



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Morfologinių parametrų įtaka nanopluoštinių filtravimo medžiagų savybėms

Baigiamasis magistro projektas

Gailė Pocevičiūtė

Projekto autorė

Doc. Violeta Kaunelienė

Vadovė

Kaunas, 2023



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Morfologinių parametrų įtaka nanopluoštinių filtravimo medžiagų savybėms

Baigiamasis magistro projektas

Aplinkosaugos inžinerija (6211EX003)

Gailė Pocevičiūtė

Projekto autorė

Doc. Violeta Kaunelienė

Vadovė

Vyr. m. d. Edvinas Krugly

Recenzentas

Prof. Dainius Martuzevičius

Konsultantas

Kaunas, 2023



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Gailė Pocevičiūtė

Morfologinių parametru įtaka nanopluoštinių filtravimo medžiagų savybėms

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad:

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

Gailė Pocevičiūtė

Patvirtinta elektroniniu būdu

Pocevičiūtė, Gailė. Morfologinių parametų įtaka nanopluošinių filtravimo medžiagų savybėms. Magistro baigiamasis projektas / vadovė doc. dr. Violeta Kaunelienė; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų krypčių grupė): Aplinkos inžinerija (E03), Inžinerijos mokslai.

Reikšminiai žodžiai: elektrinis verpimas, nanopluoštas, kapiliarinio srauto porometrija.

Kaunas, 2023. 57 p.

Santrauka

Viena iš svarbiausių šio meto aplinkos apsaugos problemų yra užterštas aplinkos oras – 9 iš 10 žmonių kvėpuoja užterštu oru. Aplinkos ore esančios kietosios dalelės turi didžiausią neigiamą poveikį žmogaus sveikatai. Vienas iš efektyviausių būdų, naudojamų kietosioms dalelėms šalinti iš aplinkos oro, yra filtravimas. Elektrinio verpimo technologija gautos nanopluoštinės filtravimo medžiagos tampa vis populiarsnės, kadangi pasižymi aukštu filtravimo efektyvumu. Baigiamajame projekte buvo atliktas tyrimas, siekiant įvertinti morfologinių parametų įtaką tirpalo elektrinio verpimo būdu gautų nanopluošinių filtravimo medžiagų savybėms. Filtravimo savybių tyrimui naudojami mėginiai buvo gauti tirpalo elektrinio verpimo būdu, *Spunbond* neaustinį pluoštą padengiant polibutileno sukcinato nanosluoksniu. Nanopluošų morfologija buvo įvertinta naudojant SEM analizę. Nustatyta, kad ilgėjant verpimo trukmei, pluošto gijų ir porų diametras mažėjo, atitinkamai nuo $0,26 \pm 0,08$ iki $0,18 \pm 0,05$ μm ir nuo $2,07 \pm 0,50$ iki $0,42 \pm 0,08$ μm . Nanosluoksniu gramatūra kito nuo $0,88 \pm 0,35$ g/m^2 iki $18,05 \pm 0,58$ g/m^2 . Kapiliarinio srauto porometru buvo nustatytas vidutinis porų diametras ir porų diametro pasiskirstymas. Vidutinis filtravimo medžiagos porų diametras kito nuo $6,0 \pm 0,8$ iki $0,5 \pm 0,1$ μm ir atitiko labiausiai paplitusių porų diametrą mėginiuose. Polibutileno sukcinato pagrindu sukurtos nanopluoštinės filtravimo medžiagos pasižymėjo aukštu filtravimo efektyvumu (99,49 %) su sąlyginai mažais slėgio nuostoliais. Porų diametras, esantis intervale nuo 0,5 iki 1 μm buvo itin svarbus slėgio kritimo požiūriu. Kai porų diametras buvo intervale nuo 0,5 iki 1,0 μm , slėgio nuostoliai nebuvo ženklūs, tačiau dalelių sulaikymo efektyvumas išliko didesnis nei 90 %. Optimali verpimo trukmė buvo 10 minučių (QF – $0,15 \text{ Pa}^{-1}$), kai vidutinis porų diametras $1,0 \pm 0,1$ μm . Tokia filtruojančioji membrana pasižymėjo sąlyginai aukštu NaCl aerozolio dalelių sulaikymo efektyvumu – 98,51 % ir mažais slėgio nuostoliais – 28 Pa.

Pocevičiūtė, Gailė. The Impact of Morphological Parameters on Nanofibrous Filtration Material Properties. Master's Final Degree Project supervisor assoc. prof., Violeta Kaunelienė; Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Environmental Engineering (E03), Engineering Sciences.

Keywords: electrospinning, nanofibre, capillary flow porometry.

Kaunas, 2023. 57 p.

Summary

One of the biggest environmental protection issues of our time is polluted air - 9 out of 10 people breathe polluted air. Particulate matter in the environment have the greatest negative impact on human health. One of the most effective methods used to remove solid particles from the air is filtration. Nanofiber filtration materials obtained through electrospinning technology are becoming increasingly popular due to their high filtration efficiency. In the final project, a study was conducted to evaluate the influence of morphological parameters on the properties of nanofiber filtration materials obtained through solution electrospinning. Samples for the study of filtration properties were obtained by solution electrospinning, covering *Spunbond* nonwoven fabric with a polibutylene succinate nanolayer. The morphology of nanofibers was evaluated using SEM analysis. It was found that with increasing spinning time, the diameter of fiber threads and pores decreases, respectively, from 0.26 ± 0.08 to 0.18 ± 0.05 μm and from 2.07 ± 0.50 to 0.42 ± 0.08 μm . The grammage of the nanolayer ranged from 0.88 ± 0.35 g/m^2 to 18.05 ± 0.58 g/m^2 . The average pore diameter and pore size distribution were determined using a capillary flow porometer. The average pore diameter of the filtration material ranged from 6.0 ± 0.8 to 0.5 ± 0.1 μm and corresponded to the most common pore diameter in the samples. Nanofiber filtration materials based on polibutylene succinate demonstrated high filtration efficiency (99.49%) with relatively low pressure drop. The pore diameter in the range of 0.5 to 1 μm was particularly important in terms of pressure drop. For pore diameters between 0.5 and 1.0 μm , pressure drop was not significant, but particle retention efficiency remains above 90%. The optimal spinning time was 10 minutes (QF - 0.15 Pa^{-1}) when the average pore diameter was 1.0 ± 0.1 μm . Such a filtering membrane exhibited relatively high efficiency in capturing NaCl aerosol particles - 98.51% - and low pressure drop - 28 Pa.

Turinys

Lentelių sąrašas	8
Paveikslų sąrašas	9
Santrumpų ir terminų sąrašas	10
Įvadas.....	11
1. Literatūros apžvalga	12
1.1. Oro tarša	12
1.1.1. Kietosios dalelės	12
1.1.2. Oro tarša kietosiomis dalelėmis Lietuvoje	12
1.1.3. Kietųjų dalelių poveikis žmogaus sveikatai	13
1.1.4. Oro taršos reglamentavimas	13
1.2. Patalpų oro taršos mažinimo būdai.....	13
1.3. Elektrinis verpimas	14
1.3.1. Tirpalo elektrinis verpimas.....	15
1.3.2. Lydalo elektrinis verpimas	17
1.3.3. Tirpalo ir lydalo elektrinio verpimo palyginimas.....	19
1.4. Filtravimo medžiagų charakteristikos	19
1.4.1. Morfologija.....	20
1.4.2. Porų dydis.....	20
1.4.3. Kapiliarinio srauto porometrija	21
1.4.4. Filtravimo efektyvumas	23
1.4.5. Filtro hidraulinis pralaidumas ir slėgio nuostoliai.....	24
1.4.6. Filtro hidrofiliškumas	24
1.4.7. Filtro kristališkumas	25
1.4.8. Filtro patvarumas ir atsparumas	25
1.5. Neaustinių pluoštinių medžiagų pritaikymo sritys	25
1.6. Literatūros apžvalgos santrauka	26
2. Metodologinė dalis.....	28
2.1. Medžiagos ir tyrimo metodai.....	28
2.1.1. Tyrimo planas	28
2.1.2. Polimeras ir tirpikliai	28
2.1.3. Nanopluosto gamybos technologija	29
2.1.4. Pluošto morfologinė analizė	30
2.1.5. Filtro gramatūros nustatymas	31
2.1.6. Pluošto porų dydžio ir porų dydžio pasiskirstymo nustatymas	31
2.1.7. Filtravimo efektyvumo ir slėgio nuostolių nustatymas	33
3. Tyrimo rezultatai ir jų aptarimas	35
3.1. Nanopluostų morfologinė analizė.....	35
3.1.1. SEM analizė.....	35
3.1.2. Gramatūra	36
3.2. Porų dydžio ir porų dydžio pasiskirstymo nustatymas.....	38
3.2.1. Prietaiso kalibracija	38
3.2.2. Realių matricių porų diametro nustatymas.....	40

3.3. Filtravimo savybių nustatymas.....	42
3.3.1. Filtravimo efektyvumas.....	42
3.3.2. Slėgio nuostoliai.....	44
3.3.3. Filtravimo kokybės faktorius.....	46
Išvados	49
Rekomendacijos.....	50
Literatūros sąrašas	52

Lentelių sąrašas

1.1. lentelė. Tirpalo elektrinio verpimo technologijoje naudojami polimerai.....	16
1.2 lentelė. Tirpalo ir lydalo elektrinio verpimo palyginimas.....	19
1.3 lentelė. Filtravimo sistemų klasifikacija pagal KD sulaikymo efektyvumą	23
2.1 lentelė. Tirpalo elektrinio verpimo proceso sąlygos	29
2.2 lentelė. Drėkinančio skysčio savybės.....	31
3.1 lentelė. Vidutinis pluošto gijų ir porų diametras.....	35
3.2 lentelė. Polimerinio nanosluoksnio svorio vertės	36
3.3 lentelė. Polimerinio nanosluoksnio gramatūros vertės	37
3.4 lentelė. Polikarbonatinių membranų porų dydžio nustatymo rezultatai.....	38
3.5 lentelė. Mėginių didžiausias, vidutinis ir mažiausias porų diametras.....	40
3.6 lentelė. Mėginių slėgio nuostoliai filtravimo procese	44
3.7 lentelė. Filtruojančiosios medžiagos filtravimo charakteristikos.....	47

Paveikslų sąrašas

1.1 pav. Tirpalo elektrinio verpimo principinė schema [18].....	16
1.2 pav. Lydalo elektrinio verpimo principinė schema [5]	18
1.3 pav. Stiklo pluošto filtro SEM nuotrauka, padidinimas 10 000 kartų.....	20
1.4 pav. Porų skirstymas pagal prieinamumą.....	21
1.5 pav. Tipinės sauso ir sudrėkinto mėginio slėgio funkcijos kreivės.....	22
1.6 pav. Medžiagų skirstymas pagal vandens lašelių kontaktinį kampą.....	24
2.1 pav. Tyrimo planas.....	28
2.2 pav. Tirpalo elektrinio verpimo stendas.....	29
2.3 pav. Tirpalo elektrinio verpimo stendo schema	30
2.4 pav. Porų skersmens matavimo principas	30
2.5 pav. Elektroninės analitinės svarstyklės.....	31
2.6 pav. Principinė kapiliarinio srauto porometro schema.....	32
2.7 pav. Kapiliarinio srauto porometro valdymo blokas.....	32
2.8 pav. Filtravimo efektyvumo nustatymo stendo principinė schema.....	33
3.1 pav. Mėginių SEM nuotraukos. Optinis didinimas M0 100 x, M5 – M65 10000 x	35
3.2 pav. Gijų ir porų diametro kitimas priklausomai nuo verpimo trukmės	36
3.3 pav. Gijų diametro ir gramatūros priklausomybė nuo verpimo trukmės (A), porų diametro ir gramatūros priklausomybė nuo verpimo trukmės (B).....	37
3.4 pav. Polikarbonatinė membrana su cilindro formos poromis (\varnothing 1,0 μ m), didinimas 10000x	38
3.5 pav. Polikarbonatinių membranų porų diametro pasiskirstymas: A – PC-0.4; B – PC-1.0; C – PC-2.0	39
3.6 pav. Stiklo pluošto SEM nuotrauka, didinimas 5000 x.....	39
3.7 pav. Stiklo pluošto porų dydžio pasiskirstymas.....	40
3.8 pav. Tipinės sauso ir sudrėkinto mėginio slėgio funkcijos kreivės.....	41
3.9 pav. Mėginių procentinis porų dydžio pasiskirstymas.....	42
3.10 pav. Mėginių filtravimo efektyvumas	43
3.11 pav. Dalelių filtravimo efektyvumas, priklausomai nuo verpimo trukmės.....	43
3.12 pav. Filtravimo efektyvumo priklausomybė nuo porų diametro (A) ir gramatūros (B)	44
3.13 pav. Mėginių slėgio nuostolių kitimas priklausomai nuo verpimo trukmės	45
3.14 pav. Slėgio nuostolių priklausomybė nuo porų diametro (A) ir gramatūros (B)	45
3.15 pav. Filtravimo efektyvumo ir slėgio nuostolių priklausomybė nuo vidutinio porų diametro .	46
3.16 pav. QF priklausomybė nuo verpimo trukmės.....	47
3.17 pav. QF priklausomybė nuo vidutinio porų diametro	48

Santrumpų ir terminų sąrašas

Santrumpos:

KD – kietosios dalelės;

PBS – polibutileno sukcinatas;

PC – polikarbonatas;

PSO – Pasaulio sveikatos organizacija;

SEM – skenuojanti elektroninė mikroskopija;

QF – filtravimo kokybės faktorius.

Įvadas

Augantis žmonijos vartotojiškumas, pramonės plėtra ir nuolat didėjanti oro tarša įvairiomis cheminėmis medžiagomis tampa viena iš svarbiausių aplinkosauginių problemų. 9 iš 10 žmonių kvėpuoja užterštu oru, dėl ko atsiranda daug problemų, susijusių su žmonių sveikata, vis dažniau sergama kvėpavimo takų bei širdies ir kraujagyslių ligomis. Iš visų aplinkos ore esančių teršalų, kietosios dalelės turi didžiausią neigiamą poveikį gyviems organizmams [1]. Oro filtravimas yra vienas iš techniškai ir ekonomiškai labiausiai prieinamų metodų, taikomų teršalų dalelėms šalinti iš aplinkos oro. Pastaruoju metu itin didelio populiarumo sulaukia polimerinės nanopluoštų membranos [2]. Elektrinio verpimo būdu gautos polimerinės membranos pasižymi aukštu filtravimo efektyvumu, atsparumu cheminėms medžiagoms ir tirpikliams, dideliu poringumu ir efektyviu nanodalelių ir mikroorganizmų sulaikymu, dėl itin mažų pluošto porų. Pagrindinės savybės, į kurias reikia atsižvelgti renkantis filtrą – porų dydis, filtravimo efektyvumas ir slėgio nuostoliai, hidraulinis pralaidumas, hidrofiliškumas, kristališkumas ir patvarumas [3]. Vienas iš svarbiausių parametru, kuris lemia filtravimo efektyvumą – filtro gijų ir porų diametras bei porų dydžio pasiskirstymas. Kapiliarinio srauto porometrija yra plačiai taikomas metodas, skirtas išmatuoti neaustinių pluoštinių membranų porų dydį ir porų dydžio pasiskirstymą. Šis metodas yra paremtas inertinių dujų tekėjimu pro sausą ir sudrėkintą mėginį, matuojant dujų diferencinį slėgį ir dujų srautą [4].

Elektrinio verpimo būdu gauti polimeriniai pluoštiniai filtrai gali būti naudojami ne tik įvairiems teršalams šalinti iš aplinkos oro, tačiau gali būti pritaikomi ir vandeniui valyti ar dejonizuoti. Polimerinis nanosluoksnis dažnai naudojamas tiek pramonės, tiek medicinos srityse [5].

Darbo tikslas – įvertinti morfologinių parametru įtaką tirpalo elektrinio verpimo būdu gautų nanopluoštinių filtravimo medžiagų savybėms.

Uždaviniai:

1. naudojant tirpalo elektrinio verpimo techniką *Spunbond* pagrindą padengti polibutileno sukcinato nanosluoksniu, atlikti filtruojančiosios membranos morfologinę analizę ir apskaičiuoti nanosluoksnio gramatūrą;
2. sukalibruoti ir validuoti kapiliarinio srauto porometrą naudojant komercines polikarbonatines membranas, nustatyti filtruojančiosios membranos porų dydį ir porų dydžio pasiskirstymą kapiliarinės porometrijos metodu;
3. ištirti filtruojančiosios medžiagos aerolio dalelių sulaikymo efektyvumą ir apskaičiuoti filtravimo kokybės faktorių.

1. Literatūros apžvalga

1.1. Oro tarša

Pastaraisiais metais aplinkos oro kokybės vertinimas tapo vienu iš svarbiausių aplinkosaugos uždavinių. Nuo XX a. pradėjo didėti žmonių sąmoningumas, kurį lėmė vis didėjantis sieros ir azoto junginių, kietųjų dalelių išmetimas į atmosferą ir vis žalingesnis jų poveikis ekosistemoms bei žmonių sveikatai [1]. Oro teršalai – tai nevienalytis dujinių ir kietųjų dalelių mišinys. Pagrindiniai dujiniai oro taršos komponentai yra NO₂, SO₂, CO, O₃, NH₃, lakieji organiniai ir karbonilo junginiai [6]. PSO duomenimis, 91 % visų pasaulio gyventojų gyvena vietovėse, kuriose oro kokybė itin prasta ir kvėpuoja labai užterštu oru. Be to, dėl oro taršos kasmet miršta beveik 7 milijonai žmonių [7].

1.1.1. Kietosios dalelės

Aplinkos ore esančios kietosios dalelės (KD) turi didžiausią neigiamą poveikį visiems gyviems organizmams. KD – tai sudėtingas kietų, skystų arba kietų ir skystų organinių ir neorganinių medžiagų dalelių, suspenduotų ore, mišinys. KD šaltiniai yra klasifikuojami į natūralius ir antropogeninius. Natūralūs šaltiniai yra ugnikalnių išsiveržimai, dulkių audros, miškų ir pievų gaisrai, augmenija, jūros pūslai. Kai kurioms natūralioms pirminėms emisijoms būdingas stiprus metinis ciklas. Žmogaus veikla, tokia kaip intensyvus transporto priemonių naudojimas, namų šildymas, įvairūs pramoniniai procesai yra antropogeniniai KD šaltiniai. Be to, KD šaltiniai gali būti skirstomi į pirminius ir antrinius. Pirminės dalelės patenka tiesiai į atmosferą, susidariusios dėl trinties ar deginant iškastinį kurą, o antrinės dalelės susidaro atmosferoje transformuojant skirtingus dujų pirmtakus, pavyzdžiui, SO₂, NO_x, NH₃. Be skirtingų emisijos šaltinių, KD skiriasi ir chemine sudėtimi bei dydžiu. Dalelių dydis lemia dalelių transportavimo ir pašalinimo iš oro efektyvumą, jų nusėdimą kvėpavimo sistemoje. Dalelės paprastai apibūdinamos pagal jų aerodinaminį skersmenį. Pagal dydį KD skirstomos į:

- KD₁₀: skersmuo < 10 μm (stambi frakcija);
- KD_{2,5}: skersmuo < 2,5 μm (smulki frakcija);
- KD_{0,1}: skersmuo < 0,1 μm (itin smulki frakcija);

Skirtingo aerodinaminio skersmens dalelės susidaro iš skirtingų emisijos šaltinių. Stambiosios dalelės daugiausia susidaro mechaninių procesų metu, o smulkios ir itin smulkios dalelės išskiriamos tiesiogiai, deginant biomasę, susidarant dyzelino suodžiams ar vykstant cheminėms reakcijoms iš dujų pirmtakų. Daugiausia dalelių galima rasti smulkiose ir itin smulkiose frakcijose – t. y. kurių aerodinaminis skersmuo mažesnis nei 2,5 μm [6]. KD koncentracija priklauso ne tik nuo įvairių šaltinių, išmetamų teršalų kiekio, bet ir nuo sklaidos sąlygų, atstumo iki šaltinių, topografijos. Kietųjų dalelių koncentracijos įvairiose miesto zonose skiriasi priklausomai nuo sezono [8].

