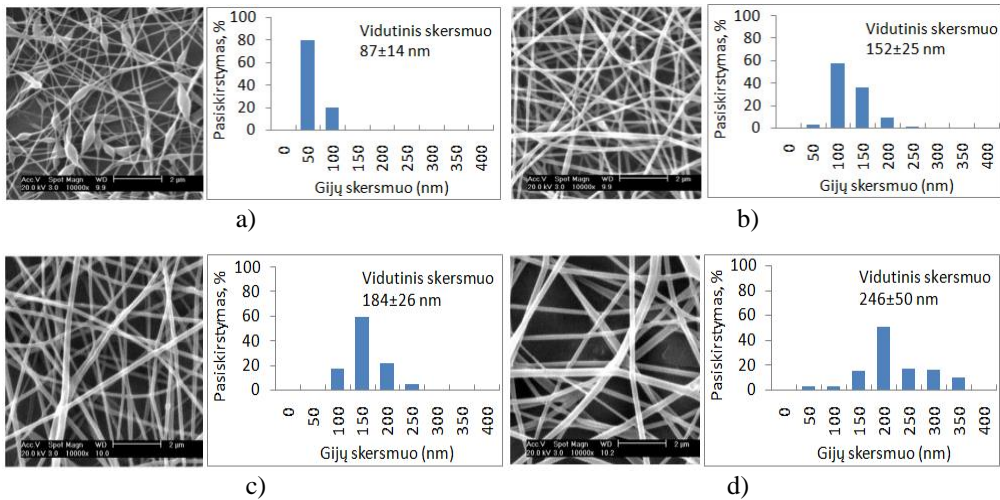
Autoriai taip pat nustatė, kad iš didesnės koncentracijos polimerinio tirpalo suformuojamos didesnio skersmens gijos. Kai $C = 6\%$, vidutinis gijų skersmuo $199\text{--}233\text{ nm}$. Padidinus koncentraciją iki 9% , skersmens pasiskirstymo intervalai plėtėja, o vidutinis gijų skersmuo padidėja iki $399\text{--}448\text{ nm}$. Tai paaiškinama tuo, kad esant didesnei koncentracijai, vanduo tirpale sudaro mažesnę procentinę dalį ir išgaruoja greičiau, taip sutrumpindamas besiformuojančių gijų ilgėjimo ir stingimo laiką, todėl gijos turi mažesnę galimybę ištišti (Kaminskaitė ir kt., 2008).

Sun ir kt. (2010), nagrinėdami polietilenoksido (PEO) koncentracijos įtaką gijų skersmeniui (tirpiklis vanduo) nustatė, kad didėjant koncentracijai – didėja tirpalo klampa, todėl didinant koncentraciją didėja formuojamų gijų skersmuo. Kai koncentracija $C = 5\%$, formuojasi tirpalo dėmės ir procesas nevyksta. Lygias gijas pavyko suformuoti tik padidinus koncentraciją nuo 6.5% iki 8% . Vidutinis skersmuo atitinkamai padidėjo nuo 100 nm iki 200 nm .

Jacobs ir kt. (2010) atliktų bandymų rezultatai, nuo prieš tai nagrinėtų rezultatų skiriasi tuo, kad autoriams pavyko suformuoti gerokai mažesnio skersmens polietilenoksido (PEO) nano- ir mikrogijas (kai $C = 5\%$, vidutinis skersmuo 56 nm ;

kai $C = 7\%$, skersmuo 171 nm). Manoma, kad mažesnio skersmens gijų susiformavimui įtakos galėjo turėti tyrimų metu naudotos skirtingos polimero rūšys. Autoriai savo darbe analizavę susiformavusių gijų sklaidą pateikė išvadas, kad kai kuriais atvejais susiformavusių gijų skersmens sklaida artima normaliajam skirstiniui. Kitais atvejais, sudarytos skersmens kreivės artimesnės logaritminiam skirstiniui. Išsamiau skersmens sklaidos autoriai neanalizuoja.

Panašius tyrimų rezultatus gavo Zhang ir kt. (2005) ištyrę PVA polimerinio tirpalo koncentracijos įtaką gijų struktūrai (žr. 1.6 pav.).

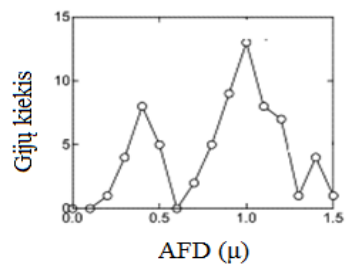


1.6 pav. PVA nanogijinių dangų SEM nuotraukos (mastelis 2 μm) ir PVA gijų skersmens skirstiniai, kai koncentracija: a) 6 %; b) 6,5 %; c) 7 %; d) 8 % (Zhang ir kt., 2005)

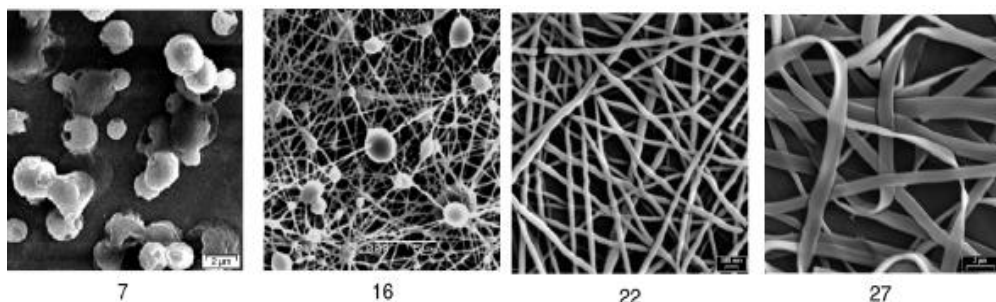
Gijas be ydų pavyko suformuoti iš polimerinio tirpalo, kurio $C = 6,5\%$. Koncentraciją padidinus iki 8,3 %, gijų suformuoti nepavyko. Darbe taip pat nustatyta, kad didėjant koncentracijai, skersmens pasiskirstymo intervalai slenkasi į didesnių skersmenų pusę, todėl galima teigti, kad didesnio skersmens gijas galima suformuoti iš didesnės koncentracijos polimerinio tirpalo (Zhang ir kt., 2005). Darbe neanalizuojamos priežastys, nulėmusios didesni skersmens pasiskirstymo plotį (žr. 1.6 pav., d).

Analogiškas išvadas gavo Demir ir kt., (2002) nagrinėję koncentracijos įtaką formuojamų poliuretano (PU) gijų skersmeniui. Suformuotą PU gijų skersmens skirstinį, kai $C = 12,8\%$, autoriai palygino su trimodaliniu skirstiniu, kuriame galima išskirti 3 viršūnes (žr. 1.7 pav.).

Tao ir Shivkumar (2007) tyrinėdami PVA polimerinio tirpalo koncentracijos įtaką formuojamų gijų skersmeniui ir morfologijai taip pat nustatė, kad didėjant tirpalo koncentracijai keičiasi formuojamos gijinės dangos struktūra (žr. 1.8 pav.).



1.7 pav. PU gijų skersmens pasiskirstymas, kai $C = 12,8\%$ (Demir ir kt., 2002)

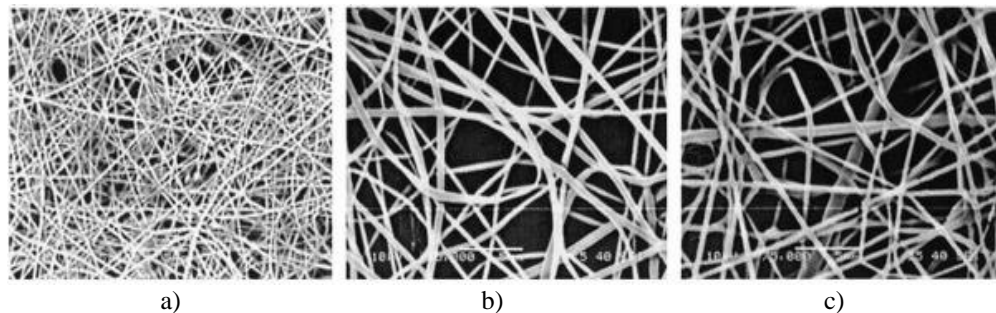


1.8 pav. Dangų iš PVA gijų SEM nuotraukos, kai tirpalo koncentracija: 7 % (mastelis 2 μ m); 16 % (mastelis 5 μ m); 22 % (mastelis 500 μ m) ir 27 % (mastelis 2 μ m) (Tao, Shivkumar, 2007)

Esant 16 % koncentracijos PVA polimeriniam tirpalui, susiformavo gijos su ydomis. Koncentraciją padidinus iki 22 % buvo suformuotos lygios gijos. Šio tyrimo metu autoriai taip pat nustatė, kad didėjant tirpalo koncentracijai, atitinkamai didėja ir vidutinis gijų skersmuo.

Pastebima, kad šių autorių tyrimų rezultatai nuo prieš tai nagrinėtų rezultatų skiriasi tuo, kad elektrinio verpimo procesas nevyksta esant 7 % tirpalo koncentracijai ir proceso metu suformuojamos tik tirpalo dėmės, o koncentraciją padidinus iki 27 %, formuojasi plokščios gijos.

Iš didesnės koncentracijos PVA polimerinio tirpalo (C = 21 %) lygias gijas taip pat suformavo Koski ir kt. (2004), kurie taip pat nustatė, kad dar labiau didinant koncentraciją, pradeda formuotis didesnio skersmens gijos. SEM nuotraukose (žr. 1.9 pav.) galima pastebėti, kad esant 21 % koncentracijai susiformavo gerokai tankesnė iš mažesnio skersmens gijų struktūra, nei iš 31 % koncentracijos tirpalo.

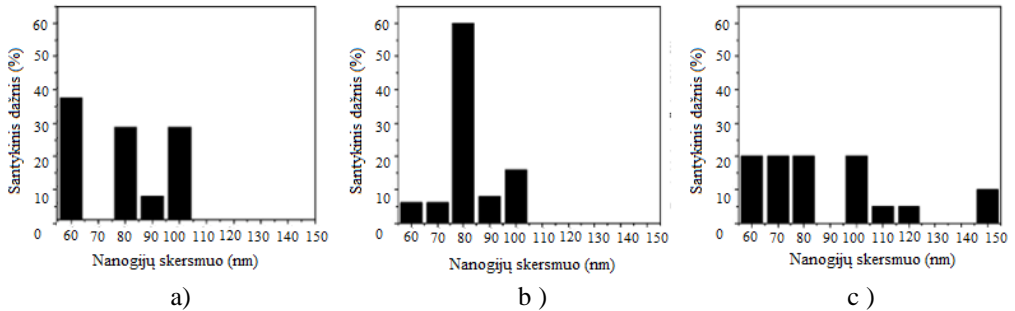


1.9 pav. Dangų iš PVA gijų SEM nuotraukos (mastelis 5 μ m), kai tirpalo koncentracija: a) 21 %; b) 27 %; c) 31 % (molekulinė masė 13000-23000 g/mol) (Koski ir kt., 2004)

Chowdhury ir Stylios (2010) padidinę tirpalo koncentraciją nuo 15 % iki 25 % suformavo plokščias nailono 6 gijas, o vidutinis gijų skersmuo padidėjo nuo 553 nm iki 1071 nm.

Chen ir kt. (2006) lygias ir be lašelių šilko fibroino gijas pavyko suformuoti iš polimerinio tirpalo, kurio koncentracija 34 %. Iš mažesnės koncentracijos tirpalo formavosi gijos su ydomis. Remiantis autorių teiginiais, esant didesnei koncentracijai tirpalo srovelė suskyla į mažus lašelius, todėl formuojasi lygios gijos.

Kim ir kt. (2004) tyrinėjo poli(2-akrilamido-2-metil-1-propano) sulfonio rūgšties (PAMPS) koncentracijos įtaką PAMPS/etanolio/vandens mišinyje. Tyrimų rezultatai parodė, kad didėjant (PAMPS) koncentracijai, atitinkamai didėja formuojamų nanogijų skersmuo. Vienodesnes, didesnio skersmens nanogijas pavyko suformuoti PAMPS koncentraciją PAMPS/etanolio/vandens mišinyje padidinus iki 6 % (žr. 1.10 pav.).



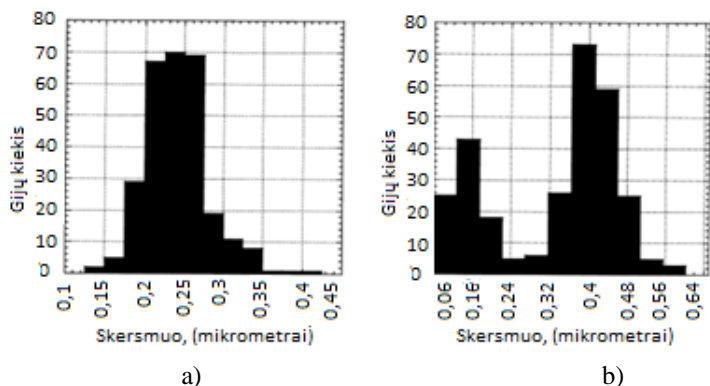
1.10 pav. Nanogijų skersmens pasiskirstymo diagramos, kai PAMPS koncentracija PAMPS/etanolio/vandens mišinyje: a) 2 %; b) 6 %; c) 10 % (Kim ir kt., 2004)

Esant labai nedidelei (2 %) PAMPS koncentracijai, susiformuoja nanogijinė danga iš nevienodų gijų. Koncentraciją padidinus iki 10 %, taip pat formuojasi nanogijos, kurių skersmuo labai nevienodas, tačiau šiuo atveju vidutinis nanogijų skersmuo daug didesnis. Pasak autorių, 1.10 (b) paveiksle susiformavusių nanogijų skersmuo pasiskirsto pagal normalųjį Gauso skirstinį, kadangi pastaroji histograma turi aiškią viršūnę – modalinę vertę nusakančią, kad vyrauja 80 nm skersmens nanogijos (Kim ir kt., 2004). Skersmens pasiskirstymo histogramų, kai PAMPS koncentracija 2 % ir 10 %, autoriai plačiau neanalizuoja.

Remiantis Fang ir kt. (2010) bei Zhang ir kt., (2007) tyrimų rezultatais, matyti, kad didesnio skersmens ir be ydų gijas galima suformuoti esant didesnei PPV koncentracijai polifenilenvinilato (PPV)/ polivinilalkoholio (PVA) tirpale, ir esant didesnei polietilenimino (PEI)/ polivinilalkoholio (PVA) polimerinio tirpalo koncentracijai.

Tungrapa ir kt. (2007) ištyrė, kad esant 12 % CA polimerinio tirpalo koncentracijai (tirpiklis acetonas/DMCa), suformuojamos CA gijos, kurių vidutinis skersmuo yra $0,14 \pm 0,31 \mu\text{m}$. Tuo metu koncentraciją padidinus iki 20 %, vidutinis skersmuo padidėjo iki $0,37 \pm 0,28 \mu\text{m}$. Kaip teigia autoriai, vienodos ir be ydų gijos susiformavo pasiekus 16 % koncentraciją. Autoriai padarė išvadą, kad didėjant polimerinio tirpalo koncentracijai, didėja klampa, dėl to formuojasi didesnio skersmens gijos.

Deitzel ir kt. (2001) tyrimų metu nustatė, kad esant didesnei tirpalo koncentracijai (7–10 %) suformuojamos apskrito skerspjūvio ir didesnio skersmens polietilenoksido (PEO) gijos. Pasak autorių, nuo koncentracijos priklauso ir polimerinio tirpalo judėjimo trajektorija bei lašelių forma, o 1.11 paveiksle (b) suformuotas skirstinys artimas bimodaliniui skirstiniui, turinčiam dvi viršūnes. Autoriai taip pat padarė išvadą, kad didėjant tirpalo koncentracijai, didėja vidutinis gijų skersmuo.

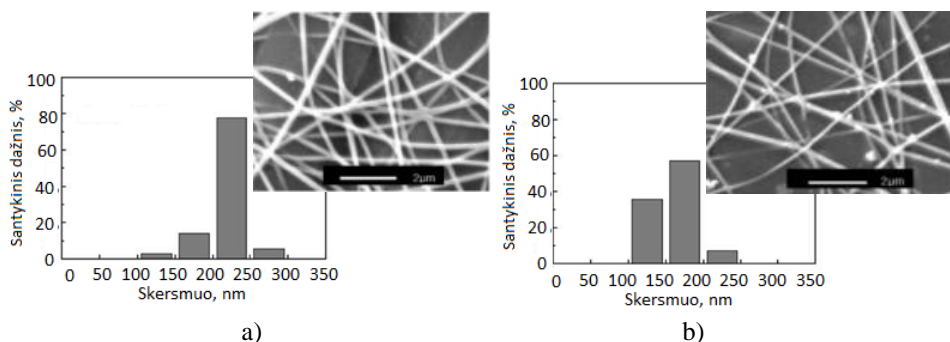


1.11 pav. Gijų skersmens pasiskirstymo diagramos, kai tirpalo koncentracija: a) 7 %; b) 10 % (Deitzel ir kt., 2001)

Polimerinio tirpalo laidumo elektros srovei įtaka. Kad elektrostatinės jėgos būtų didesnės nei paviršiaus įtempis, tirpalas turi būti laidus elektros srovei. Jei polimerinio tirpalo laidumas elektros srovei yra mažas, proceso metu susidariusi polimero srovelė tįsta mažiau, dėl to suformuojamos storesnės nano-ir mikrogijos. Polimerinio tirpalo laidumas elektros srovei gali būti padidinamas į polimerinį tirpalą papildomai įdėjus rūgščių ar druskų (Fong ir kt., 1999; Li, Qin, Yang ir Wang, 2008; Yener ir kt., 2013; Uyar, Hacaloglu ir Besenbacher, 2009; Zhang ir kt., 2005).

Fong ir kt. (1999) atliko bandymus, norėdami išsiaiškinti natrio chlorido (NaCl) įtaką formuojamoms PEO gijoms. Tyrimų rezultatai parodė, kad didesnis NaCl kiekis tirpale sumažino tirpalo savitąją varžą, taip padidindamas laidumą elektros srovei. Dėl to plonesnes gijas pavyko suformuoti su didesniu NaCl kiekiu tirpale.

Zhang ir kt. (2005) taip pat nustatė, kad esant didesniai NaCl kiekiui tirpale formuojamos plonesnės PVA gijos (žr. 1.12 pav.).



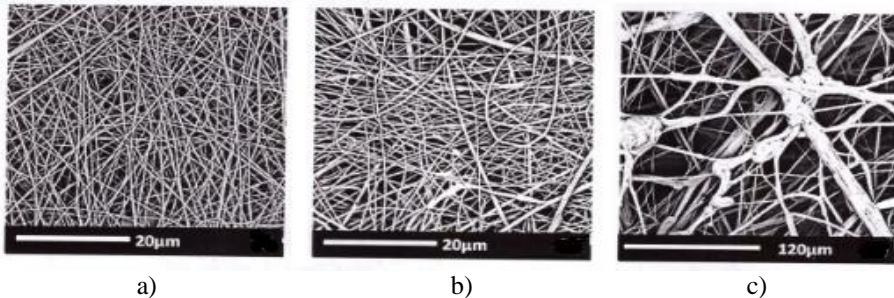
1.12 pav. PVA gijinių dangų SEM nuotraukos (mastelis 2µm) ir gijų skersmens pasiskirstymo diagramos, kai NaCl kiekis tirpale: a) 0,05 %; b) 0,2 % (Zhang ir kt. 2005)

Į polimerinį tirpalą įmaišius 0,05 g NaCl, suformuojamos gijos, kurių vidutinis skersmuo yra 214 ± 19 nm (laidumas elektros srovei 1,53 mS/cm). NaCl kiekį padidinus iki 0,2 g, pavyko suformuoti žymiai plonesnes gijas (vidutinis gijų

skersmuo 159 ± 21 nm (laidumas – 10,5 mS/cm). Esant didesniai NaCl kiekiui tirpale suformuota danga, kurios paviršiuje matyti kristaliniai dariniai.

Ličio chlorido (LiCl) įtakos gijų sandarai analizė parodė, kad nedidelis LiCl kiekis PVA tirpale padidina polimerinio tirpalo laidumą elektros srovei, dėl to suformuojamos vienodesnės, mažesnio skersmens gijos (Li ir kt., 2008).

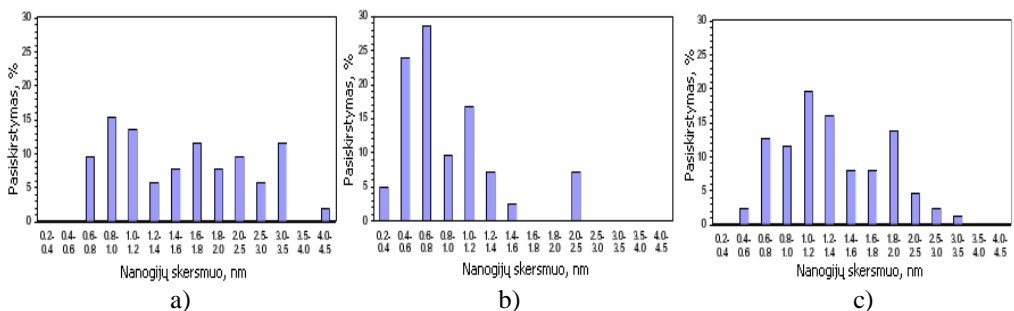
Polimerinio tirpalo laidumui padidinti, LiCl druską naudojo ir Yener ir kt., (2013), kurie nustatė, kad didinant LiCl kiekį – atitinkamai didėja tirpalo klampa ir laidumas, o tai lemia tai, kad susiformuoja danga iš gerokai storesnių PU gijų darinių (žr. 1.13 pav.).



1.13 pav. Dangų iš PU gijų SEM nuotraukos, kai LiCl kiekis tirpale: a) 0 % (mastelis 20µm); b) 0,08 % (mastelis 20µm); c) 0,25 % (mastelis 120 µm) (Yener ir kt., 2013)

Pateiktose SEM nuotraukose galima pastebėti, kad didžiausias (0,25 %) LiCl kiekis leido suformuoti dangą su ydomis, kurioje galima įžvelgti daug sulipusių gijinių darinių. Kadangi autoriai neanalizuoja LiCl įtakos suformuotai struktūrai ir skersmeniui, sunku įvertinti ar druska turi įtakos tik struktūros formavimuisi, ar turi įtakos ir vidutiniam skersmeniui.

Uyar ir kt., (2009), išyrę skirtingų rūšių ciklodekstrino (α - β - γ - CD) įtaką formuojamoms polistireno (PS)/ mentolio nanogijoms nustatė, kad ciklodekstrinas sumažina klampą ir padidina polimerinio tirpalo laidumą, todėl suformuojamos plonesnio skersmens gijos (žr. 1.14 pav.).

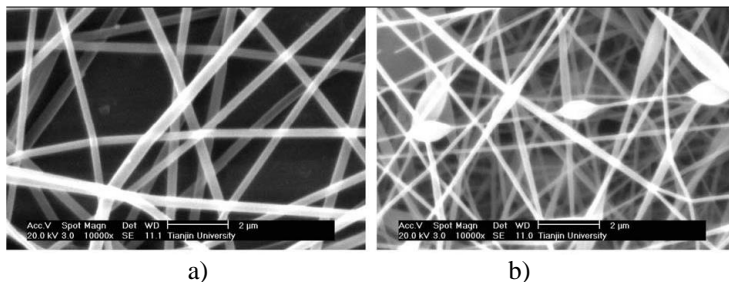


1.14 pav. Gijų suformuotų iš: a) PS/mentolio tirpalo (klampa 384.8 ± 1.5 cP; laidumas 0.5 μ S/cm); b) PS/ α -CD-mentolio-IC tirpalo (klampa 69.8 ± 0.9 cP; laidumas 1.8 μ S/cm); c) PS/ γ -CD-mentolio-IC tirpalo (klampa 74.2 ± 0.4 cP; laidumas 1.5 μ S/cm) skersmens skirstiniai (Uyar ir kt., 2009)

Analogiškas išvadas gavo Jacobs ir kt., (2010) tirdami poliakriilo rūgštis (PAA) ir poli-alilamino hidrochlorido (PAH) įtaką gijinės dangos struktūrai. Tyrimų rezultatai parodė, kad didesnis PAA ir PAH kiekis padidina PEO tirpalo laidumą ir leidžia suformuoti gijas su mažesniu kiekiu ydų.

Polimerinio tirpalo paviršiaus įtempio įtaka. Polimerinio tirpalo paviršiaus įtempis priklauso nuo naudojamo polimero savybių ir nuo tirpalo sudėties.

Zhang ir kt. (2005) ištyrė etanolio įtaką elektrinio verpimo procesui. Gauti rezultatai parodė, kad esant nedideliam etanolio kiekiui tirpale (3 %), suformuojamos lygios gijos. Kai etanolio kiekis padidinamas iki 5 % ir daugiau, formuojasi gijos su lašelių formos ydomis (žr. 1.15 pav.). Autoriai teigia, kad taip yra dėl to, kad į tirpalą įmaišius etanolio, sumažėjo tirpalo klampa ir paviršiaus įtempis.



1.15 pav. SEM nuotraukos (mastelis 2 μm) PVA gijų, kai etanolio kiekis tirpale: a) 3 %; b) 5 % (Zhang ir kt., 2005)

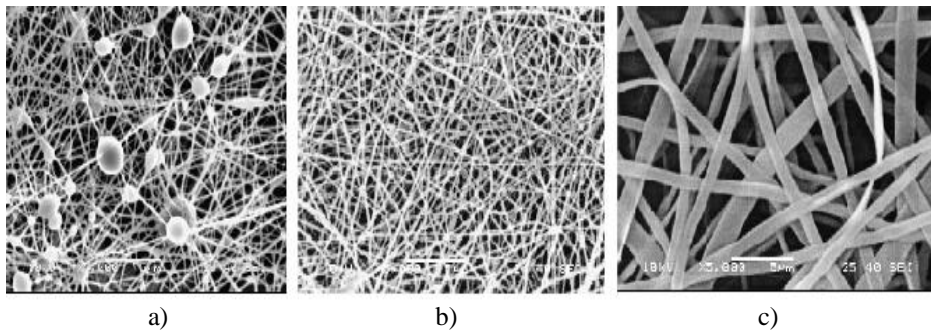
Fong ir kt. (1999) bei Sun ir kt. (2010), nagrinėję etanolio įtaką PEO polimeriniam tirpalui gavo priešingus rezultatus. Jie nustatė, kad didesnis kiekis etanolio padidina klampą ir žymiai sumažina polimerinio tirpalo paviršiaus įtempį, todėl proceso metu suformuojamos vienodesnės ir storesnės gijos. Šiuo atveju gautus rezultatus galima paaiškinti tuo, kad etanolis gali būti PEO polimerinio tirpalo tirpiklis.

Nedidelis etanolio kiekis turi teigiamą įtaką elektrinio verpimo procesui ir suformuotos struktūros iš gijų morfologijai. 3 % etanolio, PVA/krakmolo polimeriniame tirpale, leidžia suformuoti vienodesnę struktūrą iš didesnio kiekio plonų gijų (iki 200 nm storio skersmens). Padidinus etanolio kiekį tirpale iki 9 %, pradeda formuotis danga su didesniu kiekiu storesnių gijų (didesniu nei 200 nm). Tokias išvadas savo darbe pateikė Šukytė, Adomavičiūtė ir Milašius (2012).

Polimero molekulinės masės įtaka. Polimero molekulinė masė yra parametras, nuo kurio priklauso tirpalo laidumas elektros srovei bei paviršiaus įtempis, todėl šis parametras turi įtaką formuojamų nano- ir mikrogijų struktūrai.

Kaip teigiama literatūros šaltiniuose, storesnės gijos suformuojamos iš polimero, kurio molekulinė masė yra didesnė. Kai molekulinė masė padidinama nuo 9500 g/mol iki 18000 g/mol – formuojamos gijos, kurių skersmuo padidėja nuo 200 iki 400 nm (Tao, Shivkumar, 2007).

Koski ir kt. (2004) nustatė, kad esant mažesnei molekulinei masei ($M = 9000\text{--}13000$ g/mol), suformuojamos apskrito skerspjūvio gijos su lašelių formos ydomis (žr. 1.16 pav.).

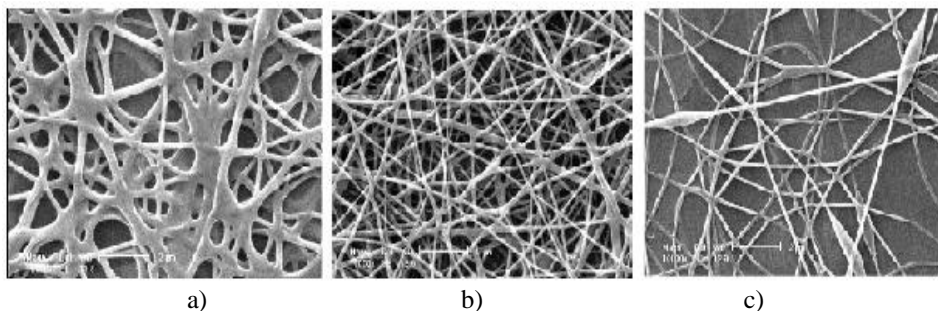


1.16 pav. Polimerinio tirpalo molekulinės masės įtaka formuojamų dangų struktūrai: a) $M = 9000\text{--}13000\text{ g/mol}$; b) $M = 13000\text{--}23000\text{ g/mol}$; c) $M = 31000\text{--}50000\text{ g/mol}$; (mastelis $5\mu\text{m}$) (Koski ir kt., 2004)

Suformuotų gijų vidutinis skersmuo gautas nuo 250 nm iki $1\mu\text{m}$. Polimero molekulinę masę padidinus nuo 13000 g/mol iki 23000 g/mol , suformuotos apskrito skerspjuvio gijos be ydų. Vidutinis gijų skersmuo taip pat padidėjo (nuo 500 nm iki $1,25\mu\text{m}$). Toliau didinant molekulinę masę ($M = 31000\text{--}50000\text{ g/mol}$) susiformavo plokščios gijos. Pasak autorių, didėjant polimero molekulinei masei ir tirpalo koncentracijai – didėja polimerinio tirpalo klampa. Tirpiklis iš tirpalo su didele klampa garuoja lėčiau, dėl to besiformuojančios gijos ant pagrindo medžiagos gula nevisiškai sustingusios. Dėl šios priežasties didinant molekulinę masę – suformuojamos didesnio skersmens gijos (Koski ir kt., 2004).

Analogiškus rezultatus gavo ir Guerrini, Branciforti, Canova ir Bretas (2009) bei Ojha, Afshari, Kotek ir Gorga (2008) nustatę, kad didėjant polimero molekulinei masei ir koncentracijai, didėja tirpalo klampa, dėl to suformuojamos storesnio skersmens nailono 6 gijos. Panašias išvadas pateikė Jacobs ir kt. (2010) nustatę, kad iš polimerinio tirpalo su didesne molekuline mase ir didesne koncentracija galima suformuoti didesnio skersmens gijas.

Polimero hidrolizės laipsnio įtaka. Polimero hidrolizės laipsnis yra vienas iš parametų, turinčių įtaką elektrinio verpimo metu formuojamų gijų morfologijai. Zhang ir kt. (2005) nustatė, kad, kai hidrolizės laipsnis $DH = 80\%$, suformuojama plėvelės tipo medžiaga iš šlapių gijų, kurios keliaudamos surinkimo plokštės link nespėja išdžiūti (žr. 1.17 pav., a).

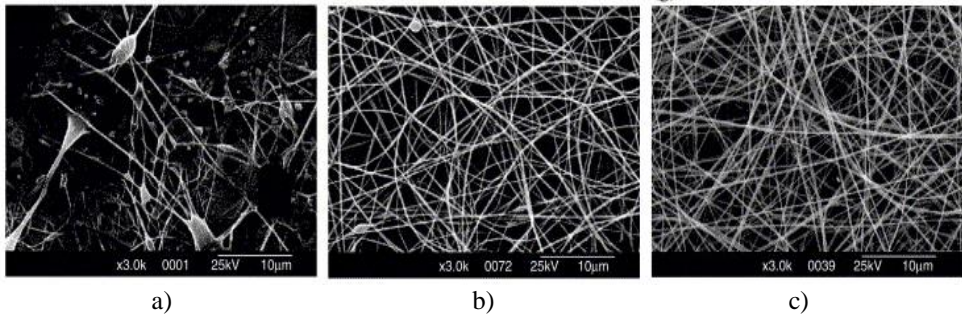


1.17 pav. SEM nuotraukos PVA gijų (mastelis $2\mu\text{m}$), kai hidrolizės laipsnis: a) 80% ; b) 88% ; c) 99% (Zhang ir kt., 2005)

Autoriai teigia, kad taip nutiko dėl mažo (tik 0,13 mS/cm) polimerinio tirpalo laidumo elektros srovei, o iš polimerinės srovelės su mažu laidumu, tirpiklis garuoja lėčiau. Kai polimero hidrolizės laipsnis padidinamas iki 88 %, suformuojamos vienodžiausios ir mažiausio skersmens gijos (žr. 1.17 pav., b). Tam įtakos turi didesnis laidumas elektros srovei ir mažesnė tirpalo klampa. Iš PVA tirpalo, kurio DH = 99 %, pavyko suformuoti gijas su lašelių formos ydomis (žr. 1.17 pav., c). Pastebima, kad šiuo atveju, kolektorių padengė mažesnis gijų kiekis (elektrinio verpimosi laikas visais atvejais buvo vienodas).

Polimero pH ir polimerinio tirpalo temperatūros įtaka. Pagal Demir ir kt. (2002) rezultatus – kuo didesnė PU tirpalo temperatūra, tuo didesnio skersmens gijos formuojamos. Tam įtakos galėjo turėti didėjanti tirpalo klampa.

Son, Youk, Lee ir Park (2005) atliko tyrimus su skirtingo pH polimeriniais tirpalais, siekdami išsiaiškinti pH įtaką formuojamų gijų morfologijai. Tyrimų rezultatai parodė, kad pH dydis neturi įtakos tirpalo paviršiaus įtempiui ir tirpalo klampai, tačiau turi įtakos laidumui. Kaip matyti iš pateiktų rezultatų (žr. 1.18 pav.), pH turi įtakos formuojamų gijų vidutiniam skersmeniui ir dangos struktūrai.



1.18 pav. SEM nuotraukos (mastelis 10 μ m) PVA gijų kai polimerinio tirpalo pH: a) 2; b) 7,2; c) 12,9 (Son ir kt., 2005)

Iš polimerinio tirpalo, kurio pH = 2, susiformavo danga su ydomis (plėvelės ir lašelių formos ydos), vidutinis PVA gijų skersmuo gautas apie 290 nm. Tyrimų metu pH buvo didinamas iki 12,9. Nustatyta, kad danga be ydų susiformavo kai pH vertė buvo padidinta iki 7,2. pH vertę padidinus iki 12,9, pavyko suformuoti žymiai plonesnes gijas, kurių vidutinis skersmuo buvo apie 240 nm. Rezultatus autoriai paaiškina taip: didinant pH, nuo tam tikros ribos didėja polimero laidumas elektros srovei, dėl to suformuojamos plonesnės gijos.