1.1.2. Oro tarša kietosiomis dalelėmis Lietuvoje

Oro tarša kietosiomis dalelėmis Lietuvos miestuose taip pat yra aktuali aplinkosaugos problema. Lietuvos aplinkos apsaugos agentūros duomenimis, 2020 metais Kauno miesto stebėjimo stotyje paros ribinės vertės buvo didesnės 3 kartus, 2021 metais – 2, o 2022 metais – 3 kartus [9]. Lietuvoje oro kokybė yra gana gera, tačiau PSO duomenimis dėl oro taršos 100 000 žmonių gyvenimo trukmė sumažėja vidutiniškai 1,5 metų. Nors dauguma Lietuvos piliečių apie sveikatos problemas nepraneša, oro taršos rodiklis Lietuvoje yra du kartus didesnis už Europos Sąjungos vidurkį. Pažeidžiamos gyventojų grupės gali patirti poveikį savo sveikatai, net jei teršalų koncentracija yra palyginti maža.

Visuose Lietuvos miestuose, atsižvelgiant į susidariusią situaciją, įdiegiamos aplinkos oro kokybės kontrolės programos [10].

1.1.3. Kietųjų dalelių poveikis žmogaus sveikatai

Daugelis atliktų epidemiologinių tyrimų, susijusių su KD, atskleidė ryšį tarp KD ir padidėjusios rizikos žmogaus sveikatai [8]. $KD_{2,5}$ neigiamas poveikis yra vienas iš didžiausių žmogaus sveikatai ir yra glaudžiai susijęs su širdies ir kraujagyslių ligomis, kvėpavimo takų infekcijomis. KD į patalpų orą patenka naudojant natūralią ar mechaninę ventiliaciją ir infiltraciją. Kadangi žmonės didžiąją laiko dalį praleidžia patalpose, labai svarbu kontroliuoti $KD_{2,5}$ kiekį uždaroje patalpose ir užtikrinti patalpų oro kokybę [2]. Apskaičiuota, kad padidėjusi oro tarša kasmet sukelia 3,1 mln. pirmalaikių mirčių visame pasaulyje. Gyventojų grupės, kurioms pasireiškia padidėjęs jautrumas KD, yra vyresnio amžiaus žmonės, sergantys širdies ir plaučių ligomis ar diabetu, taip pat mažamečiai vaikai. Būdingi simptomai: kosulys, skrepliai, švokštimas, dusulys, bronchitas, padažnėję astmos priepuoliai ir širdies bei plaučių ligos. Patalpų oro tarša yra pagrindinis suaugusiųjų lėtinės obstrukcinės plaučių ligos ir plaučių vėžio rizikos veiksnys. KD poveikis tapo pripažintu nepageidaujama širdies ir kraujagyslių reiškinio rizikos veiksniu, įskaitant mirtingumą nuo širdies ir kraujagyslių ligų, širdies aritmijų, miokardo infarkto, miokardo išemijos ir širdies nepakankamumo [6].

1.1.4. Oro taršos reglamentavimas

Sieros ir azoto junginių emisijų reglamentavimas Europos Sąjungoje ir kitose Jungtinių tautų Europos ekonominės komisijos šalyse narėse buvo įvestas 1979 metais, kai buvo priimta Tolimųjų tarpvalstybinių oro teršalų pernašų konvencija, kurios tikslas – sumažinti kenksmingą oro teršalų poveikį [11]. 1999 metais įsigaliojo Geteborgo protokolas, po kurio buvo priimtos direktyvos, nustatančios naujas SO_2 , NO_x ir NH_3 emisijų ribas, kurios turi būti pasiektos iki 2030 metų [12]. Per paskutinius dešimtmečius Lietuva priėmė ir įgyvendino visus pagrindinius Europos Sąjungos aplinkosaugos reikalavimus, vykdydama Nacionalinę aplinkos monitoringo programą. Sieros ir azoto junginių emisijos Europoje didžiausią lygį pasiekė devintajame dešimtmetyje. Europos apsaugos agentūros duomenimis, 1990–2018 metų laikotarpiu, SO_2 emisijos sumažėjo 82 %, azoto junginių – 57 %, NH_3 – 18 %. NO_x emisijų pokyčiai atsirado dėl energetikos sektoriuje įvestų priemonių, kurios nustatė transporto priemonių išmetamų teršalų ribines vertes, pavyzdžiui, EURO standartas (1998/69/EB, 2002/80/EB, 2007/715/EB) motorinių transporto priemonių išmetamiesiems teršalams. Tačiau nuolatinis eismo intensyvumo ir dyzelinių transporto priemonių augimas prisidėjo prie didėjančios oro taršos, todėl tolesnės pastangos siekiant sumažinti išmetamų teršalų kiekį yra būtinos [1].

Vidutinė metinė KD_{10} koncentracijos ribinė vertė yra $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 24 valandų vidutinė ribinė vertė yra $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Siektina paros vidutinė $KD_{2,5}$ vertė $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ įsigaliojo 2010-01-01, o 2015-01-01 vertė tapo ribine. PSO rekomenduojamos metinės KD_{10} koncentracijos ribos yra $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$, o $KD_{2,5}$ – $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [6].

1.2. Patalpų oro taršos mažinimo būdai

Tinkama patalpų oro kokybė gali būti pasiekama tik kontroliuojant KD koncentraciją patalpų ore. Filtravimas yra vienas iš dažniausiai naudojamų metodų, siekiant pašalinti $KD_{2,5}$ ir sumažinti jų neigiamą poveikį gyviems organizmams. Mechaniškai vėdinamuose pastatuose, oro vėdinimo

sistemoje dažniausiai yra įdiegiami oro filtrai, užtikrinantys oro kokybę, o natūraliai vėdinamuose pastatuose dažniausiai yra naudojami nešiojami oro valytuvai su filtravimo sistema [2].

Dauguma Lietuvoje esančių pastatų turi prastą vėdinimo sistemą. Dėl šios priežasties patalpų ore gali kauptis įvairūs teršalai. CO₂ ir daugelio lakiųjų organinių junginių koncentracija neviršija ribinių verčių (NO₂ koncentracijos paros ribinė vertė yra 40 µg/m³, benzeno – 100 µg/m³, tolueno – 600 µg/m³, formaldehido – 10 µg/m³) [13]. KD_{2,5} koncentracija Kauno patalpų ore kinta nuo 13,4 iki 33,7 µg/m³, vidutinė koncentracija – 22,3 µg/m³. Žiemos metu KD_{2,5} koncentracija yra aukštesnė, pagrindinis taršos šaltinis – pastatų šildymas kietuoju kuru. PSO duomenimis KD_{2,5} koncentracijos paros norma yra 25 µg/m³ [14]. Kauno miesto KD koncentracija ir aplinkos oro kokybė yra panaši į daugelio Europos miestų aplinkos oro kokybę. Nustatyta, kad vidutinė KD_{2,5} koncentracija aplinkos ore žiemos metu yra 34,5 ± 15,2 µg/m³, pavasario metu – 24,7 ± 12,2 µg/m³. Vidutinė KD₁₀ koncentracija žiemos ir pavasario metu yra atitinkamai 35,2 ± 14,6 ir 41,7 ± 11,8 µg/m³. Vidutinė KD_{2,5} koncentracija sumažėja pavasario metu, KD₁₀ koncentracijai sezoniškumas įtakos neturi [15].

1940 metais JAV buvo sukurti pirmieji stiklo pluošto filtrai, kurie buvo nuolat tobulinami. Aštuntajame dešimtmetyje sukurti didelio dalelių sulaikymo efektyvumo HEPA (angl. *High efficiency particulate air*) filtrai su itin smulkiu stiklo pluošto sluoksniu. Šių filtrų filtravimo efektyvumas galėjo pasiekti 99,99 % sulaikymo efektyvumą filtruojant ≥0,3 µm daleles [16]. Nors HEPA filtrais pasiekiamas aukštas KD šalinimo efektyvumas, tačiau tokiems filtrams yra būdingos itin aukštos energijos sąnaudos, dėl ko nuolat ieškoma pigesnių oro valymo alternatyvų [2]. Japonijoje sukurti aktyvintos anglies pluoštai, kaip pagrindą naudojant viskozę ar polipropileno nitrilą, yra laikomi viena iš geriausių filtravimo medžiagų. Šiems pluoštams būdingas itin didelis filtravimo efektyvumas, vienodas porų dydis ir jų pasiskirstymas, trumpas adsorbcijos laikas ir nesudėtingas pluošto regeneravimas [16]. Vėliau atsiradus nanotechnologijoms, mokslininkai sukūrė nanopluoštų pagrindu sukurtus filtrus. Šiems filtrams būdingas didelis specifinis paviršiaus plotas, dėl ko smulkių dalelių sulaikymas yra itin efektyvus. Paminėtina tai, kad šie filtrai pasižymi ilgaamžiškumu ir mažesnėmis energijos sąnaudomis [17].

Pastaruju metu patalpų oro kokybės kontrolei, naudojant elektrinio verpimo technologiją, buvo sukurti įvairūs pluoštiniai filtrai. Elektrinis verpimas yra vienas iš veiksmingiausių būdų gaminti nanopluošto filtravimo medžiagas. Įprastiems pluoštiniais filtrams dalelių apkrova daro didelę įtaką slėgio kritimui. Nustatyta, kad po tam tikro naudojimo laikotarpio, filtrų poros užsikemša kietosiomis dalelėmis, dėl ko dar labiau padidėja slėgio kritimas. Elektrinio verpimo būdu gauti filtrai pasižymi itin aukštu filtravimu efektyvumu esant santykinai mažam slėgio kritimui, todėl reikia mažesnių energijos sąnaudų [2]. Be to, tokie filtrai pasižymi unikaliomis savybėmis, tokiomis kaip didelis paviršiaus ploto ir svorio santykis, mažas tankis, mažas porų dydis, didesnis standumas ir atsparumas tempimui, palyginti su įprastiniais pluoštais [3].

1.3. Elektrinis verpimas

Elektrinis verpimas – tai elektrodinaminis procesas, kurio metu generuojama elektros srovė įelektrina skysčio lašelius, dėl atsiradusio potencialų skirtumo tarp elektrodo ir kolektoriaus skysčio lašeliai yra tempiami ir formuojamas pluoštas iš mikro- ar nanogijų. Elektrinio verpimo procesui gali būti naudojami tiek natūralūs, tiek sintetiniai polimerai, skystieji kristalai, kietųjų dalelių suspensijos. Šios technologijos būdu galima gauti išsisinius nanopluoštus, keisti pluošto gijų bei porų diametrą pagal poreikį, įprastai pluoštų skersmuo svyruoja nuo kelių nano- iki kelių mikrometrų [3]. Elektrinio

verpimo metu skystis yra išspaudžiamas iš adatėlės ir suformuojamas skysčio lašelis, kuris dėl elektrostatinių jėgų yra deformuojamas ir tempiamas. Kai skysčio čiurkšlė yra ištempinama iki plono diametro, ji greitai sukietėja ir nusėda ant kolektoriaus. Bendrai elektrinį verpimą galima suskirstyti į keturis etapus:

1. skysčio lašelio įkrovimas ir kūgio formos čiurkšlės formavimas;
2. įkrautos čiurkšlės išplėtimas tiesia linija;
3. čiurkšlės plonėjimas elektriniame lauke;
4. čiurkšlės sukietėjimas ir kieto pluošto surinkimas ant kolektoriaus [18].

Nanopluoštinėms filtravimo terpėms gaminti gali būti naudojamos įvairios medžiagos [2]. Dažniausiai naudojamos medžiagos yra organiniai polimerai tirpalo arba lydalo pavidalu. Dauguma organinių polimerų gali būti tiesiogiai naudojami, jei jie yra ištirpinti atitinkamuose tirpikliuose arba yra išlydyti. Pagal tai, kokio pavidalo yra polimerai, elektrinis verpimas yra skirstomas į tirpiklio ir lydalo elektrinį verpimą [18]. Lyginant su kitais filtrų kūrimo metodais, elektrinio verpimo būdu gauti filtrai pasižymi dideliu porėtumu bei paviršiaus ir tūrio santykiu ir itin smulkia ir vientisa pluoštų struktūra [19]. Tokie filtrai plačiai naudojami įvairiuose pramonės sektoriuose: orui ir vandeniui filtruoti, farmakologijoje, audinių inžinerijoje ir regeneracinėje medicinoje [5].

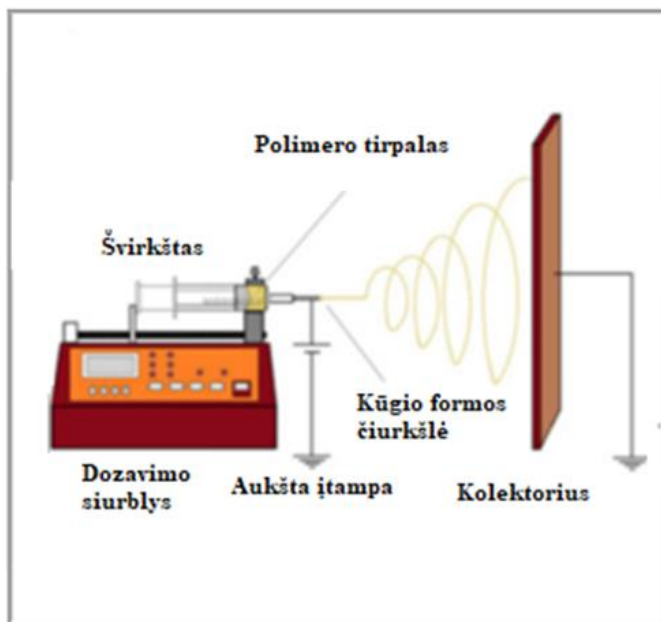
1.3.1. Tirpalo elektrinis verpimas

Tirpalo elektrinio verpimo būdu iš polimero tirpalo yra formuojami pluoštai, kurių gijų skersmuo svyruoja nuo kelių nanometrų iki kelių mikrometrų. Pirmas etapas yra polimero tirpalo pasiruošimas. Pasirinktas polimeras yra ištirpinamas atitinkamame tirpiklyje. Norint, kad elektrinis verpimas būtų sėkmingas, labai svarbu pasirinkti tinkamą tirpiklį ir polimerą. Toliau išvardinti veiksniai, darantys įtaką elektrinio verpimo kokybei:

1. **Tirpumas.** Polimeras turi būti tirpus pasirinktame tirpiklyje, kad susidarytų vienalytis tirpalas. Polimero tirpumas priklauso nuo temperatūros, koncentracijos, priedų buvimo. Kai polimero koncentracija yra per maža, polimero grandinių sąveika tampa per silpna, dėl ko tirpalo čiurkšlė yra suskaidoma į atskirus lašelius, tuomet gaunamos smulkios dalelės arba polimero rutuliukai, o ne ištisiniai pluoštai. Didėjant polimero koncentracijai, čiurkšlė nebeskyla, o rutuliukų forma pasikeičia į verpstišką, kol galiausiai susidaro vienodi pluoštai. Tačiau, jei polimero koncentracija yra per didelė, bus itin sunku įveikti klampumo jėgą ir čiurkšlė nesusidarys.
2. **Klampus.** Polimero tirpalo klampus turi būti pakankamai mažas, kad tirpalas būtų ištrauktas iš švirkšto, bet ne toks mažas, kad pluoštai sutrūktų elektrinio verpimo metu. Kuo mažesnė tirpalo klampa ir paviršiaus įtemptis, tuo plonesni pluoštai yra gaunami. Kai tirpalo klampus yra per mažas, čiurkšlė nesukietės ir pluoštas nesusidarys. Jei klampus per didelis, tirpalą bus sunku išstumti iš adatos.
3. **Elektrinis laidumas.** Tirpiklis turi būti geras elektros laidininkas. Jei tirpiklis nėra pakankamai laidus, pluoštai gali būti nevienodai įkrauti, todėl gali atsirasti pluošto morfologijos nelygumų.
4. **Garavimo greitis.** Tirpiklis turi išgaruoti pakankamai greitai, kad pluoštas sustingtų prieš pasiekdamas kolektorių, bet ne taip greitai, kad pluoštai taptų trapūs.
5. **Suderinamumas.** Tirpiklis ir polimeras turi būti suderinami, kad būtų išvengta fazių atsiskyrimo arba nuosėdų, dėl kurių gali užsikimšti švirkštas arba susidaryti netolygus pluoštas.

Renkantis tirpiklį ir polimerą, taip pat svarbu atsižvelgti į gauto pluošto panaudojimo sritį. Pavyzdžiui, jei pluoštai skirti naudoti biomedicinoje, tirpiklis ir polimeras turi būti biologiškai suderinami ir netoksiški [20].

Polimero tirpalas supilamas į švirkštą, kuris yra prijungtas prie verpimo adatos. Įprastai verpimo adata yra pagaminta iš metalo, ant jo tiekama aukšta įtampa, skystas polimero tirpalas įkraunamas sukuriant elektrinį lauką tarp adatos ir įžemintos kolektoriaus plokštės. Įkrautas tirpalas ištraukiamas iš adatos. Adatos gale susidaro Teiloro kūgis. Elektrinis laukas tarp verpimo adatos ir kolektoriaus priverčia įkrautą skystį ilgėti ir plonėti, suformuodamas skysčio srovę, kuri nuolat ištempinama ir ploninama. Išgaravus tirpikliui, polimero čiurkšlė sukietėja į kietą pluoštą. Pluoštas surenkamas ant įžemintos kolektoriaus plokštės, susidaro neaustinė pluošto membrana (1.1 pav.) [21].



1.1 pav. Tirpalo elektrinio verpimo principinė schema [18]

Tirpalo elektriniam verpimui naudojami sintetiniai, natūralios kilmės ir sintetiniai bioskaidūs polimerai (žr. 1.1. lentelę). Polimero molekulinė masė turi būti pakankamai didelė, kadangi sumažinus polimero molekulinę masę, susidaro ne pluošto gijos, o polimero rutuliukai. Kai kurie polimerai, pavyzdžiui, polietilenas ar polipropilenas, gali būti netinkami tirpalo elektrinio verpimo technologijoje. Tokie polimerai turi mažą molekulinę masę ir blogai tirpsta įprastuose tirpikliuose, o dėl didelio tirpalo elektrinio laidumo, itin sunku suformuoti tirpalo čiurkšlę. Polimerų maišymas tarpusavyje yra efektyvus būdas gauti tinkamą polimero tirpalą. Vienalyčio polimero tirpalo susidarymas priklauso ne tik nuo polimero, bet ir nuo pasirinkto tirpiklio. Tirpiklio lakumas lemia jo garavimo greitį, taigi, ir polimero tirpalo čiurkšlės kietėjimo greitį. Itin lakūs tirpikliai yra netinkami elektriniam verpimui, kadangi tirpikliui išgaravus, čiurkšlė gali sukietėti iš karto išspaudus iš verpimo adatos.

1.1. lentelė. Tirpalo elektrinio verpimo technologijoje naudojami polimerai

Sintetinis polimeras	Natūralios kilmės polimeras	Biologiškai skaidus polimeras
Polistirenas;	Chitinas;	Polipieno rūgštis;
Polivinilchloridas;	Krakmolas;	Poli(pieno-ko-glikolio) rūgštis;
Poliamidas;	Dekstranas;	Polivinilo alkoholis;
Polietileno oksidas;	Kolagenas;	Polikaprolaktonas;
Poliakrilo nitrilas;	Celiuliozė;	Polihidroksialkanoatas;
Nailonas;	Želatina;	Polibutileno sukcinatas;

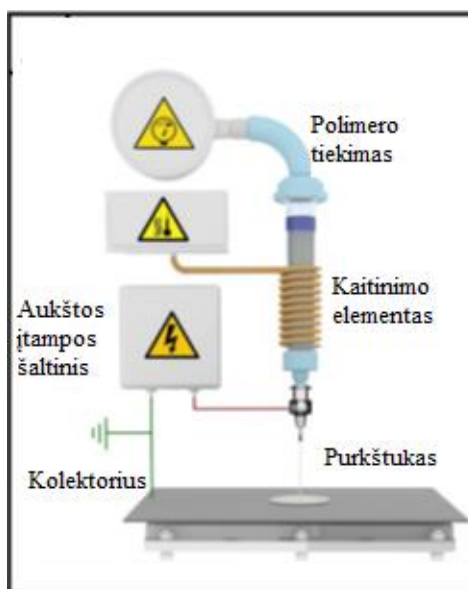
Esant nedideliam tirpiklio lakumui, ant kolektoriaus nusodinti pluoštai išlieka drėgni ir nesukietėja. Dažniausiai naudojami tirpikliai: įvairūs alkoholiai, dichlormetanas, chloroformas, dimetilformamidas, tetrahidrofuranas, acetonas, dimetilsulfoksidas. Kai kuriais atvejais yra naudojamas skirtingų tirpiklių mišinys [18]. Be tinkamai parinkto polimero ir tirpiklio, svarbu parinkti tinkamas proceso sąlygas. Toliau išvardinti veiksniai, darantys įtaką tirpalo elektrinio verpimo procesui:

- **Įtampa.** Ant kolektoriaus nusėdusių nanopluoštų skersmuo kinta priklausomai nuo tiekiamos įtampos. Taikoma įtampa veikia elektrostatinę jėgą, kuri skatina tirpalo srovės formavimąsi ir pluošto ilgėjimą. Naudojant didesnę įtampą susiformuoja plonesni, mažesnio skersmens pluoštai, o naudojant žemesnę – storesni. Esant per mažai įtampai, susiformuoja polimero rutuliukai, o ne ištisi pluoštai, dėl ko sumažėja neaustinės membranos paviršiaus plotas. Taip pat membranos tampa nebeefektyvios vandeniui valyti, kadangi pablogėja jonų difuzijos ir adsorbcijos procesai.
- **Adatos tipas ir atstumas iki kolektoriaus.** Adatos skersmuo, kuri yra naudojama polimero tirpalui išspausti, turi įtakos tirpalo srauto greičiui ir srovės susidarymui. Naudojant mažesnio skersmens adatas, susidaro plonesni ir mažesni pluoštai. Nuo atstumo tarp adatos galiuko ir kolektoriaus priklauso pluošto lygiavimas, skersmuo ir morfologija. Esant dideliame atstumui, gaunami lygesni ir tolygesni pluoštai, kai atstumas per mažas – susidaro polimero rutuliukai arba netaisyklingi pluoštai. Įprastai optimalus atstumas tarp adatos galiuko ir kolektoriaus yra 10 – 20 cm.
- **Tirpalo srauto greitis.** Greitis, kuriuo polimero tirpalas išspaudžiamas iš adatos, turi įtakos srovės formavimuisi ir pluošto skersmeniui. Dėl didesnio srauto pluoštai gali būti storesni, mažinant srauto greitį susidaro plonesni pluoštai, kadangi čiurkšlė yra labiau ištempinama. Esant dideliame tirpalo srauto greičiui, polimero čiurkšlė tampa nestabili, susidaro atskiri lašeliai [22].
- **Temperatūra ir drėgmė.** Nuo šių proceso parametrų priklauso polimero tirpalo klampumas, paviršiaus įtempimas ir laidumas, taip pat pluošto morfologija ir skersmuo. Didėjant drėgmei ir temperatūrai, pluošto skersmuo mažėja. Santykinė oro drėgmė turi įtakos tirpiklio garavimo greičiui, taigi ir srovės kietėjimo greičiui – maža drėgmė didina tirpiklio garavimo greitį, dėl ko suformuojami mažesnio skersmens pluoštai. Dėl aukštesnės temperatūros padidėja tirpiklio garavimo greitis ir polimero tirpalo klampumas, todėl susidaro didesnio skersmens pluoštai. Žemesnė temperatūra mažina polimero tirpalo klampumą, todėl susidaro mažesnio skersmens pluoštai. Pernelyg aukšta arba žema temperatūra gali sukelti polimero degradaciją, dėl ko pablogėja pluošto kokybė.
- **Kolektoriaus sukimosi greitis.** Pluošto morfologija ir lygiavimas taip pat priklauso nuo kolektoriaus sukimosi greičio. Kai kolektorius sukasi, pluoštai yra veikiami išcentrinės jėgos, dėl kurios jie gali išsilyginti tam tikra kryptimi ir suformuoti vienodesnę struktūrą. Tačiau dėl pernelyg didelio sukimosi greičio pluoštai taip pat gali lūžti arba būti netinkamai išlygiuoti. Optimalus kolektoriaus sukimosi greitis priklauso nuo įvairių veiksnių, tokių kaip polimero tirpalo savybės, įtampa, atstumas iki kolektoriaus ir siektina pluošto morfologija [23].

1.3.2. Lydalo elektrinis verpimas

Kai kurie polimerai, pavyzdžiui, polietilenas ar polipropilenas, sunkiai tirpsta įprastuose tirpikliuose. Šiuo atveju pluoštai gali būti gaunami tiesiogiai iš polimero lydalo. Lydalo elektrinis verpimas – tai procesas, kurio metu naudojant šilumą yra išlydomas polimeras, o polimero lydalas yra naudojamas

pluoštams gauti. Lydalo elektrinio verpimo veikimo principas yra panašus į tirpalo elektrinio verpimo veikimo principą – naudojant aukštą įtampą, sukuriama elektrinis laukas, kuris traukia polimero lydalą ir ištempia jį į smulkų pluoštą. Proceso metu polimeras kaitinamas temperatūroje, aukštesnėje nei polimero lydymosi temperatūra, kad susidarytų skystis. Norint išlaikyti polimerą skystoje būsenoje, būtina nuolat palaikyti reikiamą temperatūrą. Išlydytas polimeras yra stumiamas per adatą, o veikiamas stipraus elektrinio lauko yra traukiamas link kolektoriaus, atvėsęs ir sukietėjęs polimero pluoštas nusėda ant kolektoriaus paviršiaus (1.2 pav.) [5, 18].



1.2 pav. Lydalo elektrinio verpimo principinė schema [5]

Lydalo elektrinis verpimas gali būti naudojamas įvairių dydžių, formų ir savybių pluoštų gamybai, todėl tai yra perspektyvi technika įvairioms reikmėms, įskaitant audinių inžineriją ir nanokompozitus. Tai itin patraukli technologija smulkių gijų gavimui ir medicininių medžiagų gamybai, kadangi šiai technologijai nereikalingi lakūs tirpikliai, o gautas galutinis produktas yra netoksiškas. Viena iš svarbiausių lydalo elektrinio verpimo savybių – naudojant polimerą atitinkamomis sąlygomis gaunami vientisi ir vienodi pluoštai, kurie yra homogeniški, o pluoštų skersmuo nekinta. Tam, kad būtų gauti norimos morfologijos ir savybių pluoštai, būtina atsižvelgti į pagrindines sąlygas:

- **Temperatūra.** Pasirinkta proceso temperatūra turi būti pakankamai aukšta, kad ištirptų polimeras, tačiau ne tokia aukšta, kad sukeltų polimero degradaciją. Optimali temperatūra parenkama atitinkamai pagal naudojamą polimerą.
- **Debitas.** Pluošto morfologija ir skersmuo priklauso nuo debito, kuriuo išspaudžiamas išlydytas polimeras iš verpimo adatos. Esant mažesniai lydalo stūmimo debitui, gaunami mažesnio skersmens pluoštai.
- **Įtampa.** Proceso metu naudojama įtampa lemia kaip susiformuos ir išsilygiuos pluoštas. Didinant įtampą, pluoštai yra labiau ištempiami, dėl ko gaunami mažesnio skersmens pluoštai [24].

Polipropilenas buvo vienas iš pirmųjų termoplastikų, kurio lydalas buvo panaudotas elektrinio verpimo procese. Polipropilenas pasižymi tvirtumu, lankstumu ir neįprastu atsparumu daugeliui cheminių tirpiklių, bazių ir rūgščių. Poliuretano elastomerai taip pat plačiai naudojami, tačiau naudojant poliuretanus susidaro kietieji neskaidomi segmentai, tokie kaip aromatiniai cikliniai junginiai, kurių skilimo produktai yra toksiški. Kaip alternatyva naudojamas polikaprolaktonas, kuris pasižymi žema lydymosi temperatūra bei terminiu stabilumu. Polilaktinė rūgštis yra biologiškai

skaidus polimeras, kuris hidrolizuojamas įvairių mikroorganizmų iki vandens ir anglies dioksido. Dėl šių priežasčių polilaktinė rūgštis yra itin patrauklus polimeras pluoštų kūrimui, kadangi gali būti naudojamas kaip pakavimo priemonė, taip pat biomedicinoje, kadangi polimeras yra nekenksmingas ir biologiškai suderinamas su žmogaus audiniais. Nors šiuo metu yra didelis susidomėjimas natūralios kilmės polimerais, tačiau tokie polimerai nepasižymi terminiu stabilumu ir aukštesnėje temperatūroje denatūruoja. Biologinės kilmės polimerai paprastai nėra naudojami lydalo elektrinio verpimo procese, tačiau jų naudojimas ateityje yra įmanomas. Kiti polimerai, kurie buvo išlydyti ir panaudoti pluoštams gauti, yra nailonas-6, polietilenas, poli(metilmetakrilatas), polietileno tereftalatas. Gijos, gautos iš šių polimerų, naudojamos apsauginiams drabužiams, separatoriams ir filtravimo medžiagoms gaminti [5, 25].

Siekiant išgauti tam tikrą pluošto struktūrą ar funkciją, į polimero lydalus yra pridedami priedai. Nustatyta, kad antioksidantų pridėjimas pagerino polilaktinės rūgšties terminio skilimo savybes [26]. Natrio oleato arba natrio chlorido pridėjimas, padidino polipropileno elektrinį laidumą, buvo gautas didesnis grynasis krūvio tankis, elektrizuota čiurkšlė labiau ištempinama, gaunamos plonesnės gijos [27].

1.3.3. Tirpalo ir lydalo elektrinio verpimo palyginimas

Tirpalo ir lydalo elektrinio verpimo palyginimas pateiktas 1.2 lentelėje.

1.2 lentelė. Tirpalo ir lydalo elektrinio verpimo palyginimas

Elektrinio verpimo technika	Pluošto gijos skersmuo	Privalumai	Trūkumai
Lydalo elektrinis verpimas	<100 nm iki 500 μm	Tiesioginio verpimo galimybė; Nereikalingi tirpikliai; Žema kaina; Pluošto gijos skersmuo yra proporcingas masės srautui.	Mažas našumas; Įrenginio paruošimas užima daug laiko; Ribotas tinkamų polimerų kiekis; Polimerai turi būti termiškai stabilūs.
Tirpalo elektrinis verpimas	<50 nm iki 10 μm	Paprastas įrenginio paruošimas; Daugelis polimerų yra tinkami; Pasiekiami submikroniniai skersmenys.	Mažas našumas; Tiesioginis verpimas sunkiai pasiekiamas; Sunaudojami dideli kiekiai tirpiklio.

Polimero lydalo elektrinis laidumas įprastai yra mažesnis nei polimero tirpalo, tačiau lydalo klampa yra ženkliai didesnė. Dėl to išlydytos čiurkšlės paviršiaus krūvių tankis ir verpimo stabilumas yra mažesni. Verpimo iš polimero tirpalo nestabilumas lemia storesnių pluoštų, lyginant su tirpalo elektriniu verpimu, formavimą – įprastai gaunami pluoštai mikrometro skalėje. Lydalo elektriniam verpimui nereikia naudoti tirpiklių, išvengiama toksinių atliekų, tačiau tirpalo elektriniam verpimui tinkamų polimerų pasirinkimas yra didesnis – ne visi polimerai gali būti išlydyti be destrukcijos [5, 18, 25].

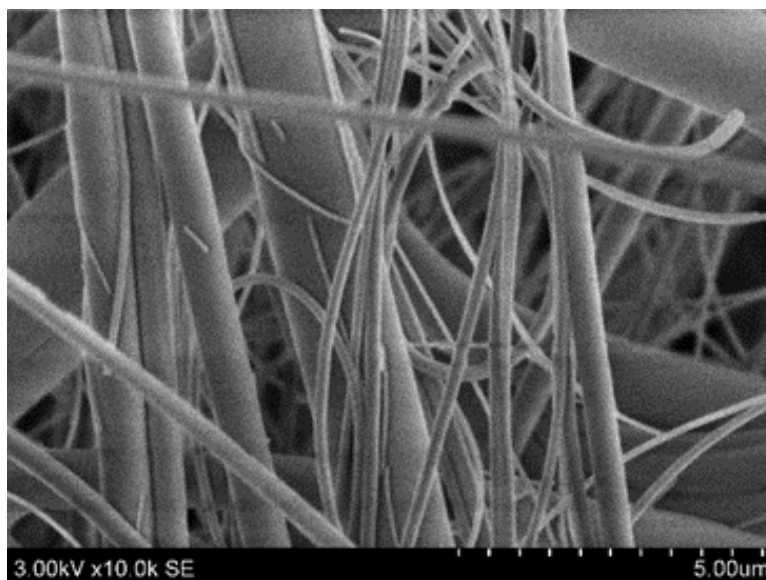
1.4. Filtravimo medžiagų charakteristikos

Filtravimui skirtos membranos yra sudarytos iš atsitiktinai orientuotų pluoštų, kurių skersmuo kinta nuo kelių mikrometrų iki kelių nanometrų. Neaustinėms membranoms būdingas didelis poringumas ir smulkios poros. Įrodyta, kad porėta struktūra padidina našumą daugelyje sistemų, įskaitant filtravimą, katalizę, audinių inžineriją [28]. Visose membranomis pagrįstose atskyrimo

technologijose, transportavimo per membraną procesas priklauso nuo membranos porėtumo savybių, tokių kaip porų dydis, forma, ilgis bei porų išsidėstymas [4]. Pagrindinės neaustinių filtrų medžiagų savybės yra šios: porėtumas, hidraulinis pralaidumas, filtravimo efektyvumas, patvarumas ir cheminis atsparumas, kristališkumas ir hidrofiliškumas [29].

1.4.1. Morfologija

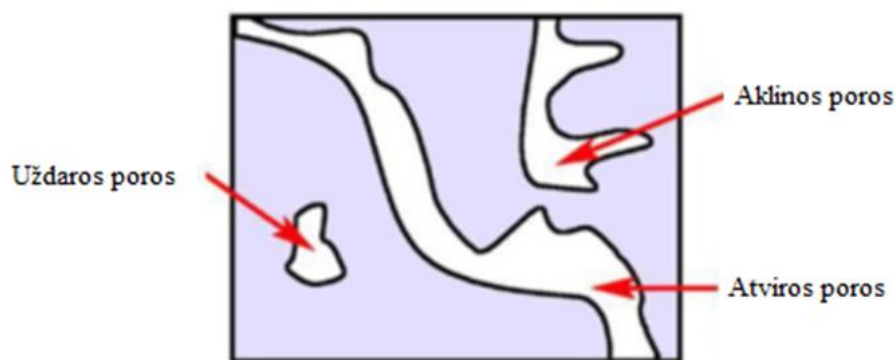
Neaustinių filtravimo medžiagų morfologija yra susijusi su fizine medžiagos struktūra ir lemia filtravimo savybes. Filtrų morfologija priklauso nuo įvairių veiksnių, tokių kaip pluošto tipas, skersmuo, tankis ar pasirinktas pluošto kūrimo metodas. Atsitiktinai orientuoti pluoštai sukuria trimatę porėtą filtrų struktūrą su tarpusavyje sujungtomis poromis [30]. Vienas iš plačiausiai naudojamų metodų, skirtų apibūdinti filtravimo medžiagos mikrostruktūrą ir morfologiją, yra skenuojanti elektroninė mikroskopija. SEM veikimo principas paremtas mažos energijos elektronų pluošto spinduliavimu į tiriamąją medžiagą. Elektronų spinduliui pasiekus medžiagą, dėl sąveikos iš mėginio paviršiaus išsiskiria fotonai ir elektronai, tokiu būdu nuskaitymas medžiagos paviršius ir sudaromas atvaizdas. Naudojant SEM metodu gautas nuotraukas (1.3 pav.) ir papildomą programinę įrangą, pavyzdžiui, *ImageJ* (NIH, JAV), galima išmatuoti pluošto gijų ar porų diametrą [31].



1.3 pav. Stiklo pluošto filtro SEM nuotrauka, padidinimas 10 000 kartų

1.4.2. Porų dydis

Viena iš svarbiausių elektrinio verpimo technika gautų membranų savybių yra porų dydis ir porų dydžio pasiskirstymas. Kadangi nanopluoštų pagrindu sukurtos membranos vis dažniau pritaikomos įvairiose pramonės srityse, šių parametru nustatymas tapo itin aktualus [28]. Filtrų porų dydis apibūdinamas nustatant vidutinį porų diametrą ir porų dydžio pasiskirstymą. Vidutinis membraninio filtro porų dydis nurodo sulaikomų dalelių dydį [32]. Pagal prieinamumą poros yra skirstomos į atviras, aklinas ir uždaras (1.4 pav.). Kadangi uždaros poros yra nepasiekiamos, o aklinos poros neleidžia dujų srautui tekėti, matuojamas tik atvirų porų dydis ir jų pasiskirstymas [33].



1.4 pav. Porų skirstymas pagal prieinamumą

Porėtų membranų porų dydžio apibūdinimo metodai yra klasifikuojami į dvi pagrindines grupes, atitinkamai į tiesioginius ir netiesioginius metodus. Tiesioginiai metodai apima visus mikroskopinius metodus, kuriuos taikant galima tiesiogiai išmatuoti tik matomas poras. Netiesioginiai metodai yra paremti modeliavimu, siekiant konvertuoti kiekvieno filtro gautus tiesioginius duomenis į grafinį porų dydžio pasiskirstymo vaizdavimą [34]. Tiesioginiai metodai – atominės jėgos mikroskopija ir SEM yra taikomi tuomet, kai membranos poros yra cilindrinės formos ir tiesios, jei porų struktūra nėra cilindrinė ir gerai apibrėžta, šie metodai nėra tinkami tiksliai nustatyti [4, 28]. Plačiausiai naudojami netiesioginiai porų dydžio matavimo metodai yra gyvsidabrio porometrija, skysčių ekstruzijos porometrija ir kapiliarinio srauto porometrija. Gyvsidabrio porometrijos metodas paremtas slėgio, reikalingo gyvsidabrio išstūmimui iš medžiagos porų, matuoti. Pagrindiniai šio metodo trūkumai yra gyvsidabrio toksiskumas ir lanksčių membranų išlenkimas dėl didelio slėgio, kuris reikalingas klampiam gyvsidabriui išstumti iš itin mažų porų. Skysčio ekstruzijos porometrija daugeliu atveju yra tinkamas metodas nanopluoštų membranoms tirti, tačiau šiuo metodu išmatuojamas bendras porų tūris, o ne porų skersmuo. Kapiliarinio srauto porometrija yra paprastas ir efektyvus būdas, leidžiantis greitai ir tiksliai išmatuoti porų dydį ir jų pasiskirstymą [4, 35].