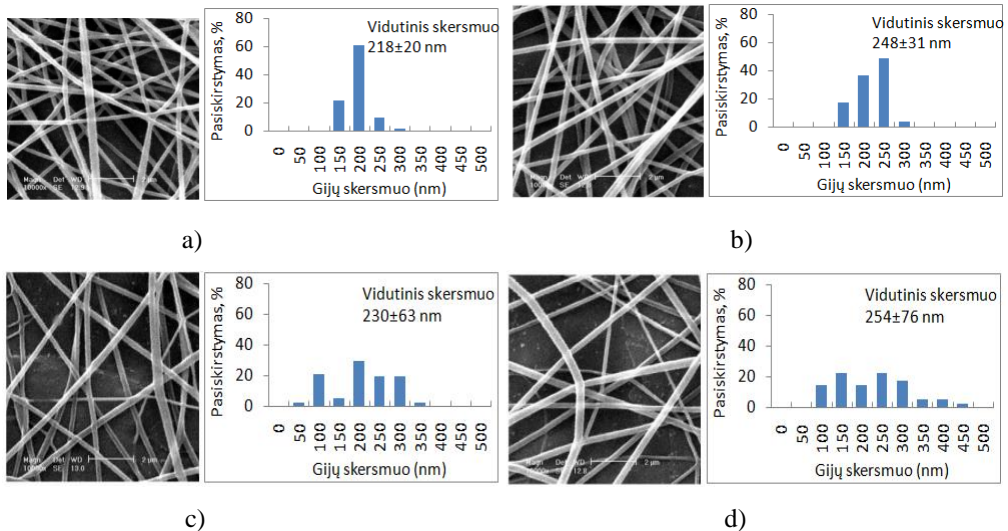
Apibendrinimas. Išanalizavus straipsnius, kuriuose nagrinėjama polimerinių tirpalų savybės formuojamų nano- ir mikrogijų morfologijai akivaizdu, kad tirdami tą pačių tirpalo savybių įtaką formuojamos gijinės dangos struktūrai, autoriai ne visada gauna vienodas išvadas. Nustatyta, kad ne visi autoriai nagrinėja susiformavusių gijų skersmens sklaidą ir dažniausiai nagrinėjamo parametro įtaką nano- ir mikrogijinei dangai vertina tik pagal vidutinio skersmens pokytį. Kai kurie autoriai pateikia gijų skersmens skirstinius, tačiau juos nepakankamai išanalizuoja. Galima daryti prielaidą, kad nepakankamai išanalizavus skersmens skirstinius, negalima tinkamai palyginti vidutinių verčių. Tai viena iš priežasčių kodėl nesutampa tyrimų rezultatai.

1.4. Technologinių parametrų įtaka nano- ir mikrogijinės dangos struktūrai

Nano- ir mikrogijinės dangos struktūrai įtakos turi *technologiniai parametrai*: įtampa; atstumas tarp elektrodų, polimero tekėjimo greitis pipete (neauštinės medžiagos padengimo gijomis greitis), elektrodų forma.

Įtampos įtaka. Elektrinio lauko stiprumas priklauso nuo įtampos. Didėjant įtampai, didėja elektrinio lauko stiprumas, turintis lemiamą įtaką gijų formavimuisi.

Remiantis Zhang ir kt. (2005) tyrimų duomenimis galima teigti, kad įtampa neturi reikšmingos įtakos formuojamų gijų skersmeniui. Didinant įtampą nuo 5 kV iki 13 kV, vidutinis gijų skersmuo padidėjo tik 14 % (nuo 218 ± 20 nm iki 254 ± 76 nm). Tačiau autoriai pastebi, kad didesnis kiekis plonesnių gijų (mažesnio negu 150 nm skesmens), susiformuoja esant didesnei įtampai (žr. 1.19 pav., c).



1.19 pav. Gijų skersmens SEM nuotraukos (mastelis 2 μ m) pasiskirstymo diagramos, kai įtampa: a) 5 kV; b) 8 kV; c) 10 kV; d) 13 kV (Zhang ir kt., 2005)

Remiantis tyrimų rezultatais pastebima, kad esant mažesnei įtampai (5 kV ir 8 kV) gijų skersmens histogramose galima išskirti aiškią modalinę vertę. Didėjant įtampai (10 kV ir 13 kV) gijų skersmens histogramose galima išskirti kelias viršūnes, o gijų skersmens pasiskirstymo intervalai plėtėja. Priežastys, kodėl proceso metu skersmens pasiskirstymo plotis didėja – autoriai neanalizuoja.

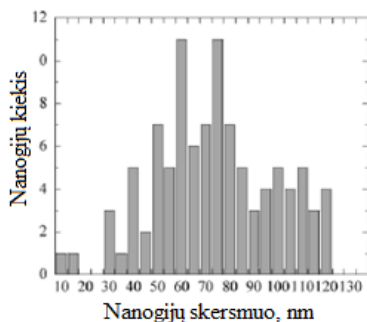
Adomavičiūtė, Milašius ir Levinskas (2007) nagrinėjo įtampos įtaką formuojamų PVA gijų struktūrai ir nustatė, kad vienodas gijas galima suformuoti esant 45 kV įtampai (atstumas tarp elektrodų 11 cm). Įtampą padidinus iki 50 kV, pradėjo formotis sulipusios gijos. Esant 75 kV įtampai – susiformavo plėvelės tipo medžiaga. Tyrimų metu nustatyta, kad didinant įtampą didėja vidutinis gijų skersmuo (SEM nuotraukose išmatuoti visi susiformavę dariniai).

Autoriai, tirdami įtampos įtaką dvidešimčiai ploniausių gijų (pagrindo medžiaga – neauštinė medžiaga iš PES gijų) nustatė, kad įtampa neturi lemiamos įtakos formuojamų PVA gijų skersmeniui ir teigia, kad didinant įtampą, iš polimerinio tirpalo susiformuoja daugiau Taylor kūgių, iš kurių susiformuoja

daugiau gijų, kurios judėdamos surinkimo plokštės link tarpusavyje sulimpa. Dėl šios priežasties, gaunamas vidutinio gijų skersmens padidėjimas. Remiantis rezultatais galima teigti, kad įtampa turi įtaką tik formuojamos gijinės dangos struktūrai (Adomavičiūtė, Milašius, 2007).

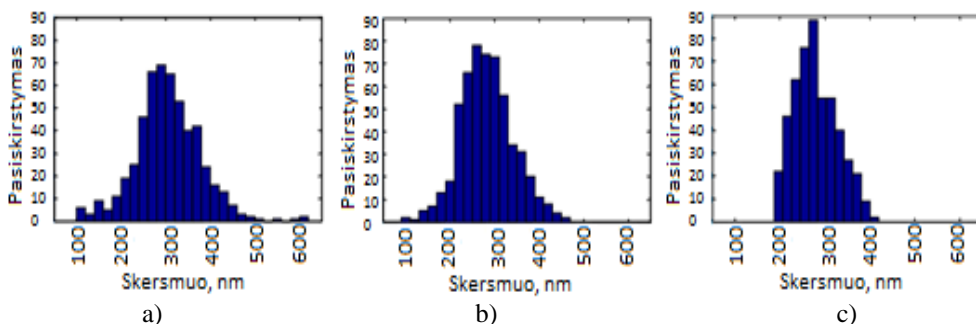
Pagal Chen ir kt., (2007) tyrimų rezultatus, didinant įtampą, srovelės paviršiuje susidaro didesnio tankumo krūvis, todėl šilko fibroino gijas be lašelių pavyko suformuoti tik padidinus įtampą. Ojha ir kt. (2008) nustatė, kad esant didesnei įtampai, suformuojamas didesnio skersmens nailono 6 gijos su mažesniu ydų kiekiu. Panašius rezultatus gavo ir Ignatova, Manolova ir Rashkov (2007).

Remiantis Kedem, Schmidt, Paz ir Cohen (2005) duomenimis pastebima, kad didinant įtampą – PAN/TiO₂ gijų skersmuo mažėja. Šį reiškinį autoriai paaiškina taip: didėjant įtampai didėja elektrinio lauko stiprumas, kuris lemia plonesnių gijų formavimąsi. Esant 15 kV įtampai, suformuotas PAN/TiO₂ gijų skersmens skirstinys, kur vidutinis nanogijų skersmuo yra 75±4 nm (žr. 1.20 pav.). Išsamiau suformuoto skirstinio autoriai neanalizuoja, tačiau galima įžvelgti, kad skirstinys turi kelias viršūnes.



1.20 pav. PAN/MWCNT/TiO₂ nanogijų skersmens pasiskirstymo histograma, kai U = 15 kV (Kedem ir kt., 2005)

Analogiškas išvadas gavo ir Beachley ir Wen (2009), bei Yan ir Gevelber (2009), kurie teigė, kad didinant įtampą (nuo 25,5 kV iki 30 kV) formuojamos plonesnės PEO gijos (nuo 306 nm iki 279 nm). Tyrimų rezultatai parodė, kad didžiausia skersmens variacija yra esant mažiausiai, 25 kV įtampai (žr. 1.21 pav.).



1.21 pav. PEO gijų skersmens pasiskirstymo diagramos, kai įtampa: a) 25,5 kV; b) 27,5 kV; c) 30 kV (Yan, Gevelber, 2009)

Atstumo tarp elektrodų įtaka. Savo tyrimuose Adomavičiūtė ir Milašius (2007) nustatė, kad atstumas tarp elektrodų turi įtaką formuojamos dangos struktūrai. Vientisos gijos buvo suformuotos tik padidinus atstumą tarp elektrodų iki 17 cm. Kai atstumas tarp elektrodų buvo mažesnis, susiformavo sulipusios gijos ir plėvelės tipo danga. Tyrimų metu nustatyta, kad didėjant atstumui tarp elektrodų, formuojasi plonesnės gijos. Didinant atstumą, susiformavusi tirpalo srovelė, judėdama elektrodo link tįsta ir labiau sustingsta.

Panašias išvadas pateikė ir Chowdhury ir Stylios (2010), Ojha ir kt. (2008) bei Zhang, Shim ir Kim (2009) nustatę, kad didėjant atstumui tarp elektrodų (adatos ir pagrindo medžiagos), formuojasi vienodesnės, mažesnio skersmens ir be ydų nailono 6 gijos. Tam įtakos turėjo nevienodos tirpiklio garavimo iš gijos sąlygos. Esant mažesniai atstumui tarp elektrodų, tirpiklis nespėjo išgaruoti iš gijos, todėl jos susiformavo storesnės. Remiantis C. Zhung ir kt. (2005) tyrimų išvadomis, galima manyti, kad atstumas tarp elektrodų neturi reikšmingos įtakos formuojamų gijų morfologijai.

Zdraveva ir kt. (2011) nustatė, kad mažinant atstumą tarp elektrodų ir didinant įtampą galima suformuoti tolygios struktūros dangą iš poliuretano (PU) gijų. Autoriai taip pat nustatė, kad didesnio skersmens gijos formuojasi esant mažesnei įtampai ir didesniai atstumui tarp elektrodų. Mazoochi, Hamadani, Ahmadi ir Jabbari (2012) teigia, kad esant 15 cm atstumui tarp adatos ir surinkimo plokštės, taip pat veikiant 10 kV įtampai, galima suformuoti mažesnio skersmens PSF gijas (vidutinis skersmuo 270 nm) nei tarp elektrodų, esant 5 cm atstumui ir veikiant 15 kV įtampai (vidutinis skersmuo 500 nm). Gauti rezultatai prieštarauja Zdraveva tyrimų rezultatams.

Polimero tekėjimo greičio įtaka. Chowdhury ir Stylios (2010) tirdami polimerinio tirpalo tekėjimo greičio įtaką nailono 6 gijų skersmeniui nustatė, kad, kai polimerinio tirpalo greitis 0.2–0.25 ml/h, suformuojamos gijos, kurių vidutinis skersmuo 1000 nm – 1388 nm. Padidinus polimerinio tirpalo tekėjimo greitį iki 0.3 ml/h, gijų skersmuo padidėja iki 1599 nm.

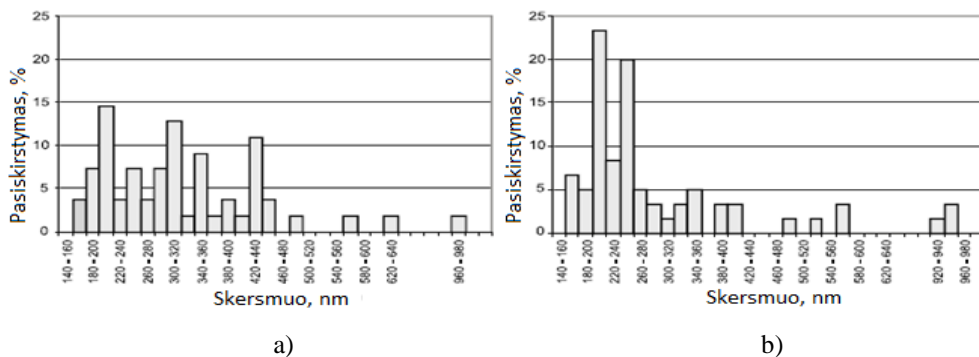
Zdraveva ir kt. (2011), analizuodami polimerinio tirpalo tekėjimo greičio įtaką poliuretano (PU) gijų skersmeniui, gavo analogiškas išvadas. Abiem atvejais ši reiškinį autoriai aiškina vienodai: esant mažesniai tekėjimo greičiui, tirpiklis turi pakankamai laiko išgaruoti iš gijų ir gijos spėja gerai išdžiūti, todėl jos nesulimpa tarpusavyje. Tokiu būdu suformuojamos mažesnio skersmens gijos, su mažesniu kiekiu ydų.

Elektrodo formos įtaka. Adomavičiūtė, Stanys, Banuškevičiūtė ir Milašius (2010) nagrinėjo apatinio elektrodo formos įtaką formuojamų gijų struktūrai ir vidutiniam gijų skersmeniui. Tyrimų metu buvo naudojami trys skirtingų formų elektrodai. Rezultatai parodė, kad elektrodo forma neturi reikšmingos įtakos formuojamų polivinilalkoholio (PVA) ir termoplastiško poliuretano (TPU) gijų skersmeniui, tačiau turi įtaką gijinės dangos struktūrai. Lygaus apskrito elektrodo paviršiaus plotas yra didžiausias, todėl čia susiformavo didesnis kiekis Taylor kūgių, todėl, naudojant lygų elektrodą pavyko suformuoti tankiausiai PVA gijomis padengtą dangą. Naudojant šį elektrodą nepavyko suformuoti gijų iš TPU polimero. Adomavičiūtė ir Stanys (2011) analizavo elektrodo formos įtaką gijų morfologijai,

gijinę dangą formuodami ant įvairaus pagrindo medžiagų ir nustatė, kad naudojant dantytą elektrodą suformuojama retesnė struktūra, o naudojant lygų elektrodą suformuojama daugiau plonesnių gijų.

Pagrindo medžiagos įtaka. Pagrindo medžiagos laidumas elektros srovei turi įtakos dangos iš PVA gijų struktūrai (Adomavičiūtė, Milašius, 2007). Formuojant gijinę dangą ant PES pagrindo – didėja vidutinis gijų skersmuo. Autoriai teigia, kad vidutinis skersmuo didėja, kadangi suformuojama daugiau sulipusių gijų (žr. 1.22 pav.).

Ant PP pagrindo buvo suformuota gijinė danga iš mažesnio sulipusių gijų kiekio (SEM nuotraukose matuojami visi susiformavę dariniai).



1.22 pav. Gijų skersmens pasiskirstymo diagramos, kai pagrindo neaustinė medžiaga iš: a) PES gijų; b) PP gijų 9 (Adomavičiūtė, Milašius, 2007)

Autorių suformuotame skirstinyje (žr. 1.22 pav., a) galima išskirti 3 smailes, todėl pastarasis skirstinys nepanašus į žinomus matematinės statistikos skirstinius. 1.22 pav. (b) histograma turi 2 smailes, esančias viena šalia kitos, todėl jas galima laikyti 1 smaile. Toks skirstinys panašus į normalųjį Gauso skirstinį.

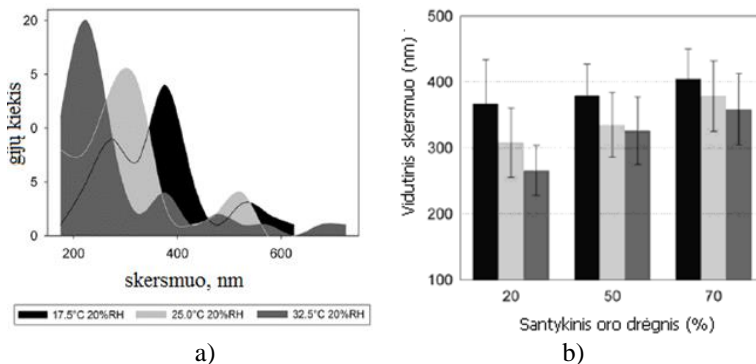
Apibendrinimas. Nagrinėjant literatūros šaltinius nustatyta, kad autorių nuomonės dėl technologinių parametų įtakos formuojamai gijinės dangos struktūrai ir skersmeniui dažnai nesutampa. Didelę įtaką tyrimų rezultatams turi gijų skersmens skaičiavimo metodo parinkimas. Nustatyta, kad ne visuomet šaltiniuose autoriai nurodo parametrus, galinčius turėti įtakos tyrimo rezultatams. Nagrinėjant technologinių parametų įtaką galima matyti, kad tik kai kurie autoriai analizuoja kaip pasiskirsto skersmuo ir gautus skirstinius lygina su matematikoje žinomais skirstiniais, tačiau pasirinkimo nepagrindžia. Galima teigti, kad vertinant technologinių parametų įtaką formuojamos dangos struktūrai, gijų skersmens sklaidos analizė yra labai svarbi.

1.5. Aplinkos parametų įtaka nano- ir mikrogijinės dangos struktūrai

Nano- ir mikrogijinės dangos struktūrai įtakos turi *aplinkos sąlygos*: temperatūra, santykinis oro drėgnis, slėgis.

Hardick, Stevens ir Bracewell (2011), nagrinėdami temperatūros ir santykinio oro drėgnio įtaką celiuliozės acetato gijinės dangos struktūrai ir gijų skersmeniui nustatė, kad didėjant temperatūrai, kai aplinkos drėgnis pastovus, vidutinis gijų

skersmuo mažėja (žr. 1.23 pav.). Hardick ir kt. (2011) teigia, kad didėjant temperatūrai sumažėja tirpalo klampa, dėl to suformuojamos plonesnės gijos. Tyrimų metu nustatė, kad esant didesniai aplinkos drėgnei, suformuojamos storesnės ir daugiau ydų turinčios gijos. Pasak autorių, didinant aplinkos drėgnį, gijos nespėja išdžiūti ir guldamos ant pagrindo medžiagos sulimpa, todėl formuojasi storesnės gijos su didesniu kiekiu lašelių. Autoriai atkreipia dėmesį, kad celiuliozės acetato gijų skersmuo (žr. 1.23 pav., a) nėra pasiskirstęs Gauso skirstiniu.



1.23 pav. Elektrinio verpimo metu susiformavusių gijų skersmens verčių skirstiniai: a) temperatūros įtaka gijų vidutiniam skersmeniui; b) santykinio oro drėgnio įtaka gijų skersmeniui (■ – 17,5° C; □ – 20° C; ▒ – 32,5° C (Hardick ir kt., 2011)

Triptanasuwan, Zhong ir Reneker (2007) ištyrę aplinkos santykinio drėgno įtaką formuojamų PEO gijų skersmeniui gavo priešingus rezultatus: didėjant drėgnei ir temperatūrai, gijų skersmuo mažėja (žr. 1.1 lent.).

1.1 lentelė. Aplinkos drėgmės ir temperatūros įtaka vidutiniam PEO gijų skersmeniui (Triptanasuwan, 2007)

Santykinis drėgnis, %	Temperatūra, ° C	Vidutinis gijų skersmuo, nm
5.1	21.0	253 ± 24
8.8	21.0	249 ± 26
20.7	21.4	223 ± 24
30.6	21.6	231 ± 23
40.8	22.0	160 ± 15
48.7	22.2	144 ± 16
52.6	22.4	132 ± 23
57.3	23.2	103 ± 27
58.9	23.2	80 ± 17
61.2	23.2	77 ± 17
63.5	23.2	63 ± 16

Kaip teigia autoriai, esant nedideliui aplinkos santykiniam drėgmeniui, greičiau garuoja tirpiklis ir tirpalo srovelė sustingsta nevisiškai išsiskaidžiusi.

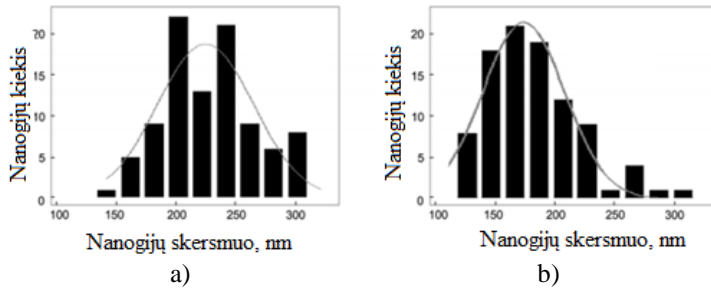
Apibendrinimas. Elektrinio verpimo būdu formuojamų gijų morfologijai didelės įtakos turi santykinis oro drėgnis ir temperatūra. Išanalizavus mokslinę

literatūrą galima paminėti tai, kad šiuo atveju taip pat galima išvelgti skirtingą rezultatų traktavimą. Galima daryti prielaidą, kad tokiems tyrimų rezultatams įtakos turi naudojamo polimero savybės, tirpiklio savybės bei nenurodytas skersmens matavimo metodas. Tačiau taip pat tam įtaką turi tai, kad dažnai autoriai nurodo ne visus parametrus, kurie gali turėti įtaką rezultatų tikslumui.

1.6. Elektrinio verpimo būdu suformuotų gijų matematinė skersmens sklaidos analizė

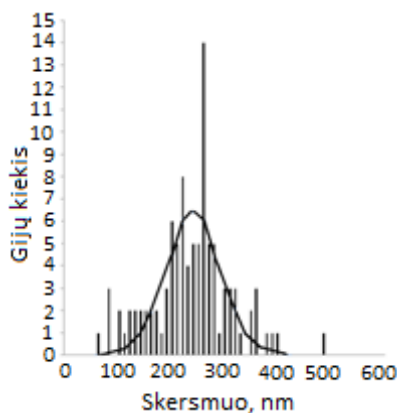
Analizuojant straipsnius pastebėta, kad kai kurie autoriai susiformavusių gijų skersmens verčių sklaidą bando aprašyti skirtingais matematinės statistikos dėsniais.

Gu ir kt. (2008) elektrinio verpimo būdu suformavo poliakrilnitrilo gijas, kurių vidutinis skersmuo 206 nm. Pritaikę stabilizavimo ir karbonizavimo procesus, iš PAN autoriai pagamino anglies pluošto gijas, kurių vidutinis skersmuo sumažėjo 25 % (iki 150 nm). Autoriai teigia, kad elektrinio verpimo būdu suformuotų poliakrilnitrilo gijų ir anglies pluošto gijų skersmens skirstiniai gali būti lyginami su logaritminiu skirstiniu daugiau nei su normaliuoju skirstiniu (žr. 1.24 pav.).



1.24 pav. Elektrinio verpimo metu susiformavusių: a) PAN gijų ir b) anglies gijų skersmens verčių skirstiniai (Gu ir kt., 2008)

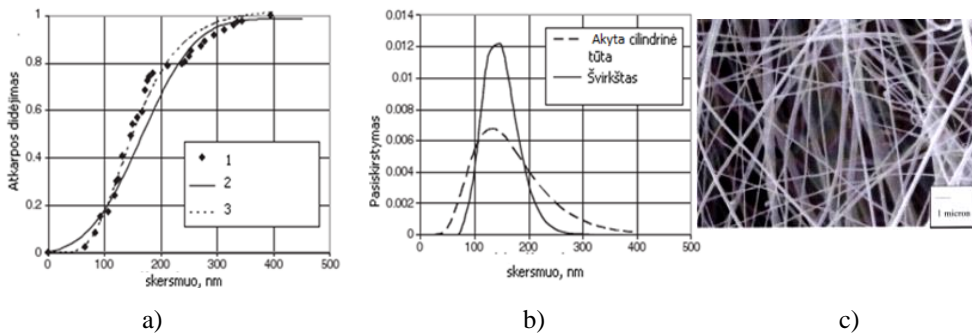
Aluigi ir kt. (2012) keratino gijų pasiskirstymą taip pat aprašė Gauso funkcija (žr. 1.25 pav.).



1.25 pav. Elektrinio verpimo metu susiformavusių keratino gijų skersmens skirstinys (Aluigi ir kt., 2012)

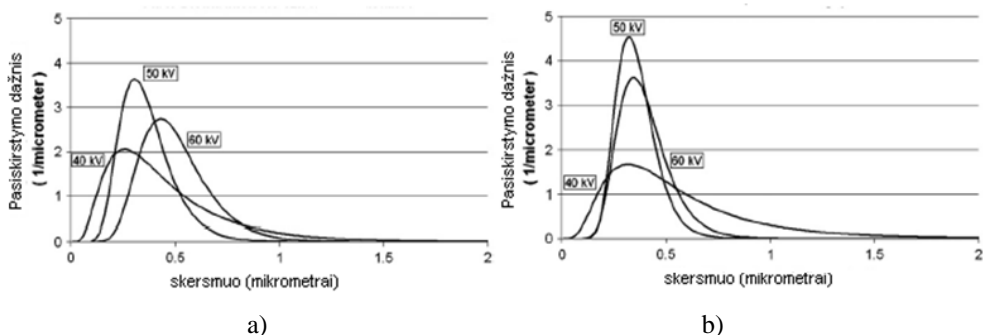
1.25 pav. pateiktame skirstinyje galima išskirti kelias smailes, o įvertinus empirinės lygties atitikimą eksperimentiniams taškams, apskaičiuotas apibrėžties koeficientas, tik $R^2 = 0,73302$. Tai leidžia įtarti, jog empiriniai duomenys nėra pasiskirstę Gauso dėsniu ir gautų duomenų sklaidai reikalinga išsamesnė analizė.

Dosunmu, Chase, Kataphinan ir Reneker (2006) nagrinėjo nailono 6 gijų formavimąsi, panaudojant elektrinio verpimo įrenginį su akyta cilindrine tūta. Suformuotų gijų skersmens verčių pasiskirstymas palyginamas su Gauso ir logaritminiu skirstiniais (žr. 1.26 pav.). Pasak autorių, empiriniai skersmens matavimai artimesni logaritminiam skirstiniui, todėl tolimesnių tyrimų analizei pasirenkamas logaritminis skirstinys. Išsamiau šio pasirinkimo autoriai nepagrindžia. Remiantis šiuo skirstiniu buvo aprašytos gijų, suformuotų su akyta tūta ir gijų, suformuotų panaudojant švirkštą, skersmens vertės.



1.26 pav. a) PA6 gijų skersmens verčių palyginimas su logaritminiu ir normaliuoju skirstiniu, kur 1 – skersmens vertės gautos bandymų metu; 2 – vertės apskaičiuotos taikant Gauso skirstinį; 3 – vertės apskaičiuotos taikant logaritminį skirstinį; b) bandymų metu susiformavusių gijų skersmuo aprašytas logaritminiu skirstiniu; c) PA6 gijinės dangos SEM nuotrauka (mastelis 1 μm) (Dosunmu ir kt., 2006)

Varabhas, Chase ir Reneker (2008) nagrinėjo įtampos ir atstumo įtaką polivinilpirolidono (PVP) gijų skersmeniui ir suformuotų gijų skersmens vertes aprašė logaritminiu skirstiniu (žr. 1.27 pav.).



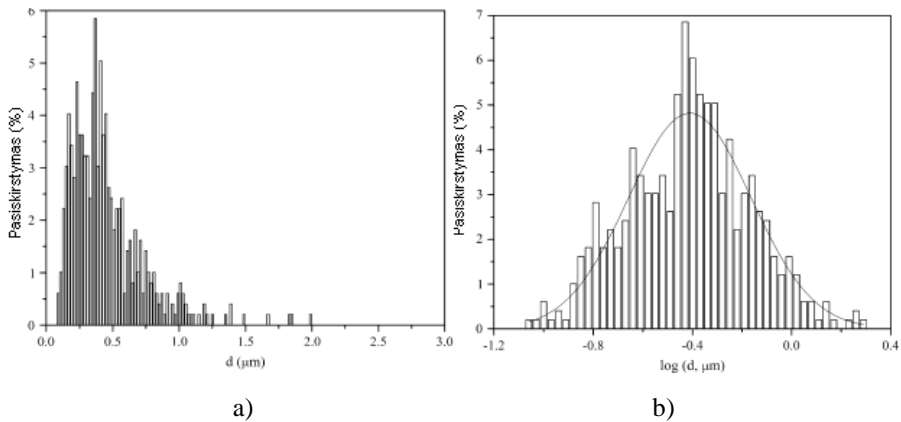
1.27 pav. Gijų skersmens vertės aprašytos logaritminiu skirstiniu, kai: a) atstumas 12,7 cm; b) atstumas 15,2 cm (Varabhas ir kt., 2008)

Autoriai logaritminio skirstinio tankį išreiškė formule:

$$f_i = \frac{1}{d_i \ln \sigma_g \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\ln d_i - \ln \bar{d}_g)^2}{2(\ln \sigma_g)^2}\right) \quad (1.1)$$

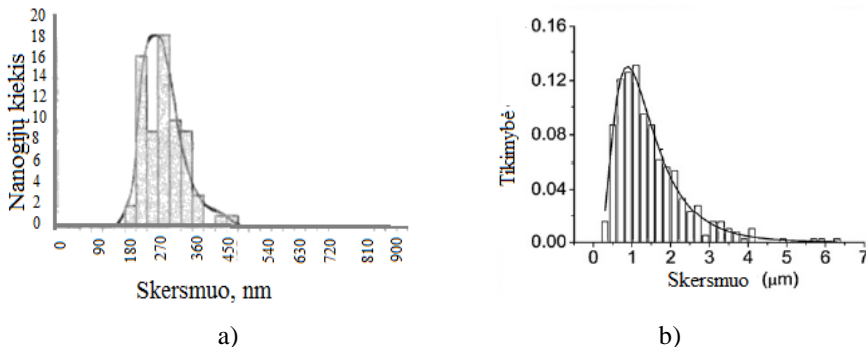
Elektrinio verpimo metu susiformavusių gijų sklaidą logaritminiu skirstiniu aprašė ir Tsimpliaraki, Zuburtikudis, Marras ir Panayiotou (2009).

Ellison, Phatak, Giles, Macosko ir Bates (2007) polipropileno (PP), poli(butilentereftalato) (PBT) ir polistireno (PS) gijas elektrinio verpimo būdu formavo iš polimerinio lydalo. Susiformavusių gijų skersmens sklaidą aprašė normaliuoju skirstiniu logaritminėje skalėje, todėl galima teigti, kad skersmenį taip pat aprašė logaritminiu skirstiniu (žr. 1.28 pav.). Autoriai pabrėžia, kad empirinė skersmens histograma yra asimetriška ir turi kelis pikus, todėl nepanaši į normalųjį skirstinį. Pasak autorių, duomenis perkėlus į logaritminę skalę, suformuota histograma yra artima normaliajam skirstiniui.



1.28 pav. a) Empirinis polipropileno (PP) gijų skersmens skirstinys; b) normaliuoju skirstiniu aprašytos PP gijų skersmens vertės logaritminėje skalėje (Ellison ir kt., 2007)

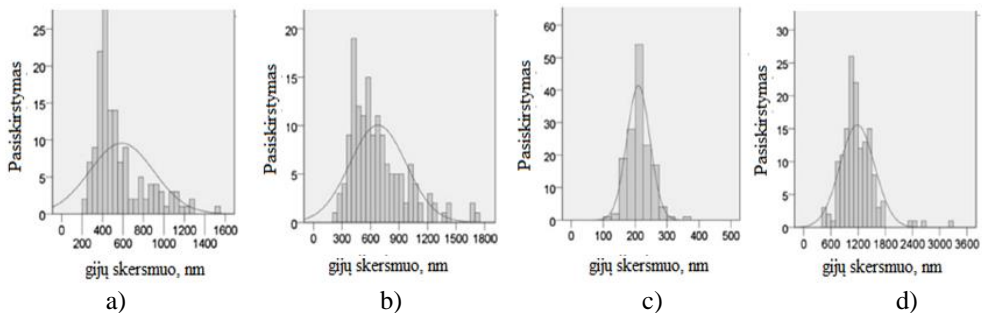
Pagal Buer, Ugbohue ir Warner (2001) duomenis bei Tan ir kt. (2010), poliakrilnitrilo (PAN) gijų (žr. 1.29 pav., a) ir polistireno (PS) gijų (žr. 1.29 pav., b) skersmens sklaidą taip pat geriausiai aprašo logaritminis skirstinys.



1.29 pav. Logaritminiu skirstiniu aprašytos skersmens vertės: a) PAN gijų (Buer ir kt., 2001); b) PS gijų (Tan ir kt., 2010)

Nesunku pastebėti, kad paveiksle 1.29 a pateikta skersmens histograma turi kelias, esančias viena šalia kitos, viršūnes. Nepaisant to, tokio tipo skirstinius reikia iširti išsamiau.

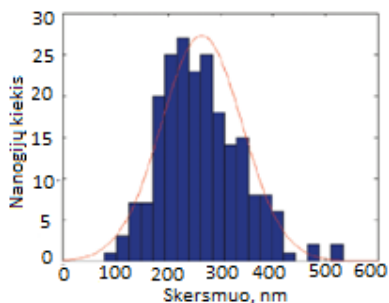
Analizuodami tirpiklio įtaką elektrinio verpimo būdu formuojamos PLA gijinės dangos struktūrai, Casasola, Thomas, Trybala ir Georgiadou (2014) atliko suformuotų gijų skersmens sklaidos analizę iš kurios matyti, kad sudaryti skersmens skirstiniai yra labai skirtingi (žr. 1.30 pav.). Kai kuriuose skirstiniuose akivaizdžiai galima išskirti kelias smailes (žr. 1.30 pav. a, b) ir skirstiniai nėra panašūs į matematikoje žinomus skirstinius, tačiau autoriai visais atvejais empirinius skersmens skirstinius lygina su normaliuoju skirstiniu.



1.30 pav. Empiriniai polilaktido rūgšties (PLA) gijų skersmens skirstiniai, kai polimero tirpiklis: a) acetonas/1,4-dioxanas; b) acetonas/chloroformas; c) acetonas/dimetilformamidas; d) acetonas/dichlorometanas (Cassasola ir kt., 2014)

Tyrimų rezultatai parodė, kad PLA ištirpinus acetono/dioksano mišinyje, formuojasi danga iš nelygių gijų, o vidutinis skersmuo yra 494 ± 180 nm. Kai polimero tirpikliu naudojamas acetonas, formuojasi gijos, kurių vidutinis skersmuo 757 ± 275 nm. Priežasčių, kodėl skersmens variacijos plotis toks didelis, autoriai neanalizavo. Darbe taip pat nenurodyta, kaip skaičiuojamas vidutinis skersmuo. Kaip teigia autoriai, vienodžiausia danga iš ploniausių ir be ydų gijų, susiformavo kai PLA tirpikliu buvo naudotas acetonas/dimetilformamidas (vidutinis skersmuo 210 ± 36 nm).

Engstrom ir Hagstrom (2009), nagrinėję įvairių parametrų įtaką dangos struktūrai ir gijų skersmeniui, išanalizavo PA gijų skersmens sklaidą (kai $C = 7\%$; įtampa 100 kV; atstumas tarp elektrodų 35 cm, polimero tekėjimo greitis 4ml/min) ir gautus matavimų rezultatus aprašė normaliuoju skirstiniu (žr. 1.31 pav.).



1.31 pav. PA gijų ($C = 7\%$) skersmens vertės aprašytos normaliuoju skirstiniu (Engstrom, Hagstrom, 2009)

Apibendrinimas. Analizuojant literatūros šaltinius nustatyta, kad kartais autoriai suformuotus gijų skersmens skirstinius lygina su matematikoje gerai žinomais dėsniais. Kai kuriais atvejais skirstiniai panašūs į logaritminius skirstinius, todėl tokiais atvejais autoriai gijų sklaidą aprašo logaritminiu skirstiniu. Kadangi elektrinio verpimo metu suformuotų gijų skersmuo nuo laiko nepriklauso, tai šis skirstinys neturėtų būti naudojamas gijų skersmens aprašymui – toks skirstinys neturi fizikinės prasmės. Kiti autoriai suformuotą empirinį skirstinį aprašo normaliuoju skirstiniu. Iš pateiktos medžiagos matyti, kad tik kai kurie iš jų būna panašūs į normaliuosius skirstinius, tačiau kiti empiriniai skirstiniai, turintys kelias smailes, būna pasiskirstę nesuprantamu skirstiniu. Taigi tokiais atvejais ir normalusis (Gauso) skirstinys netenka prasmės. Autoriai nepagrindžia, kodėl empiriniai skirstiniai, turintys kelias smailes aprašomi normaliuoju skirstiniu. Taip pat jie neanalizuoja priežasčių, kodėl dažnai skirstiniai turi po kelias smailes. Toks nepakankamas rezultatų pagrindimas ir nepakankama empirinių matavimų analizė lemia rezultatų nesutapimus ir skirtingus pasirinkimus.