1.4.3. Kapiliarinio srauto porometrija

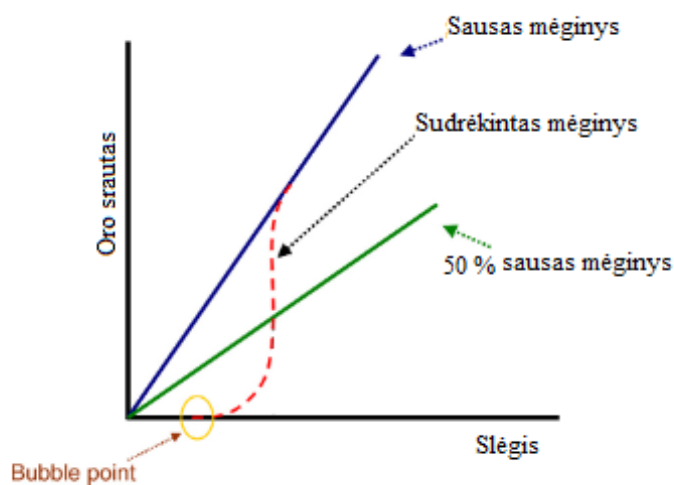
Kapiliarinio srauto porometrija – metodas, kuris plačiai naudojamas neautinių polimerinių membranų porų dydžiui nustatyti. Šis būdas yra pagrįstas nereaguojančių dujų, dažniausiai oro, tekėjimu per sudrėkintą mėginį ir per tą patį sausą mėginį. Mėginys drėkinamas žinomo paviršiaus įtempimo skysčiu. Dėl proceso metu taikomo žemo slėgio nanopluoštų porėta struktūra nėra iškraipoma [4]. Slėgis, reikalingas skysčiui išstumti iš porų, koreliuoja su porų dydžiu. Porų dydis ir porų dydžio pasiskirstymas apskaičiuojamas pagal 1.4.3.1 formulę [28].

$$D = \frac{4\gamma \cos\theta}{p}; \quad (1.4.3.1)$$

čia D – porų skersmuo; γ – drėkinančio skysčio paviršiaus įtempis; θ – drėkinančio skysčio sąlyčio (drėkinimo) kampas; p – diferencinis slėgis.

Tuo pačiu metu matuojamas diferencinis dujų slėgis ir dujų srautas, pradedant nuo sudrėkinto mėginio, po to atliekant identišką matavimą su sausu mėginiu. Srauto pokytis matuojamas kaip slėgio funkcija tiek sausam, tiek sudrėkintam mėginiui [29]. Membranos porų dydžio pasiskirstymui nustatyti naudojamas intervalas, esantis sudrėkinto mėginio kreivėje, nuo taško, kuriame atsiranda dujų srautas, iki taško, kuriame susikerta sudrėkinto ir sauso mėginio kreivės. Didžiausio skersmens poros nustatomos atitinkamai pagal burbulo tašką (*Bubble point*) – tai taškas, nurodantis slėgį,

kuriame pastebėtas dujų srautas per sudrėkintą membraną. Taškas, kuriame susikerta sauso ir sudrėkinto mėginio kreivės, naudojamas mažiausio diametro poroms nustatyti. Tipinės sauso ir sudrėkinto mėginio slėgio funkcijos kreivės pavaizduotos paveiksle (1.5 pav.) [4, 36].



1.5 pav. Tipinės sauso ir sudrėkinto mėginio slėgio funkcijos kreivės

Esant drėgnam mėginiui, visų pirma skystis išstumiamas iš didžiausių porų, didėjant oro srautui, skystis išstumiamas iš mažesnių porų, kol galiausiai pasiekiamos mažiausios poros. Vidutinis porų skersmuo yra taškas, kuriame pusė oro srauto pereina per membranos poras, kurios yra didesnės nei vidutinio skersmens poros. Kadangi reikalingas mažesnis slėgis, kad srautas pereitų per didesnes poras, nei per mažesnes poras, vidutinis porų skersmuo parodo, kurios poros bus svarbios filtravimo procese [36]. Kaupiamasis ir diferencinis oro srauto pasiskirstymas nustatomas pagal drėgno ir sauso mėginio slėgio funkcijos kreives. Kaupiamąjo oro srauto pasiskirstymas yra dujų srauto santykis sudrėkintame ir sausame mėginyje ir apskaičiuojamas pagal 1.4.3.2 formulę. Mažiausias porų dydis nustatomas, kai kaupiamąjo srauto vertė yra lygi vienetui, didžiausias – kai kaupiamąjo srauto vertė lygi nuliui [33].

$$Q = \frac{V_D}{V_S}; \quad (1.4.3.2)$$

čia V_D ir V_S – dujų srautas, atitinkamai sudrėkintame ir sausame mėginyje; Q – kaupiamasis oro srautas.

Vienas iš svarbiausių kapiliarinio srauto porometrijos veiksnių – drėkinančio skysčio pasirinkimas. Svarbu parinkti tinkamą drėkinantį skystį, nes nuo jo priklauso galutiniai rezultatai. Drėkinantis skystis turi būti chemiškai inertiškas ir nebrinkinti mėginio, tinkamai drėkinti membraną – savaime tekėti į poras, kontaktinis kampas lygus nuliui, turėti mažą garų slėgį (neišgaruoti) ir mažą paviršiaus įtempimą [4]. Vanduo, alkoholiai, silikoninė alyva, perfluoroeteriai, fluorinti angliavandeniliai yra dažniausiai naudojamos medžiagos kaip drėkinantis skystis. Vanduo ir alkoholiai gali greitai išgaruoti ir mėginiai dalinai išdžiūti prieš pradėdant matavimus, be to, vanduo ($\gamma=0,072$ N/m) ir alkoholiai pasižymi dideliu paviršiaus įtempimu, todėl dažniau naudojami perfluoroeteriai ar fluorinti angliavandeniliai ($\gamma=0,016$ N/m). Tai reiškia, kad norint išmatuoti tą patį porų dydį, naudojant vandenį kaip drėkinantį skystį, reikia taikyti keturis kartus didesnę slėgį, negu kaip drėkinantį skystį naudojant fluorintus angliavandenilius, kurie taip pat pasižymi mažu garų slėgiu, nebrinkina ir nereaguoja su mėginiais [37].

1.4.4. Filtravimo efektyvumas

Filtravimo efektyvumas nurodo kiek procentų KD bus pašalinta iš filtruojamo oro srauto. Filtravimo medžiagos filtravimo efektyvumas gali būti paskaičiuojamas pagal 1.4.4.1 formulę.

$$\eta = \left(\frac{C_1 - C_2}{C_1} \right) \cdot 100\%; \quad (1.4.4.1)$$

čia η – filtravimo efektyvumas; C_1 ir C_2 – kietųjų dalelių koncentracija atitinkamai prieš ir po filtravimo.

Įprasto neaustinio pluoštinio filtro filtravimo efektyvumas kyla, didėjant filtro gijų tankumui, kuris yra tiesiogiai proporcingas oro slėgio kritimui. KD sulaikymas yra glaudžiai susijęs su slėgio kritimu. Filtrai, kurie pasižymi mažesniu slėgio kritimu, turi mažesnę pasipriešinimą, dėl ko padidėja darbinis oro srautas ir filtravimo kokybės faktorius. Dėl šios priežasties itin didelis dėmesys yra skiriamas elektrinio verpimo būdu gautiems pluoštams, kadangi jie pasižymi mažu slėgio kritimu ir dideliu filtravimo efektyvumu [16, 38]. Pagal KD_{10} , $KD_{2,5}$ ir itin smulkių $KD_{1,0}$ dalelių filtravimo efektyvumą, oro filtrai yra skirstomi į pirmines, vidutinio ir aukšto efektyvumo filtravimo sistemas (žr. 1.3 lentelę). Stiklo ar aktyvintos anglies pluoštai priskiriami pirminėms ir vidutinio efektyvumo filtravimo sistemoms, o didelio efektyvumo filtravimo sistemoms priskiriami stiklo pluošto ar nanopluošto filtrai su itin mažomis poromis. Filtravimo efektyvumas priklauso nuo filtro porų dydžio ir pasiskirstymo, srauto greičio, slėgio nuostolių, filtruojamų dalelių savybių, tokių kaip dydis, forma, koncentracija [16].

1.3 lentelė. Filtravimo sistemų klasifikacija pagal KD sulaikymo efektyvumą

Klasifikacija	Efektyvumas esant darbiniam greičiui (%)		Pradinis pasipriešinimas esant darbiniam greičiui (Pa)
Pirminė filtravimo sistema	KD_{10} $KD_{2,5}$ $KD_{1,0}$	0 – 20 0 – 12 0 – 10	Žemiau 30
Vidutinio efektyvumo filtravimo sistema	KD_{10} $KD_{2,5}$ $KD_{1,0}$	20 – 40 12 – 30 10 -15	Žemiau 50
Aukšto efektyvumo filtravimo sistema	KD_{10} $KD_{2,5}$ $KD_{1,0}$	70 – 100 65 – 100 60 - 100	Žemiau 300

Renkantis filtrą būtina atsižvelgti ne tik į filtravimo efektyvumą, bet ir į filtravimo efektyvumo kokybės faktorių (QF). Tai matas, kuris nurodo kaip efektyviai yra pašalinamos dalelės iš srauto, įvertinant slėgio nuostolius ir filtro eksploataavimo trukmę. Aukštos kokybės filtras yra tas, kuris gali pasiekti aukštą filtravimo efektyvumo lygį, išlaikant mažą slėgio kritimą ir ilgą tarnavimo laiką [39]. QF apibrėžiamas kaip filtravimo efektyvumo ir slėgio kritimo santykis, išreiškiamas Pa^{-1} vienetais ir apskaičiuojamas pagal 1.4.4.2 formulę. Didesnis QF rodo didesnę filtro veiksmingumą šalinant daleles iš oro srauto [40].

$$QF = - \frac{\ln P}{\Delta P}; \quad (1.4.4.2)$$

čia P – dalelių prasiskverbimo greičio santykis $(1-E)$; E – bendras filtravimo efektyvumas; ΔP – slėgio nuostoliai filtre.

1.4.5. Filtro hidraulinis pralaidumas ir slėgio nuostoliai

Poringų filtravimo sistemų hidraulinis pralaidumas – tai medžiagos savybė, apibūdinanti gebėjimą leisti skysčiui ar dujoms prasiskverbti pro ją. Filtro hidraulinis pralaidumas išreiškiamas kubiniais metrais per sekundę vienam kvadratiniam metrui filtro ploto esant tam tikram slėgio kritimui ir įprastai apskaičiuojamas pagal Darcy dėsnį (1.4.5.1 formulė). Plačiausiai naudojamas oro pralaidumo matavimo būdas yra slėgio kritimo fiksavimas ir oro srauto matavimas. Oras įsiurbiamas per suspaustą filtrą į uždara kamerą ir išleidžiamas per angą, manometru išmatuojamas slėgio pokytis [41].

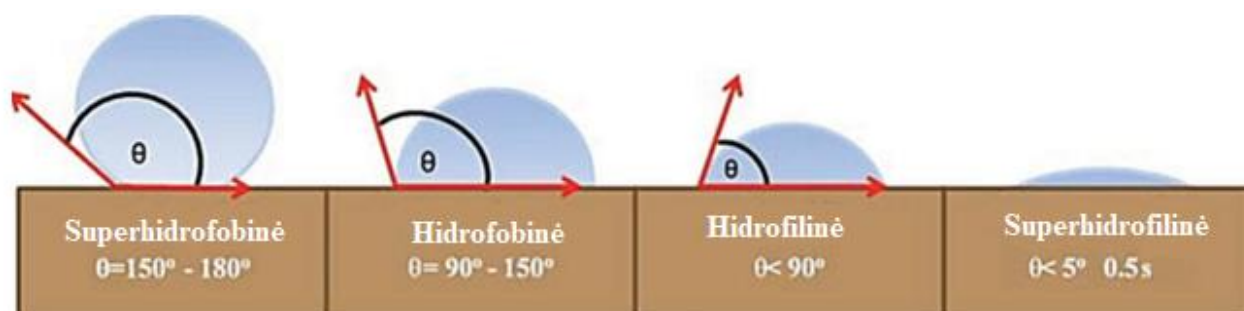
$$K/r^2 = u \cdot \mu/r^2 \cdot \nabla p; \quad (1.4.5.1)$$

čia K – hidraulinis pralaidumas; μ – skysčio klampa; ∇p – slėgio gradientas; u – vidutinis skysčio greitis.

Slėgio kritimas reiškia slėgio sumažėjimą, kuris atsiranda skysčiui ar dujoms tekant per filtrą. Kai skysčio ar dujų srautas praeina per filtrą, jis susiduria su filtro medžiagos pasipriešinimu, dėl kurio srauto slėgis sumažėja. Slėgio kritimas dažnai matuojamas slėgio vienetais ir yra energijos kiekio, kuris prarandamas dėl filtro medžiagos atsparumo, matas. Slėgio nuostoliai filtre paprastai matuojami naudojant diferencinio slėgio matuoklį, kuris matuoja slėgio skirtumą tarp slėgio prieš filtrą ir po. Slėgio nuostoliai yra svarbus parametras, į kurį reikia atsižvelgti renkantis filtrą. Filtras su dideliais slėgio nuostoliais naudos daugiau energijos, padidėja eksploataavimo išlaidos. Kita vertus, filtrams su mažais slėgio nuostoliais būdingas mažesnis filtravimo efektyvumas, kadangi dalelės gali lengviau prasiskverbti pro filtrą. Todėl, norint pasiekti optimalų filtro veikimą, svarbu atsižvelgti tiek į filtro slėgio nuostolius, tiek į filtravimo efektyvumą [2].

1.4.6. Filtro hidrofiliškumas

Kitas svarbus veiksnys, darantis įtaką vandens filtravimo efektyvumui, yra filtro hidrofiliškumas (1.6 pav.). Hidrofilinės filtravimo membranos turi mažesnę kontakto kampą su vandeniu, dėl ko filtravimo metu sumažėja kapiliarinis slėgis, padidėja srautas ir dalelių atskyrimas vyksta efektyviau. Be to, hidrofiliniai filtrai turi mažesnę užsikimšimo galimybę.



1.6 pav. Medžiagų skirstymas pagal vandens lašelių kontaktinį kampą

Filtravimo medžiagos paviršiaus drėkimas priklauso nuo mikrostruktūros ir cheminės prigimties, norint padidinti filtro hidrofiliškumą, filtro paviršius gali būti modifikuojamas [42]. Filtro hidrofiliškumas įprastai yra nustatomas matuojant vandens ir filtro kontaktinį kampą (θ_e) – tai

pagrindinis rodiklis, naudojamas nustatyti ar skystis drėkina medžiagą hidrofiliškai ar hidrofobiškai. Priklausomai nuo vandens lašelių kontakto kampo, medžiagos skirstomos į: hidrofiliškas ($\theta_e < 90^\circ$), hidrofobines ($90^\circ < \theta_e < 150^\circ$) ir superhidrofobines ($\theta_e > 150^\circ$). Neaustinės membranos hidrofiliškumas priklauso nuo pasirinkto polimero rūšies. Membranos, kurios yra pagamintos iš hidrofiliščių polimerų, pavyzdžiui, polivinilo alkoholis ar polietileno oksidas, pasižymės hidrofiliškumu [43].

1.4.7. Filtro kristališkumas

Kristališkumas yra matas, nurodantis polimero grandinių išsidėstymo medžiagoje pasikartojimą. Didesnis kristališkumas rodo tolygesnį polimerų grandinių išsidėstymą, o mažesnis rodo daugiau netvarkos ir atsitiktinumo. Didesnis kristališkumas padidina mechaninį stiprumą, terminį stabilumą ir standumą, tačiau gali sumažinti lankstumą ir padidinti trapumą. Kristališkumas taip pat gali turėti įtakos filtrų membranų pralaidumui ir selektyvumui. Kai kurie polimerai, pavyzdžiui, polietilenas ir polipropilenas, turi didelį kristališkumą, šios medžiagos yra žinomos dėl savo mechaninio stiprumo ir ilgaamžiškumo, tačiau gali būti ne tokios veiksmingos filtravimo srityse, kurioms reikalingas didelis selektyvumas ar pralaidumas. Elektrinio verpimo būdu gautų filtrų membranų kristališkumas priklauso nuo kelių veiksnių, tokių kaip polimero pasirinkimas, elektrinio verpimo sąlygos, tolesni membranų apdorojimo metodai. Pavyzdžiui, tirpiklių ar priedų naudojimas elektrinio verpimo metu gali turėti įtakos susidariusios membranos kristališkumo laipsniui [44]. Rentgeno spindulių difrakcija, infraraudonoji spektroskopija, Furjė transformacinė infraraudonųjų spindulių spektroskopija (FTIR), Ramano spektroskopija, terahercinio laiko srities spektroskopija ir branduolių magnetinis rezonansas (BMR) yra plačiausiai naudojami metodai medžiagos kristališkumui nustatyti [45].

1.4.8. Filtro patvarumas ir atsparumas

Nustatyta, kad kai kurie polimerai, pavyzdžiui, poliamidas, poliuretanai, polietileno tereftalatas ar polikarbonatai, yra labai patvarūs ir chemiškai atsparūs. Šie polimerai dažnai naudojami gaminant filtrus, pasižyminčius dideliu cheminiu atsparumu. Biologiškai skaidūs polimerai, tokie kaip polikaprolaktonas ar polivinilo alkoholis, pasižymi mažesniu ilgaamžiškumu ir atsparumu. Cheminis filtro paviršiaus modifikavimas – tai vienas iš būdų, siekiant pagerinti filtro patvarumą iš atsparumą. Įprastai yra įvedamos naujos funkcinės grupės arba padengiama danga. Nanodalelių, anglies nanovamzdelių ar kitų medžiagų įtraukimas taip pat gali pagerinti elektrinio verpimo būdu gautų filtrų mechanines savybes [46].

1.5. Neaustinių pluoštinių medžiagų pritaikymo sritys

Aplinkosaugoje. Filtravimo ir dalelių atskyrimo procesai, naudojant smulkias akytas membranas, tampa vis svarbesni ir vis dažniau pritaikomi įvairiose pramonės šakose, įskaitant dujų ir skysčių filtravimą. Prastas oro filtravimo efektyvumas dažniausiai yra susijęs su santykinai didelėmis filtro poromis, netolygiu pluoštų išsidėstymu ir prastomis mechaninėmis savybėmis. Naujų, efektyvių ir ilgaamžių filtravimo sistemų poreikis yra labai didelis. Palyginti su tradicinėmis filtravimo sistemomis, itin elektrinio verpimo būdu gauti pluoštai turi daug privalumų, tokių kaip didelė paviršiaus energija, smulkios porėtos struktūros su santykinai dideliu stiprumu – filtravimo metu sunaudojama mažiau energijos ir padidinamas mažų dalelių sulaikymo efektyvumas, kuris dažnu atveju siekia 99,99 % [5]. Ore esantys teršalai apima ne tik KD, bet ir daugybę mikroorganizmų, lakių organinių junginių, kurių negalima atskirti įprasta membranine filtravimo sistema. Sukurti daugiasluoksniai nanopluoštiniai filtrai pasižymi mažu slėgio kritimu ir yra ilgaamžiški, sulaiko itin

smulkias daleles [47]. Kaip alternatyva įprastoms membranoms, neaustiniai nanopluoštai naudojami vandens gėlinimo procesuose, efektyvumas siekia iki 99,95 % [48]. Kitas galima pritaikymas – vandens dejonizacija. Pastebėta, kad naudojant nanopluoštus, elektrosorbcijos pajėgumas yra aukštesnis, nei naudojant aktyvuotą anglį, austus anglies pluoštus, anglies nanovamzdelius ar grafeną, todėl elektrinio verpimo būdu gauti pluoštai gali būti naudojami ir labai druskingo jūros vandens dejonizacijai [49]. Be to, nanopluoštai gali būti naudojami sunkiųjų metalų, dažų molekulių, mikroorganizmų, medikamentų šalinimui iš vandens. Metalų jonų pašalinimas iš nuotekų priklauso nuo pluošte esančių specifinių funkcinių grupių ir metalų jonų sąveikos. Biologiniai nanopluoštai, sukurti vandens valymui, prisideda prie tvarumo užtikrinimo proceso, nes yra ilgaamžiški ir gaminami iš natūralių medžiagų, pavyzdžiui, celiuliozės [50].

Pramonėje. Iš polimerų, tokių kaip nailonas-6, polietilenas, polipropilenas, išverptų pluoštų gijos yra pakankamai mažo skersmens, tokie pluoštai naudojami neperšlampamiems paviršiams, dirbtinei odai, šluostėms, apsauginiams audiniams gaminti, kompozitinėms medžiagoms, naudojamoms kariuomenėje ar statybos sektoriuose, sutvirtinti [5]. Akyta nanopluoštų struktūra yra viena iš svarbiausių savybių biologiniuose jutikliuose, kadangi labai porėtas tarpusavyje susijusių porų tinklas užtikrina būtinus deguonies ir maistinių medžiagų transportavimo kelius, kurie yra itin svarbūs ląstelių augimui ir regeneracijai, tad nanopluoštų membranos idealiai tinka audinių konstrukcijoms kurti [28]. Apsauginiai rūbai, kurie gaminami naudojant anglies adsorbentus, turi daug trūkumų: vandens ir oro pralaidumas, didelis drabužio svoris ir degumas. Nanopluoštų naudojimas apsauginiams drabužiams užtikrina pageidaujamas apsauginių drabužių savybes: lengvas ir kvėpuojantis audinys, pralaidumas orui ir vandens garams, atsparumas tirpikliams ir kitoms cheminėms medžiagoms. Elektrinio verpimo metu susidaro nanopluoštai, kurie yra sudaryti iš kelių sluoksnių, turi didelį poringumą, itin mažas poras ir atsparumą cheminėms medžiagoms, todėl tokie pluoštai idealiai tinka apsauginiams drabužiams gaminti [51].

Medicinoje. Biologiškai suderinami ir skaidūs elektrinio verpimo technologija gauti pluoštiniai karkasai yra dažnai naudojami audinių regeneracijai, kadangi tokie pluoštai užtikrina ląstelėms ir audiniams natūralią aplinką, imituojant tarpląstelinę matricą, stebimas teigiamas poveikis ląstelių tarpusavio sąveikai. Polimerai, tokie kaip poliapieno-ko-glikolio rūgštis, polikaprolaktonas, šilko fibroinas, naudojami kaulinio audinio regeneracijai. Tyrimai rodo, jog nanopluošto karkasas iš polikaprolaktono sustiprina ląstelių adheziją, dauginimąsi ir padėjo ląstelėms diferencijuotis [51]. Nanopluoštinės medžiagos tapo labai lanksčia vaistų, skirtų įvairioms ligoms gydyti, pristatymo organizme priemone. Vaisto ir polimero pasirinkimas gali būti tiesiogiai pritaikomas konkrečios ligos atvejui, tokios sistemos padidina terapinę vaistinių preparatų naudą ir sumažina nepageidaujamą šalutinį poveikį [52]. Nors atlikti tyrimai rodo, kad nanopluoštai yra tinkama struktūra įvairių tipų ląstelėms vystytis ir augti bei sėkmingai yra naudojami įvairių audinių, tokių kaip kaulinio, kremzlinio, nervinio, atkūrimui, tačiau nanopluoštų naudojimas biomedicininiams tikslams dėl nedidelio atliktų tyrimų kiekio yra vis dar yra ribotas [53].

1.6. Literatūros apžvalgos santrauka

Aplinkos oro ir patalpų tarša tapo viena iš svarbiausių aplinkosauginių problemų šiomis dienomis, kasdien milijonai žmonių kvėpuoja užterštu oru, dėl ko padidėja rizika susirgti plaučių bei širdies ir kraujagyslių ligomis. Kietosios dalelės – tai mišinys, sudarytas iš ore esančių dalelių ir skysčio lašelių, kuris gali būti sudarytas iš įvairių komponentų: rūgščių, sulfatų, nitratų, organinių junginių, metalų. Tinkamai išvalytas oras, kuriuo kvėpuojame užtikrina geresnę savijautą, darbingumą ir sumažina

įvairių susirgimų riziką. Vienas iš plačiausiai naudojamų kietųjų dalelių ir kitų oro teršalų šalinimo būdų yra filtravimas – tai itin efektyvus ir pigus metodas veiksmingam teršalų šalinimui. Santykinai didelės filtro poros, netolygus pluošto išsidėstymas ir prastos filtro mechaninės savybės dažniausiai lemia žemą oro filtravimo efektyvumą. Todėl ypač svarbu sukurti medžiagas, kurios pasižymi aukšta filtravimo kokybe ir geromis mechaninėmis savybėmis. Anksčiau naudoti stiklo ar anglies pagrindo pluoštai, skirti ore esančių lakiųjų organinių junginių, bakterijų ir kitų kietųjų dalelių pašalinimui, yra pakeičiami elektrinio verpimo technika gautais nanopluoštais. Elektrinis verpimas – tai procesas, kurio metu iš polimero tirpalo ar lydalo suformuojami mikro- arba nanopluoštai. Pagal tai, kokioje būsenoje yra naudojamas polimeras, elektrinis verpimas yra skirstomas į tirpalo ir lydalo elektrinį verpimą. Tirpalo elektrinio verpimo procese naudojami polimerai, kurie gerai tirpsta įprastiniuose tirpikliuose, pavyzdžiui, polistirenas, polivinilchloridas, polibutileno sukcinatas, Polimerai, kurie sunkiai tirpsta įvairiuose tirpikliuose, naudojami pluoštams gaminti tiesiogiai iš lydalo. Lydalo elektrinio verpimo procese naudojami polimerai, pasižymintys termoplastinėmis savybėmis, pavyzdžiui, polietilenas ar polipropilenas. Abiem atvejais gaunamos neaustinės pluoštinės membranos, kurioms būdingas didelis paviršiaus plotas, porėta struktūra, mažas pluoštų bei porų diametras, aukštas dalelių sulaikymo efektyvumas, maži slėgio nuostoliai. Bendrai pagrindinės filtravimo medžiagų savybės yra šios: porų dydis ir porų pasiskirstymas, filtravimo efektyvumas ir filtro kokybės faktorius, hidraulinis pralaidumas ir slėgio kritimas, hidrofiliškumas, kristališkumas, atsparumas ir patvarumas.

Neaustiniai polimeriniai pluoštai naudojami ne tik orui valyti, tačiau pritaikomi ir kitose srityse. Pluoštiniai filtrai dažnai naudojami įvairiems vandens teršalams šalinti ar druskingam vandeniui dejonizuoti. Be to, elektrinio verpimo proceso metu gauti nanopluoštai sėkmingai naudojami įvairiems apsauginiams drabužiams, nedegiems audiniams gaminti, biologiniams jutikliams kurti. Taip pat vis dažniau naudojami medicinoje – karkasams audinių inžinerijoje, tvarsčiams gaminti, ląstelių kultūroms auginti.

2. Metodologinė dalis

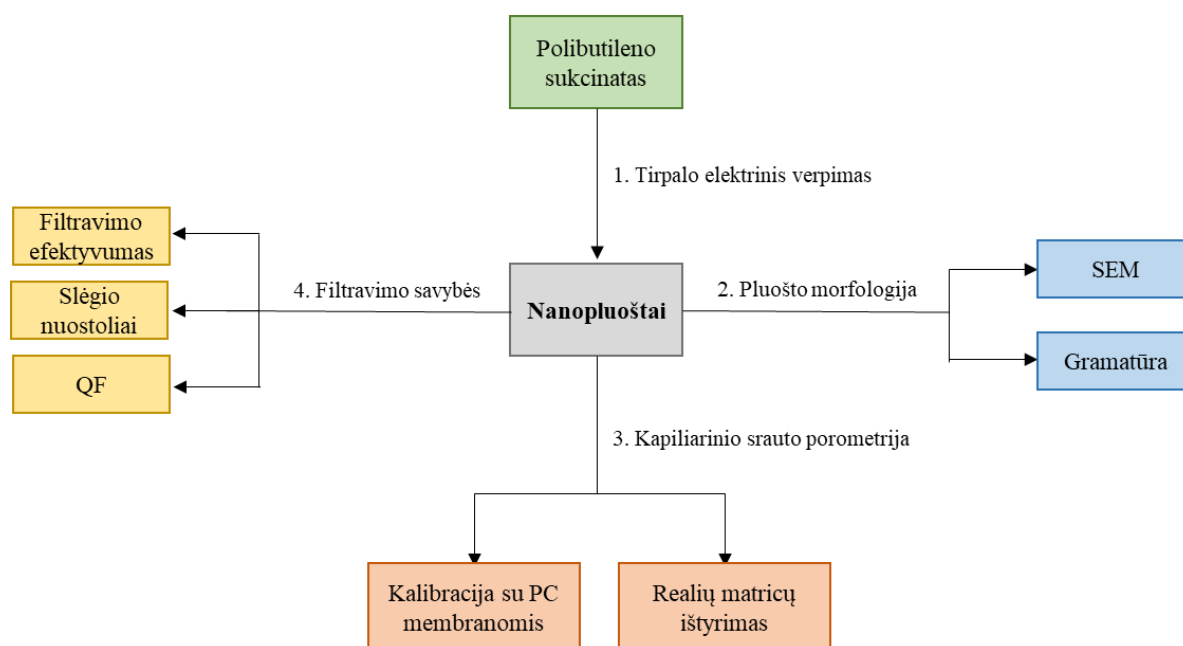
2.1. Medžiagos ir tyrimo metodai

Šiame skyriuje pateikiamas tyrimo planas, aprašoma medžiagos ir tyrimo metodai, pateikiamos principinės įrenginių schemos, aprašomos pagrindinės jų dalys ir veikimo principas. Tyrimo metodika suskirstyta į šias dalis:

1. tyrimo planas;
2. polimeras ir tirpikliai;
3. nanopluosto gamybos technologija;
4. pluošto morfologinė analizė;
5. filtro gramatūros nustatymas;
6. pluošto porų dydžio ir porų dydžio pasiskirstymo nustatymas;
7. filtravimo efektyvumo ir slėgio nuostolių matavimas;

2.1.1. Tyrimo planas

Tyrimas atliktas keturiais etapais: nanopluoštų paruošimas, pluošto morfologijos analizė, porų dydžio nustatymas kapiliarinės porometrijos metodu ir filtravimo savybių tyrimas (2.1 pav.).



2.1 pav. Tyrimo planas

2.1.2. Polimeras ir tirpikliai

Kaip filtro pagrindas buvo naudotas *Spunbond* neaustinis pluoštinis audinys, pagamintas iš polipropileno lydalo. Pagrindiniai šio audinio privalumai: stipri, lengva, vandeniui ir cheminių medžiagų poveikiui atspari, pigi medžiaga [54].

Tirpalo elektriniam verpimui buvo paruoštas polibutileno sukcinato (PBS) 15 % tirpalas, kuris naudojamas nanosluksnio formavimui. PBS yra biologiškai skaidus polimeras, pasižymintis geromis mechaninėmis savybėmis, atsparumu cheminėms medžiagoms ir karščiui. 1,5 g PBS granulių ištirpinta 6 ml chloroformo sumaišyto su 4 ml skruzdžių rūgšties (98 %). Polimeras tirpinamas parą laiko, 45 °C temperatūroje, nuolat maišant.

2.1.3. Nanopluosto gamybos technologija

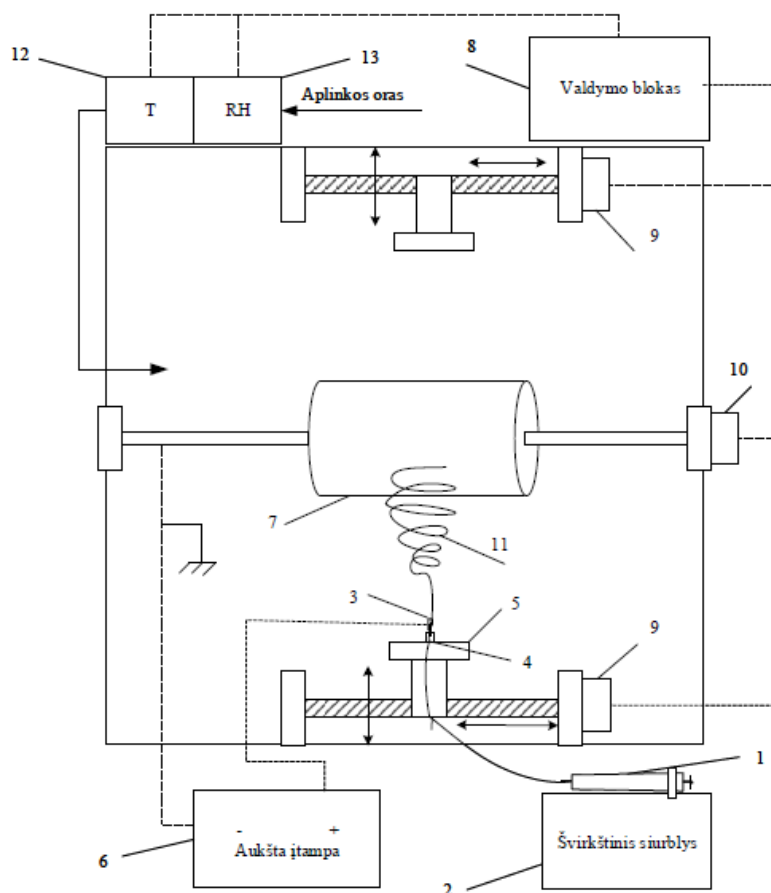
Nanopluosto formavimas buvo atliktas Kauno technologijos universiteto Aplinkosaugos technologijos katedros 3D spausdinimo laboratorijoje, naudojant tirpalo elektrinio verpimo stendą (SE-01C, Bious Labs, Lietuva) (2.2 pav.). Elektrinio verpimo proceso sąlygos nurodytos 2.1 lentelėje. Paruoštas polimero tirpalas įtraukiamas į 10 ml švirkštą (1), kuris įtvirtinamas į švirkštinį siurbli (2), tirpalas iš švirkštinio siurblio teflonine žarnele tiekiamas į 23 kalibro adatą (3), kuri yra įtvirtinta metaliniame adatos laikiklyje (4), esančiame ant stovelio. Stovelio atstumas nuo būgno gali būti reguliuojamas tiek vertikalia, tiek horizontalia ašimi (5). Stende įmontuotas aukštos įtampos generatorius (galima įtampa 0 – 30 kV) (6), kurio teigiamas krūvis yra tiekiamas į adatą – susidaro teigiamai įkrautas elektrodas, kolektorius (būgnas) (7) yra įžemintas. Valdymo bloku (8) yra valdomi adatos pozicijos nustatymo varikliai (9) ir kolektoriaus sukimosi variklis (10). Švirkštinio siurblio ir aukštos įtampos generatorių valdymas ir parametrų nustatymas vyksta tiesiogiai prietaisuose. Prasidėjus elektrinio verpimo procesui, esant aukštai įtampai ir polimero tirpalo tiekimui, susidaro kūgio formos (11) čiurkšlė, kuri nusėda ant kolektoriaus paviršiaus. Stendo temperatūra ir santykinė drėgmė reguliuojama atitinkamai šildytuve (12) ir drėkintuve (13) (žr. 2.3 paveikslą). *Spunbond* neaustinis pluoštas buvo padengtas polimero nanosluoksniu, naudojant tirpalo elektrinio verpimo techniką, verpiant skirtingą laiko trukmę: 1; 2,5; 5; 10; 20; 35; 40; 50; 65 min. Paruošiami 25 cm ilgio ir 5 cm pločio pluoštai, kurie bus naudojami tolimesniuose tyrimuose.



2.2 pav. Tirpalo elektrinio verpimo stendas

2.1 lentelė. Tirpalo elektrinio verpimo proceso sąlygos

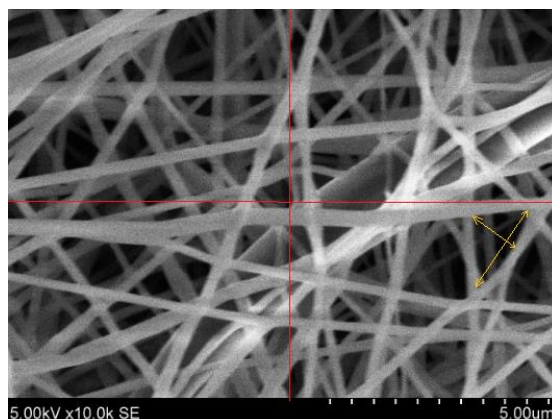
Parametro pavadinimas	Naudotos sąlygos
Santykinė drėgmė stende	50 %
Temperatūra stende	25 °C
Būgno sukimosi greitis	250 aps./min
Įtampa	22 kV
Atstumas nuo adatos iki kolektoriaus	17,5 cm
Švirkštinio siurblio debitas	0,8 ml/val
Adatos kalibras	23



2.3 pav. Tirpalo elektrinio verpimo stendo schema

2.1.4. Pluošto morfologinė analizė

Iš kiekvieno pagaminto pluošto mėginio buvo iškirpti 1x1 cm dydžio gabalėliai, kurie buvo naudojami SEM nuotraukoms gauti (Carl Zeiss EVO MA10, Vokietija). SEM analizei naudojama *ImageJ* programinė įranga. Pasirenkama atitinkamo didinimo nuotrauka, kurioje aiškiausiai matosi pluošto gijos. Kiekviena nuotrauka padalijama į keturis segmentus, kiekviename segmente išmatuojamas kiekvienos pluošto gijos diametras. Pasirenkama analizavimo funkcija ir apskaičiuojama pluošto gijų diametro vidurkis. Porų diametru nustatyti brėžiamos dvi statmenos linijos – viena brėžiama tarp labiausiai nutolusių poros taškų, kita – statmenai per poros vidurį (2.4 pav.). Apskaičiuojamas porų diametro vidurkis.



2.4 pav. Porų skersmens matavimo principas

2.1.5. Filtro gramatūros nustatymas

Neaustinių pluoštų gramatūra rodo kiek gramų nanosluoksnio susidaro viename kvadratiname metre. Iš kiekvieno pluošto 36 mm metaliniu kirtikliu buvo iškirsta po 6 mėginius. Nanosluoksnio svoris buvo nustatytas paruoštus mėginius sveriant elektroninėmis analitinėmis svarstyklėmis (MXA5) (2.5 pav.). Filtro paviršiaus plotas apskaičiuojamas pagal 2.1.5.1 formulę.

$$S = \pi \cdot \left(\frac{1}{2}d\right)^2; \quad (2.1.5.1)$$

čia π – matematinė konstanta, kuri išreiškia apskritimo ilgio ir skersmens santykį; d – filtro skersmuo.