1.7. Literatūros apžvalgos apibendrinimas

Remiantis surinktais duomenimis galima apibendrintai teigti, kad pirmieji netiesiogiai su elektriniu verpimu susiję bandymai buvo atlikti XVI amžiuje. Bandymai buvo atlikti su įelektrintu gintaru, tiriant jo įtaką vandens lašo formai. Tiesiogiai su elektrinio verpimo procesu susiję darbai užpatentuoti tik XX amžiuje. Elektrinis verpimas – procesas, kuris kiekvienais metais susilaukia vis didesnio mokslininkų susidomėjimo.

Polimero, naudojamo elektrinio verpimo procese, pasirinkimą lemia polimero savybės bei nano- ir mikrogijinės medžiagos panaudojimo tikslas. Elektrinio verpimo būdu suformuotos dangos iš biologiškai neskaidžių polimerų, pasižymi itin geromis mechaninėmis savybėmis. Polimero pasirinkimui įtaką turi ir tai, kokių savybių gaminį norima gauti.

Dėl puikaus biologinio skaidumo ir suderinamumo, gijinės dangos iš natūralių polimerų labai dažnai naudojamos biomedicinoje. Literatūros šaltiniuose labai plačiai analizuojamas nano- ir mikropluoštinių dangų formavimas iš celiuliozės, chitozano ar želatinos. Nors sintetiniai polimerai pasižymi geresnėmis mechaninėmis savybėmis, tačiau jų adhezinės savybės prastesnės nei natūralių

polimerų. Derinant natūralius ir sintetinius polimerus suformuojamos medicinoje naudojamos dangos. Iš sintetinių, biologiškai skaidžių polimerų, plačiausiai elektrinio verpimo procese naudojami poliakrilnitrilas, polietilenoksidas, polivinilchloridas.

Remiantis mokslinių publikacijų rezultatų analize nustatyta, kad tiriant koncentracijos įtaką nano- ir mikrogijinės dangos struktūrai ir vidutiniam nano- ir mikrogijų skersmeniui, autorių gauti rezultatai sutampa. Paminėtina tai, kad nepriklausomai nuo naudojamo polimero rūšies, iš didesnės koncentracijos polimerinio tirpalo formuojamos storesnės gijos su mažesniu ydų kiekiu.

Remiantis literatūros šaltinių analize vienareikšmiškai teigti, jog padidinus laidumą elektros srovei, formuojamos plonesnės gijos – negalima. Skirtingų autorių atliktų tyrimų rezultatai – kontraversiški. Gali būti, kad neatitikimams įtakos turėjo ne visi pateikti duomenys, kurie yra svarbūs galutiniams tyrimų rezultatams.

Polimero molekulinė masė bei polimerinio tirpalo paviršiaus įtempio įtaka formuojamų nano- ir mikrogijų morfologijai literatūros šaltiniuose taip pat vertinama skirtingai. Nuo polimero molekulinės masės priklauso tirpalo laidumas elektros srovei bei paviršiaus įtempis, todėl šis parametras turi įtaką formuojamų gijų struktūrai. Nustatyta, kad labai dažnai šių parametru įtaka vertinama remiantis tik vidutiniu susiformavusių gijų skersmeniu.

Autorių nuomonės apie įtampos įtaką formuojamų gijų struktūrai skiriasi. Kai kurie teigia, kad įtampos didinimas neturi reikšmingos įtakos gijų skersmeniui, tačiau turi reikšmingą įtaką struktūrai, todėl padidinus įtampą susiformuoja daugiau sulipusių gijų. Kiti autoriai padarė išvadą, kad didinant įtampą, besiformuojančių gijų vidutinis skersmuo didėja. Neatitikimų rasta ir analizuojant atstumo įtaką gijų struktūrai. Kai kurie iš autorių, tiriamo parametro įtaką struktūrai vertina neanalizuodami skersmens sklaidos, nors galbūt sklaidos analizė ir parodytų kaip pasiskirstęs gijų skersmuo bei leistų tinkamai įvertinti parametro įtaką vidutiniam skersmeniui.

Vienodos nuomonės apie temperatūros ir santykinio oro drėgno įtaką gijinės dangos struktūrai nėra. Tam įtakos gali turėti nepakankama struktūros analizė ar visų veiksnių, galinčių turėti įtaką, nepateikimas. Dažnai išvados apie parametru įtaką pateikiamos remiantis vidutinio skersmens pokyčiu, todėl vertinant aplinkos parametru įtaką gijinės dangos struktūrai, vien tik remtis literatūros šaltinių duomenimis neužtenka.

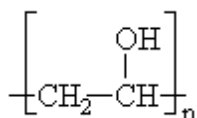
Literatūros šaltiniuose suformuoti skirstiniai dažniausiai aprašomi normaliuoju ar logaritminiu skirstiniu. Paminėtina, kad kai kurie iš skirstinių, kuriuos autoriai lygina su matematikos statistikoje gerai žinomu normaliuoju skirstiniu, visiškai į tokį nepanašūs. Dauguma iš jų turi kelias viršūnes ir neaišku koks matematinis skirstinys gali aprašyti tokią gijų skersmens sklaidą. Iš to galima daryti išvadą, kad nežinant kokių skirstinių yra pasiskirstęs gijų skersmuo, sunku lyginti ir analizuoti atskirų parametru įtaką formuojamai gijinei dangai.

Atliktų šaltinių analizė parodė, kad nano- ir mikrogijinės dangos vertinimui reikalingas naujas metodas, kuris be vidutinės nano- ir mikrogijų skersmens vertės įvertintų ir skersmens skirstinį. Toks metodas turėtų būti pagrįstas matematinės statistikos kriterijais, o ne subjektyviu tyrėjų vertinimu.

2. METODINĖ DALIS

2.1. Tyrimuose naudotų medžiagų apibūdinimas

Elektrinio verpimo būdu nano- ir mikrogijos gali būti formuojamos iš įvairių polimerų. Tyrimams buvo pasirinkti keli skirtingi polimerai. Polivinilalkoholis (PVA) buvo pasirinktas dėl to, kad tai nebrangus polimeras, pasižymintis geru cheminiu bei terminiu stabilumu. PVA – hidrofilinis polimeras, lengvai tirpstantis vandenyje. Jo tirpumas vandenyje priklauso nuo polimero ir vandens molekulių sąveikos tarpusavyje, kitaip tariant tirpumas priklauso nuo acetatinių grupių kiekio polimero grandinėje (hidrolizės laipsnio) (žr. 2.1 pav.). PVA yra netoksiškas ir visiškai nepavojingas aplinkai bei žmogui. Struktūros iš PVA gijų plačiai naudojamos filtrų gamyboje, biomedicinoje, apsauginių drabužių gamyboje (<http://www.britannica.com>).

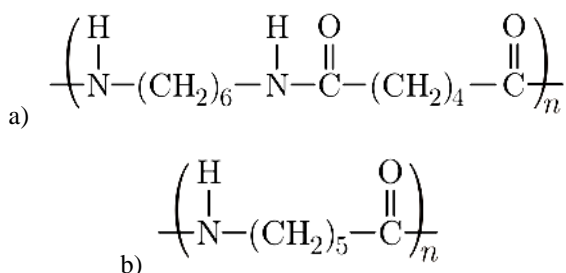


2.1 pav. Polivinilalkoholio (PVA) cheminė struktūra (<http://www.britannica.com>)

Tyrimams buvo naudojamas polimerinis tirpalas iš PVA miltelių (72 000 g/mol, hidrolizės laipsnis DH = 80 %) CARL ROTH (Vokietija). Maišant magnetine maišykle 2 val., PVA milteliai buvo ištirpinti 70° C temperatūros distiliuotame vandenyje. Tokiu būdu buvo paruoštas 8 % koncentracijos tirpalas.

Poliamidai (PA) – polimerai, pagrindinėje grandinėje turintys amidines grupes CO-NH-. PA – kieti termoplastiniai polimerai, pasižymintys geromis mechaninėmis savybėmis: standumu, tvirtumu, atsparumu smūgiams bei UV spinduliuotei. PA turi aukštą lydymosi temperatūrą ir yra atsparūs mikroorganizmams. Pastaroji savybė bei didelis poliamido stiprumas leidžia šį polimerą naudoti chirurgijoje, o iš jo pagamintus filtrus – vaistų gamyboje. Priešingai nei PVA, poliamidai yra atsparūs vandeniui ir drėgmei.

Tyrimams atlikti buvo pasirinkti polimerai PA6.6 (žr. 2.2 pav., a) bei PA6 (žr. 2.2 pav., b). Dėl didesnio vandenilinių jungčių kiekio grandinėje, PA6.6 pasižymi didesniu stiprumu bei standumu nei PA6.



2.2 pav. a) poliamido 66 (PA6.6) (C₁₂H₂₂N₂O₂) cheminė struktūra; b) poliamido 6 (PA6) (C₆H₁₁NO) cheminė struktūra (<http://www.atmmolding.com>)

Polimeriniai tirpalai buvo ruošiami iš PA6.6 ir PA6 miltelių (Sigma Aldrich). Polimerų tirpikliu buvo pasirinkta skruzdžių rūgštis, nes darbas su šia rūgštimi, priešingai nei darbas su kitais tirpikliais (pvz., dimetilformamidu, kuris yra toksiškas ir kenksmingas tiek aplinkai tiek žmogaus organizmui), užtikrina aplinkai draugiškus procesus. Tyrimams buvo paruošti 8 % koncentracijos PA6.6 polimerinis tirpalas ir 15 % koncentracijos PA6 polimerinis tirpalas.

Tyrimuose taip pat buvo formuojamos PVA/celiuliozės mikrogijos. Polimeriniai PVA tirpalai buvo paruošti su celiuliozės priedu, gautu iš mechaniškai apdorotų kanapių pluošto „Purini“ (Latvija) bei kanapių spalių „Bialobrzieski“ (Latvija). PVA polimerinis tirpalas buvo paruoštas: PVA granules (60 000 g/mol, hidrolizės laipsnis DH = 88 %, Vam and Co. Ltd., Japonija) ištirpinus 70° C temperatūros distiliuotame vandenyje, maišant magnetine maišykle 2 val. Kanapė buvo pasirinkta įvertinus tai, kad tai nebrangus celiuliozinis pluoštas. Šios serijos polimeriniai PVA tirpalai, su kanapių pluoštu ir kanapių spaliais, buvo paruošti bendradarbiaujant su Rygos technikos universitetu. Bandymai buvo atlikti su:

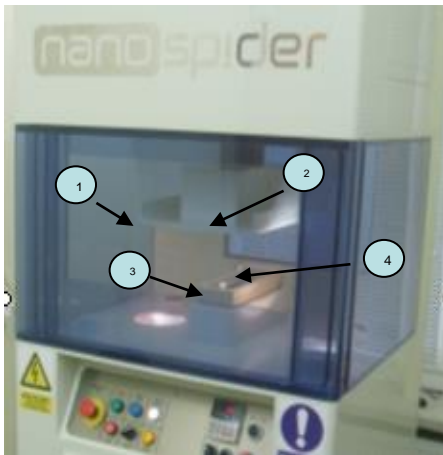
1. 8 % koncentracijos PVA polimeriniu tirpalu be priedu;
2. PVA/kanapių pluošto tirpalu: į 8 % PVA tirpalą įmaišius paruoštą 2 % kanapių pluošto tirpalą;
3. PVA/kanapių spalių tirpalu: į 8 % PVA tirpalą įmaišius paruoštą 2 % kanapių spalių tirpalą.

Dvikomponenčiai polimeriniai PVA tirpalai su mikrokristaline celiulioze (MCC) (Sigma Aldrich, Airija), buvo paruošti į PVA tirpalą reikiamu santykiu įmaišant 2 % celiuliozės nanokristalų (CNC), kurie buvo gauti apdorojus mikrokristalinę celiuliozę 15 minučių ultragarsiniu procesoriumi (HIUS). Tokiu būdu buvo gautas 8 % koncentracijos tirpalas. Dar vienas, 8 % polimerinis tirpalas buvo paruoštas į PVA tirpalą reikiamu santykiu įmaišant 3 % CNC, gautų iš MCC. PVA tirpalas buvo paruoštas iš PVA miltelių (60 000 g/mol, hidrolizės laipsnis DH = 88 %) Kuraray (Japonija)). Maišant magnetine maišykle 2 val. PVA milteliai buvo ištirpinti 80° C temperatūros distiliuotame vandenyje.

2.2. Nano- ir mikrogijinės dangos formavimas elektrinio verpimo įrenginiu „NanospiderTM“

Nano- ir mikrogijinė danga iš polimerinių tirpalų, apibūdintų 2.1 skyriuje, buvo formuojama elektrinio verpimo įrenginiu „NanospiderTM“ (žr. 2.3 pav.), esančiu Medžiagų inžinerijos katedroje (KTU).

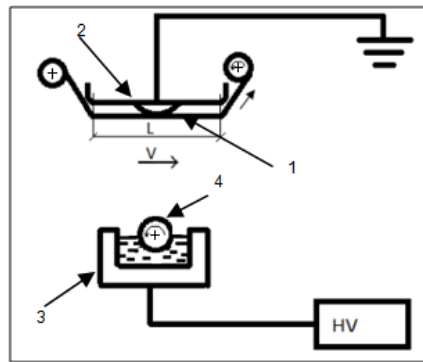
Šis įrenginys nuo kitų elektrinio verpimo įrenginių skiriasi tuo, kad gijos čia formuojamos tarp dviejų cilindrinų elektrodų. Proceso metu tarp šių elektrodų sukuriama elektros srovė. Šiame įrenginyje formuojamos gijos juda nuo besisukančio apatinio elektrodo, kuris yra iš dalies pamerktas į lovelį su polimeriniu tirpalu, surinkimo plokštėje įtvirtinto viršutinio elektrodo link. Viršutinį elektrodą dengia pagrindo medžiaga, kuri proceso metu padengiama gijų sluoksniu.



a)



b)

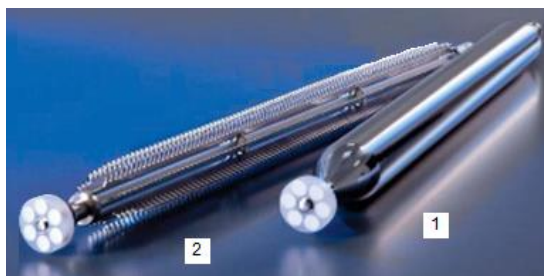


c)

2.3 pav. a) elektrinio verpimo įrenginys „Nanospider™“ 1 – pagrindo medžiaga, 2 – surinkimo plokštė (elektrodas), 3 – lovelis su polimeriniu tirpalu, 4 – besisukantis velenėlis; b) elektrinio verpimo procesas (<http://www.elmarco.com>); c) principinė įrenginio „Nanospider™“ schema

Elektrinio verpimo proceso metu didinant įtampą, ant besisukančio apatinio velenėlio pradeda formotis pusrutulio formos lašeliai, iš kurių, toliau didinant įtampą, susiformuoja kūgio formos lašeliai, dar vadinami Taylor kūgiais. Elektrostatinėms jėgoms viršijus paviršiaus įtempį, iš kūgio formos (Taylor) lašelių susidaro tirpalo srovelė, kuri judėdama surinkimo plokštės link tįsta ir suskyla į nano- ir mikrogijas.

Pagrindinis šio įrenginio privalumas yra tas, kad proceso metu nano- ir mikrogijoms judant iš apačios į viršų, gijų sluoksniu yra padengiamas didesnis pagrindo medžiagos plotas nei kituose įrenginiuose. Bandymų metu įrenginyje „Nanospider™“ buvo naudojami kelių formų besisukantys apatiniai elektrodai: cilindro formos elektrodas (1) ir dantytasis elektrodas (2) (žr. 2.4 pav.).



2.4 pav. Tyrimų metu įrenginyje „Nanospider™“ naudoti elektrodai (<http://cdn.intechopen.com>)

Mikrogijos iš polimerinių tirpalų su PVA buvo verpiamos naudojant cilindro formos elektrodą. O danga iš PA6.6 ir PA6 nano- ir mikrogijų buvo suformuota naudojant dantytąjį elektrodą, nes šiuo atveju, dėl procesui reikalingų didesnių elektrostatiinių jėgų, suformuoti gijas naudojant cilindrinį elektrodą, buvo sudėtinga.

2.3. Elektrinio verpimo metu susiformavusių nano- ir mikrogijų skersmens matavimo metodika

Tyrimų metu suformuotų gijinių dangų struktūrai nustatyti buvo naudojamas Kauno technologijos universitete esantis skenuojantis elektroninis mikroskopas (SEM) SEM-FEI Quanta 200. Įvertinus tai, kad proceso metu susiformuoja labai nevienoda struktūrinė danga, šiuo mikroskopu, įvairiose susiformavusios dangos vietose, kiekvienai bandymų serijai buvo padarytos SEM nuotraukos.

Nano- ir mikrogijų skersmens matavimai buvo atliekami naudojant kompiuterinę programą *LUCIA Image 5.0*, kurios tikslumas $\pm 0,01\text{nm}$. Kiekvieno, SEM nuotraukoje matomo gijinio darinio skersmuo buvo matuojamas vieną kartą vienoje vietoje. Vidutinis kiekvienos bandymų serijos nano- ir mikrogijų skersmuo (D_{vid}) buvo apskaičiuotas išmatavus visus, tos serijos SEM nuotraukose matomus darinius. Modalinė, t.y. dažniausiai pasikartojanti skersmens vertė (d_{mod}) buvo nustatyta iš empirinių histogramų, sudarytų iš kiekvienos bandymų serijos gautų rezultatų.

2.4. Eksperimento metu išmatuotų ir apskaičiuotų rezultatų atitikties įvertinimas

Apskaičiuotų ir pagal empirinius duomenis išmatuotų rezultatų atitiktis įvertinama santykinė paklaida (Milašius, 2006):

$$\Delta x = \frac{x_{\text{mat}} - x_{\text{sk}}}{x_{\text{mat}}} \times 100\%; \quad (2.1)$$

čia: x_{mat} – pagal empirinius duomenis išmatuota skersmens vertė, nm;
 x_{sk} – apskaičiuota skersmens vertė.

2.5. Nano- ir mikrogijų skersmens skirstinio skaičiavimas

Šiame darbe empiriniams rezultatams aprašyti naudojamas jungtinis skirstinys, sudarytas iš kelių normaliųjų (Gauso) skirstinių. Normaliojo skirstinio kreivė išreiškiama tikimybių tankio funkcija (Milašius, 2006):

$$y = \frac{1}{s\sqrt{2\pi}} \times e^{-\frac{(x_i - \bar{x})^2}{2s^2}}; \quad (2.2)$$

čia: π – konstanta (3,14159...)

e – natūrinio logaritmo pagrindas (2,71828...);

s – vidutinė kvadratinė nuokrypa;

\bar{x} – aritmetinis gijų skersmens vidurkis, nm;

x_i – i -toji gijos skersmens vertė, nm.

2.6. Normaliojo skirstinio asimetriškumo vertinimas

Normaliojo skirstinio asimetriškumui vertinti naudojamas asimetrijos koeficientas $|A|$, apskaičiuojamas pagal 2.3 formulę (Leaf, 1984).

$$|A| = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^3}{n \times s^3}; \quad (2.3)$$

čia: n – matavimų skaičius;

s – vidutinė kvadratinė nuokrypa;

\bar{x} – aritmetinis gijų skersmens vidurkis;

x_i – i -toji gijos skersmens vertė.

Jei apskaičiuotas asimetrijos koeficientas gaunamas $|A| \leq 0,1$ laikoma, kad empirinė duomenų pasiskirstymo kreivė yra labai simetriška ašies atžvilgiu. Jei apskaičiuotas asimetrijos koeficientas gaunamas $|A| > 0,5$, tai pasiskirstymo kreivė laikoma labai asimetriška ašies atžvilgiu (Leaf, 1984). Tokiu atveju galima teigti, kad matavimų duomenys nėra pasiskirstę normaliuoju skirstiniu. Kai $0,1 < |A| \leq 0,5$, skirstinys laikomas normaliuoju su tam tikru asimetriškumu.

2.7. Apskaičiuotos empirinės lygties atitikties įvertinimas

Empirinės lygties, aprašančios eksperimentinius taškus, tikslumui įvertinti apskaičiuotas apibrėžties koeficientas R^2 . Kuo R^2 vertė artimesnė 1, tuo tiksliau apskaičiuota lygtis atitinka eksperimentinius taškus (Milašius, 2006).

$$R^2 = 1 - \frac{\sum (y_e - y_i)^2}{\sum y_e^2 - \frac{\sum (y_e)^2}{N}}; \quad (2.4)$$

čia: y_e – išmatuotų tam tikro skersmens gijų skaičius;

y_i – apskaičiuotų pagal lygtį tam tikro skersmens gijų skaičius;

N – eksperimentinių taškų skaičius.

3. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1. Nano- ir mikrogijų skersmens sklaidos analizė

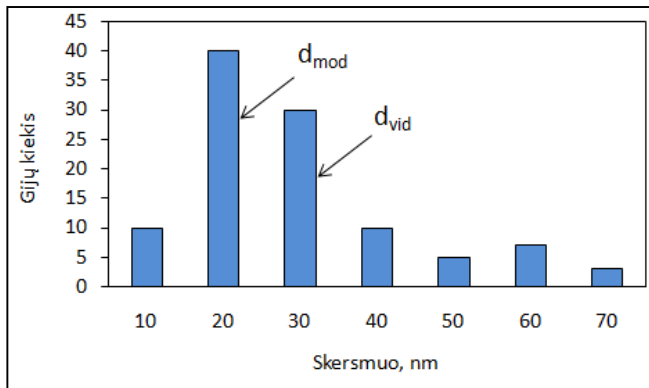
Elektrinio verpimo būdu formuojamos nano- ir mikrogijinės dangos struktūrai įtakos turi daug veiksnių. Nagrinėjant įvairius literatūros šaltinius apie elektrinio verpimo procesą matyti, kad autorių nuomonė, dėl įvairių parametrų įtakos nano- ir mikrogijų skersmeniui, dažnai nesutampa. Analizuojant tyrimų metu susiformavusių dangų SEM nuotraukas pastebėta, kad dangą formuoja įvairaus skersmens gijiniai dariniai. Be to, nustatyta, kad įvairiais atvejais gaunami skirtingi skersmens sklaidos rezultatai.

Žinoma, kad daugumos tekstilės medžiagų parametrų bandymų rezultatai pasiskirsto pagal normalųjį (Gauso) dėsnį (Leaf, 1984). Pagrindiniai normaliojo skirstinio bruožai (McCluckey ir Lalkhel, 2007):

- vidurkio ir modos reikšmės sutampa arba yra labai artimos;
- skirstinio tikimybių pasiskirstymo kreivė yra dvipusiai simetriška (simetrijos ašis yra ties vidurkiu);
- grafikas yra varpo formos ir visas juo apribotas plotas lygus 1.

Kai kurie autoriai (Aluigi ir kt., 2012; Cassasola ir kt., 2014), taikydami įvairius skersmens matavimo metodus teigia, kad gijų skersmuo taip pat pasiskirstęs pagal šį dėsnį. Kiti autoriai (Yan, Gevelber, 2009; Kedem ir kt., 2005) sudarytų skirstinių nesistengia matematiškai paaiškinti.

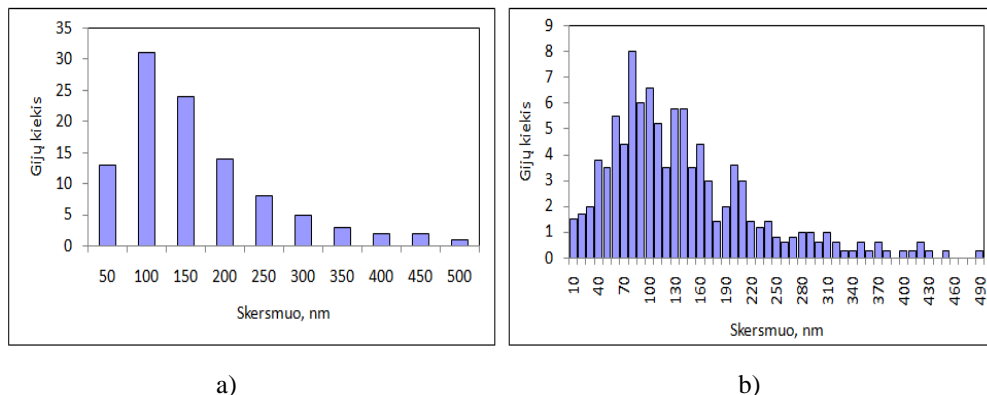
Analizuojant įvairius darbus apie įvairių parametrų įtaką formuojamai dangai pastebėta, kad juose dažnai išmatuotos skersmens vertės pasiskirsto pagal 3.1 paveiksle pavaizduotą skirstinį.



3.1 pav. Tipiška nano- ir mikrogijų skersmens pasiskirstymo histograma

Iš histogramos, pateiktos 3.1 paveiksle galima matyti, kad vidutinė ir modalinė skersmens vertės nesutampa. Vidutinė vertė yra didesnė už modalinę vertę, todėl galima teigti, kad 3.1 paveiksle pavaizduotas skirstinys nėra normalusis, o tai reiškia, kad esant tokio pobūdžio skersmens sklaidai, nano- ir mikrogijų skersmens vertės nėra pasiskirsčiusios pagal normalųjį skirstinį.

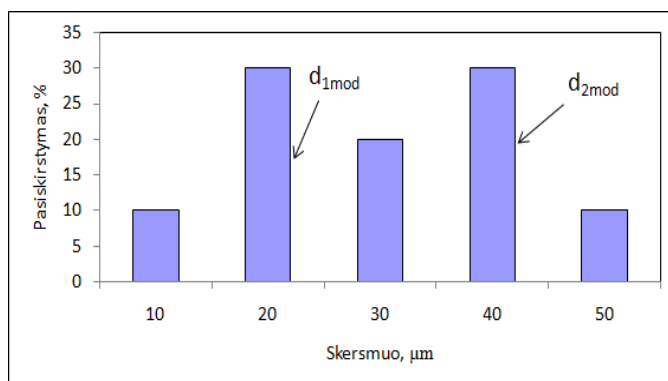
3.2 paveiksle pavaizduotos elektrinio verpimo metu susiformavusių gijinių darinių skersmens verčių pasiskirstymo histogramos, sudarytos iš to paties bandymo gautų matavimo rezultatų, skirstinius sudarant skirtingais (50 ir 10 nm) intervalais.



3.2 pav. PVA mikrogijų skersmens verčių pasiskirstymo grafikai sudaryti: a) 50 nm intervalu; b) 10 nm intervalu

3.2 (a) paveiksle suformuotas skirstinys panašus į matematinėje statistikoje gerai žinomą logaritminį skirstinį, tačiau kaip jau buvo minėta, logaritminis skirstinys neturi fizikinės prasmės, nes elektrinio verpimo metu visos gijos buvo suformuotos vienu metu. Antrasis skirstinys, pateiktas 3.2 (b) paveiksle, turi kelias smailes ir nėra panašus nei į logaritminį, nei į normalųjį skirstinius. Akivaizdu, kad šiuo atveju, skersmens vertės yra pasiskirsčiusios nesuprantamu skirstiniu. Tokio pobūdžio skersmens pasiskirstymą matematiškai aprašyti problemiška.

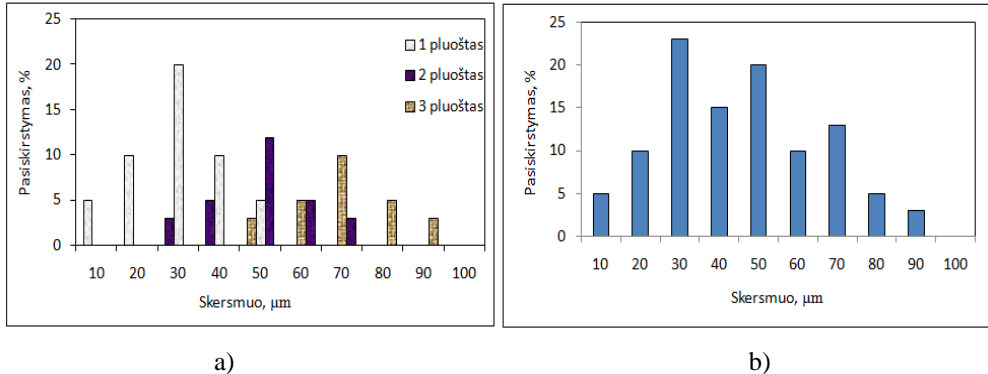
Žinoma, kad mišriapluoščio verpalų skersmens vertės dažnai pasiskirsto pagal 3.3 paveiksle pateiktą histogramą (Leaf, 1984). Ši histograma nusako mišriapluoščio verpalų, suverpto iš dviejų skirtingų pluoštų, skersmens verčių pasiskirstymą.



Pateiktoje histogramoje (žr. 3.3 pav.) galima išskirti dvi smailes. Pirmoji histogramos modalinė vertė ($d_{1\text{mod}}$) sutampa su pirmojo pluošto (sudarancio verpalą) vidutine skersmens verte ($d_{1\text{vid}}$), o antroji modalinė vertė ($d_{2\text{mod}}$) sutampa su antrojo

pluošto vidutiniu skersmeniu (d_{2vid}), tačiau viso skirstinio modalinė vertė (D_{mod}) nesutampa su viso skirstinio vidutine verte (D_{vid}). Tokio tipo skirstiniai vadinami jungtiniais.

3.4 paveiksle pavaizduotos mišriapluoščio verpalų, suverpto iš trijų pluoštų, skersmens verčių pasiskirstymo histogramos, kai pluošto kiekis verpale yra skirtingas.

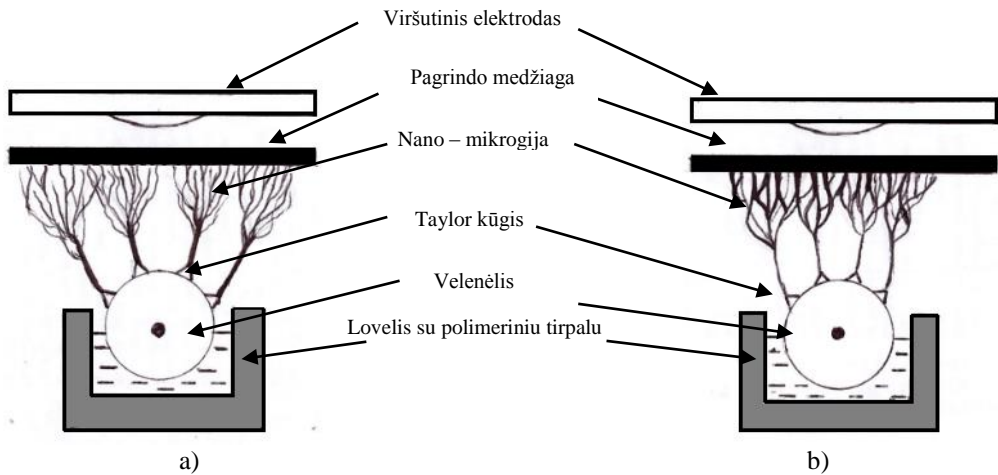


3.4 pav. Tipiškos mišriapluoščio verpalų skersmens verčių pasiskirstymo histogramos: a) kiekvieno pluošto, sudarančio mišriapluoštį verpalą, skersmens skirstinys; b) jungtinis mišriapluoščio verpalų, sudaryto iš 3 pluoštų, skersmens skirstinys

3.4 (a) paveiksle matyti, kad kiekviena mišriapluoštį verpalą sudarančio pluošto grupė turi modalinę vertę, sutampančią su tos grupės vidutine verte. Taip pat matyti, kad kiekvienos pluošto grupės matavimai yra pasiskirstę pagal normalųjį (Gauso) skirstinį. Susumavus šių pluoštų vertes gaunamas 3.4 (b) paveiksle pateiktas skirstinys, kuriame akivaizdžiai galima išskirti tris smailes, sutampančias su kiekvienos pluošto grupės modalinėmis vertėmis (šios vertės lygios vidutinėms kiekvienos grupės vertėms). Tokiu atveju galima teigti, kad mišriapluoščių verpalų vertės yra pasiskirsčiusios pagal jungtinį skirstinį, sudarytą iš kelių normalių skirstinių.

Atliekant bandymus pastebėta, kad to paties bandymo metu, t.y. nekeičiant aplinkos bei technologinių parametrų, susiformuoja skirtingo storio nano- ir mikrogijiniai dariniai. Pastarieji gali susiformuoti dėl kelių priežasčių. Viena iš priežasčių gali būti, kai proceso metu nevysiškai išdžiuvusios nano- ir mikrogijos judėdamos surinkimo plokštės link sulimpa tarpusavyje (žr. 3.5 pav., b).

Kita priežastis, lemianti skirtingo storio darinių atsiradimą, gali būti, kai elektrinio verpimo proceso metu polimerinio tirpalo srovelė, susiformavusi iš Taylor kūgių, judėdama pagrindo medžiagos link ne iki galo suskyla į mažesnes sroveles, iš kurių formuojasi nano- ir mikrogijos ir tokiu būdu ant pagrindo medžiagos suformuojami storesnio skersmens dariniai (žr. 3.5 pav., a). Atsižvelgiant į priežastis, tyrimų metu buvo iškelta hipotezė, kad elektrinio verpimo metu taip pat susiformuoja kelių rūšių nano- ir mikrogijos: viengubosios, dvigubosios t.y. sulipusios iš dviejų viengubųjų gijų, trigubosios – sulipusios iš trijų viengubųjų gijų ir t.t. Tolimesniame darbo etape buvo patikrinta iškelta hipotezė.

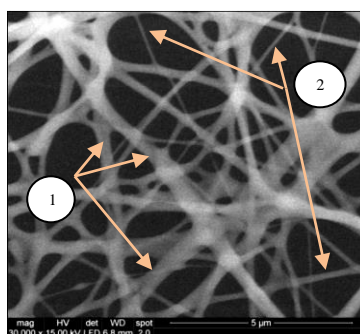


3.5 pav. Principinė elektrinio verpimo proceso schema, kurio metu susiformuoja skirtingo storio nano- ir mikrogijų dariniai: a) gijoms ne iki galo suskylant į mažesnio skersmens gijas; b) gijoms sulimpant

Siekiant išanalizuoti elektrinio verpimo metu suformuotų PVA mikrogijų skersmens sklaidą, buvo atlikti bandymai su PVA polimeriniu tirpalu.

Pirmoji bandymų serija buvo atlikta esant 13 cm atstumui tarp elektrodų ir esant 65 kV įtampai. Bandymai buvo atliekami su 8 % koncentracijos PVA tirpalu. Aplinkos temperatūra bandymo metu buvo $t = 20 \pm 2^\circ \text{C}$, o santykinis drėgnis $\varphi = 50 \pm 2 \%$. Elektros srovė $I = 0,220 \text{ mA}$. Pagrindo medžiaga, ant kurios buvo formuojama mikropluoštinė danga – neaustinė medžiaga iš polipropileno gijų.

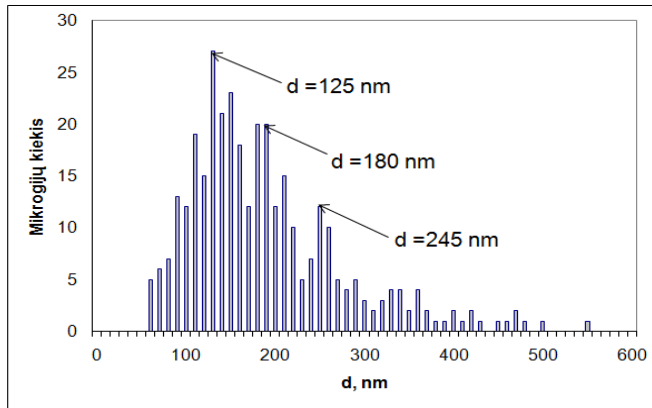
Skenuojančiu elektroniniu mikroskopu (SEM) buvo padarytos 5, šio bandymo metu susiformavusios mikropluoštinės dangos SEM nuotraukos. Šio proceso metu susiformavusios struktūrinės dangos, viena iš SEM nuotraukų pateikta 3.6 paveiksle.