2.5 pav. Elektroninės analitinės svarstyklės

Filtro gramatūra apskaičiuojama pagal 2.1.5.2 formulę.

$$G = \frac{m}{S}; \quad (2.1.5.2)$$

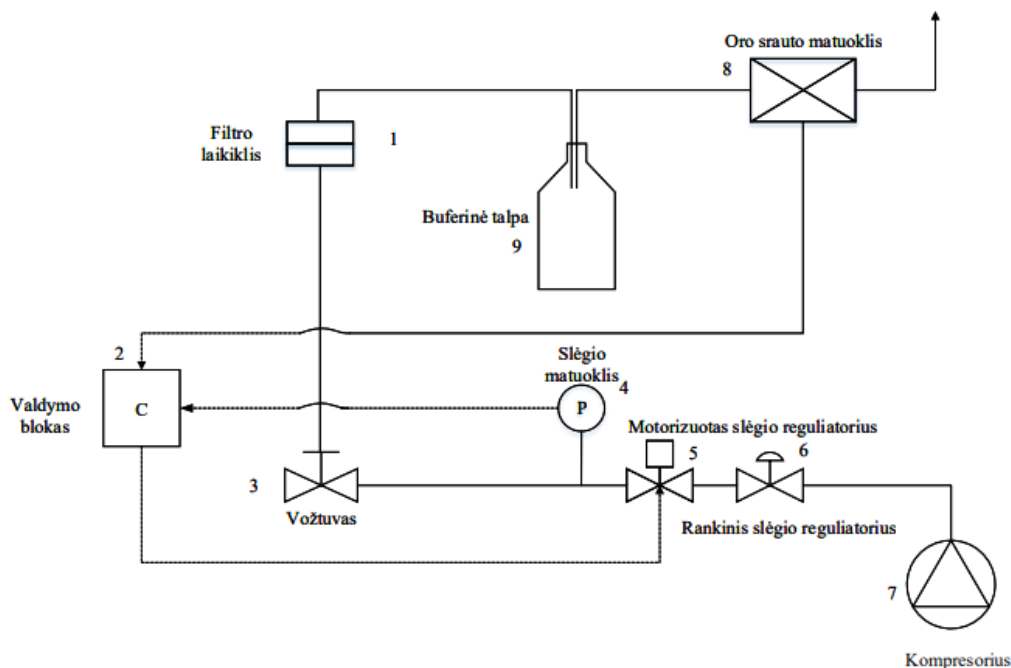
čia m – nanosluoksnio masė; S - nanosluoksnio paviršiaus plotas.

2.1.6. Pluošto porų dydžio ir porų dydžio pasiskirstymo nustatymas

Filtruojančiosios medžiagos porų diametras ir porų dydžio pasiskirstymas nustatytas naudojant kapiliarinio srauto porometrą (CFP-0410, Bious Labs, Lietuva). Principinė prietaiso schema pavaizduota 2.6 pav. Prieš pradėdant matavimus, iš kiekvieno tiriamojo mėginio metaliniu kirtikliu iškertami trys 25 mm skersmens mėginiai. Filtro drėkinimui buvo naudotas perfluoroeteris (Porofil, Anton Paar QuantaTec Inc., JAV). Drėkinančio skysčio savybės pateiktos 2.2 lentelėje.

2.2 lentelė. Drėkinančio skysčio savybės

Porofil	
Cheminė prigimtis	Perfluoroeteris
Paviršiaus įtempis	16 mN/m
Garų slėgis	339 Pa
Klampa	2,2 mPa.s
Drėkinimo kampas	0 °



2.6 pav. Principinė kapiliarinio srauto porometro schema

Tiriamasis mėginys įdedamas į filtro laikiklį (1), mėginys sudrėkinamas Porofil drėkinančiu skysčiu ir sandariai užspaudžiama spaustukais, kad nebūtų oro nutekėjimo. Įjungiamas srauto ir slėgio valdymo blokas (2), oro srautas iš kompresoriaus (7) nukreipiamas į filtrą, atidarant vožtuvą (3). Buferinė talpa (9) apsaugo oro srauto matuoklį nuo vandens patekimo į jį. Matavimo duomenims surinkti naudojama valdymo bloke esanti atminties kortelė. Matavimas ir duomenų įrašymas pradedamas valdymo bloke paspaudus S mygtuką. Valdymo bloke esančiais mygtukais yra didinamas/mažinamas tiekiamo oro srautas. Dešiniuoju mygtuku tiekiamo oro srautas didinamas, kairiuoju – mažinamas (2.7 pav.). Matavimas visų pirma atliekamas su sudrėkintu mėginiu, vėliau identišškai matuojama su tuo pačiu sausu mėginiu.



2.7 pav. Kapiliarinio srauto porometro valdymo blokas

Porometro kalibracijai ir validacijai buvo naudotos komercinės polikarbonatinės membranos, kurioms būdingas tam tikras porų dydis (0,4; 1,0; 2,0 μm). Gauti rezultatai buvo lyginti su SEM analizės rezultatais. Po metodo ir prietaiso validacijos bandymai buvo atlikti su tiriamaisiais mėginiais, kiekvieno mėginio bandymai atlikti po 3 pakartojimus.

Tyrimo metu surinkti oro srauto ir slėgio kitimo duomenys buvo panaudoti filtro porų dydžio ir porų dydžio pasiskirstymo skaičiavimui. Porų skersmuo apskaičiuojamas pagal 2.1.6.1 formulę.

$$d = \frac{4 \cdot \sigma \cdot \cos \theta}{\Delta p}; \quad (2.1.6.1)$$

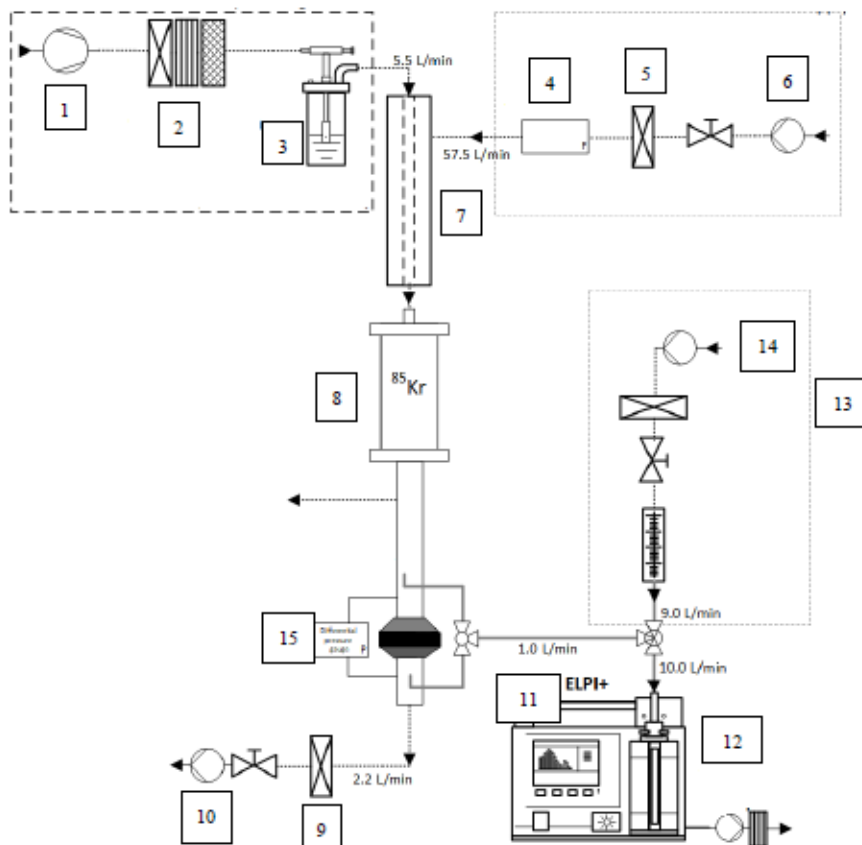
čia σ – drėkinančio skysčio paviršiaus įtempis; θ – drėkinimo kampas; Δp – slėgis.

Iš slėgio funkcijos kreivių nustatomas didžiausias, vidutinis ir mažiausias porų dydis. Didžiausių porų dydį atitinka *Bubble point* – tai taškas, kuriame skystis yra išstumiamas iš porų ir pasirodo pirmas oro burbulas. Mažiausias porų dydis nustatomas taške, kuriame susikerta sauso ir sudrėkinto mėginio slėgio funkcijos kreivės. Vidutinis porų dydis atitinka tašką, kuriame yra vidutinė oro srauto vertė. Porų dydžio pasiskirstymas vaizduojamas histograma, porų dydis suskirstomas į atitinkamus intervalus.

2.1.7. Filtravimo efektyvumo ir slėgio nuostolių nustatymas

Pagamintų membranų aerosolio dalelių filtravimo efektyvumas buvo tiriamas naudojant filtravimo efektyvumo tyrimo stendą (2.8 pav.) [55]. Iš kiekvieno pluošto metaliniu kirtikliu buvo iškirsti 36 mm skersmens mėginiai, kiekvieno mėginio po tris pakartojimus. Membranos filtravimo efektyvumas buvo matuojamas naudojant natrio chlorido aerosolio daleles. Pasiruošiamas 0,1 % NaCl tirpalas: 0,1 g NaCl tirpinama 100 ml distiliuoto vandens.

Tyrimas buvo atliktas palaikant šias aplinkos sąlygas: aplinkos temperatūra 22 °C, santykinė oro drėgmė 50 %.



2.8 pav. Filtravimo efektyvumo nustatymo stendo principinė schema

Pagrindinės filtravimo efektyvumo nustatymo stendo dalys: suslėgto oro kompresorius (1); švaraus oro paruošimo blokas (HEPA klasės oro filtras, tepalų lašelių gaudyklė, drėgmę pašalinantis agentas) (2); Kolisono tipo nebulizatorius (3); difuzinis švaraus paruošto oro (orapūtė (6), sklendė, (HEPA klasės oro filtras (5), oro srauto matuoklis (4)) skiedimo blokas (7); aerozolio dalelių krūvių neutralizatorius (3054 A, TSI Inc.) (8); bandinių laikiklis (15); aerozolio dalelių analizatorius (elektrinis žemo slėgio dalelių impaktorius ELPI+, Dekati Ltd., Suomija) (11) [55].

Paruoštas mėginys patalpinamas į bandinių laikiklį, laikiklis užspaudžiamas spaustukais, kad nebūtų oro pratekėjimo. Suslėgtas oras yra tiekiamas į trijų filtrų sistemą (2), kur yra paruošiamas: iš oro yra pašalinamos aerozolio dalelės ir skysčio lašeliai, santykinė oro drėgmė sumažinama iki 50 %, džiovinant orą silikageliu. Išvalytas oras tiekiamas į nebulizatorių, kurio Kolisono tipo indas yra užpildytas 0,1 % NaCl tirpalu. NaCl dalelių suspensija yra aerolizuojama suspausto oro srautu – aerozolio dalelės pakimba ore. Oro srautas su susidariusiomis aerozolio dalelėmis yra tiekiamas į džiovinimo modulį, kuriame oras ne tik išdžiovinamas, bet praskiedžiamas sauso oro srautu. Į sistemą siurbliu (6) nuolat yra tiekiamas švarus oras, kuris papildomai išvalomas HEPA klasės filtru (5). Švaraus oro tiekimo debitas – 57,5 l/min, matuojama oro srauto matuokliu (4). Skiedimui tiekiamo išvalyto oro debitas 9 l/min, oras tiekiamas į dalelių analizatorių (ELPI+) (11), kur išvalytas oras skiedžiamas santykiu 9:1. Iš difuzinio džiovintuvo į aerozolio dalelių krūvio neutralizatorių yra tiekiamas oro srautas su pakibusiomis NaCl aerozolio dalelėmis, suspensijoje buvęs vanduo išgaruoja, dėl mažos santykinės drėgmės oro sraute. Neigiamas aerozolio dalelių krūvis yra neutralizuojamas bloke esančiu radioaktyviu šaltiniu (8). Oro srautas su neutralizuotomis aerozolio dalelėmis siurbliu (10) yra tiekiamas per tiriamąjį filtrą 5,35 cm/s greičiu. Oro mėginiai vakuuminis siurbliu siurbiami 10 l/min greičiu prieš filtrą, po filtro – skiedžiami švariu oro srautu (9 l/min) ir tiekiami į ELPI+, kuris matuoja aerozolio dalelių koncentraciją realiu laiku. ELPI+ aptinka aerozolio daleles, kurių skersmens ribos yra nuo 6 nm iki 10 μm. NaCl aerozolio dalelių sulaikymo efektyvumas skaičiuojamas pagal 2.1.7.1 formulę.

$$E = \left(\frac{C_0 - C_1}{C_0} \right) \cdot 100 \% \quad (2.1.7.1)$$

čia C_0 – NaCl aerozolio dalelių koncentracija prieš tiriamąjį filtrą; C_1 – NaCl aerozolio dalelių koncentracija išfiltruotame oro sraute (po tiriamojo filtro).

Ištiriamas kiekvieno mėginio NaCl aerozolio dalelių filtravimo efektyvumas ir nustatomi tiriamųjų mėginių slėgio nuostoliai. Slėgio kritimas apskaičiuojamas, iš slėgio, esančio prieš tiriamąjį filtrą atėmus slėgį, esantį po tiriamojo filtro. Slėgis matuojamas manometru.

Atlikus matavimus, apskaičiuojamas kiekvieno tiriamojo mėginio filtravimo kokybės faktorius (QF), kuris įvertina kaip efektyviai filtras sulaiko daleles, atsižvelgiant į proceso metu patirtus slėgio nuostolius. Filtravimo kokybės faktorius apskaičiuojamas pagal 2.1.7.2 formulę.

$$QF = -\ln(1 - E) / \Delta P \quad (2.1.7.2)$$

čia E – filtravimo efektyvumas, išreikštas vieneto dalimis; ΔP – slėgio nuostoliai.

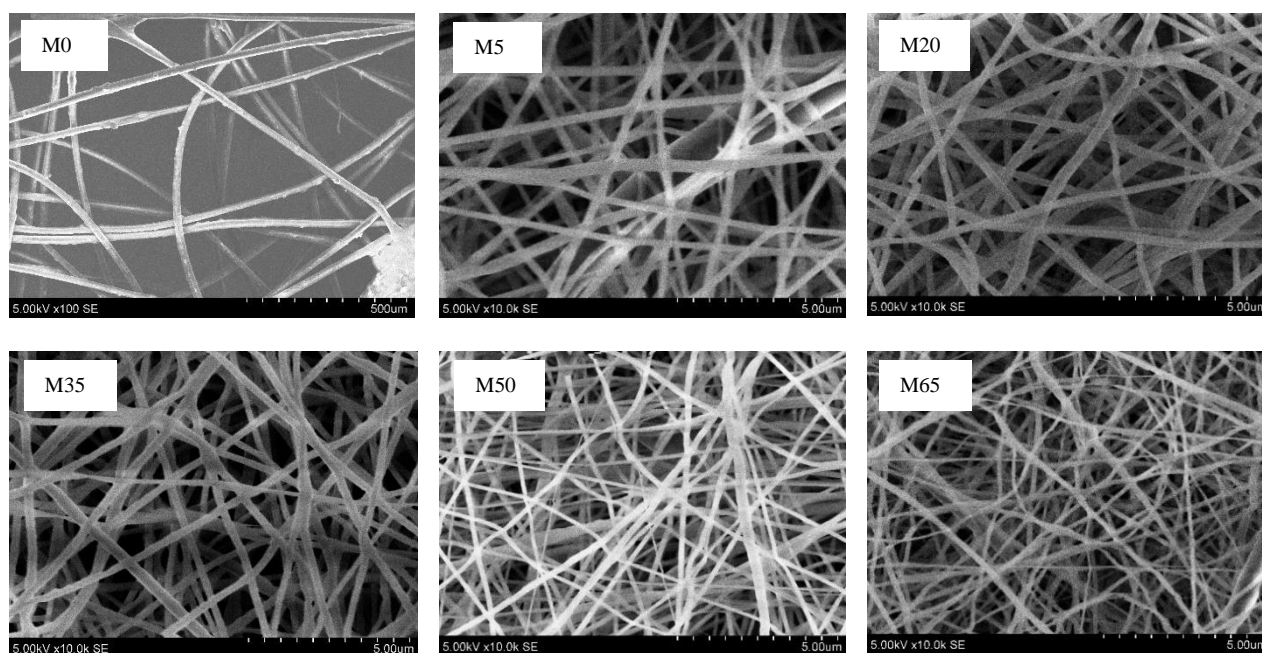
3. Tyrimo rezultatai ir jų aptarimas

Šiame skyriuje aprašoma polimerinių nanopluoštų, pagamintų iš polibutileno sukcinato, morfologinė analizė, filtruojančiosios medžiagos filtravimo savybių tyrimo rezultatai. Taip pat pateikiami komercinių polikarbonatinių membranų ir nanopluoštų porų dydžio ir porų dydžio pasiskirstymo rezultatai, gauti kapiliarinio srauto porometrijos būdu.

3.1. Nanopluoštų morfologinė analizė

3.1.1. SEM analizė

Spunbond neaustinis pluoštinis audinys buvo padengtas skirtingo storio polibutileno sukcinato nanosluoksniu. Tos pačios koncentracijos polibutileno sukcinato tirpalas buvo verpiamas skirtingą laiko trukmę, siekiant nustatyti optimalų verpimo laiką, kuriam esant būtų pasiektas maksimalus filtravimo efektyvumas. Verpimo trukmė turėjo įtakos ne tik polimerinio nanosluoksniu storiumi, bet ir pluošto gijų bei porų diametrai. Nanopluošto paviršiaus struktūros nuotraukos padarytos naudojant skenuojantį elektroninį mikroskopą (S-3400N, Lietuvos energetikos institutas). Naudojant *ImageJ* programinę įrangą, buvo atlikta SEM nuotraukų analizė (3.1 pav.). Pasirinktos nuotraukos, kuriose didinimas yra 10000 kartų.

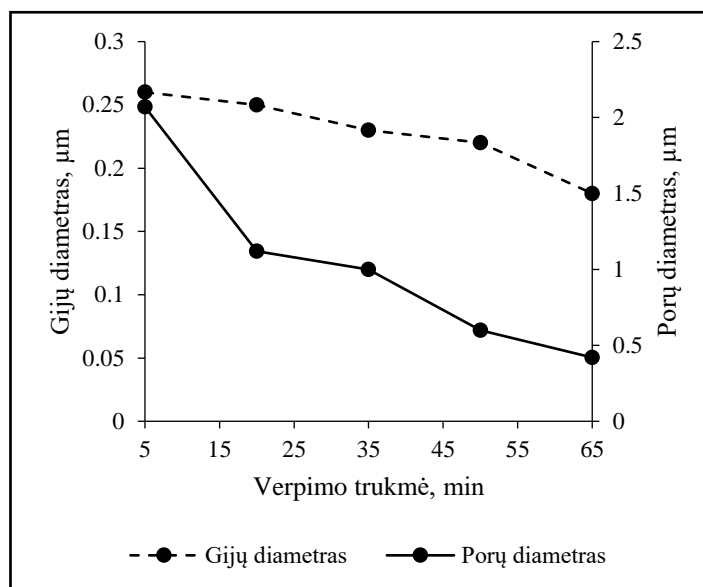


3.1 pav. Mėginių SEM nuotraukos. Optinis didinimas M0 100 x, M5 – M65 10000 x

3.1 lentelė. Vidutinis pluošto gijų ir porų diametras

Mėginys	Gijų diametras, μm	Porų diametras, μm
M0 (<i>Spunbond</i>)	$24,48 \pm 4,97$	$165,50 \pm 5,10$
M5	$0,26 \pm 0,08$	$2,07 \pm 0,50$
M20	$0,25 \pm 0,06$	$1,12 \pm 0,31$
M35	$0,23 \pm 0,08$	$1,00 \pm 0,26$
M50	$0,22 \pm 0,05$	$0,60 \pm 0,12$
M65	$0,18 \pm 0,05$	$0,42 \pm 0,08$

Apskaičiuotas vidutinis pluošto gijų ir paviršinių porų diametras, priklausomai nuo verpimo trukmės (žr. 3.1 lentelę). Elektrinio verpimo sėkmę rodo polimero rutuliukų nebuvimas. Polibutileno sukcinato pluoštų porų diametras kito nuo $0,42 \pm 0,08$ (65 min) iki $2,07 \pm 0,50 \mu\text{m}$ (5 min), gijų diametras kito nuo $0,18 \pm 0,05$ (65 min) iki $0,26 \pm 0,08 \mu\text{m}$ (5 min). Didėjant verpimo trukmei ir išverptų pluoštų kiekiui ant būgno, viršutinių pluošto gijų ir porų diametrai mažėjo (3.2 pav.). Tai reiškia, kad pluošto morfologija priklausė ne tik nuo įtampos, tirpalo tiekimo debito, adatos atstumo nuo kolektoriaus ir kitų procesų sąlygų, bet ir nuo verpimo trukmės.



3.2 pav. Gijų ir porų diametro kitimas priklausomai nuo verpimo trukmės

C. J. Cooper'io ir kt. [56] darbe tirta lydalo elektrinio verpimo iš polibutileno sukcinato parametru įtaka pluošto morfologijai. Nustatyta, kad didėjant įtampai ir lydalo tiekimo debitui, pluošto gijų diametras didėjo, o didėjant atstumui nuo adatos iki kolektoriaus, atvirkščiai – mažėjo. Esant mažesnei nei 15 % polimero koncentracijai susidarė ne gijos, o polimero rutuliukai. Panašūs rezultatai buvo gauti ir kitų autorių darbuose [57, 58].

3.1.2. Gramatūra

Polimerinio nanosluoksnio gramatūra buvo apskaičiuota įvertinant nanosluoksnio masę ir paviršiaus plotą. Iš *Spunbond* neaustinio audinio ir elektrinio verpimo būdu gautų pluoštų 36 mm skersmens kirtikliu buvo iškirta po 6 mėginiai. *Spunbond* 36 mm skersmens mėginio masė buvo $0,015546 \pm 0,001031$ g, kitų bandinių nanosluoksnio masės vertės pateiktos 3.2 lentelėje.

3.2 lentelė. Polimerinio nanosluoksnio masės vertės

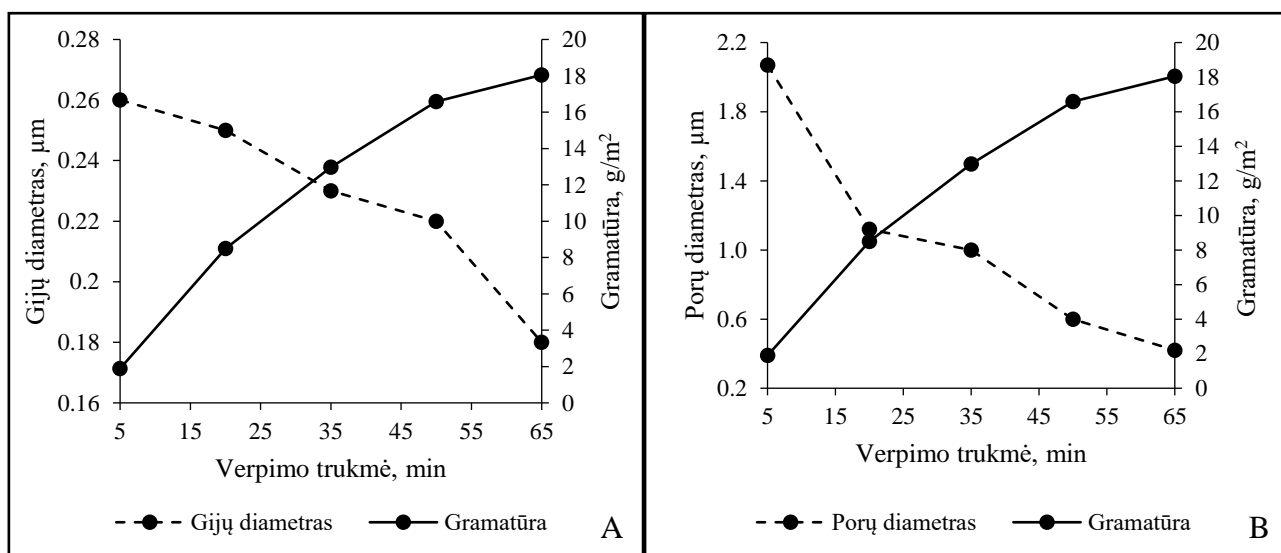
Masė, g		
1 min	2,5 min	5 min
$0,000897 \pm 0,000358$	$0,001507 \pm 0,000948$	$0,001924 \pm 0,000727$
10 min	20 min	35 min
$0,003400 \pm 0,000532$	$0,008640 \pm 0,000525$	$0,013210 \pm 0,000367$
40 min	50 min	65 min
$0,013868 \pm 0,000106$	$0,016876 \pm 0,000860$	$0,018361 \pm 0,000594$

Nanosluoksnių masė kito nuo $0,000897 \pm 0,000358$ iki $0,018361 \pm 0,000594$ g. Ilgėjant verpimo trukmei, nanosluoksnių masė didėjo. Mėginių paviršiaus plotas buvo apskaičiuotas pagal 2.1 formulę ir buvo lygus $0,00102 \text{ m}^2$. Mėginių gramatūra buvo apskaičiuota pagal 2.2 formulę, gautos vertės pateiktos 3.3 lentelėje. Polimerinio nanosluoksnių gramatūra kito nuo $0,88 \pm 0,35$ iki $18,05 \pm 0,58 \text{ g/m}^2$.

3.3 lentelė. Polimerinio nanosluoksnių gramatūros vertės

Gramatūra		
1 min	2,5 min	5 min
$0,88 \pm 0,35 \text{ g/m}^2$	$0,148 \pm 0,93 \text{ g/m}^2$	$1,89 \pm 0,71 \text{ g/m}^2$
10 min	20 min	35 min
$3,34 \pm 0,52 \text{ g/m}^2$	$8,49 \pm 0,52 \text{ g/m}^2$	$12,98 \pm 0,36 \text{ g/m}^2$
40 min	50 min	65 min
$13,63 \pm 0,10 \text{ g/m}^2$	$16,59 \pm 0,84 \text{ g/m}^2$	$18,05 \pm 0,58 \text{ g/m}^2$

3.3 paveiksle pavaizduota nanopluosto gijų ir porų diametro bei gramatūros kitimas priklausomai nuo verpimo trukmės. Ilgėjant verpimo trukmei nanopluosto gramatūra didėjo, o gijų ir porų diameteris mažėjo. Verpiant ilgesnį laiką ant kolektoriaus nusėda daugiau pluošto gijų – masė didėja, o netaisyklingai išsidėsčiusios ir persidengiančios pluošto gijos sumažina porų dydį. Gijų diameteris mažėjo, kadangi ant kolektoriaus susidariusios pluošto gijos blokavo naujų gijų rinkimąsi ant būgno, po to vyko didesnis gijų sklaidymas į šonus, dėl ko gijos buvo labiau ištempiamos ir jų diameteris sumažėjo.



3.3 pav. Gijų diametro ir gramatūros priklausomybė nuo verpimo trukmės (A), porų diametro ir gramatūros priklausomybė nuo verpimo trukmės (B)

M. Pardo-Figuerez'io ir kt. [59] darbe buvo tirta poliakrilnitrilo pluošto gramatūros įtaka dalelių filtravimo efektyvumui. Nustatyta, kad didėjant pluošto gramatūrai, filtravimo efektyvumas didėjo iki tam tikros ribos, pasiekė maksimumą ir po to išliko pastovus. 97 – 99 % dalelių filtravimo efektyvumas buvo pasiektas, kai pluošto gramatūra buvo $0,8 \text{ g/m}^2$. B. Zaarour'as ir kt. [60] darbe gauti panašūs rezultatai atlikus tyrimus su polivinilideno fluorido pluoštais. 99 % dalelių filtravimo

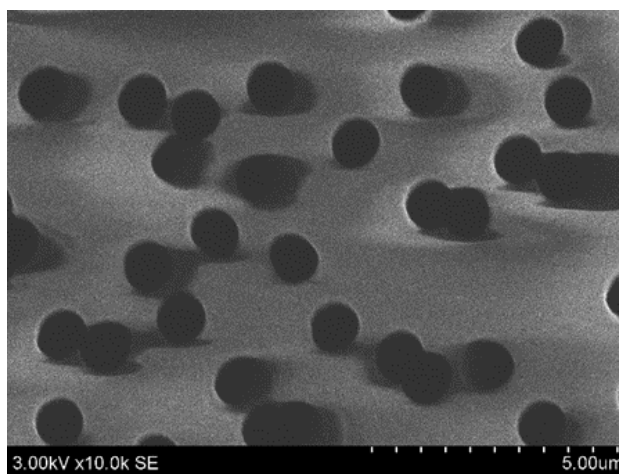
efektyvumas buvo pasiektas, kai pluošto gramatūra buvo $0,5 \text{ g/m}^2$. Užteko labai plono polimerinio nanosluoksnio, kad būtų pasiektas aukštas filtravimo efektyvumas.

3.2. Porų dydžio ir porų dydžio pasiskirstymo nustatymas

3.2.1. Prietaiso kalibracija

Įprastai didelis filtravimo medžiagos poringumas užtikrina, kad filtratas turės mažus slėgio nuostolius ir santykinai didelį dalelių sulaikymo efektyvumą. Todėl porų dydis ir jų dydžio pasiskirstymas yra svarbus parametras filtravimo savybėms įvertinti.

Laboratorinėmis sąlygomis sukurtas kapiliarinio srauto porometras buvo sukalibruotas naudojant komercines 25 mm skersmens polikarbonatines membranas (Whatman® Nuclepore™), kurioms yra būdingos vienodo dydžio cilindro formos poros (3.4 pav.). Iš viso buvo tirtos trys membranos su skirtingu porų dydžiu (\varnothing 0,4; 1,0; 2,0 μm). Membranų drėkinimui buvo naudotas Porofil drėkinantis skystis. Be to, visų membranų porų dydis buvo išmatuotas *ImageJ* programine įranga naudojant SEM nuotraukas. Kiekviena pora buvo matuota tris kartus, vėliau apskaičiuotas vidutinis membranų porų diametras. Kapiliarinio srauto porometrijos metu, polikarbonatinių membranų vidutinis porų dydis nustatomas pagal didžiausią oro srauto pokytį – tai taškas, kuris naudojamas vidutiniam medžiagos porų diametrai apskaičiuoti. Membranų vidutinis porų diametras apskaičiuojamas pagal 2.1.6.1 formulę. SEM analizės rezultatai buvo lyginami su rezultatais, kurie buvo gauti atlikus matavimus su kapiliarinio srauto porometru (žr. 3.5 lentelę).

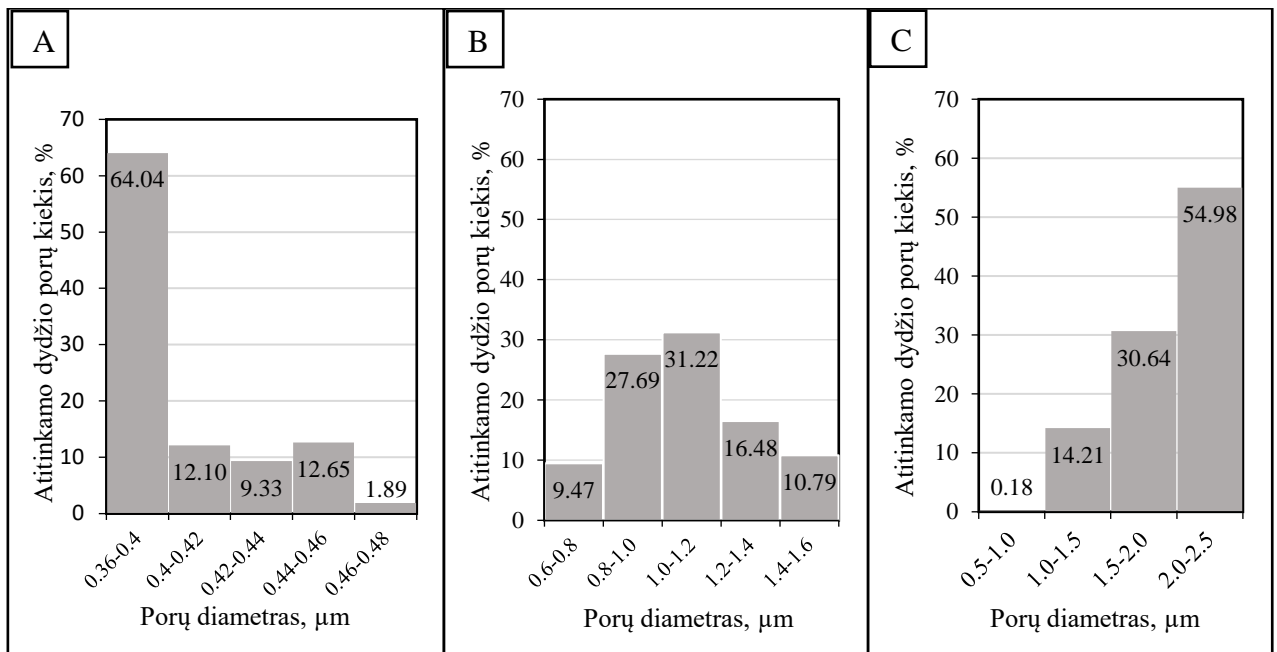


3.4 pav. Polikarbonatinė membrana su cilindro formos poromis (\varnothing 1,0 μm), didinimas 10000x

3.4 lentelė. Polikarbonatinių membranų porų dydžio nustatymo rezultatai

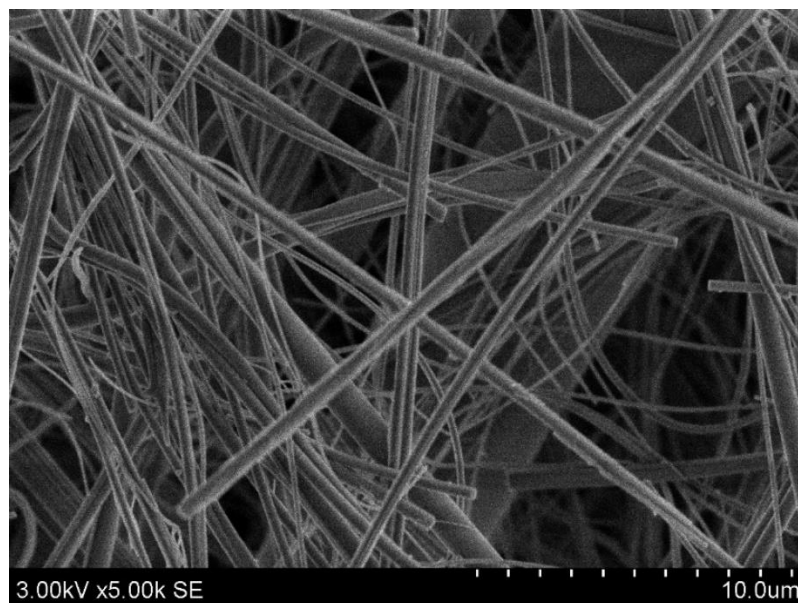
Membrana	Gamintojo nurodytas porų dydis, μm	SEM nustatytas porų dydis, μm	Porometru išmatuotas porų dydis, μm
PC-0.4	0,4	$0,38 \pm 0,02$	$0,4 \pm 0,02$
PC-1.0	1,0	$1,00 \pm 0,06$	$1,0 \pm 0,02$
PC-2.0	2,0	$2,09 \pm 0,12$	$2,0 \pm 0,08$

Polikarbonatinių membranų porų dydžio pasiskirstymas pavaizduotas histogramose (3.5 pav.). Nustatyta, kad PC-0.4 membranoje daugiausiai buvo porų, kurių diametras buvo intervale nuo 0,36 iki 0,4 μm (64,04 %), PC-1.0 membranoje – intervale nuo 1,0 iki 1,2 μm (31,22 %), o PC-2.0 membranoje daugiausiai (54,98 %) buvo 2,0 – 2,5 μm diametro porų.

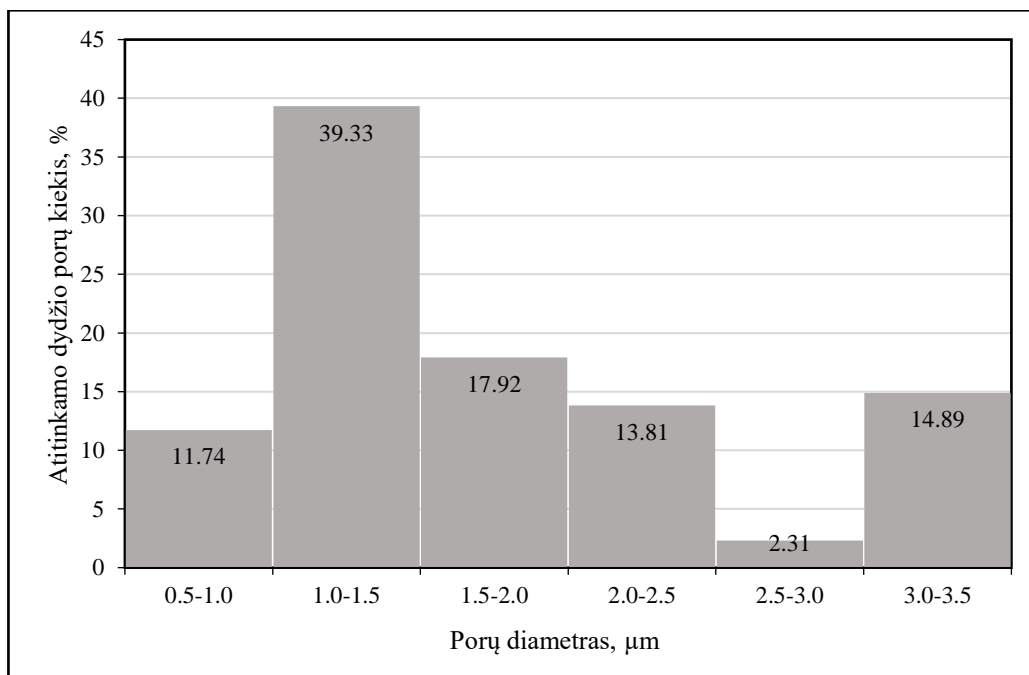


3.5 pav. Polikarbonatinių membranų porų diametro pasiskirstymas: A – PC-0.4; B – PC-1.0; C – PC-2.0

Komercinių stiklo pluoštų porų diameteras buvo išmatuotas kapiliarinio srauto porometru siekiant įsitikinti, jog prietaisas tiksliai matuoja ne tik cilindro formos porų diameterą, bet ir pluoštinių filtrų netaisyklingos formos porų diameterą. Matavimams buvo naudoti 25 mm skersmens stiklo pluošto filtrai (Whatman™, Jungtinė Karalystė), gamintojo nurodytas porų diameteras – 1,6 μm. Gautiems rezultatams palyginti buvo atlikta SEM analizė (3.6 pav.). SEM nuotrauka buvo analizuojama *ImageJ* programine įranga. Nustatytas stiklo pluošto filtro porų dydis – $1,58 \pm 0,18$ μm. Filtrams drėkinti buvo naudotas Porofil drėkinantis skystis. Stiklo pluošto filtro porų dydžio pasiskirstymas pavaizduotas 3.7 paveiksle. Stiklo pluošto filtro porų diameteras kito nuo 0,5 iki 3,5 μm. Daugiausiai buvo porų, kurių diameteras buvo intervaluose nuo 1,0 iki 1,5 μm (39,33 %) ir nuo 1,5 iki 2,0 μm (17,92 %).