3.6 pav. Mikrogijinės dangos iš PVA gijų SEM nuotrauka (5 μm mastelis), kai įtampa $U = 65 \text{ kV}$; 1- sulipusios ar neišsiskaidžiusios gijos, 2 - pavienės gijos

Naudojantis kompiuterine programa *LUCIA Image 5.0*, kiekvienoje SEM nuotraukoje buvo išmatuoti visi proceso metu susiformavę PVA mikrogijų dariniai. Iš viso buvo išmatuoti 342 įvairaus skersmens dariniai. Vidutinis PVA gijų skersmuo buvo apskaičiuotas matuojant visus skersmenis, matomus visose 5 SEM

nuotraukose. Atlikus matematinę gautų matavimų analizę, 3.7 paveiksle pateikiamas šių matavimų empirinis skirstinys. Skirstinys suformuotas 10 nm intervalu.



3.7 pav. Empirinis PVA mikrogijų skersmens skirstinys

Analizuojant empirinį PVA mikrogijų skersmens skirstinį (žr. 3.7 pav.) ir lyginant su žinomais matematiniais skirstiniais, pagal kuriuos dažniausiai pasiskirsto tekstilės medžiagų parametrų bandymų rezultatai, pastebėta, kad pastarasis skirstinys, turintis kelias smailes, labai panašus į jungtinį skirstinį, pagal kurį pasiskirsto mišriapluoščių verpalų skersmens vertės (žr. 3.4 pav., b). Todėl daroma prielaida, kad elektrinio verpimo metu suformuota danga iš PVA mikrogijų yra sudaryta iš kelių storių gijų grupių, kurių kiekvienos grupės skersmens vertės, yra pasiskirsčiusios normaliuoju skirstiniu ir sudaro jungtinį skirstinį.

Apibendrinimas. Atlikus elektrinio verpimo metu susiformavusių gijų skersmens sklaidos analizę galima teigti, kad nano- ir mikrogijų skersmens skirstiniai negali būti analizuojami kaip logaritminiai skirstiniai. Remiantis atlikta analize nustatyta, kad tuo atveju, kai empirinio skirstinio vidutinė ir modalinė vertės nesutampa, o skersmens skirstinyje galima išskirti kelias viršūnes – skirstinys negali būti analizuojamas kaip normalusis (Gauso) skirstinys. Pastebėta, kad mišriapluoščių verpalų skersmens vertės yra pasiskirsčiusios jungtiniu skirstiniu, sudarytu iš kelių normaliųjų skirstinių. Analizuojant proceso metu susidariusių PVA mikrogijų skersmens sklaidos skirstinį turintį kelias viršūnes, pastebėtas jo panašumas į jungtinį skirstinį, kuriuo aprašomos mišriapluoščių verpalų skersmens vertės.

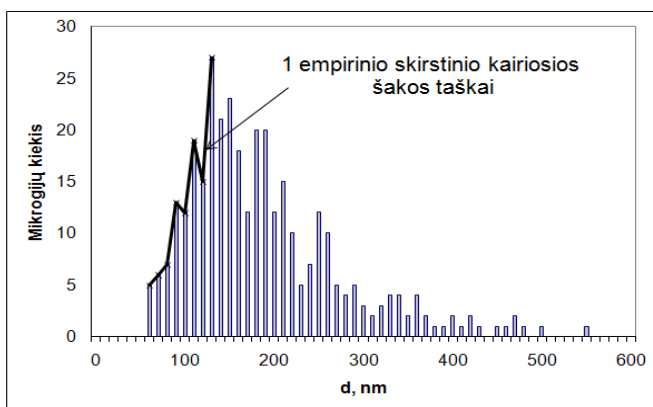
3.2. Nano- ir mikrogijų skersmens sklaidos aprašymas jungtiniu skirstiniu

Iš 3.7 paveiksle pateiktų duomenų matyti, kad empirinėje mikrogijų skersmens kreivėje galima išskirti 3 smailes. Esant 65 kV įtampai, daugiausia išmatuota PVA mikrogijų, kurių skersmuo kinta 120–130 nm ribose, todėl pirmoji smailė yra ties 125 nm skersmeniu (27 mikrogijos). Antroji PVA skersmens histogramos smailė yra ties 175 nm ir 185 nm skersmens vertėmis (po 20 mikrogijų), o trečioji smailė yra ties 245 nm skersmeniu (12 mikrogijų). Kadangi kreivėje galima išskirti 3 smailes

galima teigti, kad empirinės mikrogijų skersmens vertės tikrai nėra pasiskirsčiusios normaliuoju skirstiniu.

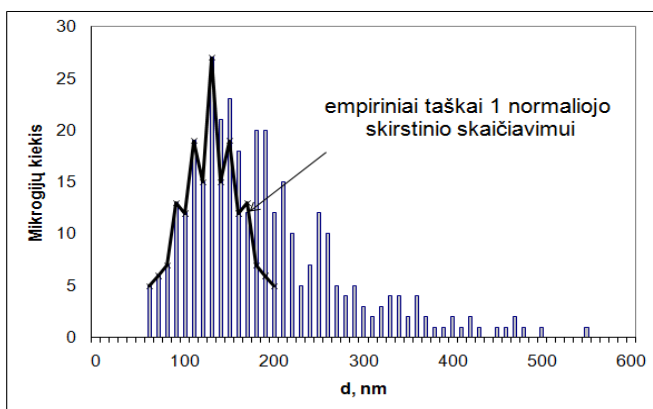
Norint patvirtinti anksčiau suformuluotą prielaidą, kad skirtingų gijų grupių skersmens vertės yra pasiskirsčiusios pagal normaliuosius skirstinius, o elektrinio verpimo metu susiformavusių gijinių darinių skersmuo pasiskirstęs jungtiniu skirstiniu, sudarytu iš normaliųjų skirstinių, reikia rasti visus normaliuosius skirstinius.

Pirmojo skirstinio apskaičiavimas. Norint apskaičiuoti pirmąjį normalųjį skirstinį, pagal kurį pasiskirsčiusios ploniausių ir nesulipusių PVA mikrogijų skersmens vertės, pagal empirines skersmens vertes, iki modalinės (125 nm) vertės atidedami pirmo empirinio skirstinio kairiosios šakos taškai (žr. 3.8 pav.).



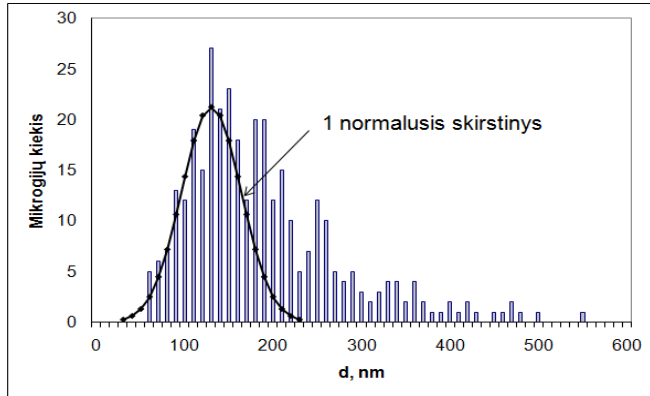
3.8 pav. Pirmojo empirinio skirstinio kairiosios šakos taškų atidėjimas pagal empirines vertes

Kadangi laikoma, jog skirstinys yra normalusis, nuo modalinės vertės atidedami pirmojo empirinio skirstinio dešinėsios šakos taškai simetriškai kairiosios šakos taškams (žr. 3.9 pav.). Tokiu būdu, į abi puses nuo modalinės vertės atidedamas vienodas taškų skaičius ir suformuojamas pirmasis simetriškas empirinis skirstinys.



3.9 pav. Taškų, reikalingų pirmojo normaliojo skirstinio skaičiavimui, atidėjimas

Atidėjus visus taškus, reikalingus pirmojo normaliojo skirstinio skaičiavimui, pagal tikimybių tankio funkciją (2.2), apskaičiuojamas pirmasis normalusis skirstinys (žr. 3.10 pav.).



3.10 pav. Pirmojo normaliojo skirstinio radimas

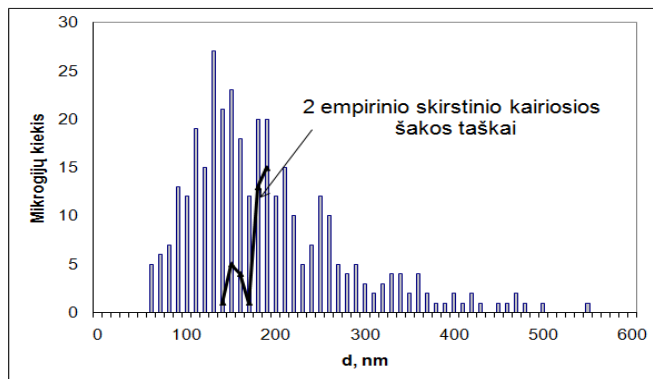
Antrojo skirstinio apskaičiavimas. Norint rasti antrąjį normalųjį skirstinį, pagal kurį pasiskirsčiusios antrosios grupės mikrogijų skersmens vertės (t.y. sulipusios dvi mikrogijos), turi būti apskaičiuoti šiam skirstiniui reikalingi empiriniai taškai.

Išanalizavus 3.10 paveiksle gautus rezultatus galima teigti, kad ne visos PVA mikrogijos, kurių skersmuo pasiskirstęs iki 220 nm, priklauso pirmajam apskaičiuotam normaliajam skirstiniui. Mikrogijos, nepriklausančios šiam skirstiniui, apskaičiuojamos pagal 3.1 formulę:

$$n_{e2} = n_e - n_{s1}; \quad (3.1)$$

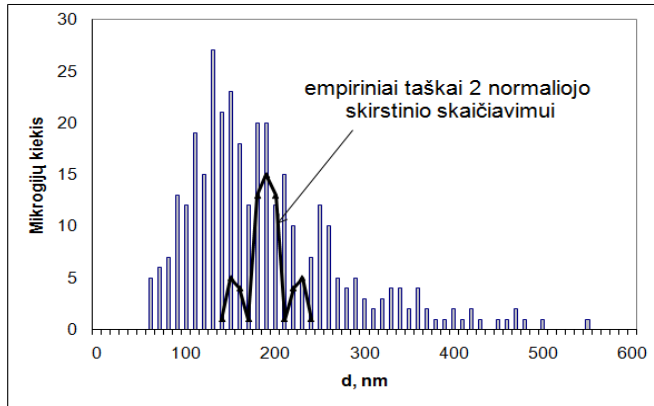
čia: n_e – empirinės mikrogijų skersmens vertės, nm;
 n_{s1} – vertės apskaičiuotos pagal pirmąjį skirstinį, nm.

Skirtumas tarp empirinių matavimų ir verčių, apskaičiuotų pagal pirmąjį normalųjį skirstinį, atidedamas kaip kairioji empirinio skirstinio šaka, reikalinga antrojo normaliojo skirstinio skaičiavimui (žr. 3.11 pav.).



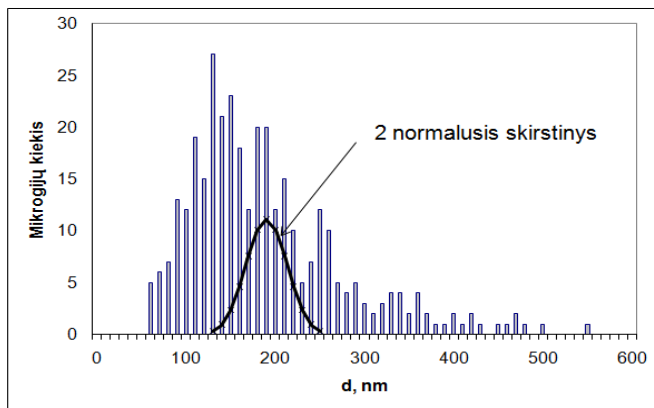
3.11 pav. Antrojo empirinio skirstinio kairiosios šakos taškų atidėjimas

Kadangi laikoma, kad skirtingų PVA mikrogijų grupių skersmuo pasiskirstęs normaliuoju skirstiniu, dešinėsios šakos taškai atidedami tuo pačiu principu kaip ir pirmajam skirstiniui, t.y. į dešinę pusę nuo antrosios modalinės vertės (185 nm) atidedami taškai simetriški kairiosios šakos taškams (žr. 3.12 pav.).



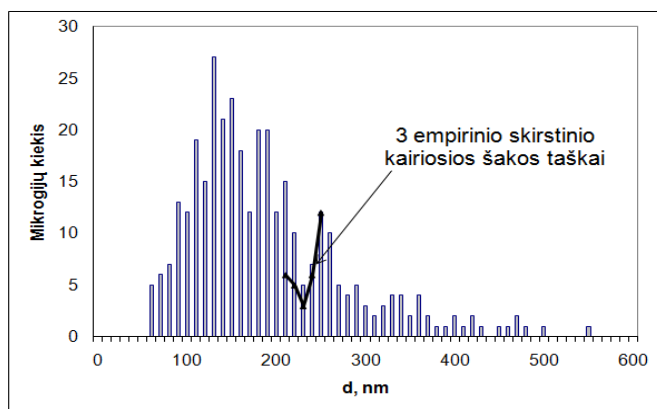
3.12 pav. Taškų, reikalingų antrojo normaliojo skirstinio skaičiavimui, atidėjimas

Turint visus taškus, reikalingus antrojo skirstinio skaičiavimui, taikant tikimybių tankio formulę, randamas antrasis normalusis skirstinys (žr. 3.13 pav.).



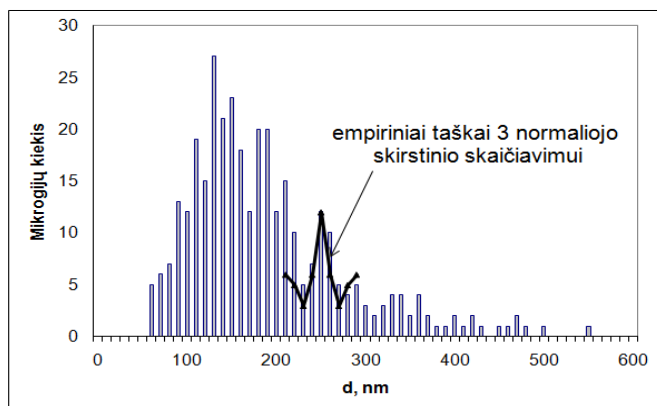
3.13 pav. Antrojo normaliojo skirstinio radimas

Trečiojo skirstinio apskaičiavimas. Trečiasis normalusis skirstinys, pagal kurį pasiskirsčiusios dar storesnių mikrogijų skersmens vertės (sulipusios trys mikrogijos), randamas tuo pačiu būdu kaip ir antrasis t.y. visų pirma, pagal 3.1 formulę randamos mikrogijos nepriklausančios antrajam skirstiniui. Skirtumas tarp empirinių matavimų ir apskaičiuotų pagal antrąjį normalųjį skirstinį, atidedamas kaip kairioji empirinio skirstinio šaka reikalinga trečiojo normaliojo skirstinio radimui (žr. 3.14 pav.).



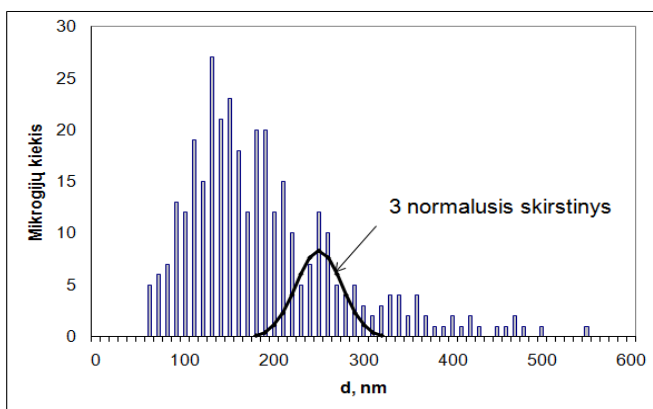
3.14 pav. Trečiojo empirinio skirstinio kairiosios šakos taškų atidėjimas

Nuo trečiosios modalinės vertės (245 nm) atidedama dešinioji skirstinio šaka, simetriška kairiajai (žr. 3.15 pav.).



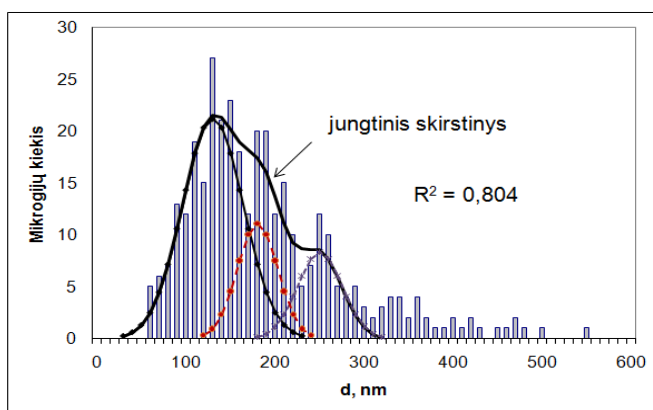
3.15 pav. Taškų, reikalingų trečiojo normaliojo skirstinio skaičiavimui, atidėjimas

Turint visus taškus, reikalingus norint rasti trečiąją skirstinį, pagal kurią pasiskirsčiusios trečios grupės mikrogių skersmens matavimų vertės, taikant 2.2 formulę, apskaičiuojamas trečiasis normalusis skirstinys (žr. 3.16 pav.).



3.16 pav. Trečiojo normaliojo skirstinio radimas

Jungtinio skirstinio apskaičiavimas. Apskaičiavus trečiąjį skirstinį, sumuojamos visų apskaičiuotų skirstinių vertės ir randamas jungtinis skirstinys. Šiuo atveju ketvirtasis normalusis skirstinys neskaičiuojamas, kadangi jam rasti nepakanka empirinių matavimų. Dėl šios priežasties, šiuo atveju jungtiniu skirstiniu aprašoma mikrogijų skersmens sklaida iki 310 nm, o jungtinis skirstinys gaunamas susumavus 3 apskaičiuotų normaliųjų skirstinių vertes (žr. 3.17 pav.).



3.17 pav. PVA mikrogijų skersmens sklaidos aprašymas jungtiniu skirstiniu

Atsižvelgus į tai, kad empirinių taškų skaičius yra didelis (342), o empirinė matavimų kreivė yra sudėtinga, iš 3.17 paveiksle pateiktų duomenų galima matyti, kad apskaičiuotas jungtinis skirstinys gana tiksliai atitinka empirinius rezultatus. Atsižvelgiant į minėtas priežastis galima teigti, kad apskaičiuotas apibrėžties koeficientas $R^2 = 0,804$, nusakantis skirstinio kreivės tikslumą empiriniams rezultatams yra pakankamai didelis.

Pagal 2.2 formulę apskaičiuoto pirmojo normaliojo skirstinio vidutinis skersmuo sutampa su šio skirstinio modaline verte t.y. $d_{1vid} = d_{1mod} = 125$ nm. Nesunku pastebėti, kad ši vertė sutampa su viso empirinio skirstinio modaline verte D_{mod} . Antrojo apskaičiuoto normaliojo skirstinio vidutinis skersmuo sutampa su antrojo skirstinio modaline verte t.y. $d_{2vid} = d_{2mod} = 185$ nm, o trečiojo apskaičiuoto

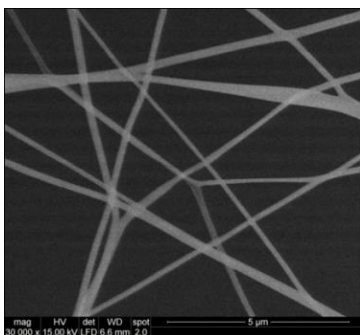
normaliojo skirstinio vidutinis skersmuo sutampa su trečiojo skirstinio modaline verte t.y. $d_{3vid} = d_{3mod} = 245$ nm.

Empirinio skersmens matavimų skirstinio modalinė vertė $D_{mod} = 125$ nm, o vidutinis visų mikrogijų skersmuo $D_{vid} = 183$ nm. Kadangi $D_{mod} \neq D_{vid}$, o $d_{1vid} = d_{1mod}$; $d_{2vid} = d_{2mod}$; $d_{3vid} = d_{3mod}$ galima teigti, kad mikrogijinę dangą sudarančių gijų skersmuo yra pasiskirstęs jungtiniu skirstiniu, sudarytu iš skirtingo storio mikrogijų grupių, o kiekvienos grupės skersmens vertės yra pasiskirsčiusios pagal normaliuosius skirstinius.

Iš literatūros šaltinių žinoma, kad nano- ir mikrogijų formavimuisi didelės įtakos turi polimero charakteristikos, technologiniai bei aplinkos parametrai. Siekiant patikrinti anksčiau suformuluotą prielaidą apie gijų skersmens pasiskirstymą jungtiniu skirstiniu, buvo atlikta *antroji bandymų serija*.

Danga buvo formuojama iš 8 % koncentracijos PVA tirpalo. Bandymai buvo atliekami esant 13 cm atstumui tarp elektrodų. Šio bandymo metu įtampa buvo 45 kV. Aplinkos temperatūra $t = 20 \pm 2^\circ$ C, santykinis oro drėgnis $\varphi = 50 \pm 2$ %. Elektros srovė $I = 0,020\text{--}0,030$ mA. Pagrindo medžiaga – neaustinė medžiaga iš polipropileno gijų.

Skirtingose susiformavusios dangos vietose, skenuojančiu elektroniniu mikroskopu (SEM), buvo padarytos 5 SEM nuotraukos. 3.18 paveiksle pateikta viena iš šio bandymo metu susidariusios mikrogijinės dangos SEM nuotraukų.

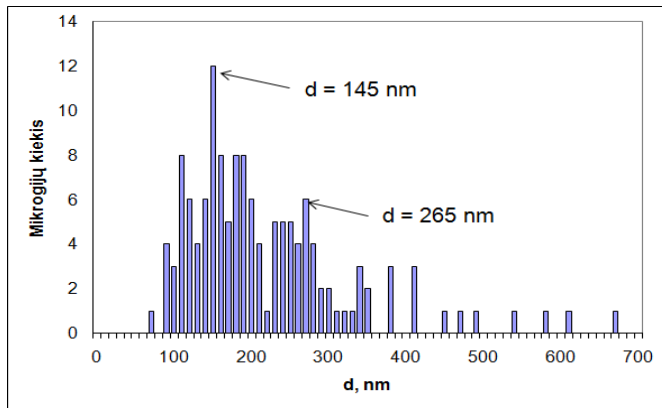


3.18 pav. Dangos iš PVA mikrogijų SEM nuotrauka (5μm mastelis), kai įtampa $U = 45$ kV

Iš 3.18 paveikslo SEM nuotraukos matyti, kad sumažinus įtampą tarp elektrodų (nuo 65 kV iki 45 kV), ant pagrindo medžiagos susiformavo retesnė danga iš PVA mikrogijų. Taip nutiko dėl to, kad esant mažesnei įtampai tarp elektrodų, sukuriama silpnesnis elektrinio lauko stiprumas, todėl ant apatinio elektrodo susiformavo mažesnis kiekis Taylor kūgių, ir dėl to susiformavo mažiau mikrogijų. Pasitvirtina literatūros šaltiniuose autorių pateiktos išvados, kad įtampa turi įtakos formuojamos nano- ir mikrogijinės dangos struktūrai (Adomavičiūtė, Milašius ir Levinskas, 2007; Zhang ir kt., 2005).

Pateiktoje SEM nuotraukoje matyti, kad antrojo bandymo metu taip pat susiformavo mikrogijinė danga iš įvairaus skersmens PVA mikrogijinių darinių. Kompiuterine programa *LUCIA Image 5.0* buvo išmatuoti 138 mikrogijinių darinių skersmenys, matomi visose 5 SEM nuotraukose. Atlikus gautų matavimų analizę

buvo sudarytas skersmens verčių pasiskirstymas (žr. 3.19 pav.). Skirstinys suformuotas 10 nm intervalu.

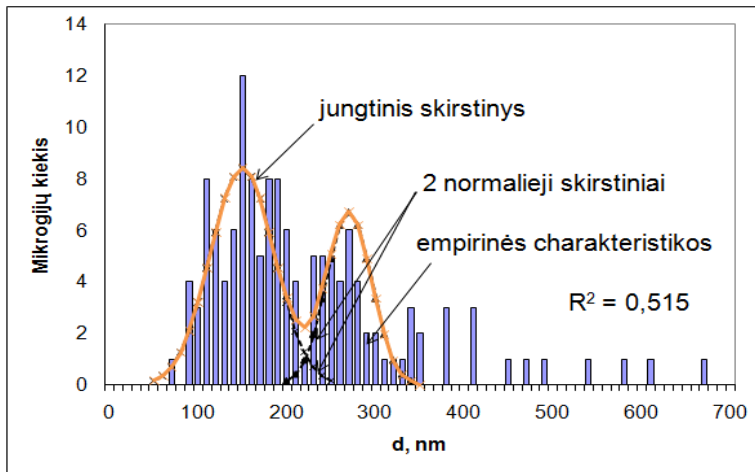


3.19 pav. Empirinės PVA mikrogijų skersmens vertės, kai $U = 45$ kV

Iš 3.19 paveiksle pateiktų duomenų matyti, kad empirinėje mikrogijų skersmens kreivėje galima išskirti 2 smailes. Pirmoji smailė yra ties 145 nm skersmens verte (12 mikrogijų), antroji – ties 265 nm skersmeniu (6 mikrogijos). Šiuo atveju suformuotas skirstinys taip pat negali būti lyginamas su normaliuoju skirstiniu. 3.19 paveiksle suformuotas skirstinys su keliomis smailėmis panašus į anksčiau analizuotą jungtinį skirstinį (žr. 3.4 pav., b). Daroma prielaida, kad ir antrojo bandymo metu suformuotas mikrogijų skersmens skirstinys yra sudarytas iš kelių normaliųjų skirstinių.

Siekiant aprašyti išmatuotas mikrogijų skersmens vertes jungtiniu skirstiniu, remiantis 3.2 skyrelyje pateikta veiksmų seka, randami normalieji skirstiniai. Pirmasis empirinis skirstinys randamas pagal empirines mikrogijų skersmens vertes, iki modalinės (145 nm) vertės atidedant kairiosios pirmojo skirstinio šakos taškus. Tuo metu nuo modalinės vertės atidedami dešinėsios šio skirstinio šakos taškai, simetriški kairiosios šakos taškams. Turint visus taškus, taikant 2.2 formulę, apskaičiuojamas pirmasis normalusis skirstinys, pagal kurį yra pasiskirsčiusios ploniausios PVA mikrogijos.

Iš empirinių verčių atėmus vertes, apskaičiuotas pagal pirmąjį normalųjį skirstinį, gaunami antrojo empirinio skirstinio kairiosios šakos taškai. Nuo antrosios modalinės vertės (265 nm) atidedami dešinėsios šakos taškai, simetriški kairiosios šakos taškams. Apskaičiuojamas antrasis normalusis skirstinys. Šiuo atveju, dėl nepakankamo empirinių taškų skaičiaus, trečiasis normalusis skirstinys nebuvo ieškomas. Susumavus dviejų apskaičiuotų normaliųjų skirstinių vertes buvo gautas jungtinis skirstinys (žr. 3.20 pav.).



3.20 pav. Mikrograjų skersmens sklaidos aprašymas jungtiniu skirstiniu, kai $U = 45$ kV

Iš 3.20 paveikslo matyti, kad koreliacija tarp apskaičiuoto jungtinio skirstinio ir empirinio skirstinio taip pat egzistuoja, nors apskaičiuotas apibrėžties koeficientas yra žymiai mažesnis ($R^2 = 0,515$). Pastarosios kreivės tikslumas gautas mažesnis, kadangi matavimų skaičius buvo mažesnis (138). Galima teigti, kad mikrograjų skersmens sklaidos aprašymo jungtiniu skirstiniu tikslumas labai priklauso nuo matavimų skaičiaus. Esant didesniai taškų skaičiui gaunamas didesnis tikslumas.

Analizuojant 3.20 paveikslo kreives matyti, kad apskaičiuoto pirmojo normaliojo skirstinio vidutinis skersmuo sutampa su pirmojo skirstinio modaline verte, t.y. $d_{1vid} = d_{1mod} = 145$ nm, o apskaičiuoto antrojo normaliojo skirstinio vidutinis skersmuo sutampa su šio skirstinio modaline verte, t.y. $d_{2vid} = d_{2mod} = 265$ nm. Viso empirinio skirstinio modalinė vertė atitinka pirmojo apskaičiuoto skirstinio modalinę vertę. Pagal išmatuotas skersmens vertes, sudaryto empirinio skirstinio modalinė vertė $D_{mod} = 145$ nm, o vidutinis skersmuo $D_{vid} = 214$ nm. Kadangi $D_{mod} \neq D_{vid}$, o $d_{1vid} = d_{1mod}$; $d_{2vid} = d_{2mod}$, pasitvirtina prielaida, kad skirtingų skersmens grupių vertės yra pasiskirsčiusios pagal normaliuosius skirstinius, o mikrogijinę dangą sudarančių mikrograjų skersmuo yra pasiskirstęs jungtiniu skirstiniu.

Apibendrinimas. Tyrimais patvirtinta, kad empirinis mikrograjų skersmens skirstinys su keliomis viršūnėmis turi būti analizuojamas kaip jungtinis skirstinys. Bandymų rezultatus aprašius jungtiniu skirstiniu, sudarytu iš trijų normaliųjų skirstinių pastebėta, kad pastarasis gana tiksliai aprašo empirines skersmens matavimų vertes. Rezultatus aprašius jungtiniu skirstiniu, sudarytu iš dviejų normaliųjų skirstinių, pastebima koreliacija tarp apskaičiuoto jungtinio ir empirinio skirstinių. Pastarojo bandymo metu, gautos kreivės tikslumas gautas mažesnis dėl mažesnio matavimų kiekio. Remiantis tyrimų rezultatais galima teigti, kad norint gauti patikimesnius duomenis, reikalingas didesnis matavimų kiekis.

Atlikus bandymus nustatyta, kad viso skirstinio modalinė vertė nesutampa su jo vidutine verte, o kiekvienos mikrograjų grupės vidutinės vertės sutampa su jų modalinėmis vertėmis. Taigi elektrinio verpimo metu susiformavusių mikrogijinių darinių skersmens vertės yra pasiskirsčiusios jungtiniu skirstiniu.

3.3. Elektrinio verpimo metu susiformavusių skirtingo storio nano- ir mikrogijinių darinių vertinimas

Įvairių parametų keitimas elektrinio verpimo metu turi didelę įtaką nano- ir mikrogijų formavimuisi. Remiantis 3.6 paveiksle pateikta SEM nuotrauka ir 3.7 paveiksle sudarytu skirstiniu galima pastebėti, kad iš to paties PVA polimerinio tirpalo, to paties proceso metu, t.y. viso bandymo metu, esant tiems patiems technologiniams ir aplinkos parametrams, susiformavo danga iš skirtingo skersmens mikrogijinių darinių. Skirtingo storio dariniai susiformavo ir antrojo bandymo metu (kai $U = 45$ kV).

Šiame tyrimų etape siekiama patvirtinti prielaidą, kad skirtingo storio dariniai susidaro dėl gijų sulipimo. Žinoma, kad viengubosios ir nesulipusios nano- ir mikrogijos skerspjūvio plotas S_I apskaičiuojamas pagal 3.2 formulę (Leaf, 1984):

$$S_I = \frac{\pi \times d_I^2}{4}; \quad (3.2)$$

čia: d_I – nano- ir mikrogijos skersmuo.

Sulipusių nano- ir mikrogijų skerspjūvio plotas S_n apskaičiuojamas pagal 3.3 formulę:

$$S_n = n \times S_I; \quad (3.3)$$

čia: n – sulipusių nano- ir mikrogijų skaičius.

Pagal 3.4 formulę apskaičiuojamas sulipusių nano- ir mikrogijų skersmuo.

$$d_n = d_{vid} \times \sqrt{n}; \quad (3.4)$$

čia: n – sulipusių nano- ir mikrogijų skaičius.

Iš 3.17 paveiksle pateiktų duomenų matyti, kad ploniausių nesulipusių mikrogijų, kurias pavyko suformuoti esant 65 kV įtampai, vidutinė skersmens vertė $d_{vid1} = 125$ nm. Remiantis 3.4 formule, dviejų sulipusių mikrogijų vidutinis skersmuo turėtų būti $d_2 = 177$ nm. Trijų, elektrinio verpimo proceso metu sulipusių PVA mikrogijų skersmuo turėtų būti $d_3 = 217$ nm. Pagal empirinius duomenis (žr. 3.17 pav.) $d_{2vid} = 185$ nm, o $d_{3vid} = 245$ nm.

Apskaičiuotų ir išmatuotų rezultatų atitiktis įvertinama santykinėmis paklaidomis (žr. 2.1 formulė). Nuokrypis tarp apskaičiuotos dviejų sulipusių mikrogijų skersmens vertės ir empirinio skirstinio antrosios smailės yra $\Delta x_2 = 4,3$ %. Santykinė paklaida tarp apskaičiuotos ir empirinės trijų sulipusių mikrogijų skersmens vertės gauta $\Delta x_3 = 11,4$ %. Gauti paklaidų dydžiai tarp empirinių ir apskaičiuotų verčių yra nedideli, todėl galima tvirtinti, kad empirinio skirstinio smailės atitinka apskaičiuotam sulipusių mikrogijų skersmeniui.

Ploniausių, nesulipusių mikrogijų, kurias pavyko suformuoti esant 45 kV įtampai vidutinė skersmens vertė $d_{1vid} = 145$ nm (žr. 3.20 pav.). Pagal 3.4 formulę

apskaičiuotas dviejų sulipusių mikrogijų skersmuo $d_2 = 205$ nm. Žinant išmatuotus ir pagal 3.4 formulę apskaičiuotus mikrogijų grupių vidutinius skersmenis, santykinę paklaidą įvertinamas apskaičiuotų ir išmatuotų rezultatų atitikimas $\Delta x_2 = 22,6$ %. Tikėtina, kad antruoju atveju gauta didesnė paklaida dėl mažesnio matavimų kiekio.

Apibendrinimas. Apskaičiuotas skirtingo storio grupių vidutinis mikrogijų skersmuo patvirtina prielaidą, kad elektrinio verpimo metu susiformuoja mikrogijinė danga iš skirtingo storio darinių. Remiantis atliktais skaičiavimais galima teigti, kad antroji ir trečioji empirinio skirstinio smailės atitinka apskaičiuotą dviejų ir trijų sulipusių mikrogijų skersmenį. Tai reiškia, kad proceso metu mikrogijos sulimpa tarpusavyje, tokiu būdu suformuodamos įvairaus skersmens gijinius darinius. Gijų sulipimas laikomas yda, nes turi didelės įtakos struktūros nevienodumui. Siekiant suformuoti dangą iš kuo plonesnių ir nesulipusių gijų, labai svarbu tinkamai parinkti parametrus, turinčius įtaką struktūrai ir procesui.

3.4. Dangos iš PVA mikrogijų vertinimas statistiniais metodais

Vienoda nano- ir mikrogijų skersmens bei iš jų susiformavusios dangos struktūros vertinimo metodika iki šiol nėra sukurta. Suformuotos struktūros vertinimui dažniausiai naudojamas vidutinis nano- ir mikrogijų skersmuo. Manoma, kad kuo mažesnio skersmens gijos padengia pagrindo medžiagą, tuo danga pasižymi geresnėmis savybėmis. Dėl šios priežasties, elektrinio verpimo metu stengiamasi suformuoti kuo plonesnes ir be ydų nano- ir mikrogijas.

Kaip jau buvo minėta, labai dažnai literatūros šaltiniuose (Tao, Shivkumar, 2007; Tungprapa ir kt., 2007) analizuojant įvairių parametrų įtaką nano- ir mikrogijinės dangos struktūrai, pastaroji vertinama remiantis vidutinės skersmens vertės pokyčiu. Išsamesnė skersmens analizė parodė, kad įvairiais atvejais suformuojami skirtingi nano- ir mikrogijų skersmens skirstiniai, todėl tokiais atvejais sunku lyginti vidutines vertes. Dėl šios priežasties sunku spręsti, kokią įtaką skersmeniui ir struktūrai turi įvairūs proceso, polimerinio tirpalo ar aplinkos parametrai. Vidutinės skersmens vertės pasikeitimas ne visada reiškia modalinės vertės ar kitų charakteristikų pasikeitimą. Taigi vien tik vidutinis skersmuo negali būti naudojamas dangai apibūdinti, todėl nano- ir mikrogijinei dangai įvertinti reikalingas naujas objektyvus metodas.

Šiame darbe, dangos iš nano- ir mikrogijų struktūros vertinimui, papildomai su empirinio skirstinio vidutine skersmens verte, siūloma naudoti:

- ✓ pirmojo normaliojo skirstinio vidutinę skersmens vertę ($d_{vid} = d_{1mod.}$);
- ✓ procentinį matavimų skaičių (N_{mat}), pasiskirsčiusį pagal pirmąjį normalųjį skirstinį.

Pastarieji parametrai gali būti naudojami siekiant palyginti įvairius elektrinio verpimo metu susidariusius darinius, kadangi atlikus bandymus buvo gauta, kad pirmojo normaliojo skirstinio vidutine verte (ši vertė atitinka pirmojo skirstinio modalinę vertę) nusakoma visų skersmens matavimų modalinė vertė. Tuo metu procentinis matavimų skaičius, priklausantis pirmajam normaliajam skirstiniui, nusako nano- ir mikrogijų kiekį, priklausantį pirmai, nesulipusių gijų grupei. Vertinimo kriterijai buvo pasirinkti pagal pirmojo normaliojo skirstinio duomenis,

nes proceso metu visuomet siekiama suformuoti kiek įmanoma tolygesnę ir vienodesnę struktūros dangą, dažniausiai iš kuo mažesnio skersmens nano- ir mikrogijų.

Išanalizavus rezultatus, gautus elektrinio verpimo metu, kai įtampa $U = 65$ kV (žr. 3.17 pav.) matyti, kad pirmojo apskaičiuoto skirstinio vidutinis mikrogijų skersmuo atitinka šio skirstinio modalinę vertę $d_{1vid} = d_{1mod} = 125$ nm (ši vertė atitinka viso skirstinio modalinę vertę D_{mod}). Procentinis mikrogijų skaičius, priklausantis pirmajam skirstiniui apskaičiuojamas pagal 3.5 formulę:

$$N_{mat} = \frac{n_1}{n} \times 100 \% ; \quad (3.5)$$

čia: n – išmatuotų gijų skaičius;

n_1 – gijų skaičius priklausantis pirmajam normaliam skirstiniui.

Kai $U = 65$ kV, procentinis matavimų kiekis priklausantis pirmajam normaliajam skirstiniui $N_{mat} = 53$ %.

Išanalizavus rezultatus, gautus antrojo bandymo metu, kai įtampa $U = 45$ kV (žr. 3.20 pav.) matyti, kad pirmojo apskaičiuoto skirstinio vidutinis mikrogijų skersmuo atitinka šio skirstinio modalinę vertę $d_{1vid} = d_{1mod} = 145$ nm. Ši vertė atitinka viso empirinio skirstinio modalinę vertę D_{mod} . Kai $U = 45$ kV, procentinis mikrogijų kiekis pasiskirstęs pagal pirmąjį normalųjį skirstinį $N_{mat} = 55$ %.

Įvertinus dviejų bandymų serijų rezultatus galima teigti, kad abiem atvejais daugiau nei pusė visų matavimų yra pasiskirstę pagal pirmąjį skirstinį. Taip pat paminėtina tai, kad daugiau nei pusė elektrinio verpimo metu susiformavusių PVA mikrogijų sudarančių mikrogijinę dangą, priklauso pavienių gijų grupei. Likusi dalis – sulipusios ar nesusiformavusios mikrogijos. Kuo didesnis procentinis matavimų skaičius pasiskirstęs pagal pirmąjį normalųjį skirstinį, tuo daugiau plonesnių mikrogijų suformuojama. Tai reiškia, kad elektrinio verpimo metu pagrindo medžiaga padengiama vienodesnio skersmens mikrogijomis.

Nepaisant to, kad procentinis mikrogijų skaičius, priklausantis pirmajam normaliajam skirstiniui abiem atvejais gautas labai panašus, pastebima, kad esant 45 kV įtampai, pagal pirmąjį normalųjį skirstinį pasiskirstantis procentinis mikrogijų kiekis yra 2 % didesnis.

Apibendrinimas. Įvertinus dviejų bandymų serijų rezultatus galima teigti, kad abiem atvejais didžioji dalis visų išmatuotų mikrogijų (daugiau negu 50 %) priklauso pavienių, nesulipusių gijų grupei. Šios grupės mikrogijų skersmens vertės yra pasiskirsčiusios pagal pirmąjį normalųjį skirstinį, kurio vidutinė vertė d_{1vid} sutampa su viso empirinio skirstinio modaline verte D_{mod} . Nustatyta, kad esant skirtingiems sklaidos pobūdžiams, modalinė skersmens vertė ir procentinis gijų kiekis, kartu su vidutine skersmens verte gali būti naudojami mikrogijinės dangos struktūros įvertinimui, kadangi šie parametrai įvertina susiformavusios dangos vienodumą.

3.5. Mikrogijinių PVA dangų, suformuotų esant skirtingoms įtampoms, struktūrų analizė ir vertinimas

Išanalizavus mikrogijų skersmens pasiskirstymo kreives ($U = 65$ kV ir $U = 45$ kV) buvo pastebėta, kad abi skersmens pasiskirstymo kreivės turi po kelias smailes. Pasitvirtino prielaida, kad skirtingo storio dariniai, nulėmę antros ar trečios smaيلي atsiradimą, susidarė dėl proceso metu tarpusavyje sulipusių mikrogijų, kai pavienėms mikrogijoms judant surinkimo plokštės link pastarosios nevisiškai išdžiuvusios sulipo viena su kita arba dėl nevisiško tirpalo srovelės išsiskaidymo į mikrogijas.

Žinoma, kad įtampa yra vienas iš technologinių parametru, turinčių įtaką elektrinio verpimo procesui. Keičiant įtampą – keičiasi formuojamos gijinės dangos struktūra.

Literatūros šaltinių analizė parodė, kad skirtingų autorių nuomonės apie įtampos įtaką formuojamos dangos sandarai, ne visuomet sutampa. Pagal Zhang ir kt. (2005) duomenis, įtampa neturi reikšmingos įtakos vidutiniam skersmeniui, tačiau turi įtaką struktūros vienodumui. Ignatova, Manolova ir Rashkov (2007) teigia, kad didinant įtampą, gijų skersmuo didėja. Beachley ir Wen (2009) gavo priešingus rezultatus. Autoriai nustatė, kad didėjant įtampai, didėja elektrostatinės stūmos jėgos, dėl to didinant įtampą, gijų skersmuo mažėja. Kadangi autorių nuomonės apie šio parametro įtaką dažnai nesutampa, šiame tyrimų etape analizuojama įtampos įtaka formuojamų gijų skersmeniui ir dangos struktūrai.

Remiantis pirmojo bandymo metu gautais rezultatais buvo nustatyta, kad vidutinė pirmojo skirstinio mikrogijų skersmens vertė yra 125 nm. Iš antrojo bandymo metu gautų rezultatų nustatyta, kad vidutinė pirmojo skirstinio skersmens vertė yra 145 nm. Remiantis 2.4 skyrelyje pateikta formule, apskaičiuojama santykinė paklaida tarp vidutinių pirmojo skirstinio skersmens verčių $\Delta x = 16$ %. Gauta paklaida nėra didelė, todėl galima teigti, kad įtampa neturi reikšmingos įtakos vidutiniam mikrogijų skersmeniui.

Pirmuoju atveju, procentinis mikrogijų kiekis, priklausantis pirmajam skirstiniui yra 53 %. Antruoju – 55 % (santykinė paklaida tarp bandymų metu gautų procentinio matavimo kiekio verčių $\Delta x = 4$ %).

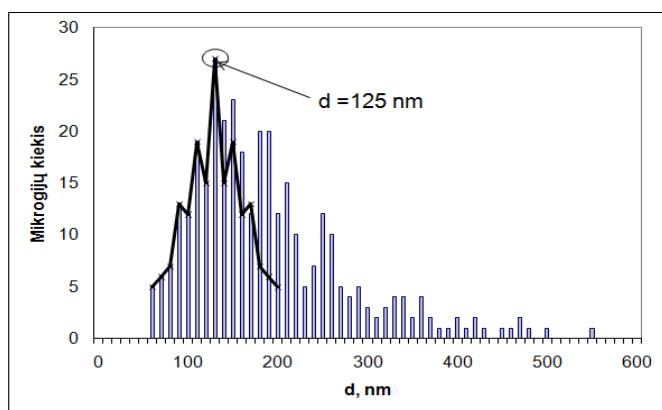
Įvertinus apskaičiuotas paklaidas daroma išvada, kad įtampa neturi reikšmingos įtakos formuojamų ploniausių (mažiausio skersmens PVA mikrogijų, kurias pavyko suformuoti kiekvieno bandymo metu) mikrogijų skersmeniui, bet turi reikšmingos įtakos dangos iš mikrogijų tankumui. Galima teigti, kad šiame darbe gauti rezultatai sąlyginai atitinka Zhang ir kt. (2005) bei Adomavičiūtės ir Milašiaus (2007) tyrimų rezultatus. Gautos išvados paaiškinamos taip: kuo didesnė įtampa esant tam pačiam atstumui tarp elektrodų, tuo didesnis susidaro elektrinio lauko stiprumas, todėl susiformuoja daugiau Taylor kūgių, iš kurių susidaro didesnis kiekis mikrogijų.

Apibendrinimas. Nustatyta, kad elektrinio verpimo būdu formuojamos mikrogijinės dangos struktūra priklauso nuo įtampos. Didėjant įtampai formuojasi tankesnė mikrogijinė danga. Tuo metu ploniausių PVA mikrogijų (pasiskirsčiusių pagal pirmąjį normalųjį skirstinį) skersmeniui, įtampos dydis neturi reikšmingos įtakos.

3.6. Supaprastintas nano- ir mikrogijinės dangos vertinimo būdas

3.3 skyrelyje pateiktas metodas, pagal kurį gijų skersmens sklaida aprašoma jungtiniu skirstiniu. Tyrimų metu įrodyta, kad jungtinis skirstinys labai gerai aprašo empirines mikrogijų skersmens vertes. Ypač gerai tai išryškėja esant didesniam matavimų skaičiui (žr. 3.17 pav.). Tačiau, pateikto metodo trūkumas yra tas, kad jo skaičiavimas yra gana sudėtingas, todėl šiame darbe siūlomas supaprastintas nano- ir mikrogijinės dangos vertinimo būdas. Taikant šį metodą nesunku apskaičiuoti charakteristikas, reikalingas norint įvertinti struktūrinę dangą, kai skersmens sklaidos pobūdžiai gaunami skirtingi.

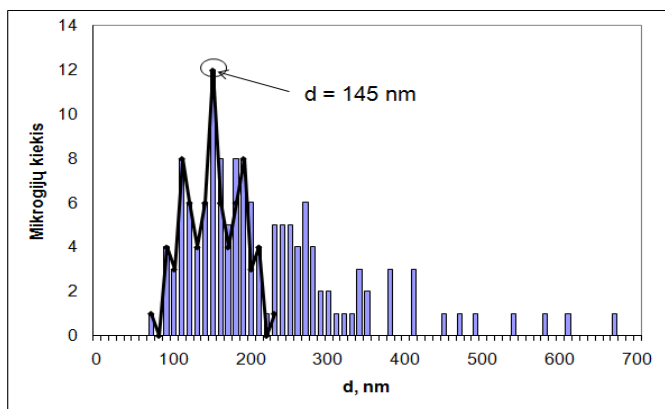
Supaprastintas nano- ir mikrogijinės dangos vertinimo metodas pateikiamas pagal empirinius duomenis gautus bandymo metu, kai įtampa $U = 65$ kV. Pirmiausia, pagal empirines charakteristikas atidedamos matavimų vertės iki modalinės mikrogijų skersmens vertės (125 nm) (žr. 3.21 pav.). Kadangi laikoma, kad empirinės vertės yra pasiskirsčiusios pagal normalųjį skirstinį, į dešinę pusę nuo modalinės vertės atidedami taškai, simetriški kairiosios šakos taškams.



3.21 pav. Taškų, reikalingų supaprastintam dangos vertinimo metodui atidėjimas, kai $U = 65$ kV

Pagal empirines vertes atidėto skirstinio vidutinė vertė lygi empirinio skirstinio, atidėto pagal matavimų rezultatus, modalinei vertei $d_{\text{vid}} = D_{\text{mod}} = 125$ nm. Remiantis 3.5 formule apskaičiuojamas procentinis mikrogijų skaičius, priklausantis šiam skirstiniui $N_{\text{mat}} = 53$ %.

Supaprastintas nano- ir mikrogijinės dangos vertinimo metodas patikrinamas pagal matavimų rezultatus, gautus atliekant bandymą, kai $U = 45$ kV. Pagal empirines charakteristikas atidedamos matavimų vertės iki modalinės vertės (145 nm) (žr. 3.22 pav.).

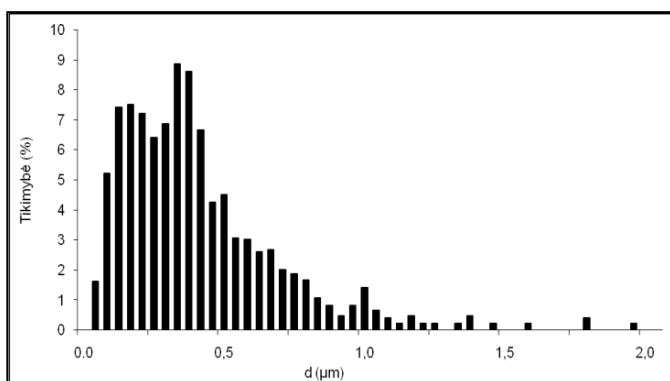


3.22 pav. Taškų, reikalingų supaprastintam dangos vertinimo metodui atidėjimas, kai $U = 45 \text{ kV}$

Į dešinę pusę nuo modalinės vertės atidedami simetriški taškai (žr. 3.22 pav.). Šiuo atveju vidutinė atidėto, pagal empirines vertes skirstinio vertė taip pat lygi empirinio skirstinio modalinei vertei $d_{\text{vid}} = D_{\text{mod}} = 145 \text{ nm}$. Apskaičiuotas procentinis mikroorganizmų skaičius, priklausantis šiam skirstiniui $N_{\text{mat}} = 55 \%$.

Nustatyta, kad rezultatai, gauti remiantis supaprastintu dangos vertinimo būdu, visiškai atitinka rezultatus, gautus skaičiuojant skirstinį būdu, pasiūlytu 3.3 skyriuje. Todėl siekiant išvengti sudėtingų skaičiavimų, praktiniam naudojimui galima taikyti supaprastintą dangos iš nano- ir mikroorganizmų vertinimo metodą, kadangi abiem atvejais gauti rezultatai visiškai sutampa.

Analizuojant literatūros šaltinius pastebėta, kad kai kuriais atvejais literatūros šaltiniuose suformuoti gijų skersmens skirstiniai taip pat turi kelias smailes ir yra labai panašūs į anksčiau analizuotus jungtinius skirstinius. Toks skirstinys buvo gautas Ellison ir kt. (2007) darbe (žr. 3.23 pav.).

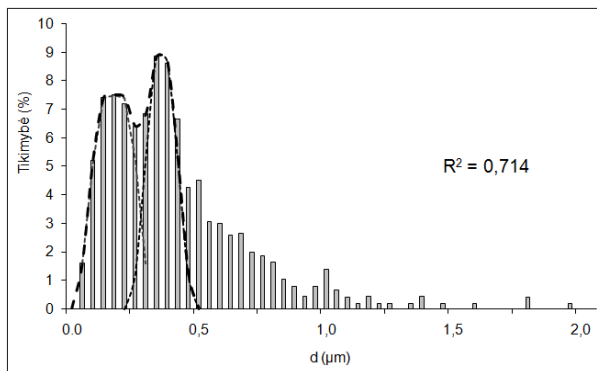


3.23 pav. Empirinis PP gijų skersmens skirstinys (Ellison ir kt., 2007)

Autoriai gautą skirstinį aprašė normaliuoju skirstiniu logaritminėje skalėje, tačiau šiuo atveju logaritminis skirstinys neturi fizikinės prasmės. 3.23 paveiksle pateiktoje histogramoje galima išskirti kelias smailes, todėl galima daryti prielaidą,

kad skersmuo pasiskirstęs ne normaliuoju, o jungtiniu skirstiniu. Kito žinomo matematinio skirstinio, tinkamo PP gijų skersmens sklaidai aprašyti nėra.

Siekiant patvirtinti prielaidą apie jungtinį skirstinį, empirinis skirstinys buvo analizuojamas pagal šiame skyriuje pateiktą supaprastintą dangos vertinimo būdą. Pirmoji histogramos smailė yra ties 0,2 μm skersmens verte (7,6 %), todėl laikant, kad ploniausių gijų skersmens vertės yra pasiskirsčiusios normaliuoju skirstiniu, nuo šios vertės į abi puses atidedamas simetriškas skirstinys. Kitame etape, pagal 3.1 formulę, buvo apskaičiuotos vertės, reikalingos antrajam normaliajam skirstiniui. Šios vertės iki antrosios smailės buvo atidėtos kaip antrojo skirstinio kairioji šaka. Kadangi antroji histogramos smailė yra ties 0,4 μm verte (9 %), todėl nuo šios vertės atidedama dešinioji antrojo skirstinio šaka, simetriška kairiajai. Šiuo atveju, dėl per mažo matavimų kiekio, trečiasis normalusis skirstinys nebuvo skaičiuojamas. Susumavus abiejų normaliųjų skirstinių vertes, apskaičiuojamas jungtinis skirstinys (žr. 3.24 pav.).



3.24 pav. PP gijų skersmens sklaidos aprašymas jungtiniu skirstiniu, pritaikant supaprastintą vertinimo metodą

Įvertinus gautus rezultatus galima teigti, kad apskaičiuotas jungtinis skirstinys gana tiksliai atitinka empirinį skirstinį ($R^2 = 0,714$), o tai reiškia, kad supaprastintas vertinimo metodas gali būti naudojamas jungtinio skirstinio išskaidymui į normaliuosius skirstinius. Įvertinus skersmens sklaidą suformuotos struktūros vertinimui, kartu su vidutine skersmens verte galima naudoti charakteristikas, pasiūlytas 3.5 skyriuje. Pastarojo skirstinio analizės metu buvo nustatyta, kad empirinio skirstinio modalinė vertė nesutampa su pirmojo skirstinio modaline verte, todėl vertinant struktūrą siūloma naudoti kriterijus remiantis abiejų normaliųjų skirstinių rezultatais, t.y. turėtų būti įvertinamas abiejų skirstinių modalinis skersmuo ir procentinis matavimų kiekis pasiskirstęs pagal abu skirstinius. Tokiu atveju, kartu su vidutine verte, gijinės dangos struktūros vertinimui gali būti naudojamas dviejų pirmųjų normaliųjų skirstinių procentinis gijų kiekis ir naujas vertinimo kriterijus d' , apskaičiuojamas pagal 3.6 formulę.

$$d' = d_{1\text{mod}} * N_a + d_{2\text{mod}} * N_b \quad (3.6)$$

čia: $d_{1\text{mod}}$ ir $d_{2\text{mod}}$ – atitinkamai pirma ir antra modalinės skersmens skirstinio vertės;

N_a ir N_b – procentinis gijų skaičius, atitinkamai pasiskirstęs pagal pirmąjį ir antrąjį normaliuosius skirstinius.

Jei skersmens matavimų vertės yra pasiskirsčiusios pagal jungtinį skirstinį, sudarytą iš daugiau nei dviejų normaliųjų skirstinių, tai norint įvertinti elektrinio verpimo metu susiformavusios dangos struktūrą, 3.6 formulė gali būti keičiama pagal jungtinį skirstinį sudarančių normaliųjų skirstinių skaičių.

Apibendrinimas. Remiantis tyrimų rezultatais galima teigti, kad pasiūlytas supaprastintas nano- ir mikrogijinės dangos vertinimo būdas yra tikslus. Supaprastintu būdu gauti rezultatai sutampa su rezultatais, gautais skaičiuojant jungtinį skirstinį, t.y. šiuo metodu surasta modalinė skersmens vertė ir procentinis matavimų kiekis, priklausantis pirmajam skirstiniui, yra analogiškai apskaičiuotiems rezultatams jungtinio skirstinio metodu. Galima teigti, kad praktiniam naudojimui galima taikyti pasiūlytą supaprastintą vertinimo būdą, kuris yra aiškiai paprastesnis bei taupantis laiką.

Paminėtina tai, kad kartais literatūros šaltiniuose suformuotas empirinis skersmens skirstinys gali būti pasiskirstęs jungtiniu skirstiniu, sudarytu iš kelių normaliųjų skirstinių. Tokiu atveju, skirstinys taip pat gali būti analizuojamas supaprastintu vertinimo būdu. Nustatyta, kad šiame darbe pasiūlytu metodu gautas jungtinis skirstinys gana tiksliai aprašo empirinius matavimų duomenis iš literatūros šaltinio, kuriuos autoriai aprašo normaliuoju skirstiniu. Norint įvertinti visos susiformavusios dangos vienodumą, kartu su kitomis charakteristikomis siūloma taikyti papildomą kriterijų d^4 . Atlikta literatūros šaltinyje pateikto skirstinio analizė parodė, kad skersmens vertės nėra pasiskirsčiusios normaliuoju skirstiniu, kaip teigia autoriai.

3.7. Dangu, suformuotų iš PA6.6 mikrogijų, struktūrų analizė ir vertinimas

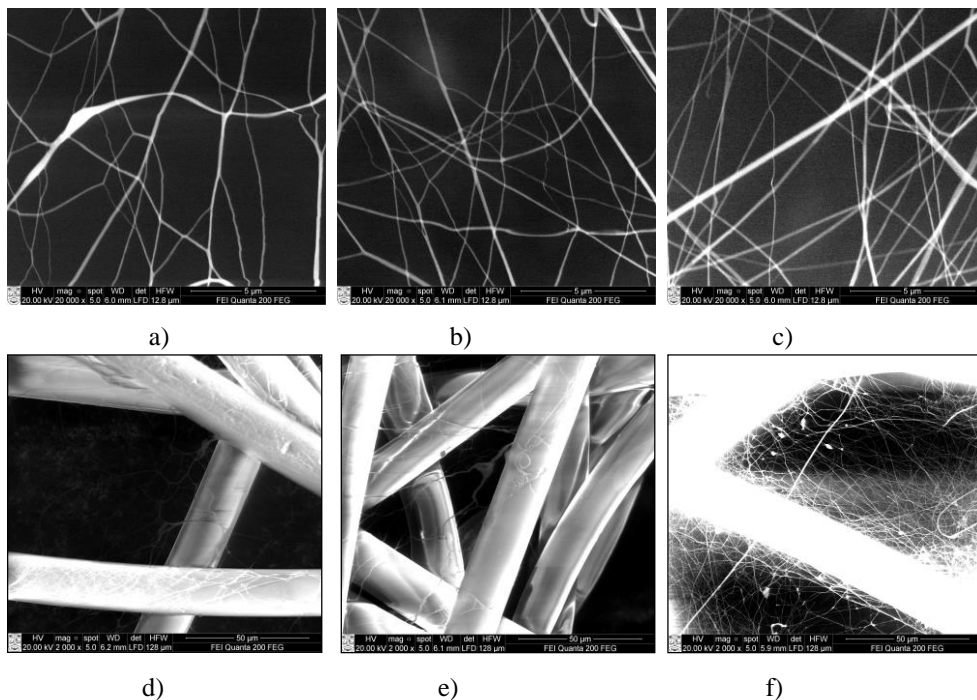
Šiame darbe taip pat buvo analizuojamos ir vertinamos PA6.6 mikrogijinių dangų struktūros. Elektrinio verpimo metu buvo suformuotos dangos iš PA6.6 mikrogijų ir atliktos trys bandymų serijos.

Bandymų serijos buvo atliktos esant 13 cm atstumui tarp elektrodų ir esant 70 kV įtampai. Bandymai buvo atliekami su 8 % koncentracijos PA6.6 tirpalu. Aplinkos temperatūra bandymo metu buvo $t = 24 \pm 2^\circ \text{C}$, santykinis drėgnis $\phi = 50 \pm 2 \%$. Pagrindo medžiaga, ant kurios buvo formuojama mikropluoštinė danga – neaustinė medžiaga iš polipropileno gijų.

Bandymai buvo atliekami keičiant pagrindo medžiagos judėjimo greitį. Keičiant judėjimo greitį, atitinkamai kito ir medžiagos padengimo mikrogijomis trukmė. Pirmoji bandymų serija buvo atlikta, kai judėjimo greitis $v = 0,010 \text{ m/s}$. Antroji bandymų serija buvo atlikta, kai judėjimo greitis $v = 0,006 \text{ m/s}$. Trečioji – kai $v = 0,002 \text{ m/s}$. Pagrindo padengimo mikrogijomis trukmė atitinkamai kito nuo 25 s iki 125 s. Neaustinės medžiagos judėjimo greitis buvo pasirinktas iki $v = 0,010 \text{ m/s}$, kadangi padidinus greitį iki $v = 0,014 \text{ m/s}$, ant pagrindo medžiagos susiformavo tik pavienės mikrogijos.

Skenuojančiu elektroniniu mikroskopu (SEM), skirtingose dangos vietose buvo padarytos 5, kiekvieno bandymo metu, susiformavusios mikropluoštinės dangos SEM nuotraukos (visų nuotraukų mastelis, didinimas vienodas). Neaustinės

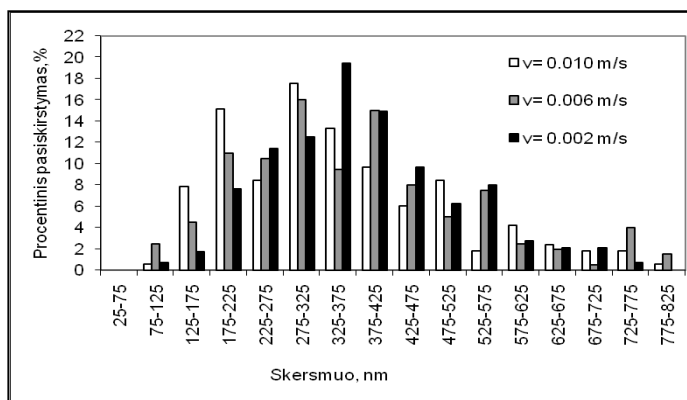
pagrindo medžiagos judėjimo greičio įtaka P6.6 dangos struktūrai pateikta 3.25 paveiksle.



3.25 pav. Dangos iš PA6.6 mikrogijų SEM nuotraukos, kai pagrindo judėjimo greitis: a) ir d) $v = 0,010$ m/s; b) ir e) $v = 0,006$ m/s; c) ir f) $v = 0,002$ m/s. (Mastelis: a), b) ir c) $5\mu\text{m}$; d), e) ir f) $50\mu\text{m}$)

Iš 3.25 paveiksle pateiktų SEM nuotraukų matyti, kad mažėjant greičiui, formuojasi tankesnė danga. Kompiuterine programa *LUCIA Image 5.0* kiekvienoje SEM nuotraukoje buvo išmatuoti visi proceso metu susiformavę mikrogijiniai dariniai. Iš pirmos bandymų serijos gautų rezultatų buvo išmatuoti 165 įvairaus skersmens dariniai. Iš antros bei trečios eksperimento serijų, atitinkamai buvo išmatuoti 200 ir 288 mikrogijiniai dariniai.

Vidutinis kiekvienos bandymų serijos mikrogijų skersmuo buvo apskaičiuotas matuojant visus tos serijos SEM nuotraukose matomus skersmenis. Atlikus matematinę gautų matavimų analizę, 3.26 paveiksle pateikiami PA6.6 mikrogijų empiriniai skersmens verčių skirstiniai. Skirstiniai suformuoti 50 nm intervalu.

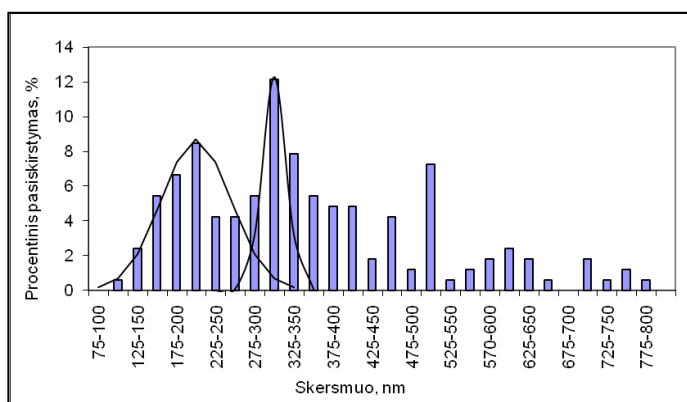


3.26 pav. Empirinės PA6.6 mikrogijų skersmens vertės

Iš 3.26 paveiksle pateiktų duomenų matyti, kad iš pirmos bei antros bandymų serijos metu gautų matavimų, suformuoti empiriniai skirstiniai turi po kelias smailes. Iš trečios bandymų serijos metu gautų rezultatų, suformuotas skirstinys turi vieną smailę, ties 325–375 nm skersmeniu (20 %). Skirstinys su viena smaile – artimas normaliajam skirstiniui.

Iš pirmos (kai $v = 0,010$ m/s) bei iš antros (kai $v = 0,006$ m/s) bandymų serijos gautų rezultatų sudarytose skersmens histogramose, pirmąją smailę galima išskirti ties 200 nm skersmeniu. Antrąją smailę šiose histogramose galima išskirti ties 300 nm verte. Kadangi histogramose galima išskirti po kelias smailes, galima daryti prielaidą, kad PA6.6 mikrogijų skersmens vertės yra pasiskirsčiusios jungtiniu skirstiniu, o mikropluoštinė danga proceso metu, susiformavo iš kelių skirtingo storio mikrogijų grupių.

3.26 paveiksle pateikti skersmens skirstiniai suformuoti 50 nm intervalu. Dėl didelio skersmens paskirstymo intervalo, gali būti sudėtinga išskirti skirstinių smailes, todėl siekiant tiksliau parodyti, kad skirstiniai tikrai turi kelias smailes, pirmos bandymų serijos matavimų rezultatai pažymimi 25 nm intervalu (žr. 3.27 pav.).



3.27 pav. Empirinės PA6.6 mikrogijų skersmens vertės, kai $v = 0,010$ m/s, pažymėtos 25 nm intervalu

Empirinius duomenis pažymėjus 25 nm intervalu, histogramoje akivaizdžiai galima išskirti dvi smailes. Remiantis supaprastintu vertinimo būdu, patvirtinama prielaida apie jungtinį skirstinį, sudarytą iš kelių normaliųjų skirstinių. Nustačius, kokių skirstinių yra pasiskirsčiusios matavimų vertės, galima vertinti suformuotą struktūrą. Struktūros iš PA6.6 mikrogijų vertinimas, pagal 3.5 skyriuje pasiūlytas charakteristikas, pateiktas 3.1 lentelėje.

3.1 lentelė. PA6.6 mikrogijinės dangos vertinimas pagal pasiūlytus kriterijus

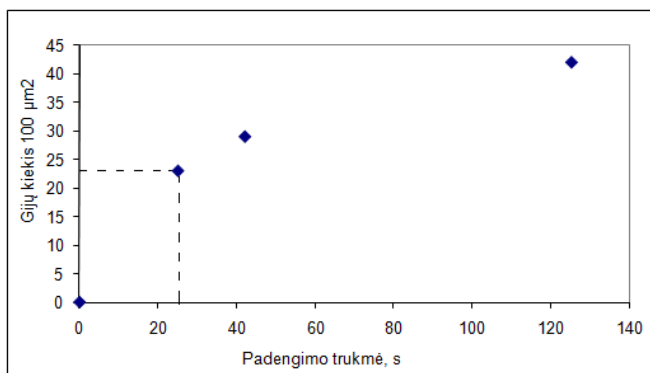
	$v = 0,010$ m/s	$v = 0,006$ m/s	$v = 0,002$ m/s
Vidutinis mikrogijų skersmuo, nm	357	375	382
Modalinė pirmojo skirstinio skersmens vertė, nm	200	200	350
Procentinis mikrogijų kiekis, priklausantis pirmajam skirstiniui, %	32	24	88

Atlikus duomenų analizę ir įvertinus gautų bandymų rezultatus galima teigti, kad pagrindo medžiagos judėjimo greitis neturi lemiamos įtakos vidutiniam ploniausių formuojamų mikrogijų skersmeniui, kadangi skirtumas tarp vidutinių verčių gautas tik ± 3.5 % (žr. 3.1 lent.). Šis parametras turi lemiamą įtaką dangos struktūrai bei tankumui. Kai $v = 0,010$ m/s, procentinis matavimų kiekis, priklausantis pirmajam normaliajam skirstiniui $N_{mat} = 32$ %. Judėjimo greičiui sumažėjus iki $v = 0,006$ m/s, procentinis matavimų kiekis, priklausantis pirmajam normaliajam skirstiniui, sumažėja iki 24 %. Tai reiškia, kad didėjant pagrindo padengimo mikrogijomis trukmei, elektrinio verpimo metu formuojasi mažiau pavienių ir lygių mikrogijų. Įvertinus gautus trečios bandymų serijos rezultatus matyti, kad procentinis mikrogijų skaičius, priklausantis pirmajam (šiuo atveju vieninteliu) skirstiniui gautas net 88 %.

Nustatyta, kad vien tik procentinis mikrogijų skaičius bei vidutinė skersmens vertė ne visuomet objektyviai įvertina susiformavusią dangą. Svarbu įvertinti ir modalinę pirmojo skirstinio skersmens vertę. Iš gautų rezultatų matyti kad, pirmojo ir antrojo bandymo metu susiformavusių mikrogijų modalinės skersmens vertės sutampa ir atitinka 200 nm vertę. O trečiojo bandymo metu susiformavusių mikrogijų modalinė pirmojo (ir vienintelio) skirstinio skersmens vertė gauta net 350 nm. Šiuo atveju gauta didesnė skersmens vertė parodo tai, kad esant mažesniai pagrindo judėjimo greičiui, daugiausiai formuojasi didesnio skersmens mikrogijos. Viena iš priežasčių, galinčių paaiškinti šį reiškinį – gijų sulipimas proceso metu, todėl kitame tyrimų etape, remiantis 3.4 formule, tikrinama hipotezė apie PA6.6 mikrogijų sulipimus.

Iš 3.26 paveiksle pateiktų duomenų matyti, kad ploniausių, nesulipusių pavienių mikrogijų, kurias pavyko suformuoti esant 0,010 m/s ir 0,006 m/s padengimo greičiams, vidutinė skersmens vertė $d_{vid1} = 200$ nm. Dviejų sulipusių mikrogijų vidutinis skersmuo turėtų būti $d_2 = 283$ nm. Pagal empirinius duomenis matyti, kad antroji smailė $d_{2vid} = 300$ nm (žr. 3.26 pav.). Gauta santykinė paklaida $\Delta x = 6$ % patvirtina, kad storesnio skersmens dariniai susiformuoja gijoms sulimpant.

Šio eksperimento metu taip pat buvo analizuojama mikrogijų formavimosi priklausomybė nuo padengimo trukmės (žr. 3.28 pav.).

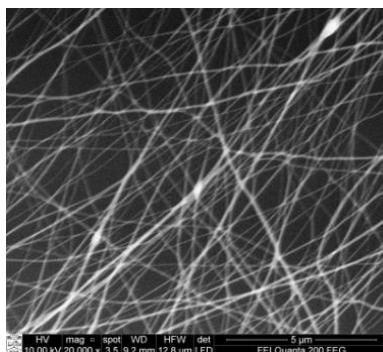


3.28 pav. Mikrogijų tankumo priklausomybė nuo padengimo trukmės

Iš 3.28 paveiksle pateiktos priklausomybės nesunku pastebėti, kad verpiant didžiausiu pasirinktu greičiu (t.y. mažiausiu padengimo laiku 25 s), per vieną elektrinio verpimo proceso sekundę, $1 \mu\text{m}^2$ plote, vidutiniškai suformuojama viena mikrogija (per 25 sekundes susiformavo 23 mikrogijos). Įvertinus tai galima teigti, kad didėjant padengimo trukmei, formuojamų mikrogijų kiekis turėtų didėti tiesiškai. Tačiau iš 3.28 paveiksle pateiktų duomenų akivaizdu, kad gijų kiekis tiesiškai nedidėja. Kai padengimo trukmė 125 s, vietoje 125 mikrogijų suformuojamos tik 42 mikrogijos, todėl įvertinus apskaičiuotą paklaidą bei priklausomybę, pateiktą 3.28 paveiksle, pasitvirtina prielaida, kad empirinio skirstinio smailės atsiranda dėl susiformavusių mikrogijinių darinių, kai gijos tarpusavyje sulimpa ar judėdamos surinkimo plokštės link nevisiškai išsiskaido.

Šiame darbe, vertinant gijinės dangos struktūrą buvo suformuota nanopluoštinė danga iš PA6 nanogijų. Bandymai buvo atlikti esant 13 cm atstumui tarp elektrodų ir esant 70 kV įtampai. Bandymai buvo atliekami su 15 % koncentracijos PA6 polimeriniu tirpalu. Aplinkos temperatūra bandymo metu buvo $t = 24 \pm 2^\circ \text{C}$, santykinis drėgnis $\phi = 50 \pm 2 \%$.

Skenuojančiu elektroniniu mikroskopu (SEM) buvo padarytos 5, šio bandymo metu susiformavusios nanogijinės dangos, SEM nuotraukos. Viena iš PA6 nanogijinės dangos SEM nuotraukų pateikta 3.29 paveiksle.



3.29 pav. Dangos iš PA6 nanogijų SEM nuotrauka (mastelis 5μm)

Kompiuterine programa *LUCIA Image 5.0* buvo išmatuoti visi susiformavę PA6 nanogijų dariniai, matomi kiekvienoje SEM nuotraukoje. Iš viso buvo išmatuoti 519 įvairaus skersmens dariniai.

Vidutinis nanogijų skersmuo buvo apskaičiuotas išmatavus visus proceso metu susidariusių nanogijų skersmenis, matomus visose 5 SEM nuotraukose. Apskaičiuotas vidutinis skersmuo $D_{vid} = 58$ nm. Kadangi elektrinio verpimo metu pavyko suformuoti itin plonas nanogijas, empirinis skirstinys buvo suformuotas 10 nm intervalu. Šiuo atveju itin plonų nanogijų susiformavimui įtakos galėjo turėti cheminė polimero PA6 struktūra.

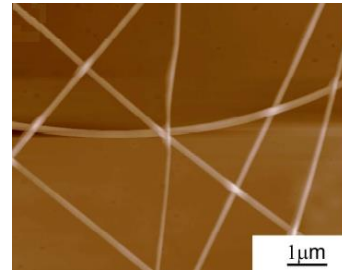
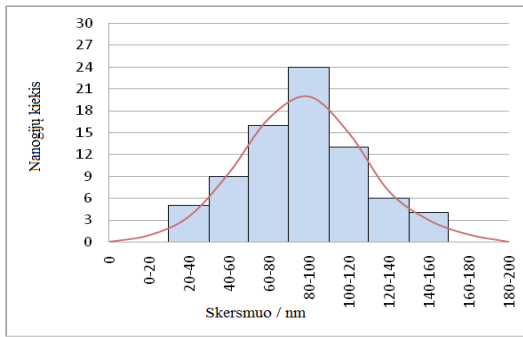
Nepaisant to, kad proceso metu pavyko suformuoti itin mažo skersmens gijas, 3.29 paveiksle galima pastebėti, kad šiuo atveju taip pat nepavyko išvengti didesnio skersmens darinių. Tai reiškia, kad nepriklausomai nuo pasirinktos polimero rūšies, to paties proceso metu susiformuoja nevienodo skersmens gijos, o tai turi įtakos struktūros nevienodumui.

Apibendrinimas. Tyrimų metu nustatyta, kad kai kuriais atvejais PA6.6 mikrogijų skersmuo taip pat pasiskirsto jungtiniu skirstiniu, sudarytu iš kelių normaliųjų skirstinių. Remiantis siūlomais dangos vertinimo kriterijais nustatyta, kad pagrindo medžiagos judėjimo greitis turi įtakos elektrinio verpimo būdu formuojamos dangos struktūrai: kuo mažesnis greitis, tuo daugiau formuojasi didesnio skersmens mikrogijų. Tyrimų rezultatai parodė, kad pastarasis parametras neturi žymios įtakos formuojamų pačių ploniausių gijų skersmeniui. Atlikti tyrimai patvirtino tai, kad skirtingo storio gijos, to paties proceso metu formuojasi nepriklausomai nuo pasirinkto polimero.

3.8. Nano- ir mikrogijų skersmens sklaidos vertinimo normaliuoju (Gauso) skirstiniu galimybės

Remiantis literatūros šaltiniais žinoma, kad daugumos tekstilės medžiagų stebėjimo rezultatai pasiskirsto matematinėje statistikoje gerai žinomu normaliuoju (Gauso) skirstiniu. Analizuojant literatūros šaltinius apie nano- ir mikrogijų formavimą, pastebėtas kai kurių skersmens skirstinių panašumas į normalųjį skirstinį. Be to, neretai autoriai skersmens sklaidą aprašo būtent šiuo skirstiniu, todėl šioje darbo dalyje analizuojamos galimybės empirines skersmens matavimų vertes įvertinti normaliuoju skirstiniu.

3.30 paveiksle pateiktas PSI nanogijų skersmens skirstinys iš literatūros šaltinio (Molnar, Jedlovszky-Hajdu, Czobel, Gy ir Zrinyi, 2013). Pastarasis skirstinys turi vieną smailę, ties 90 nm skersmens verte (24 gijos).

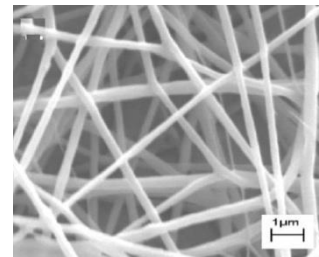
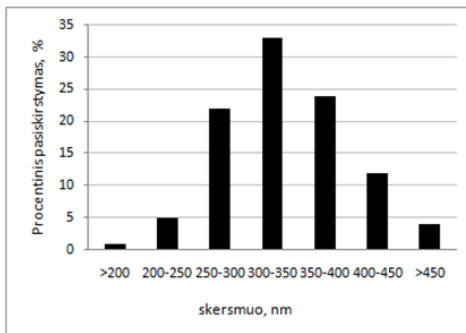


3.30 pav. PSI nanogijų skersmens skirstinys ir AFM nuotrauka (mastelis 1μm) (Molnar ir kt., 2013)

Iš empirinių duomenų matyti, kad skirstinio modalinė vertė sutampa su vidutiniu nanogijų skersmeniu (90 nm), o grafikas yra varpo formos. Vizualiai skirstinys atitinka pagrindinius normaliojo skirstinio bruožus, tačiau skirstinį vertinti tik pagal subjektyvius duomenis – nėra tiksliu.

Žinoma, kad normalusis skirstinys įvertinamas asimetrijos koeficientu, nusakančiu skirstinio asimetriškumą ašies atžvilgiu. Pagal 2.3 formulę apskaičiavus asimetrijos koeficientą $|A| = 0,099$ galima teigti, kad šiuo atveju nanogijų skersmuo yra pasiskirstęs simetrišku normaliuoju skirstiniu. Nustatius, kad skersmens matavimų vertės pasiskirsto simetrišku normaliuoju skirstiniu, susiformavusios struktūros vertinimui gali būti naudojama vidutinė skersmens vertė.

3.30 paveiksle pateikta histograma, kurioje, po atliktų skaičiavimų matyti, kad empiriniai skersmens matavimai pasiskirsto simetrišku normaliuoju skirstiniu. Ši histograma labai panaši į PDLAA/PEO gijų skersmens matavimų histogramą, pateiktą literatūros šaltinyje (Heunis ir kt., 2011) (žr. 3.31 pav.).

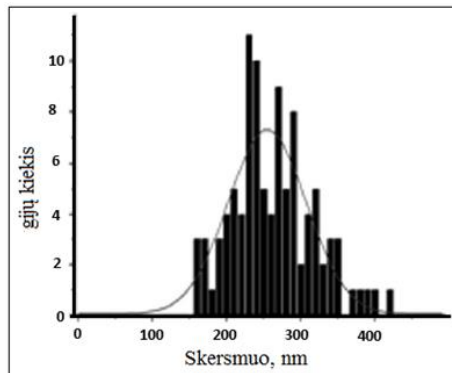


3.31 pav. PDLAA/PEO gijų skersmens skirstinys ir PDLAA/PEO gijinės dangos SEM nuotrauka (mastelis 5μm) (Heunis ir kt., 2011)

Pastarosios histogramos smailę galima išskirti ties 325 nm skersmens verte (žr. 3.31 pav.), o vidutinis skersmuo yra apie 350 nm. Skirstinio asimetriškumas įvertinamas asimetrijos koeficientu. Šiuo atveju gauta asimetrijos koeficiento vertė $|A| = 0,085$ patvirtina, kad PDLAA/PEO gijų skersmuo taip pat pasiskirstęs simetrišku normaliuoju (Gauso) skirstiniu.

3.7 skyriuje buvo sudarytos PA6.6 mikrogijų skersmens pasiskirstymo histogramos. Buvo pastebėta, kad trečios bandymų serijos (kai $v = 0,002$ m/s) tyrimų rezultatų sklaida gali būti aprašyta normaliuoju skirstiniu, o pirmos ir antros bandymų serijos matavimų sklaidos yra artimesnės jungtiniam skirstiniui. Atlikus asimetrijos koeficiento skaičiavimus gauta, kad, kai pagrindo medžiagos judėjimo greitis $v = 0,002$ m/s, asimetriškumo koeficientas $|A| = 0,391$. Gautas rezultatas patvirtina, kad šiuo atveju matavimų vertės pasiskirsčiusios asimetriniu normaliuoju dėsnium. Kai $v = 0,010$ m/s ir $v = 0,008$ m/s, asimetrijos koeficientas atitinkamai lygus $|A| = 0,799$ ir $|A| = 0,825$. Gauti rezultatai patvirtina prielaidą apie jungtinį skirstinį.

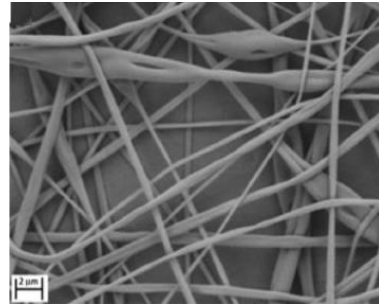
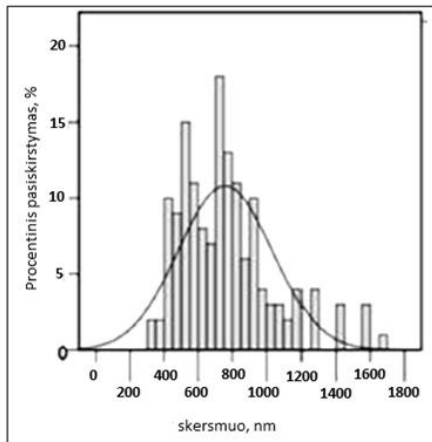
Analizuojant šaltinius pastebėtas sudėtingas, elektrinio verpimo būdu suformuotų keratino/PEO gijų skersmens skirstinys (Aluigi ir kt., 2008) (žr. 3.32 pav.). Pastarasis skirstinys visiškai nepanašus į 3.30 bei 3.31 paveikse sudarytus skirstinius.



3.32 pav. Keratino/PEO (10/90) gijų skersmens skirstinys (Aluigi ir kt., 2008)

3.32 paveikslas skirstinyje galima išskirti kelias smailes: ties 230–240 nm skersmens verte, bei ties 270–290 nm skersmens verte. Iš pirmo žvilgsnio tokį keratino/PEO gijų skersmens pasiskirstymą sunku apibūdinti žinomu matematiniu skirstiniu. Pastarasis panašus į jungtinį skirstinį, tačiau autoriai teigia, kad keratino/PEO gijų skersmuo yra pasiskirstęs normaliuoju skirstiniu, todėl tikrinama hipotezė apie normalųjį skirstinį. Apskaičiuotas asimetrijos koeficientas $|A| = 0,43$ patvirtina, kad šiuo atveju skersmuo pasiskirstęs normaliuoju skirstiniu su tam tikru asimetriškumu, tuo pačiu patvirtina teiginį, kad vertinti duomenų pasiskirstymą tik pagal skirstinio vaizdą nėra tiksli. Nustačius, kad matavimų vertės pasiskirsto asimetrišku normaliuoju skirstiniu kartu su vidutine skersmens verte, struktūros vertinimui gali būti naudojamas asimetriškumo koeficientas.

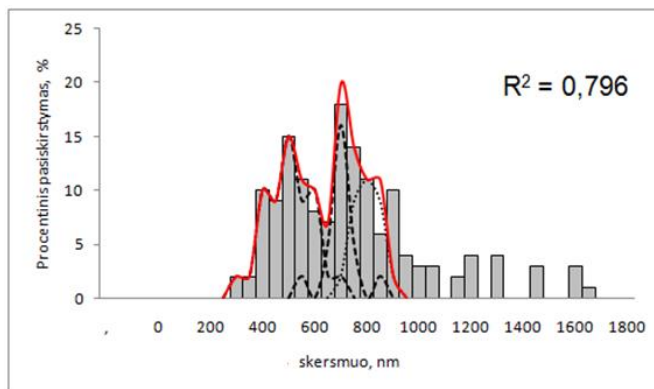
3.33 paveiksle pateiktas skersmens skirstinys (Cassasola ir kt., 2013) yra labai panašus į 3.32 paveiksle pateiktą skirstinį. Autoriai teigia, kad gijų skersmuo pasiskirsto normaliuoju skirstiniu, tačiau skirstinyje akivaizdžiai galima išskirti kelias viršūnes (ties 500 nm ir 700 nm skersmeniu). Skirstinyje galima išskirti ir trečiąją viršūnę, ties 800 nm skersmens verte.



3.33 pav. Empirinis PLA gijų skersmens skirstinys (tirpiklis acetonas) ir dangos iš PLA gijų SEM nuotrauka (mastelis 2 μm) (Cassasola ir kt., 2013)

Apskaičiuotas asimetrijos koeficientas $|A| = 1,12$ paneigia autorių teoriją apie skersmens verčių pasiskirstymą Gauso dėsniumi, kadangi gauta koeficiento vertė yra nutolusi nuo asimetriškumo ribos. Kai $|A| > 0,5$ – pasiskirstymo kreivė laikoma labai asimetriška ašies atžvilgiu. Tai reiškia, kad tokio pobūdžio skersmens sklaida negali būti aprašoma asimetrišku normaliuoju skirstiniu, o matavimų vertės turi būti analizuojamos išsamiau.

Atlikus išsamesnę 3.33 paveiksle pateiktų duomenų analizę pastebimas skirstinio panašumas į jungtinį skirstinį, aprašantį mišriapluoščių vėpalų skersmens pasiskirstymą. Remiantis 3.6 skyriuje aprašytu supaprastintu dangos vertinimo metodu, PLA gijų skersmens sklaida aprašoma jungtiniu skirstiniu, sudarytu iš trijų normaliųjų skirstinių (žr. 3.34 pav.).

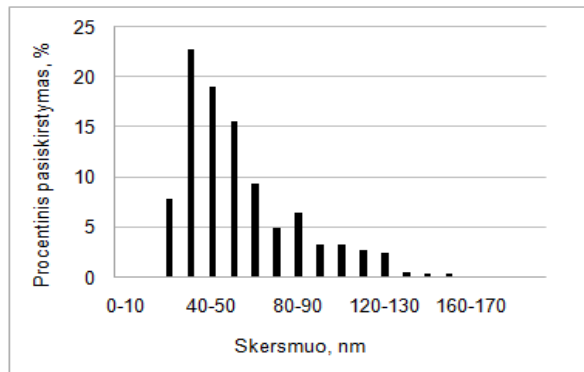


3.34 pav. PLA gijų skersmens skirstinys aprašytas jungtiniu skirstiniu

Rezultatus aprašius jungtiniu skirstiniu, sudarytu iš 3 normaliųjų skirstinių, pastebima koreliacija tarp apskaičiuoto jungtinio skirstinio ir empirinio PLA gijų skersmens skirstinio ($R^2 = 0,796$). Vidutinė gijų skersmens vertė $D_{\text{vid.}} = 757 \pm 275$ nm, o modalinė vertė $D_{\text{mod}} = 700$ nm. Apskaičiuoto pirmojo normaliojo skirstinio

vidutinis skersmuo sutampa su pirmojo skirstinio modaline verte $d_{1vid} = d_{1mod} = 500$ nm. Apskaičiuoto antrojo normaliojo skirstinio vidutinis skersmuo sutampa su šio skirstinio modaline verte $d_{2vid} = d_{2mod} = 700$ nm, o apskaičiuoto trečiojo normaliojo skirstinio vidutinis skersmuo sutampa su šio skirstinio modaline verte $d_{3vid} = d_{3mod} = 800$ nm. Įvertinus gautus rezultatus galima teigti, kad šiuo atveju, skersmuo pasiskirsto ne normaliuoju skirstiniu, kaip teigia autoriai, bet jungtiniu skirstiniu, sudarytu iš trijų normaliųjų skirstinių. Nustačius, kad skersmuo pasiskirsto jungtiniu skirstiniu, struktūra turėtų būti vertinama 3.6 skyriuje pasiūlytomis charakteristikomis.

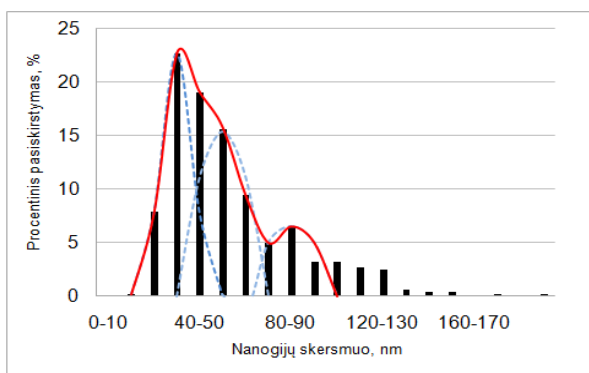
Kitame tyrimų etape analizuojamas tyrimų metu gautas PA6 nanogijų skersmens skirstinys. Atlikus matematinę gautų matavimų analizę, 3.35 paveiksle pateikiamas empirinis PA6 nanogijų skersmens verčių skirstinys.



3.35 pav. Empirinis PA6 nanogijų skersmens skirstinys

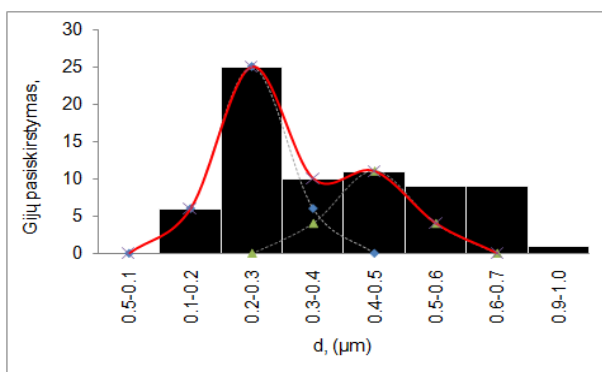
PA6 nanogijų skersmens skirstinys turi vieną smailę (ties 35 nm verte), todėl skirstinys buvo analizuojamas kaip normalusis skirstinys su dešinine asimetrija. Apskaičiuotas asimetrijos koeficientas $|A| = 1,31$ parodė, kad skirstinys yra labai asimetriškas ir gauta vertė yra nutolusi nuo asimetriškumo ribos. Tai reiškia, kad skersmens sklaida negali būti aprašoma asimetrišku normaliuoju skirstiniu. Šiuo atveju, nanogijinės dangos struktūros vertinimui neužtenka naudoti tik vidutinę skersmens vertę. Kadangi logaritminė funkcija nėra tinkama skersmens pasiskirstymui vertinti, PA6 nanogijų skersmuo aprašomas jungtiniu skirstiniu.

Atidžiau išanalizavus 3.35 paveiksle pateiktą histogramą galima pamatyti, kad histograma yra labai panaši į 3.1 skyriuje pateiktą 8 % koncentracijos PVA mikrogijų skersmens histogramą. Apskaičiuotas PVA skirstinio asimetrijos koeficientas $|A| = 1,10$ labai panašus į vertę, gautą skaičiuojant PA6 skersmens skirstinio asimetriją. Taigi PA6 nanogijų skersmuo taip pat turi būti vertinamas kaip jungtinis skirstinys. Remiantis 3.6 skyriuje pateiktu supaprastintu dangos vertinimo metodu, empirinis skirstinys buvo aprašytas jungtiniu skirstiniu, sudarytu iš trijų normaliųjų skirstinių (žr. 3.36 pav.). Nustatyta, kad jungtinio skirstinio kreivė labai gerai atitinka empirinius duomenis ($R^2 = 0,976$).



3.36 pav. PA6 nanogijų skersmens skirstinys aprašytas jungtiniu skirstiniu

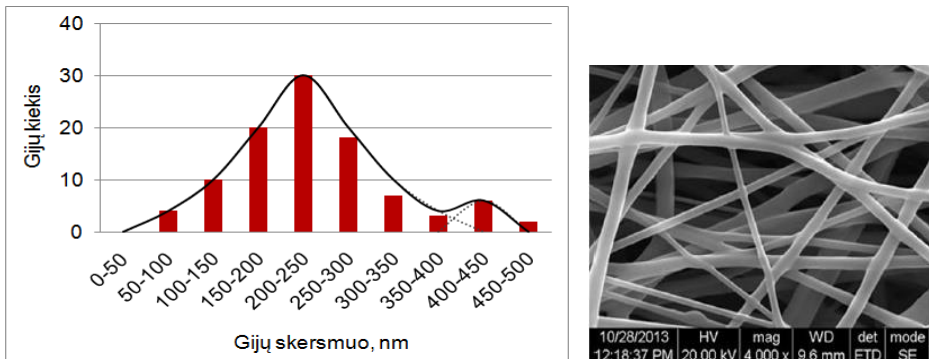
Tolimesnei analizei buvo pasirinktas nanogijų skersmens skirstinys su viena akivaizdžia viršūne, ties 0,2–0,3 μm intervalu (Almeida, Chigome, Torto, Frost ir Pletschke, 2015). Iš duomenų pateiktų šiame literatūros šaltinyje matyti, kad vidutinė skersmens vertė yra 0,39 μm . Gijinės dangos struktūros vertinimui tik vidutinė vertė gali būti naudojama, jei skersmens vertės yra pasiskirsčiusios normaliuoju skirstiniu, todėl apskaičiuojamas asimetrijos koeficientas ($|A| = 0,9$). Pastarasis patvirtina, kad cd-PVA gijų sklaida turi būti aprašoma jungtiniu skirstiniu (žr. 3.37 pav.).



3.37 pav. Empirinis cd-PVA gijų skersmens skirstinys, aprašytas jungtiniu skirstiniu (Almeida ir kt., 2015)

Supaprastinto vertinimo metodu išanalizavus 3.37 paveiksle pateiktą empirinę verčių sklaidą matyti, kad jungtinis skirstinys iš dviejų normaliųjų skirstinių labai gerai aprašo empirinį skersmens skirstinį. Tai reiškia, kad ne visi skirstiniai, turintys vieną viršūnę, gali būti vertinami normaliuoju (Gauso) skirstiniu.

Kartais literatūroje (Mahadevan ir Raji, 2014) galima rasti skirstinių, kuriuos labai sunku įvertinti pagal matavimų pasiskirstymo kreivę. 3.38 paveiksle pateikta histograma, iš pirmo žvilgsnio labai panaši į asimetrinį normalųjį skirstinį.



3.38 pav. Empirinis PU gijų skersmens skirstinys, aprašytas jungtiniu skirstiniu ir dangos iš PU gijų SEM nuotrauka (Mahadevan ir Raji, 2014)

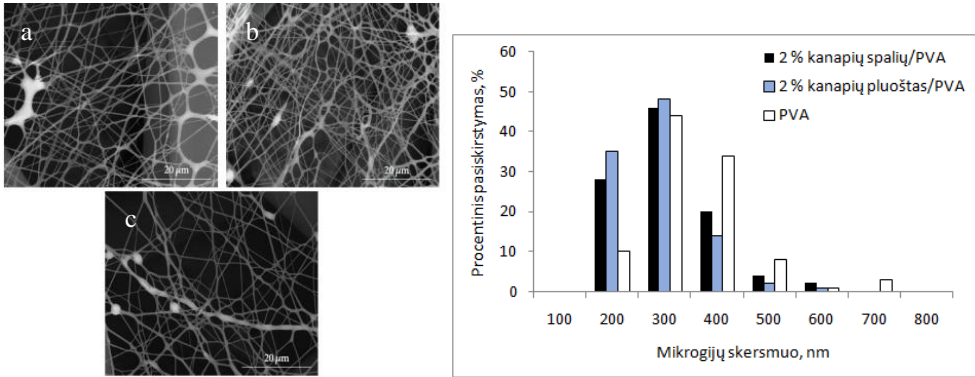
Atlikus matematinę duomenų analizę, apskaičiuotas PU gijų vidutinis skersmuo $d_{\text{vid}} = 236$ nm. Ši vertė atitinka viso skirstinio modalinę vertę. Laikant, kad skersmuo yra pasiskirstęs asimetriniu skirstiniu, apskaičiuojamas asimetrijos koeficientas $|A| = 0,62$. Nepaisant to, kad gauta vertė nuo asimetriškumo ribos nutolusi tik 24 % galima teigti, kad PU gijų skersmuo nėra pasiskirstęs asimetriniu Gauso skirstiniu, todėl gijinės dangos struktūra turi būti vertinama kitu skirstiniu. Empirines vertes aprašius jungtiniu skirstiniu, sudarytu iš dviejų normaliųjų skirstinių, pasitvirtina prielaida apie jungtinį skirstinį.

Pastaruoju metu didelis dėmesys skiriamas PVA nano- ir mikropluoštinių dangų, sustiprintų įvairiais priedais, kūrimui. Dažniausiai tokios gijos kuriamos panaudojant chitozaną, kolageną, titaną, celiuliozės nanokristalus (CNC) ir pan. Nano- ir mikropluoštinė danga iš PVA gijų, sustiprinta celiuliozės nanokristalais, pasižymi geresnėmis terminėmis bei mechaninėmis savybėmis, taip pat pasižymi mažesne vandens absorbcija.

Dėl puikaus biosuderinamumo bei siekiant pagerinti suformuotos nano- ir mikrogijinės dangos šiluminės bei mechaninės savybės, didelis dėmesys telkiamas dvikomponenčių celiuliozinių ir sintetinių gijų kūrimui. Elektrinio verpimo būdu suverpti celiuliozės nanokristalų dangą be polimero yra neįmanoma, dėl to polimerinis tirpalas su celiuliozės nanokristalais, gautais iš mikrokristalinės celiuliozės, ruošiamas su polivinilalkoholio polimeru. Kuriant tokius junginius įvertinama tai, kad tai yra sąlyginai nebrangūs organiniai junginiai.

Kitame tyrimų etape, gijinės dangos buvo formuojamos iš PVA polimerinio tirpalo be priedų, bei polimerinių PVA tirpalų su celiuliozės priedu, gautu iš kanapių pluošto bei spalių. Mikropluoštinė danga buvo formuojama įrenginiu „Nanospider™“, esančiu Kauno technologijos universitete, Medžiagų inžinerijos katedroje. Bandymai buvo atlikti esant 13 cm atstumui tarp elektrodų ir esant 70 kV įtampai. Aplinkos temperatūra bandymo metu buvo $t = 20 \pm 2^\circ \text{C}$, o santykinis drėgnis $\varphi = 45 \pm 2 \%$. Pagrindo medžiaga, ant kurios buvo formuojama nanopluoštinė danga – neaustinė medžiaga iš PP gijų.

Šio bandymo metu suformuotų dangų iš PVA, kanapių pluošto/PVA bei kanapių spalių/PVA mikrogijų SEM nuotraukos ir procentiniai skersmens skirstiniai pateikti 3.39 paveiksle.

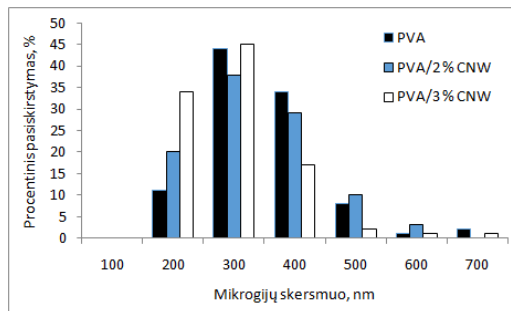


3.39 pav. a) kanapių spalių/PVA; b) kanapių pluošto/PVA; c) PVA mikrogijinių dangų SEM nuotraukos (20 μm mastelis) ir susiformavusių gijų skersmens skirstiniai

Iš 3.39 paveiksle pateiktų histogramų matyti, kad visais atvejais suformuoti skirstiniai turi po vieną smailę. Skirstiniai panašūs į logaritminį arba normalųjį asimetrinį skirstinį, bet, kadangi skersmens vertės aprašyti logaritmine funkcija nėra tinkama, vertinimui taikomas normalusis skirstinys su dešinine asimetrija. Remiantis 2.3 formule apskaičiuota, kad 2 % kanapių spalių/PVA mikrogijų skersmens skirstinio asimetrijos koeficientas $|A| = 0,84$. 2 % kanapių pluošto/PVA mikrogijų skersmens skirstinio asimetrijos koeficientas $|A| = 0,94$, o PVA mikrogijų skersmens skirstinio asimetrijos koeficientas $|A| = 1,14$. Kadangi asimetrijos koeficientas visais atvejais gautas didesnis nei 0,5, tai reiškia, kad pastarieji skirstiniai negali būti vertinami asimetriniu normaliuoju skirstiniu ir turi būti vertinamos galimybės skersmens sklaidą aprašyti jungtiniu skirstiniu.

Remiantis 3.39 paveikslo SEM nuotraukomis ir sudarytomis skersmens histogramomis galima teigti, kad kanapių priedas leido suformuoti daugiau mažesnio skersmens mikrogijų, nors iš PVA tirpalo be kanapių priedo, buvo suformuota daugiau didesnio skersmens mikrogijų. Taip nutiko dėl neigiamai įelektrintos celiuliozės sukulto joninės jėgos ir tirpalo krūvio laidumo pasikeitimo. Padidėjus elektrinio krūvio tankiui, susiformavo daugiau plonesnių mikrogijų.

Suformuotų PVA, PVA/2 % celiuliozės nanokristalų bei PVA/3 % celiuliozės nanokristalų mikrogijų procentiniai skersmens skirstiniai pateikti 3.40 paveiksle.



3.40 pav. PVA, PVA/2 % celiuliozės nanokristalų, PVA/3 % celiuliozės nanokristalų mikrogijų skersmens skirstiniai

Mikrogijų skersmens matavimų rezultatai, pateikti 3.40 paveiksle, buvo analizuojami pagal asimetrinį Gauso dėsnį ir asimetriškumas buvo vertinamas asimetrijos koeficientu. Pagal 2.3 formulę apskaičiuota, kad empirinio PVA skirstinio asimetrijos koeficientas $|A| = 1,01$. PVA/3 % celiuliozės mikrogijų skersmens skirstinio asimetrijos koeficientas $|A| = 1,35$. Mikrogijų su 2 % celiuliozės priedu skersmens skirstinio asimetrijos koeficientas $|A| = 0,89$. Kaip matyti iš gautų rezultatų, asimetrijos koeficientas visais atvejais didesnis nei 0,5, taigi skirstiniai negali būti vertinami asimetrišku normaliuoju skirstiniu.

Iš 3.40 paveikslo matyti, kad modalinė visų histogramų skersmens vertė yra ties 300 nm intervalu, o vidutinė skersmens vertė svyruoja nuo 290 nm (PVA/3 % CNW) iki 350 nm (PVA).

3.2 lentelė. Mikrogijų, su celiuliozės nanokristalų priedu, skersmens pasiskirstymas

Mikrogijų skersmuo, nm	Mikrogijų kiekis		
	8 % PVA	PVA/2 % CNW	PVA/3 % CNW
≤ 200	11 %	20 %	23 %
300	44 %	38 %	45 %
≤ 300	55 %	58 %	79 %

Iš duomenų, pateiktų 3.2 lentelėje ir iš 3.40 paveikslo histogramų matyti, kad didžiausias celiuliozės priedo kiekis leido suformuoti didžiausią kiekį mikrogijų, kurių skersmuo yra mažesnis negu 300 nm. Didžiausias kiekis CNW priedo padidino elektrinio krūvio tankį, dėl to susiformavo daugiau mažesnio skersmens mikrogijų.

Apibendrinimas. Šiame tyrimų etape nustatyta, kad kai kuriais atvejais gautas skersmens skirstinys gali būti pasiskirstęs normaliuoju simetrišku ar asimetrišku (Gauso) skirstiniu. Nustačius, kad vertės pasiskirsto simetrišku normaliuoju skirstiniu, gijinės dangos vertinimui gali būti naudojamas tik vidutinis gijų skersmuo. Kai matavimų vertės pasiskirsto asimetrišku normaliuoju skirstiniu, gijinės dangos vertinimui galima naudoti asimetrijos koeficientą ir vidutinę skersmens vertę. Jei apskaičiuotas asimetrijos koeficientas gaunamas didesnis už 0,5 vertę, tikrinama hipotezė apie jungtinį skirstinį. Tik nustačius, koku skirstiniu pasiskirsto nano- ir mikrogijų skersmuo, galima vertinti susiformavusią struktūrą.

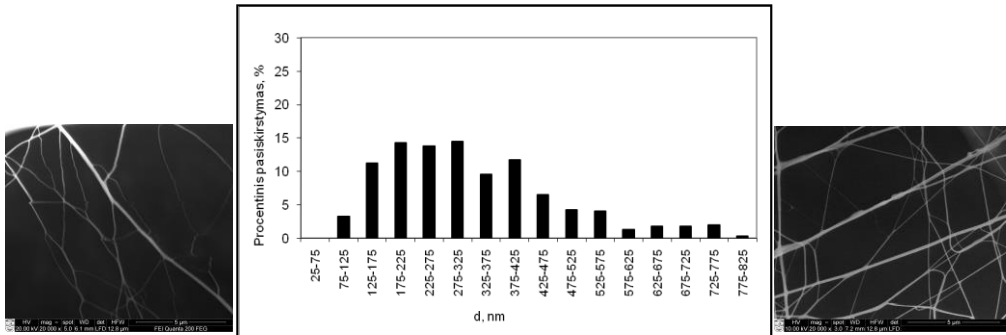
3.9. Nano- ir mikrogijinės dangos struktūros vertinimo tikslumo analizė

Nano- ir mikrogijinės dangos struktūra priklauso nuo įvairių parametru. Nustatyta, kad labai dažnai literatūros šaltiniuose nėra nurodyti visi parametrai, turintys įtaką struktūrai. Autoriai itin retai nurodo gijų skersmens matavimo metodiką, taip pat kiek gijų buvo išmatuota struktūrai įvertinti, keliose susiformavusios dangos vietose buvo atlikti matavimai. Vertinant visą nano- ar mikrogijinę dangą būtina tai įvertinti, nes elektrinio verpimo metu susiformavusi danga visame plote nėra vienodai padengta gijomis. Literatūros šaltinių analizė parodė, kad kartais autoriai susiformavusios dangos struktūrą vertina remdamiesi

vienos ar dviejų SEM nuotraukų duomenimis. Tai reiškia, kad analizuoja tik vieną ar dvi tam tikro ploto dangos vietas, tačiau tai nėra objektyvus vertinimo metodas, kadangi tokia analizė neįvertina visos susiformavusios dangos struktūros nevienodumo.

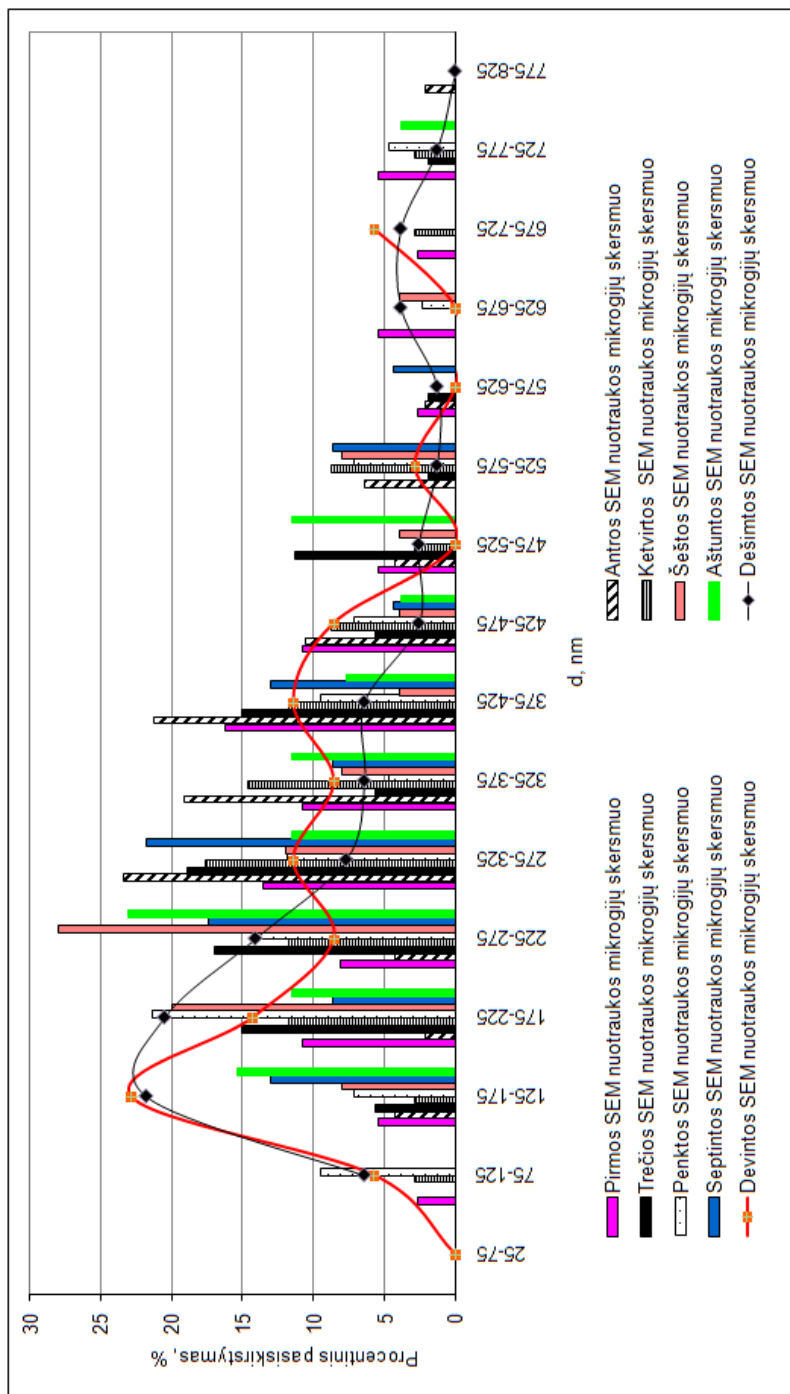
Nano- ir mikrogijų kiekis, išmatuotas vienoje, tam tikro ploto vietoje (vienoje SEM nuotraukoje), gali turėti įtakos matavimo vietų kiekiui, nes kuo daugiau nano- ir mikrogijų randama vienoje vietoje, tuo mažesnis dangos vietų kiekis gali būti analizuojamas siekiant objektyviai įvertinti visą, proceso metu susiformavusią struktūrą. Tačiau, bet kokių atveju būtina įvertinti tai, kad danga visame plote gijomis padengiama nevienodai, todėl struktūra turi būti vertinama remiantis matavimais, atliktais įvairiose dangos vietose. Tinkamai nustačius, keliose skirtingose dangos vietose (atitinkamo ploto) reikia atlikti duomenų analizę, būtų galima tiksliau įvertinti parametų įtaką nano- ir mikrogijinės dangos struktūrai ir gijų skersmeniui.

Šioje darbo dalyje analizuojama kiek skirtingų, tam tikro ploto vietų reikia išanalizuoti, norint tiksliau įvertinti susiformavusios dangos struktūrą. Tyrimui buvo pasirinkta PA6.6 mikrogijinė danga, suformuota iš 8 % koncentracijos tirpalo, kai pagrindo judėjimo greitis $v = 0,006$ m/s. Elektrinio verpimo proceso sąlygos aprašytos 3.7 skyriuje. Norint išsiaiškinti tyrimo rezultatus, buvo analizuojami duomenys gauti iš 10 skirtingų matavimo vietų, kurių plotas $160 \mu\text{m}^2$, (įvairiose dangos vietose, skenuojančiu elektroniniu mikroskopu, buvo padaryta 10 SEM nuotraukų, kurių matuojamas plotas $160 \mu\text{m}^2$). Atlikus gautų matavimų matematinę analizę, 3.41 paveiksle pateikiamas suminis PA6.6 mikrogijų skersmens skirstinys, suformuotas atlikus matavimus visose 10-yje dangos vietų (10 SEM nuotraukų). Iš viso buvo išmatuoti 400 skirtingo storio mikrogijiniai dariniai.



3.41 pav. PA6.6 dangos SEM nuotraukos (mastelis $5\mu\text{m}$) ir suminis skersmens skirstinys, sudarytas atlikus matavimus 10-yje dangos vietų

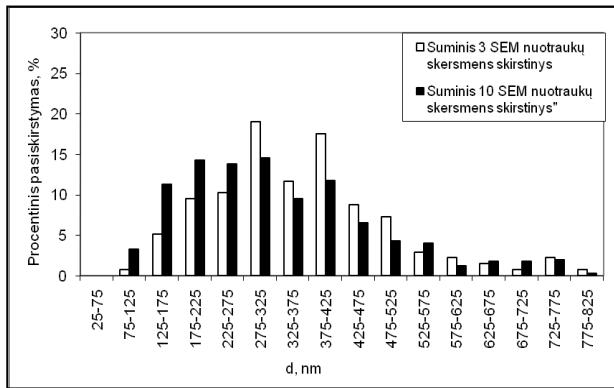
Remiantis 3.41 paveikslo histograma, ties 200 nm skersmens verte, galima išskirti nežymią, bet egzistuojančią smailę. Vidutinis visų išmatuotų gijų skersmuo 327,5 nm. 3.42 paveiksle pateikti skersmens verčių pasiskirstymai, sudaryti išmatavus skersmenis atskirose, $160 \mu\text{m}^2$ ploto dangos vietose (kiekvienoje SEM nuotraukoje).



3.42 pav. Skersmens skirstiniai, sudaryti išmatavus skersmenis kiekvienoje, 160 μm^2 ploto, SEM nuotraukoje

Iš 3.42 paveiksle pateiktų skersmens pasiskirstymo kreivių matyti, kad visi gauti skirstiniai yra skirtingi, todėl galima teigti, kad elektrinio verpimo metu danga įvairiose vietose labai nevienodai padengiama mikrogijų sluoksniu. Suformuoti skirstiniai nėra panašūs į suminį skirstinį, pateiktą 3.41 paveiksle. Modalinės vertės čia svyruoja nuo 150 nm (pvz. septintos ir aštuntos SEM nuotraukų) iki 300 nm (pvz. antros ir trečios SEM nuotraukų). Vidutinės skersmens vertės svyruoja nuo 290 nm iki 381 nm. Išmatuotų gijų kiekis vienoje SEM nuotraukoje (kurios plotas $160 \mu\text{m}^2$) kinta nuo 23 mikrogijų iki 78 mikrogijų. Remiantis pateiktais duomenimis, akiavaizdu, kad struktūrą vertinti remiantis vienos vietos (SEM nuotraukos) matavimų duomenimis, nėra tikslu.

3.43 paveiksle pateikiamas suminis skersmens skirstinys, sudarytas iš verčių, gautų išmatavus skersmenis pirmose 3-ose skirtingose dangos vietose (3 SEM nuotraukose). Skirstinys buvo formuojamas pagal istorine tvarka gautas nuotraukas. Iš viso buvo išmatuota 130 įvairaus skersmens darinių, matomų visose trijose, $160 \mu\text{m}^2$, nuotraukose. Pastebima, kad skirstinys nėra panašus į suminį 10 SEM nuotraukų skirstinį, o skirstinių modalinės vertės visiškai nesutampa.

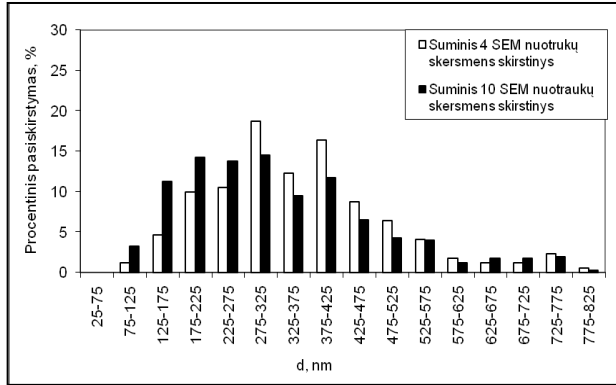


3.43 pav. Suminiai skersmens skirstiniai, sudaryti atlikus matavimus 10-yje ir 3-ose vietose

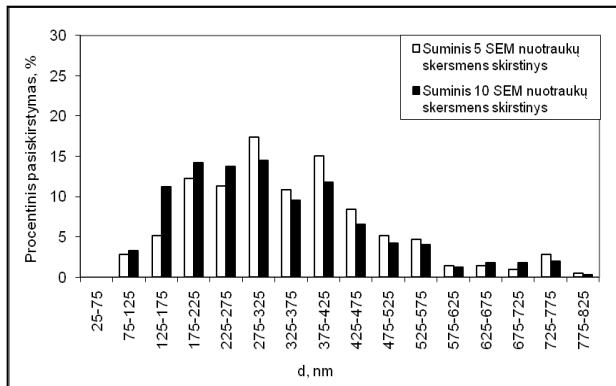
Modalinė skersmens vertė turėtų būti ties 200 nm skersmens verte, tačiau 3.43 paveiksle pateikto trijų matavimo vietų skirstinio modalinė vertė yra ties 300 nm verte. Apskaičiuotas skirtumas tarp modalinės, suminio 10 matavimo vietų skirstinio, vertės ir tame pačiame intervale (175–225 nm) atidėtos suminio 3 matavimo vietų skirstinio, vertės gautas 33,4 %. Remiantis gautais rezultatais galima teigti, kad trijų skirtingų dangos vietų neužtenka siekiant įvertinti gijinės dangos struktūrą.

Suformavus suminius skirstinius iš skersmens verčių, išmatuotų 4-iose bei 5-iose skirtingose dangos vietose (4 ir 5 SEM nuotraukose) matyti, kad suminis skirstinys, sudarytas išmatavus skersmenis 5 dangos vietose (iš viso išmatuota 213 gijinių darinių), labiau atitinka suminį 10 SEM nuotraukų skersmens skirstinį, negu suminis 4 SEM nuotraukų skirstinys (žr. 3.44 pav.), kadangi suminio 4 nuotraukų mikrogijų skersmens skirstinio modalinė vertė yra ties 300 nm, o skirtumas tarp verčių, atidėtų 175–225 nm intervale, sumažėjo tik 3,16 %. Tuo metu suminiame 5 matavimo vietų skersmens verčių skirstinyje, modalinė vertė išryškėja ties 200 nm

skersmeniui, o skirtumas tarp verčių (175–225 nm intervale) sumažėja iki 14,07 %. Taip pat pastebima, kad šiame skirstinyje galima išskirti antrąją smailę, sutampančią su suminio 10 vietų skirstinio antrąja smailę (ties 275–325 nm intervalu). Daroma prielaida, kad matavimo rezultatų iš 5 skirtingų dangos vietų (vienos matuojamos vietos plotas yra 160 μm^2) pakanka mikrogijinės dangos struktūrai įvertinti.



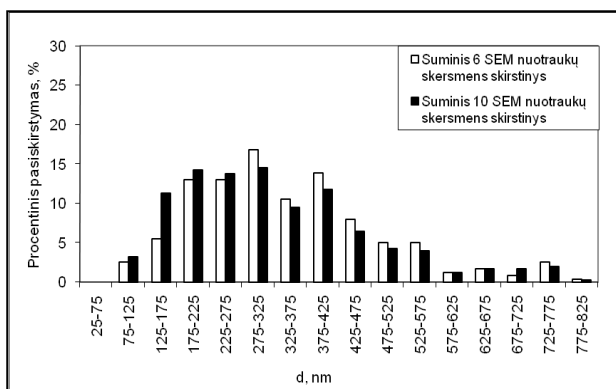
a)



b)

3.44 pav. Suminiai skersmens skirstiniai, sudaryti atlikus matavimus 10 ir a) 4; b) 5 dangos vietose

Siekiant išsiaiškinti, ar pakanka duomenų iš 5 dangos matavimo vietų, buvo sudarytas matavimų skirstinys iš verčių, gautų atlikus duomenų analizę pirmose 6-iose skirtingose dangos vietose (6 SEM nuotraukose). (žr. 3.45 paveikslas). Iš viso 6 skirtingose dangos vietose buvo išmatuota 240 mikrogijų.



3.45 pav. Suminiai skersmens skirstiniai, sudaryti atlikus matavimus 6 ir 10 dangos vietų

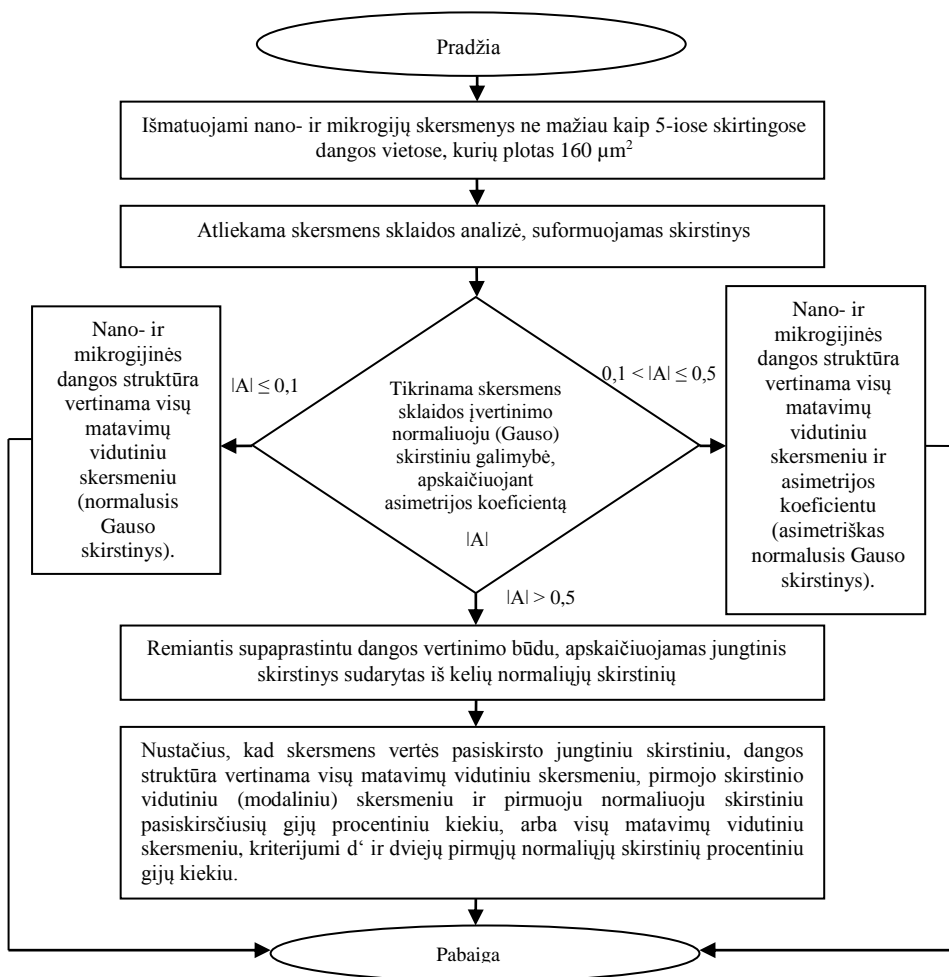
Remiantis 3.45 paveikslo duomenimis matyti, kad sudarytos histogramos skiriasi nežymiai. Abiejų histogramų modalinės vertės sutampa, o skirtumas tarp pirmosios smailės verčių (175–225 nm intervale) gautas 8,56 %. Įvertinus gautus rezultatus, gijinės dangos struktūrą, kai matuojamas plotas 160 μm², siūloma vertinti 5-iose skirtingose dangos vietose.

Apibendrinimas. Atlikus tyrimus galima teigti, kad nano- ir mikrogijinės dangos struktūrą vertinti remiantis vienos ar dviejų SEM nuotraukų (išmatuojama viena ar dvi gijinės dangos vietos) duomenimis nėra tikslinga. Proceso metu formuojasi labai nevienoda struktūra ir į tai būtina atsižvelgti norint įvertinti visą suformuotą dangą. Nors gijų skaičius, išmatuotas vienoje matavimo vietoje (nuotraukoje), turi įtaką vertinimui reikalingų matavimo vietų skaičiui, atlikus bandymą buvo nustatyta, kad norint gauti patikimus vertinimo rezultatus, nano- ir mikrogijinės dangos struktūra turėtų būti analizuojama ne mažiau kaip 5 dangos vietose, kurių plotas 160 μm². Analizuojant mažesnę skirtingų dangos vietų kiekį, vertinimo tikslumas gautas mažesnis, o tai gali turėti įtakos rezultatų tikslumui siekiant nustatyti analizuojamo parametro įtaką dangos struktūrai ir morfologijai.

3.10. Elektrinio verpimo būdu suformuotos nano- ir mikrogijinės dangos vertinimo metodas

Siekiant objektyviai ištirti įvairių parametru įtaką elektrinio verpimo būdu suformuotos dangos struktūrai ir skersmeniui bei palyginti skirtingų autorių gautus tyrimų rezultatus, reikalingas objektyvus nano-ir mikrogijinės dangos struktūros vertinimo metodas. Literatūros šaltinių analizė parodė, kad bendros, suformuotų gijų ir dangos iš jų, vertinimo metodikos nebuvimas labai dažnai lemia nevienodus rezultatus. Įvertinus priežastis, galinčias turėti įtaką rezultatų neatitikimams bei būtinybę vienodo metodo taikymui, šiame darbe buvo pasiūlytas metodas kaip vertinti struktūrą, kartu įvertinant ir skersmens sklaidą.

Šiame skyriuje nuoseklia seka pateikiamas šiame darbe pasiūlytas metodas, nusakantis, kaip praktiškai turėtų būti vertinama dangos struktūra, įvertinant ir gijų skersmens skirstinį (žr. 3.46 pav.).



3.46 pav. Nano- ir mikrogijinės dangos vertinimo metodo algoritmas

1. Remiantis siūlomu metodu, pirmiausia atkreipiamas dėmesys į tai, kad norint tiksliau įvertinti nano- ir mikrogijinės dangos struktūrą, pastaroji turėtų būti vertinama ne mažiau kaip 5 dangos vietose, kurių plotas $160 \mu\text{m}^2$. Siekiant įvertinti visos dangos struktūros vienodumą, matavimai turėtų būti atliekami įvairiose dangos vietose.
2. Iš išmatuotų empirinių skersmens verčių, matomų visose 5 matavimų vietose, suformuojamas empirinis skersmens skirstinys.
3. Sudarius skirstinį, įvertinama galimybė skersmens matavimų sklaidą palyginti su matematinėje statistikoje žinomu normaliuoju (Gauso) skirstiniu. Šiam tikslui apskaičiuojamas asimetrijos koeficientas, nusakantis skirstinio asimetriškumą. Skirstinio asimetriškumo įvertinimo būdas pateiktas 2.6 skyriuje. Asimetriškumo

koeficientui neviršijus nustatytos ribos, struktūrai įvertinti taikoma tik vidutinė skersmens vertė arba vidutinė skersmens vertė ir asimetrijos koeficientas.

4. Asimetriškumo koeficientui viršijus 0,5 ribą, skersmens sklaida aprašoma jungtiniu skirstiniu, sudarytu iš kelių normaliųjų skirstinių. Siekiant šio tikslo siūloma naudotis supaprastintu jungtinio skirstinio skaičiavimo būdu (žr. 3.6 skyrius).

5. Nustačius, kad nano- ir mikrogijų skersmuo pasiskirsto jungtiniu skirstiniu, struktūrai įvertinti siūloma taikyti vidutinę viso skirstinio vertę, pirmojo normaliojo skirstinio modalinę vertę (ši vertė atitinka ir pirmojo normaliojo skirstinio vidutinę vertę) ir procentinį matavimų kiekį, pasiskirsčiusį pagal pirmąjį normaliųjų skirstinį. Siekiant įvertinti ne tik pirmojo normaliojo skirstinio matavimų vertes (kai modalinė viso skirstinio vertė nesutampa su pirmojo normaliojo skirstinio modaline verte), vertinimui siūloma taikyti ir kitus kriterijus, aprašytus 3.6 skyriuje.

Apibendrinimas. Apibendrinant šiame darbe pasiūlytą nano- ir mikrogijinės dangos vertinimo metodą, būtina paminėti, kad šis metodas leidžia vertinti bet kokią struktūrą, taip pat leidžia palyginti įvairias skersmens sklaidas bei įvairias elektrinio verpimo būdu suformuotas struktūrines dangas. Tikėtina, kad šio metodo praktinis taikymas nano- ir mikrogijinių struktūrų vertinimo srityje sumažintų gautų rezultatų neatitikimus bei padidintų rezultatų tikslumą, taip pat leistų objektyviai palyginti įvairių tyrėjų darbus ir pasinaudoti jų gautais rezultatais.

IŠVADOS

1. Elektrinio verpimo metu susiformuoja danga iš įvairaus skersmens nano- ir mikrogijų darinių, dėl to visais atvejais nano- ir mikrogijų skersmens sklaidos rezultatai gaunami skirtingi. Esant skirtingiems pasiskirstymo pobūdžiams problemiška lyginti vidutines vertes.

2. Nustatyta, kad empirinis matavimų skirstinys, turintis vieną smailę, negali būti vertinamas kaip logaritminis skirstinys, tačiau gali būti vertinamas kaip normalusis asimetriškas skirstinys, kai asimetrijos koeficiento vertė $|A| \leq 0,5$. Kai skersmens vertės pasiskirsto asimetrišku normaliuoju skirstiniu, struktūrai įvertinti galima taikyti vidutinę skersmens vertę bei asimetrijos koeficientą. Kai asimetrijos koeficientas $|A| > 0,5$, matavimų sklaida negali būti vertinama normaliuoju skirstiniu.

3. Empirinių skirstinių analizė parodė, kad gijų skersmuo dažnai pasiskirsto nesuprantamu skirstiniu, turinčiu kelias smailes. Tyrimų metu nustatytas tokio skirstinio panašumas į jungtinį skirstinį, kuriuo aprašoma mišriapluoščių verpalų skersmens verčių sklaida.

4. Nustatyta, kad dažnai nano- ir mikrogijų skersmuo pasiskirsto jungtiniu skirstiniu, sudarytu iš kelių normaliųjų skirstinių. Esant didesniai matavimų skaičiui (342 mikrogijiniai dariniai), jungtinis skirstinys labai tiksliai aprašo empirinius duomenis ($R^2=0,804$). Esant mažesniai matavimų skaičiui (138 mikrogijų skersmens dariniai), jungtinio skirstinio kreivės atitikimo empiriniams taškams tikslumas – mažesnis ($R^2=0,515$).

5. Kai nano- ir mikrogijų skersmens vertės pasiskirsto jungtiniu skirstiniu, struktūrai vertinti, kartu su vidutine skersmens verte, siūloma taikyti pirmojo normaliojo skirstinio vidutinę vertę, atitinkančią ir modalinę vertę bei procentinį matavimų kiekį, priklausantį pirmajam normaliajam skirstiniui arba kriterijų d' ir procentinį gijų kiekį, pasiskirsčiusį pagal kelis normaliuosius skirstinius. Nustatyta, kad struktūrai įvertinti siūlomų kriterijų (procentinio gijų skaičiaus pasiskirsčiusio pagal pirmąjį normalųjį skirstinį ir vidutinio pirmojo normaliojo skirstinio skersmens) vertės, nustatytos naudojant supaprastintą būdą sutampa su vertėmis, gautomis skaičiuojant jungtinį skirstinį. Praktiniam taikymui siūlomas supaprastintas nano- ir mikrogijinės dangos vertinimo būdas, paremtas tik empiriniais duomenimis (neskaičiuojant normaliųjų skirstinių).

6. Elektrinio verpimo metu skirtingo storio dariniai susiformuoja iš kelių skirtingų gijų grupių, kurių atsiradimą proceso metu lemia nevisiškas tirpalo srovelės išsiskaidymas į gijas arba gijų sulipimas tarpusavyje, pastarosioms judant surinkimo plokštės link. Jungtinio skirstinio smailės atitinka apskaičiuotas sulipusių gijų skersmens vertes, santykinę paklaidą svyruoja tarp 4,3 % ir 11, 4 %.

7. Nano- ir mikrogijinės dangos struktūrą nėra tikslu vertinti tik modaline ir vidutine skersmens verte, remiantis vienos ar dviejų matavimo vietų duomenimis. Proceso metu susiformuoja nevienoda struktūra, todėl siekiant

optimaliai įvertinti struktūrą, skirstinį siūloma sudaryti iš matavimų gautų analizuojant ne mažiau kaip 5 skirtingas dangos vietas, kurių skersmuo $160 \mu\text{m}^2$.

8. Remiantis pasiūlytais struktūros vertinimo kriterijais nustatyta, kad pasirinkta įtampa neturi reikšmingos įtakos formuojamų, ploniausių PVA mikrogijų skersmeniui, tačiau turi įtaką gijinės dangos struktūrai. Didėjant įtampai suformuojama tankesnė danga iš didesnio kiekio sulipusių gijų, todėl didėja vidutinis skersmuo. Neaustinės medžiagos judėjimo greitis neturi reikšmingos įtakos formuojamų ploniausių PA6.6 mikrogijų skersmeniui, tačiau mažinant greitį, formuojasi daugiau storesnio skersmens mikrogijų, atsirandančių sulimpus gijoms.

9. Atlikus įvairių nano- ir mikrogijinių dangų analizę pasiūlytas naujas dangos struktūros vertinimo metodas, kuriuo remiantis galima lyginti įvairias nano- ir mikrogijines dangas bei analizuoti parametru įtaką formuojamų gijų skersmeniui bei kiekiui.

LITERATŪROS SARAŠAS

1. ADOMAVIČIŪTĒ, E., BANUŠKEVIČIŪTĒ, A., and R. MILAŠIUS. The influence of delivery speed of support material on structure of pu nanofibre mat manufactured by electrospinning method. *ITC&DC: proceedings of the 5th International Textile, Clothing and Design Conference-Magic World of Textiles, October 3-6, 2010, Dubrovnik, Croatia*. pp. 27-31.
2. ADOMAVIČIŪTĒ, E., and R. MILAŠIUS. The influence of applied voltage on poly(vinyl alcohol) (PVA) nanofibre diameter. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*. 2007, 64-65(5-6), 69-72. ISSN 1230-3666.
3. ADOMAVIČIŪTĒ, E., MILAŠIUS, R., and R. LEVINSKAS. The influence of main technological parameters on the diameter of poly(vinyl alcohol) (PVA) nanofibre and morphology of manufactured mat. *Materials Science*. 2007, 13(2), 152-155. ISSN 1392-1320.
4. ADOMAVIČIŪTĒ, E., and S. STANYŠ. Formation of electrospun pva mats on different types of support materials using various kinds of grounded electrodes. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*. 2011, 87(4), 34-40. ISSN 1230-3666.
5. ADOMAVIČIŪTĒ, E., STANYŠ, S., BANUŠKEVIČIŪTĒ, A., and R. MILAŠIUS. Influence of the shape of the bottom rotating electrode on the structure of electrospun mats. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*. 2010, 83(6), 49-53. ISSN 1230-3666.
6. ALGHORAIBI, I. Fabrication and characterization of polyamide-66 nanofibers via electrospinning technique: effect of concentration and viscosity. *International Journal of ChemTech Research*. 2014-2015, 7(1), 20-27. ISSN 0974-4290.
7. ALMEIDA, L. K. S., CHIGOME, S., TORTO, N., FROST, C. L., and B. I. PLETSCHKE. A novel colorimetric sensor strip for the detection of glyphosate in water. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2015, 206(1), 357-363. ISSN 0925-4005.
8. ALUIGI, A., TONETTI, C., ROMBALDONI, F., VARESANO, A., VINEIS, C., and G. MAZZUCHETTI. Methylene blue removal from aqueous solution by keratin nanofibres. *Autex 2012: proceedings of the Autex World Textile Conference, June 13-15, 2012, Zadar, Croatia*. pp. 1-4.
9. ALUIGI, A., VINEIS, C., VARESANO, A., MAZZUCHETTI, G., FERRERO, F., and C. TONIN. Structure and properties of keratin/peo blend nanofibres. *European Polymer Journal*. 2008, 44(1), p. 2465-2475. ISSN 0014-3057.
10. ANDRADY, L. ANTHONY. *Science and technology of polymer nanofibers:book* [interaktyvus]. USA, A JOHN WILEY & SONS, INC, 2008. [žiūrėta 2015 12 02]. Prieiga per Wiley.
11. BAUMGARTEN, P. K. Electrostatic spinning of acrylic microfibers. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1971, 36(1), 71-79. ISSN 0021-9797.
12. BEACHLEY, V., and X. WEN. Effect of Electrospinning parameters on the nanofibre diameter and length. *Materials Science and Engineering C*. 2009, 29(3), 663-668. ISSN 0928-4931.

13. BERGSHOEF, M. M., and G. J. VANCISO. Transparent nanocomposites with ultrathin, electrospun nylon-4, 6 fiber reinforcement. *Advanced Materials*. 1999, 11(6), 1362-1365. ISSN 1521-4095.
14. BIBER, E., GUNDUZ, G., and B. MAVIS. Effects of electrospinning process parameters on nanofibers obtained from nylon 6 and poly (ethylene-*n* -butyl acrylate-maleic anhydride) elastomer blends using Johnson S_B statistical distribution function. *Applied Physics A Materials Science & Processing*. 2010, 99(2), 477-487. ISSN 1432-0630.
15. BOGNITZKI, M., CZADO, W., FRESE, T., SCHAPER, A., HELLWIG, M., STEINHART, M., GREINER, A., and J. H. WENDORFF. Nanostructured fibers via electrospinning. *Advanced Materials* 2001, 13(1), 70-72. ISSN 1521-4095.
16. BOYS, C. V. On the production, properties, and some suggested uses of the finest threads. *Philosophical Magazine*. 1887, 145(23), 489-499. ISSN 1478-6435.
17. BUER, A., UGBOLUE, S. C., and S. B. WARNER. Electrospinning and properties some nanofibers. *Textile Research Journal*. 2001, 71(4), 323-328. ISSN 0040-7748.
18. BURTON, E. F., and W. B. WIEGAND. XII. Effect of electricity on streams of water drops. *Philosophical Magazine*. 1912, 133(23), 148-65. ISSN 1478-6435.
19. CASASOLA, R., THOMAS, DR. N. L., and DR. S. GEORGIADOU. Effect of solvent systems on electrospun polymeric fibres: preliminary study on polylactid acid (PLA). *Proceedings of the International Istanbul Textile Congress 2013, May 30-June 1, 2013, Istanbul, Turkey*. pp.1-6.
20. CASASOLA, R., THOMAS, N. L., TRYBALA, A., and S. GEORGIADOU. Electrospun poly lactic acid (PLA) fibres: Effect of different solvent systems on fibre morphology and diameter. *Polymer*, 2014, 55(18), 4728-4737. ISSN 0032-3861.
21. CENGIZ, F., KRUCINSKA, I., GLISCINSKA, E., CHRANOWSKI, M., and F. GOKTEPE. Comparative analysis of various electrospinning methods, of nanofibre formation. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*. 2009, 17(1), 13-19. ISSN 1230-3666.
22. CHARERNSRIWILAIWAT, N., ROJANARATA, T., NGAWHIRUNPAT, T., and P. OPANASOPIT. Electrospun chitosan/polyvinyl alcohol nanofibre mats for wound healing. *International Wound Journal*. 2014, 11(2), 215-222, ISSN 1742-481X.
23. CHEN, C., CHANTAL, C., XIAN, M., YEN, T., and Z. HESUN. Preparation of non-woven mats from all-aqueous silk fibroin solution with electrospinning method. *Polymer*. 2006, 47(18), 6322-6327. ISSN 0032-3861.
24. CHEN, Y., HAN, D., OUYANG, W., CHEN, S., HOU, H., ZHAO, Y., and H. FONG. Fabrication and evaluation of polyamide 6 composites with electrospun polyimide nanofibers as skeletal framework. *Composites: Part B: Engineering*. 2012, 43(5), 2382-2388. ISSN 1359-8368.
25. CHOKTAWESAP, N., ARAYANARAKUL, K., AHT-ONG, D., MEECHASUE, C., and P. SUPAPHOL. Electrospun gelatin fibers: effect of solvent system on morphology and fiber diameters. *Polymer Journal*. 2007, 39(6), 622-631. ISSN 0032-3861.
26. CHOWDHURY, M., and G. STYLIOS. Effect of experimental parameters on the morphology of electrospun nylon 6 fibres. *International Journal of Basic & Applied Sciences IJBAS-IJENS*. 2010, 10(6), 116-129. ISSN 2077-1223.

27. CHUNG, S., MOGHE, A. K., MONTERO, G. A., KIM, S. H., and M. W. KING. Nanofibrous scaffolds electrospun from elastomeric biodegradable poly(L-lactide-co- ϵ -caprolactone) copolymer. *Biomedical Materials*. 2009, 4(1), 1-9. ISSN 1748-6041.
28. COOLEY, J. F. Apparatus for electrically dispersing fluids. U.S. 692631 A. 1902-02-04. United States Patent Office [žiūrēta 2015-08-03]. Prieiga per internetą: <http://www.google.com/patents/US692631>.
29. DEITZEL, J. M., KLEINMEYER, J., HARRIS, D., and N. C. B. TAN. The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles. *Polymer*. 2001, 42(1), 261-272. ISSN 0032-3861.
30. DEMIR, M. M., YILGOR, I., YILGOR, E., and B. ERMAN. Electrospinning of polyurethane fibers. *Polymer*. 2002, 43(11), 3303-3309. ISSN 0032-3861.
31. DOSHI, J., RENEKER, D. H. Electrospinning process and applications of electrospun fibers. *Journal of Electrostatics*. 1995, 35(2-3), 151-160. ISSN 0304-3886.
32. DOSUNMU, O. O., CHASE, G. G., KATAPHINAN, W., and D. H. RENEKER. Electrospinning of polymer nanofibres from multiple jets on a porous tubular surface. *Nanotechnology*. 2006, 17(4), 1123-1127. ISSN 0957-4484.
33. DROZIN, V. G. The electrical dispersion of liquids as aerosols. *Journal of Colloid Science*. 1955, 10(2), 158-164. ISSN 0021-9797.
34. ELLISON, C. J., PHATAK, A., GILES, D. W., MACOSKO, C. W., and F. S. BATES. Melt blown nanofibers: fiber diameter distributions and onset of fiber breakup. *Polymer*, 2007, 48(11), 3306-3316. ISSN 0032-3861.
35. ELMARCO internetinis puslapis [interaktyvus]. [žiūrēta 2015 03 10]. Prieiga per internetą: <http://www.elmarco.com/gallery/technology/>.
36. ENGSTROM, J., and B. HAGSTROM. Centrifugal spinning of nanofiber webs- a parameter study of a novel spinning process. *The Nordic Textile Journal 2009, Special Edition Fashion & Clothing*. 2009, 82-91. ISSN 1404-2487.
37. EUROPOS KOMISIJA. REKOMENDACIJOS. Komisijos rekomendacija dėl nanomedžiagos apibrėžties, *Europos Sąjungos oficialus leidinys*. 2011 10 20, 275/38-40.
38. FANG, X., XIAO, S., SHEN, M., GUO, R., WANG, S., and X. SHI. Fabrication and characterization of water-stable electrospun polyethyleneimine/polyvinyl alcohol nanofibers with super dye sorption capability. *New Journal of Chemistry* [interaktyvus]. December 2010, vol. 35, 360-368. [žiūrēta 2015 10 10] Prieiga per doi: 10.1039/C0NJ00764A.
39. FONG, H., CHUN, I., and D. H. RENEKER. Beaded nanofibers formed during electrospinning. *Polymer*. 1999, 40(16), 4585-4592. ISSN 0032-3861.
40. FORMHALS, A. Artificial fiber construction. US 2109333 A. 1938-02-22. United States Patent Office [žiūrēta 2015-08-07]. Prieiga per internetą: <http://www.google.com/patents/US2109333>.
41. FORMHALS, A. Artificial thread and method of producing same. US 2187306 A. 1940-01-16. United States Patent Office [žiūrēta 2015-08-07]. Prieiga per internetą: <http://www.google.com/patents/US2187306>.

42. FORMHALS, A. Method of producing artificial fibers. US 2158415 A. 1939-05-16. United States Patent Office [žiūrēta 2015-08-20]. Prieiga per internetą: <http://www.google.com/patents/US2158415>.
43. FORMHALS, A. Process and apparatus for preparing artificial threads. US 1975504 A. 1934-10-02. United States Patent Office [žiūrēta 2015-08-07]. Prieiga per internetą: <http://www.google.com/patents/US1975504>.
44. FORMHALS, A. Production of artificial fibers from fiber forming liquids. US 2323025 A. 1943-01-29. United States Patent Office [žiūrēta 2015-08-07]. Prieiga per internetą: <http://www.google.com/patents/US2323025>.
45. FORMHALS, A. Production of artificial fibers. US 2077373 A. 1937-04-13. United States Patent Office [žiūrēta 2015-08-07]. Prieiga per internetą: <http://www.google.com/patents/US2077373>.
46. GILBERT, William. *De magnete, magneticisque corporibus, et de magno magnete tellure* (On the Magnet and Magnetic Bodies, and on That Great Magnet the Earth): book [interaktyvus]. London, Peter Short, 1600. [žiūrēta 2015 12 02]. Prieiga per google books.
47. GU, S., WU, Q., and J. REN. Preparation and surface structures of carbon nanofibers produced from electrospun precursors. *New Carbon Materials*. 2008, 23(2), 171-176. ISSN 1872-5805.
48. GUERRINI, L. M., BRANCIFORTI, M. C., CANOVA, T., and R. E. S. BRETAS. Electrospinning and characterization of polyamide 66 nanofibers with different molecular weights. *Materials Research*. 2009, 12(2), 181-190. ISSN 1516-1439.
49. HAGIWARA, K. Process for manufacturing artificial silk and other filaments by applying electric current. US 1699615 A. 1929-01-22. Japan Patent Office. [žiūrēta 2015-09-07]. Prieiga per internetą: <http://www.google.com/patents/US1699615>.
50. HAN, S. O., YOUK, J. H., MIN, K. D., KANG, Y. O., and W. H. PARK. Electrospinning of cellulose acetate nanofibers using a mixed solvent of acetic acid/water: effect of solvent composition on the fiber diameter. *Materials Letters*. 2008, 62(4-5), 759-762. ISSN 0167-577X.
51. HARDICK, O., STEVENS, B., and D. G. BRACEWELL. Nanofiber Fabrication in a Temperature and humidity controlled environment for improved fibre consistency. *Journal of Materials Science*. 2011, 46(11), 3890-3898. ISSN 0022-2461.
52. HEIKKILÄ, P., and A. HARLIN. Electrospinning of Polyacrylonitrile (PAN) Solution: Effect of conductive additive and filler on the process. *eXPRESS Polymer Letters*. 2009, 3(7), 437-445. ISSN 1788-618X.
53. HEUNIS, T., BSHENA, O., KLUMPERMAN, B., and L. DICKS. Release of Bacteriocins from nanofibers prepared with combinations of poly(D,L-lactide) (PDLA) and poly(ethylene oxide) (PEO). *International Journal of Molecular Sciences*. 2011, 12(4), 2158-2173. ISSN 1422-0067.
54. HUANG, Z. M., ZHANG, Y. Z., KOTAKI, M., and S. A. RAMAKRISHNA. Review on polymer nanofibres by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites Science and Technology*. 2003, 63(15), 2223-2253. ISSN 0266-3538.

55. IGNATOVA, M., MANOLOVA, N., and I. RASHKOV. Novel antibacterial fibers of quaternized chitosan and poly(vinyl pyrrolidone) prepared by electrospinning. *European Polymer Journal*. 2007, 43(4), 1112-1122. ISSN 0014-3057.
56. YAN, X., and M. GEVELBER. Investigation of electrospun fiber diameter distribution and process dynamics. *Conference presentation*, Session paper. 2009.
57. YANG, Q., LI, Z., HONG, Y., ZHAO, Y., WANG, C., and Y. WEI. Influence of solvents on the formation of ultrathin uniform poly(vinyl pyrrolidone) nanofibers with electrospinning. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 2004, 42(20), 3721-3726. ISSN 1099-0488.
58. YENER, F., YALCINKAYA, B., and O. JIRSAK. Roller electrospinning system: a novel method to producing nanofibres. *Proceedings of the International Istanbul Textile Congress 2013, May 30-June 1, 2013, Istanbul, Turkey*. pp.1-6.
59. YOU, Y., MIN, B. M., LEE, S. J., LEE, T. S., and W. H. PARK, *In vitro* degradation behavior of electrospun polyglycolide, polylactide, and poly(lactide-co-glycolide). *Journal of Applied Polymer Science*. 2005, 95(2), 193-200. ISSN 1097-4628.
60. JACOBS, V., ANANDJIWALA, R. D., and M. MAAZA. The Influence of electrospinning parameters on the structural morphology and diameter of electrospun nanofibers. *Journal of Applied Polymer Science*. 2010, 115(5), 3130-3136. ISSN 1097-4628.
61. JAEGER, R., BERGSHOEF, M. M., BATLLE, C. M., SCHÖNHERR, H., and G. J. VANCISO. Electrospinning of ultra-thin polymer fibers. *Macromolecular Symposia*. 1998, 127(1), 141-150. ISSN 1521-3900.
62. JARUSUWANNAPOOM, T., HONGROJJANAWIWAT, W., JITJAICHAM, S., WANNATONG, L., NITHITANAKUL, M., PATTAMAPROM, C., KOOMBHONGSE, P., RANGKUPAN, R., and P. SUPAPHOL. Effect of solvents on electro-spinnability of polystyrene solutions and morphological appearance of resulting electrospun polystyrene fibers. *European Polymer Journal*. 2005, 41, p. 409-421.
63. JIRSAK, O., SANETRNIK, F., LUKAS, D., KOTEK, V., MARTINOVA, L., and J. A. CHALOUPEK. Method of nanofibres production from a polymer solution using electrostatic spinning and a device for carrying out the method. US 7585437 B2. 2004-09-08. United States Patent Office [žiūrėta 2015-08-07]. Prieiga per internetą: <http://www.google.com/patents/US7585437>.
64. KAMINSKAITĖ, A., ADOMAVIČIŪTĖ, E., ADOMAVIČIENĖ, M., and R. MILAŠIUS. Polivinilalkoholio (PVA) polimerinio tirpalo koncentracijos įtaka nanopluošto skersmeniui. *Gaminių technologijos ir dizainas*. Konferencijos pranešimų medžiaga. 2008, Kaunas, Lietuva. pp. 20-24.
65. KEDEM, S., SCHMIDT, J., PAZ, Y., and Y. COHEN. Composite polymer nanofibers with carbon nanotubes and titanium dioxide particles. *Langmuir*. 2005, 21(12), 5600-5604. ISSN 0743-7463.
66. KIM, S. J., SHIN, K. M., and S. I. KIM. The effect of electric current on the processing of nanofibers formed from poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulfonic acid). *Scripta Materialia*. 2004, 51(1), 31-35. ISSN 1359-6462.

67. KNIŽEK, R., WIENER, J., and P. MIKOVA. Polyurethane coating on a supporting layer of polymeric nanofibres. *Autex 2012: proceedings of the Autex World Textile Conference, June 13-15, 2012, Zadar, Croatia*. pp. 1-4.
68. KOSKI, A., YIM, K., and S. SHIVKUMAR. Effect of molecular weight on fibrous pva produced by electrospinning. *Materials Letters*. 2004, 58(3-4), 493-497. ISSN 0167-577X.
69. KRISHNAPPA, R. V. N., DESAI, K., and C. SUNG. Morphological study of electrospun polycarbonates as a function of the solvent and processing voltage. *Journal of Materials Science*. 2003, 38(11), 2357-2365. ISSN 0022-2461.
70. KULPINSKI, P. Cellulose nanofibers prepared by the *N*-methylmorpholine-*N*-oxide method. *Journal of Applied Polymer Science*. 2005, 98(4), 1855-1859. ISSN 1097-4628.
71. LARRONDO, L., and R. ST J. MANLEY. Electrostatic fiber spinning from polymer melts. I. Experimental observations on fiber formation and properties. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*. 1981, 19(6), 909-920. ISSN 1542-9385.
72. LEAF, G.A.V. *Practical statistics for the textile industry: part I: book*. The Textile Institute, Manchester, 1984.
73. LEE, K. H., KIM, H. Y., LA, Y. M., LEE, D. R., and N. H. SUNG. Influence of a mixing solvent with tetrahydrofuran and *N,N*-dimethylformamide on electrospun poly(vinylchloride) nonwoven mats. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 2002, 40(19), 2259–2268. ISSN 1099-0488.
74. LEE, K. H., KIM, Y. H., KHIL, M. S., RA, Y. M., and D. R. LEE. Characterization of nano-structured poly(*ε*-caprolactone) nonwoven mats via electrospinning. *Polymer*. 2003, 44(4), 1287-1294. ISSN 0032-3861.
75. LI, L., FREY, M. W., and T. B. GREEN. Modification of air filters media with nylon-6 nanofibers. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*. 2006, 1(1), 1-23. ISSN 1558-9250.
76. LI, N., QIN, X. H., YANG, E. L., and S. Y. WANG. Effect of instability section of PVA electrospinning nanofibers by adding LiCl. *Materials Letters*. 2008, 62(8), 1345-1348. ISSN 0167-577X.
77. MACKY, W. A. Some investigations on the deformation and breaking of water drops in strong electric fields. *Proceedings of the Royal Societ, A: Mathematical, Physical and; Engineering Sciences*. 1931, 133(822), 565-87. ISSN 1364-5021.
78. MAHADEVAN, S., and S. RAJIV. Antibiotic wound dressing. *Society of Plastics Engineers, Plastics Research Online* [interaktyvus]. 2014, 1-3 [žiūrėta 2015 12 10]. Prieiga per doi: 10.2417spepro.005485.
79. MATULEVIČIUS, J., KLIUČININKAS, L., MARTUZEVIČIUS, D., KRUGLY, E., TICHONOVAS, M., and J. BALTRUŠAITIS. Design and characterization of electrospun polyamide nanofiber media for air filtration applications. *Journal of Nanomaterials*. 2014, 2014, 2014(6), 1-13. ISSN 1687-4110.
80. MAZOOCHI, T., HAMADANIAN, M., AHMADI, M., and V. JABBARI. Investigation on the morphological characteristics of nanofiberous membrane as

- electrospun in the different processing parameters. *International Journal of Industrial Chemistry*. 2012, 3(2), 1-8. ISSN 2228-5970.
81. MCCLUCKEY, A., and A. LALKHEL. Statistics II: Central tendency and spread of data. *Continuing Education in Anaesthesia, Critical Care & Pain*. 2007, 7(4), 127-130.
 82. MCKEE, M. G., PARK, T., UNAL, S., YILGOR, I., and T. E. LONG. Electrospinning of linear and highly branched segmented poly(urethane urea)s. *Polymer*. 2005, 46(7), 2011-2015. ISSN 0032-3861.
 83. MEGELSKI, S., STEPHENS, J. S., CHASE, D. B., and J. F. RABOLT. Micro- and nanostructured surface morphology on electrospun polymer fibers. *Macromolecules*, 2002, 35(22), 8456-8466. ISSN 0024-8130.
 84. MILAŠIUS Rimvydas. *Tekstilės eksperimento teorija ir praktika: mokomoji knyga*. Kaunas: Technologija, 2006.
 85. MIZERAS, D., VALIULIS, A. V., ŠEŠOK, A., and J. GRIŠKEVIČIUS. Implantų ir audinių regeneracijos karkasų medžiagų analizė. *Mechanika, medžiagų inžinerija, pramonės inžinerija ir vadyba*. 2014, 6(6), 654-660.
 86. MO, X. M., XU, C. Y., KOTAKI, M., and S. RAMAKRISHNA. Electrospun P(LLA-CL) nanofiber: a biomimetic extracellular matrix for smooth muscle cell and endothelial cell proliferation. *Biomaterials*. 2004, 25(10), 1883-1890. ISSN 0142-9612.
 87. MOLNAR, K., JEDLOVŠZKY-HAJDU, A., CZOBEL, M., WEBER, GY., and M. ZRINYI. Electrospun crosslinked poly(amino acid) based nanofibers for tissue engineering. *Proceedings of the International Istanbul Textile Congress 2013, May 30-June 1, 2013, Istanbul, Turkey*. pp. 1-4.
 88. MORTON, W. J. Method of dispersing fluids. US 705691A. 1902-07-39. United States Patent Office [žiūrėta 2015-08-07]. Prieiga per internetą: <http://www.google.com/patents/US705691>.
 89. NIRMALA, R., NAVAMATHAVAN, R., PARK, S., and H. Y. KIM. Recent progress on the fabrication of ultrafine polyamide-6 based nanofibers via electrospinning: a topical review. *Nano-Micro Letters*. 2014, 6(2), 89-107. ISSN 2311-6706.
 90. NYLON (PA). American Technical Molding [interaktyvus]. [žiūrėta 2015 03 10] Prieiga per internetą: <http://www.atmmolding.com/index.php?page=nylon-pa>.
 91. NORTON, C. L. Method and apparatus for producing fibrous or filamentary material. US 2048651 A. 1936-07-21. . United States Patent Office [žiūrėta 2015-08-07]. Prieiga per internetą: <http://www.google.com/patents/US2048651>.
 92. OJHA, S. S., AFSHARI, M., KOTEK, R., and R. E. GORGA. Morphology of electrospun nylon-6 nanofibers as a function of molecular weight and processing parameters. *Journal of Applied Polymer Science*. 2008, 108(1), 308-319. ISSN 1097-4628.
 93. PAN, J. F., LIU, N. H., Sun, H., and F. Xu. Preparation and characterization of electrospun plcl/poloxamer nanofibers and dextran/gelatin hydrogels for skin tissue engineering. *PLoS ONE*. 2014, 9(11), 1-12. ISSN 1932-6203.

94. PETRIK, S. Industrial production technology for nanofibers. *Nanofibers – Production, Properties and Functional Applications* [interaktyvus]. [žiūrėta 2015 08 10]. Prieiga per internetą: <http://cdn.intechopen.com/pdfs-wm/23289.pdf>.
95. PHATCHARASIT, K., TAWEEPRED, W., BOONKERD, K., and J. K. KIM. Preparation and properties of electrospun pvc nanofiber. *Advanced Materials Research*. 2013, 770, p. 193-196. ISSN 1022-6680.
96. PLATEAU, Joseph. *Experimental and theoretical statics of liquids: book* [interaktyvus]. 1-st vol. 1873. [žiūrėta 2015 08 10]. Prieiga per internetą: <http://facstaff.susqu.edu/brakke/aux/downloads/plateau-eng.pdf>.
97. POLYVINYL ALCOHOL (PVA). *Encyclopedia Britannica* [interaktyvus]. [žiūrėta 2015 03 10] Prieiga per internetą: <http://www.britannica.com/science/polyvinyl-alcohol>.
98. RAHIMITANHA, N., BEHESHTI, T., BAHRAMI, S. H., and M. ARAMI. effect of relative humidity on electrospinning of acrylonitrile-acrylic acid copolymer. *Autex 2012: proceedings of the Autex World Textile Conference, June 13-15, 2012, Zadar, Croatia*. pp. 1-4.
99. RAMAKRISHNA, Seeram, ed. *An introduction to electrospinning and nanofibers: book* [interaktyvus]. World Scientific Publishing Co., 2005. [žiūrėta 2015 12 10]. Prieiga per google books.
100. RANGKUPAN, R., and D. H. RENNEKER. Electrospinning process of molten polypropylene in vacuum. *Journal of Metals, Materials and Minerals*. 2003, 12(2), 81-87. ISSN 0857-6149.
101. REBOVICH, Mary. *Electrospinning poly(lactic acid) with a bimodal inter-fiber pore size distribution: thesis of master* [interaktyvus]. Cornell University Graduate School, 2010. [žiūrėta 2015 12 02]. Prieiga per internetą: ecommons.cornell.edu.
102. SADRJAHANI, M., and S. A. H. RAVANDI. Microstructure of heat-treated PAN nanofibers. *Fibers and Polymers*. 2013, 14(8), 1276-1282. ISSN 1229-9197.
103. SAJEEV, U. S., ANAND, K. A., MENON, D., and S. NAIR. Control of nanostructures in pva, pva/chitosan blends and pcl through electrospinning. *Bulletin of Material Science (Indian Academy of Sciences)*. 2008, 31(3), 343-351. ISSN 0250-7669.
104. SHERIF, EL-SAYED M., ES-SAHEB, M., EL-ZATAHRY A. KENAWYAND, EL-REFAIE, and A. S. ALKARAKI. Coating electrospun polyvinyl alcohol and polyvinyl chloride fibers as corrosion passivation applications. *International Journal of Electrochemical Science*. 2012, 7(2012), 6154-6167. ISSN 1452-3981.
105. SINHA, V., PATEL, M. R., and J. V. PATEL. PET waste management by chemical recycling: a review. *Journal of Polymer and the Environment*. 2008, 18(1), 8-25. ISSN 1566-2543.
106. SON, W. K., YOUK, J. H., LEE, T. S., and W. H. PARK. Effect of pH on electrospinning of poly(vinyl alcohol). *Materials Letters*. 2005. 59(12), 1571-1575. ISSN 0167-577X.
107. SONG, J. H., KIM, H. E., and H. W. KIM. Production of electrospun gelatin nanofiber by water-based co-solvent approach. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 2008. 19(1), 95-102. ISSN 0957-4530.

108. STEPHENS, J. S., CHASE, D. B., and J. F. RABOLT. Effect of electrospinning process on polymer crystallization chain conformation in nylon-6 and nylon-12. *Macromolecules*. 2004, 37(3), 877-881. ISSN 0024-8130.
109. STRUTT, J. W. (RAYLEIGH LORD). On the instability of jets. *Proceedings of the London Mathematical Society* [interaktyvus]. November 1878, vol. 1s-10, 4-13 [žiūrėta 2016 01 05]. Prieiga per doi:10.1112/plms/s1-10.1.4.
110. STRUTT, J. W. (RAYLEIGH LORD). On the capillary phenomena of jets. *Proceedings of the Royal Society of London* [interaktyvus]. Royal Society Publishing, January 1879a, vol. 29, 71-97 [žiūrėta 2016 01 05]. Prieiga per doi:10.1098/rspl.1879.0015.
111. STRUTT, J. W. (RAYLEIGH LORD). The influence of electricity on colliding water drops. *Proceedings of the royal society of London* [interaktyvus]. Royal Society Publishing, January 1879b, vol 28, 404-409. [žiūrėta 2016 01 05]. Prieiga per internetą: <https://archive.org/details/philtrans05285051>.
112. STRUTT, J. W. (RAYLEIGH LORD). On the equilibrium of liquid conducting masses charged with electricity. *Philosophical magazine Series 5*. 1882, 14(87), 184-186. ISSN 1478-6435.
113. SUN, G., TENG, H., ZHANG, C., DOU, Y., and Y. LI. Preparation of ultrafine water-soluble polymers nanofiber mats via electrospinning. *Chemical Research in Chinese Universities*. 2010, 26(2), 318-322. ISSN 1005-9040.
114. SUN, K., and Z. H. LI. Preparations, properties and applications of chitosan based nanofibers fabricated by electrospinning. *eXPRESS Polymer Letters*. 2011, 5(4), 342–361. ISSN 1788-618X.
115. SUPAPHOL, P., MIT-UPPATHAM, C., and M. NITHITANAKUL. Ultrafine electrospun polyamide-6 fibers: effects of solvent system and emitting electrode polarity on morphology and average fiber diameter. *Macromolecular Materials and Engineering*. 2005, 290(9), 933-942. ISSN 1439-2054.
116. ŠUKYTĖ, J., ADOMAVIČIŪTĖ, E., and R. MILAŠIUS. Influence of ethanol of electrospinning from PVA/KOEK solution. *Autex 2012: proceedings of the Autex World Textile Conference, June 13-15, 2012, Zadar, Croatia*. pp. 1-3.
117. TAYLOR, G. Disintegration of water drops in an electric field. *Proceedings of the Royal Society of London Series a Mathematical and Physical Sciences* [interaktyvus]. July 1964, vol. 280, 383-97 [žiūrėta 2016 01 05]. Prieiga per doi:10.1098/rspa.1964.0151.
118. TAN, D.H., ZHOU, C., ELLISON, C. J., KUMAR, S., MACOSKO, C. W. And F. S. BATES. Meltblown fibers: Influence of viscosity and elasticity on diameter distribution. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. 2010, 165(15-16), 892-900. ISSN 0377-0257.
119. TANG, Z. G., BLACK, R. A., CURRAN, J. M., HUNT, J. A., RHODES, N. P., and D. F. Williams. Surface properties and biocompatibility of solvent-cast poly[ε-caprolactone] films. *Biomaterials*. 2004, 25(19), 4741- 4748. ISSN 0142-9612.
120. TAO, J., and S. SHIVKUMAR. Molecular weight dependent structural regimes during the electrospinning of PVA. *Materials Letters*. 2007, 61(11-12), 2325–2328. ISSN 0167-577X.

121. THERON, S. A., ZUSSMAN, E., and A. L. YARIN. Experimental investigation of the governing parameters in the electrospinning of polymer solutions. *Polymer*, 2003, 45(6), 2017–2030. ISSN 0032-3861.
122. TORRES, B. Ultrafine fibers of polystyrene dissolved in tetrahydrofuran prepared using the electrospinning method. *Proceeding of the National Conference on Undergraduate Research, March 15-17, 2001, Lexington, Kentucky*. pp. 1-5.
123. TRIPTANASUWAN, S., ZHONG, Z., and D. H. RENEKER. Effect of evaporation and solidification of the charged jet in electrospinning of poly(ethylene oxide) aqueous solution. *Polymer*. 2007, 48(19), 5741-5746. ISSN 0032-3861.
124. TSIMPLIARAKI, A., ZUBURTIKUDIS, I., MARRAS, S. I., and C. PANAYIOTOU. Optimizing the nanofibrous structure of non-woven mats of electrospun bio-degradable polymer nanocomposites. *Proceeding of International Conference on Latest Advances in High-Tech Textiles and Textile-Based Materials, September 23-25, 2009, Ghent, Belgium*. pp. 128-133.
125. TUCKER, N., STANGER, J. J., STAIGER, M. P., RAZZAQ, H., and K. HOFMAN. The history of the science and technology of electrospinning from 1600 to 1995. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 2012, 7(July – 2012), 63-73. ISSN 1558-9250.
126. TUNGPRAPA, S., TANARINTHORN, P., WEERASOMBUT, M., JANGCHUD, I., FAKUM, P., SEMONGKHOL, S., MEECHASUE, C., and P. SUPAPHOL. Electrospun cellulose acetate fibers: effect of solvent system on morphology and fiber diameter. *Cellulose*. 2007, 14(6), 563-575. ISSN 0969-0239.
127. UYAR, T., and F. BESENBACHE. Electrospinning of uniform polystyrene fibers: The effect of solvent conductivity. *Polymer*. 2008, 49 (24), 5336-5343. ISSN 0032-3861.
128. UYAR, T., HACALOGLU, J., and F. BESENBACHER. electrospun polystyrene fibers containing high temperature stable volatile fragrance/flavor facilitated by cyclodextrin inclusion complexes. *Reactive & Functional Polymers*. 2009, 69(3), 145-150. ISSN 1381-5148.
129. VAIŠNIENĖ, A. D., KATUNSKIS, J., and G. BUIKA. Electrospun PVA nanofibres for gas filtration applications. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*. 2009, 17(6), 40-43. ISSN 1230-3666.
130. VARABHAS, J. S., CHASE, G. G., and D. H. RENEKER. Electrospun nanofibers from a Porous Hollow Tube. *Polymer*. 2008, 49(19), 4226-4229. ISSN 0032-3861.
131. VELEIRINHO, B., REI, M. F., SILVA, L. Solvent and concentration effects on the properties of electrospun poly(ethylene terephthalate) nanofiber mats. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 2008, 46(5), 460-471. ISSN 1099-0488.
132. VONNEGUT, B., and R. L. NEUBAUER. Production of monodisperse liquid particles by electrical atomization. *Journal of Colloid Science*. 1952, 7(6), 616-622. ISSN 0021-9797.
133. WANNATONG, L., SIRIVAT, A., and P. SUPAPHOL. Effects of solvents on electrospun polymeric fibers: preliminary study on polystyrene. *Polymer International*. 2004, 53(11), 1851-1859. ISSN 1097-0126.

134. ZDRAVEVA, E., PEJNOVIC N., and B. MIJOVIC. Electrospinning of polyurethane nonwoven fibrous mats. *TEDI – International Interdisciplinary Journal of Young Scientists from the Faculty of Textile Technology*. 2011, 1(2011), 55-60.
135. ZELENY, J. The discharge of electricity from pointed conductors. *The Physical Review* [interaktyvus]. February 1908, vol. 26, 129-54 [žiūrėta 2016 01 05]. Prieiga per doi:10.1103/PhysRevSeriesI.26.129.
136. ZELENY, J. The electrical discharge from liquid points, and a hydrostatic method of measuring electrical intensity at their surfaces. *The Physical Review* [interaktyvus]. February 1914, vol. 3, 69-91[žiūrėta 2016 01 05]. Prieiga per doi:10.1103/PhysRev.3.69.
137. ZHANG, C., YUAN, X., WU, L., HAN, Y., and J. SHENG. Study on morphology of electrospun poly(vinyl alcohol) mats. *European Polymer Journal*. 2005, 41(3), 423-432. ISSN 0014-3057.
138. ZHANG, C. L., and S. H. YU. Nanoparticles meet electrospinning: recent advances and future prospects. *Chemical Society Reviews* [interaktyvus]. April 2014, vol.43, 4423-4448. [žiūrėta 2016 01 05]. Prieiga per doi:10.1039/C3CS60426H.
139. ZHANG, S., SHIM, W. S., and J. KIM. Design of ultra-fine nonwovens via electrospinning of nylon 6: spinning parameters and filtration efficiency. *Materials and Design*. 2009, 30(9), 3659-3666. ISSN 0264-1275.
140. ZHANG, W., YAN, E., HUANG, Z., WANG, C., XIN, Y., ZHAO, Q., and Y. TONG. Preparation and study of PPV/PVA nanofibers via electrospinning PPV precursor alcohol solution. *European Polymer Journal*. 2007. 43(3), 802-807. ISSN 0014-3057.

MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS

Thomson Reuters Web of Science pagrindinio sąrašo leidiniuose

1. Malašauskienė, Jolanta; Milašius, Rimvydas. Mathematical analysis of the diameter distribution of electrospun nanofibres // *Fibres and Textiles in Eastern Europe*. Lodz: Institute of Chemical Fibres. ISSN 1230-3666. 2010, Vol. 18, No. 6 (83). p. 45-48.
2. Malašauskienė, Jolanta; Milašius, Rimvydas. Investigation and estimation of structure of web from electrospun nanofibres // *Journal of nanomaterials*. New York: Hindawi Publishing. ISSN 1687-4110. 2013, Vol. 2013, article ID 416961, p. [1-6].
3. Sutka, Anna; Kukle, Silvia; Gravitis, Janis; Milašius, Rimvydas; Malašauskienė, Jolanta. Nanofibre electrospinning poly(vinyl alcohol) and cellulose composite mats obtained by use of a cylindrical electrode // *Advances in materials science and engineering*. New York: Hindawi 1687- 8434. 2013, Art. No 932636, p. [1-6].
4. Sutka, Anna; Kukle, Silvia; Gravitis, Janis; Milašius, Rimvydas; Malašauskienė, Jolanta. Electro-spinning derived cellulose-PVA composite nanofibre mats // *Fibres and Textiles in Eastern Europe*. Lodz: Institute of Chemical Fibres. ISSN 1230-3666. 2014, Vol. 22, No. 3 (105). p. 43-46.
5. Milašius, Rimvydas; Malašauskienė, Jolanta. Evaluation of structure quality of web from electrospun nanofibres // *Autex research journal*. Lodz: AUTEX. ISSN 1470-9589. 2014, Vol. 14, iss. 4, p. 233-238.

Kituose pagal doktorantūros nuostatas pripažįstamuose recenzuojamuose mokslo leidiniuose

1. Malašauskienė, Jolanta; Milašius, Rimvydas. Short-cut method of electrospun nanofibres diameter distribution estimation // *Magic World of Textiles: 6th International Textile, Clothing and Design conference, October 7th to 10th, 2012, Dubrovnik, Croatia: book of proceedings*. University of Zagreb, Faculty of Textile Technology. Zagreb: 2012, ISSN 1847 – 7275 p. 522-525.
2. Malašauskienė, Jolanta; Rukuižienė, Žaneta; Milašius, Rimvydas. Reliability of estimation of web from electrospun nanofibres // *Magic World of Textiles: 7th International Textile, Clothing and Design conference, October 5-8, 2014, Dubrovnik, Croatia: book of proceedings*. University of Zagreb, Faculty of Textile Technology. Zagreb: 2014, ISSN 1847 – 7275, p. 82-86.

Pranešimai pristatyti tarptautinėse konferencijose

1. Malašauskienė, Jolanta; Milašius, Rimvydas. Short-cut method of electrospun nanofibres diameter distribution estimation // Magic World of Textiles: 6th International Textile, Clothing and Design conference 2012, Book of Proceeding, 2012.10.07-10, Dubrovnik, Croatia.
2. Malašauskienė, Jolanta; Milašius, Rimvydas. Analysis of the structure of web from PA6.6 nanofibres // World Textile Conference AUTEX 2013, 2013.05.22-24, Dresden, Germany, [proceeding], ISBN 9783867803434. p. [1-4].
3. Malašauskienė, Jolanta; Milašius, Rimvydas. Estimation of structure of web from electrospun nanofibres // Innovative and Functional Textiles: the International Istanbul Textiles Congress 2013, 2013.05.30-06.1, Istanbul, Turkey, [proceeding], p. [1-4], (7-osios BP projekto 2BFUNTEX renginyje).
4. Malašauskienė, Jolanta; Milašius, Rimvydas. Evaluation of quality of web from electrospun nanofibers // Polymar 2013: 1 st international conference in polymers with special focus in early stage researchers, 2013.11.3-7, Barcelona, Spain, book of abstracts, ISBN 9788480219426, p. 190-191, (COST veiklos MP 1206 renginyje).
5. Malašauskienė, Jolanta; Milašius, Rimvydas. Estimation of electrospun web from PA6.6 nanofibres // Baltic polymer symposium 2013, 2013.09 18-21, Trakai, Lithuania, programme and abstracts, ISBN 9786094592270, p. 147.
6. Malašauskienė, Jolanta; Rukuižienė, Žaneta; Milašius, Rimvydas. Evaluation of web from nanofibres quality // EHPS 2014: Electrospinning for High Performance Sensing. 2014.04.29-30, Rome, Italy, book of abstracts, ISBN 9788862240123, p. 56-57, (COST veiklos MP 1206 renginyje).
7. Malašauskienė, Jolanta; Milašius, Rimvydas. Mathematical evaluation of electrospun web structure // The Fiber Society Spring 2014 Technical Conference: fibers for progress. 2014.05.21-23, Liberec, Czech Republic, program and abstracts, p. 1-2.
8. Malašauskienė, Jolanta; Milašius, Rimvydas. Evaluation of structure quality of web from electrospun nanofibres // EMRS 2014 Fall Meeting. 2014.09.15-19, Poland, Warsaw, programme and abstracts, (COST veiklos MP 1206 ir 7-osios BP projekto 2BFUNTEX renginyje).
9. Malašauskienė, Jolanta; Milašius, Rimvydas. Mathematical evaluation of web structure from electrospun nanofibres // Baltic polymer symposium 2014, 2014.09 24-26, Laulasmaa, Estonia, programme and abstracts, p. 111.

10. Malašauskienė, Jolanta; Rukuižienė, Žaneta; Milašius, Rimvydas. Reliability of estimation of web from electrospun nanofibres // Magic World of Textiles: 7th International Textile, Clothing and Design conference, Book of Proceeding, 2014.10.05-8, Dubrovnik, Croatia.
11. Malašauskienė, Jolanta; Milašius, Rimvydas. Reliability of evaluation of electrospun web structure // Applications of Electrospinning in Composites, Nanofabrication, Food, Packaging, Pharma and Control Release, 2015 03 25-27, Novi Sad, Serbia, programme and abstracts, p. 77, (COST veiklos MP 1206 renginyje).
12. Malašauskienė, Jolanta; Milašius, Rimvydas; Sutka, Anna. Analysis of electrospun web structure from poly(vinyl alcohol)/hemp shives composite nanofibres // ICNF 2015: 2nd International Conference on Natural Fibers – from Nature to Market, 27-29 April, 2015, Azores, Portugal: book of abstracts. Azores : Universidade do Minho, 2015, ISBN 9789899846852. P. 187-188.
13. Malašauskienė, Jolanta; Milašius, Rimvydas. Estimation of electrospun web quality by diameter uniformity // EuroNanoForum 2015, 2015 06 10-12, Riga, Latvia, program and abstracts [elektroninis išteklius], p. 1.
14. Malašauskienė, Jolanta; Milašius, Rimvydas. Mathematical estimation of web from nanofibres // Baltic polymer symposium 2015, 2015 09 16-18, Sigulda, Latvia, programme and abstracts, ISBN 9789934542121, p. 90.

Pranešimai pristatyti respublikinėse konferencijose

1. Malašauskienė, Jolanta; Milašius, Rimvydas; Rukuižienė, Žaneta. Nanopluoštinės dangos struktūros tyrimai ir jų svarba medicininei paskirčiai // Mokslas – sveikatai: VII nacionalinė doktorantų mokslinė konferencija: konferencijos pranešimų tezės, 2014.04.09, Kaunas, Lietuva. ISBN 9789955153429, p. 17-18.
2. Malašauskienė, Jolanta; Milašius, Rimvydas. Elektrinio verpimo būdu suformuotos nanopluoštinės dangos struktūros kokybės tyrimas // 5-oji jaunųjų mokslininkų konferencija: Fizinių ir technologijos mokslų tarpdalykiniai tyrimai, 2015.02.10, Vilnius, Lietuva.
3. Malašauskienė, Jolanta; Milašius, Rimvydas. Nanopluoštinių dangų pritaikymo medicininei paskirčiai problemos // Mokslas – sveikatai: VIII nacionalinė doktorantų mokslinė konferencija: konferencijos pranešimų tezės, 2015.04.10, Kaunas, Lietuva. ISBN 9789955153863, p. 23-24.

PADĖKA

Nuoširdžiai dėkoju savo moksliniam vadovui prof. dr. Rimvydui Milašiui už vertingas pastabas ir kantrybę, nuolatinį skatinimą ir pastovią geranorišką pagalbą. Jo vizijos, idėjos bei komentarai įvairiais aktualiais klausimais prisidėjo prie šios disertacijos kokybės.

Dėkoju savo šeimai už didelę kantrybę bei toleranciją disertacijos rašymo metu. Be nuolatinio palaikymo ir paramos nebūtų pavykę užbaigti šio darbo.