3.6 pav. Stiklo pluošto SEM nuotrauka, didinimas 5000 x



3.7 pav. Stiklo pluošto porų dydžio pasiskirstymas

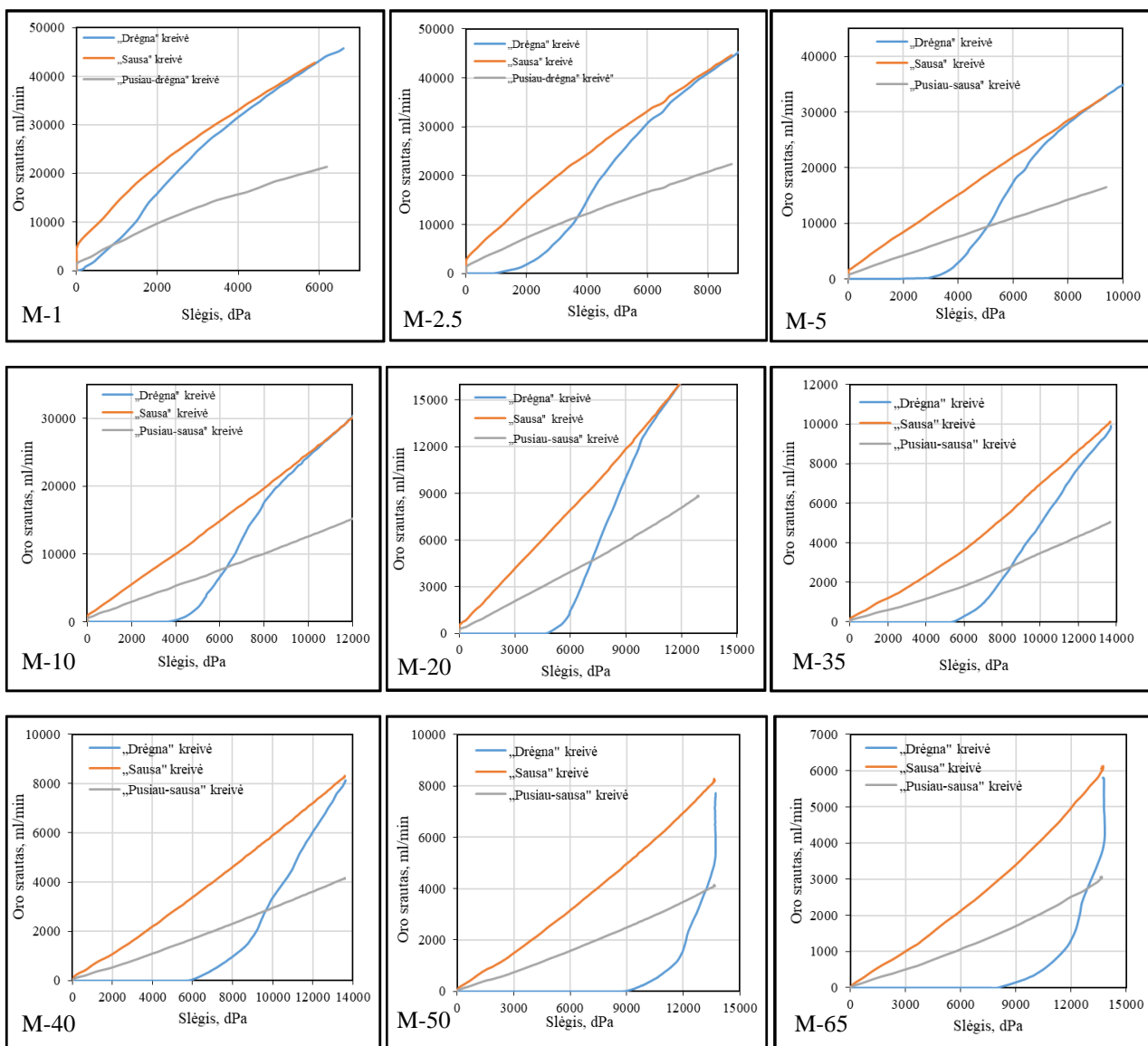
Gauti rezultatai rodo, kad kapiliarinio srauto porometras yra tinkamas įvairių filtruojančiųjų medžiagų porų diametrai matuoti. Kapiliarinio srauto porometru buvo išmatuotas tiek taisyklingos, tiek netaisyklingos formos porų diametras. Gautos vertės sutapo su SEM analizės ir gamintojo nurodytomis vertėmis.

3.2.2. Realių matricių porų diametro nustatymas

Tirpalo elektrinio verpimo būdu gautų filtruojančiųjų medžiagų porų dydis ir porų dydžio pasiskirstymas buvo nustatytas kapiliarinio srauto porometru. Iš kiekvieno bandinio metaliniu 25 mm skersmens kirtikliu buvo iškiršta po tris mėginius. Mėginių drėkinimui naudotas Porofil drėkinantis skystis. Tipinės sauso ir sudrėkinto mėginio slėgio funkcijos kreivės pavaizduotos 3.8 paveiksle. Tipinės slėgio funkcijos kreivės naudojamos didžiausio, vidutinio ir mažiausio porų dydžiui nustatyti (3.5 lentelė).

3.5 lentelė. Mėginių didžiausias, vidutinis ir mažiausias porų diametras

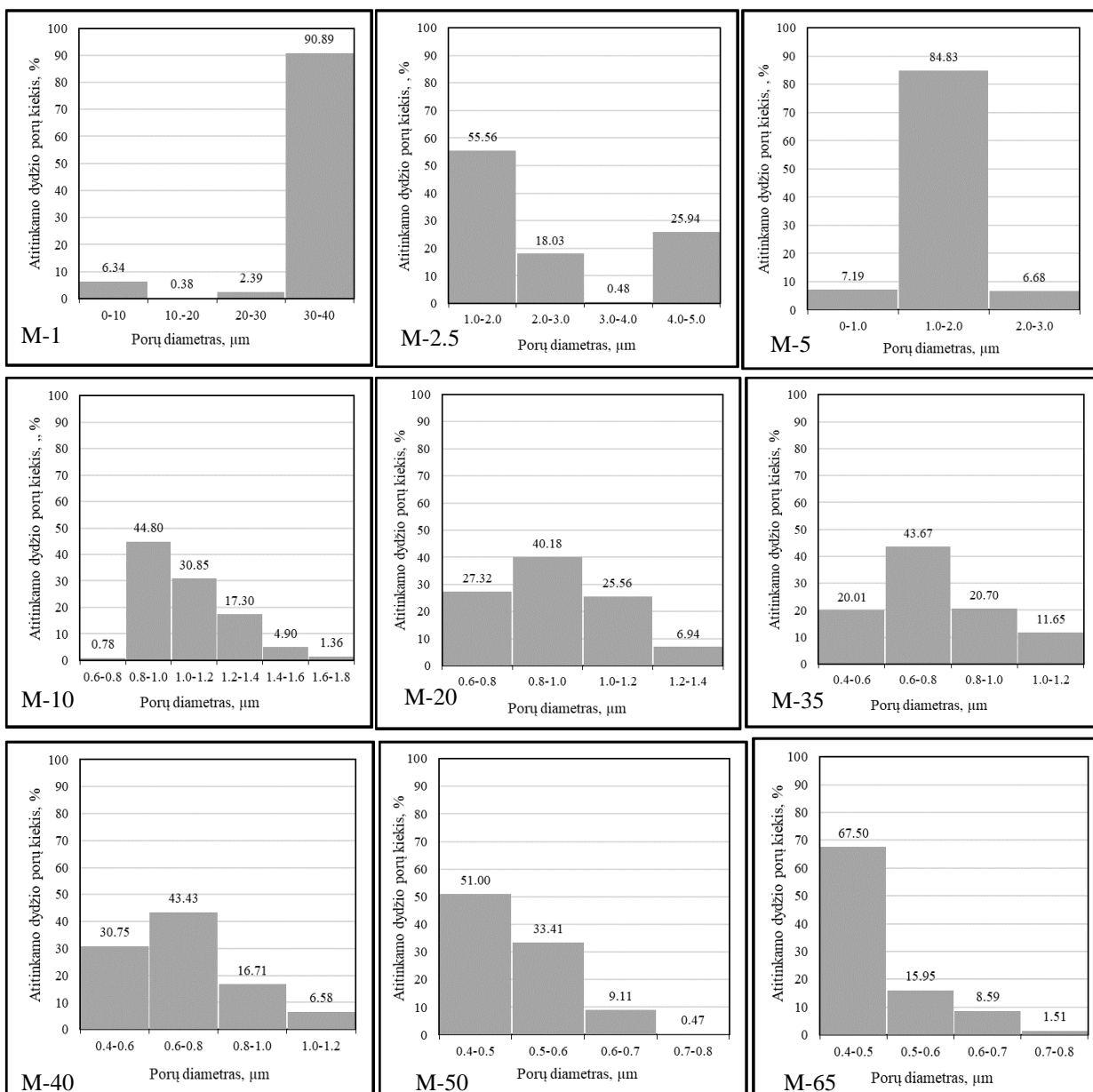
Mėginys	Didžiausias porų dydis, μm	Vidutinis porų dydis, μm	Mažiausias porų dydis, μm
M-1	38,8 ± 0,6	6,0 ± 0,8	2,6 ± 0,4
M-2.5	5,2 ± 0,2	1,9 ± 0,1	1,3 ± 0,2
M-5	3,7 ± 0,5	1,6 ± 0,1	1,1 ± 0,1
M-10	1,7 ± 0,1	1,0 ± 0,1	0,7 ± 0,1
M-20	1,3 ± 0,1	0,9 ± 0,4	0,6 ± 0,1
M-35	1,1 ± 0,1	0,7 ± 0,1	0,5 ± 0,1
M-40	1,1 ± 0,1	0,6 ± 0,1	0,5 ± 0,1
M-50	0,7 ± 0,1	0,5 ± 0,1	0,5 ± 0,1
M-65	0,7 ± 0,1	0,5 ± 0,1	0,5 ± 0,1



3.8 pav. Tipinės sauso ir sudrėkinto mėginio slėgio funkcijos kreivės

Gauti rezultatai rodo, kad naudojant polibutileno sukcinato 15 % koncentracijos tirpalą ir 2.1 lentelėje nurodytas verpimo sąlygas nanopluoštams verpti, susidarė poros, kurių diametras kito nuo $0,5 \pm 0,1$ iki $38,8 \pm 0,6$ μm . Mažiausias galimas susidariusių porų diametras buvo $0,5 \pm 0,1$ μm . Tokio dydžio poros gautos, kai verpimo trukmė buvo 35 minutės. Ilgėjant verpimo trukmei, mažiausių porų diametras išliko pastovus, mažėjo didžiausių ir vidutinių porų diametras. Ilgesnė nei 35 minučių verpimo trukmė yra ekonomiškai neefektyvus sprendimas, kadangi mažiausių porų diametras nekito, o energijos ir medžiagų sąnaudos didėjo.

Įprastai aprašant filtruojančiųjų medžiagų filtravimo charakteristikas yra vertinamas vidutinis porų diametras – dažnu atveju tai labiausiai pasikartojantis porų diametras. Sukurtų filtruojančiųjų medžiagų vidutinis porų diametras kito intervale nuo $0,5 \pm 0,1$ iki $6,0 \pm 0,8$ μm . Procentinis kiekvieno mėginio porų dydžio pasiskirstymas pavaizduotas histogramose (3.9 pav.). M-1 filtruojančiosios membranos vidutinis porų diametras nesutapo su labiausiai paplitusiu porų diametru – daugiausiai buvo porų, kurių diametras buvo intervale nuo 30 iki 40 μm , kai vidutinis porų diametras buvo $6,0 \pm 0,8$ μm . Kitais atvejais vidutinis porų diametras pateko į intervalą, nurodantį labiausiai paplitusių porų diametrą.



3.9 pav. Mėginių procentinis porų dydžio pasiskirstymas

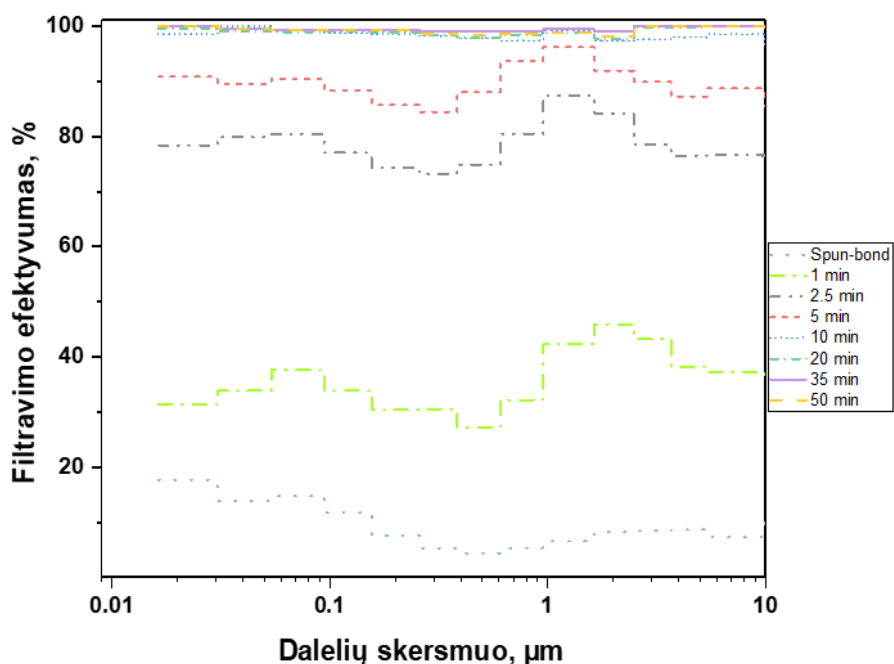
G. C. Miceli' o ir kt. [61] darbe aprašė elektrinio verpimo būdu sukurtų matricių iš polibutileno sukcinato morfologines savybes. Audinių inžinerijoje naudojamų PBS matricių didžiausias porų diametras 15,2 μm. Z. Wei ir kt. [62] atliko tyrimus, paveikiant polibutileno sukcinato membranas su plazma. Membranoms gaminti buvo naudojamas 20 % koncentracijos PBS tirpalas. Išmatuotas vidutinis porų dydis – $3,68 \pm 0,46$ μm. H. Wu ir kt. [63] PBS kompozito porų diametrą nustatė atlikę burbulo testą – didžiausias porų diametras 6,2 μm, vidutinis porų diametras – 3,3 μm. Membranoms, kurios yra sukurtos polibutileno sukcinato pagrindu, yra būdingas itin mažas pluošto gijų ir porų diametras.

3.3. Filtravimo savybių nustatymas

3.3.1. Filtravimo efektyvumas

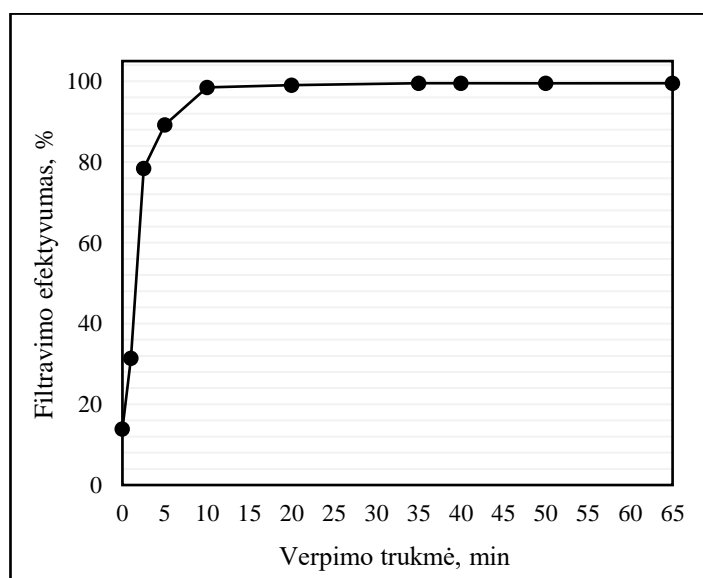
Filtruojančiosios medžiagos mėginiai buvo testuoti natrio chlorido aerozolio dalelių sulaikymo efektyvumui nustatyti (3.10 pav.). Iš kiekvieno bandinio 36 mm skersmens metaliniu kirtikliu buvo

iškirsta po tris mėginius. *Spunbond* neaustinio audinio bendras filtravimo efektyvumas buvo lygus 13,89 %.



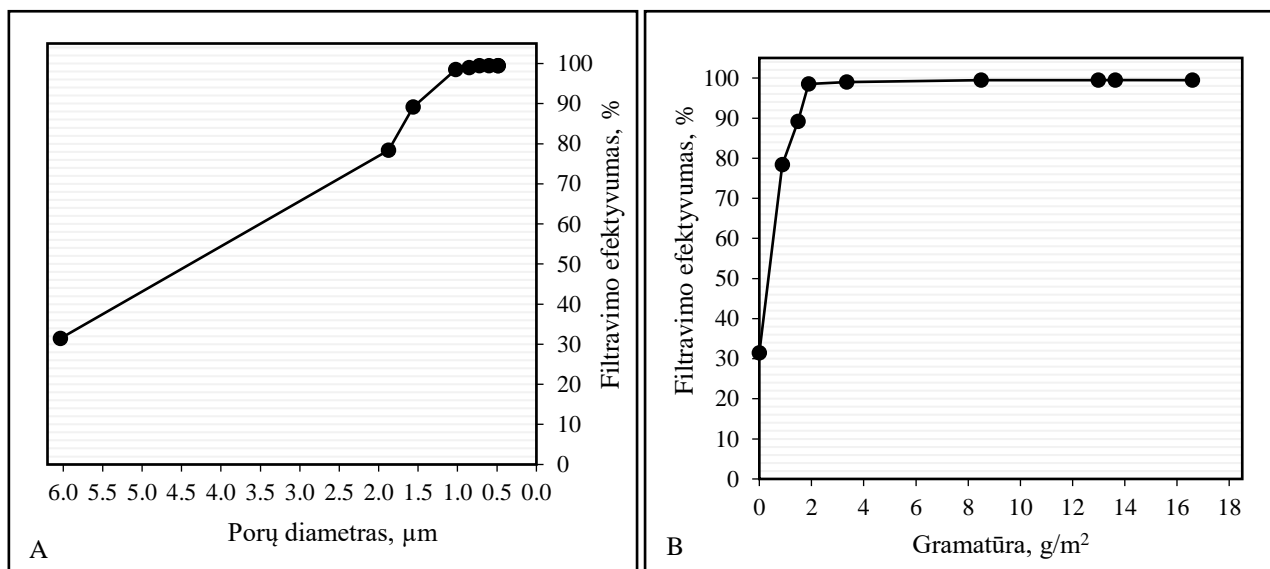
3.10 pav. Mėginių filtravimo efektyvumas

Spunbond pagrindą padengus plonu polibutileno sukcinato nanoplušto sluoksniu (verpimo trukmė 1 minutė), filtravimo efektyvumas padidėjo daugiau nei dviem kartais (31,45 %). 99 % filtravimo efektyvumas buvo pasiektas, kai elektrinio verpimo trukmė buvo 20 minučių. Ilgėjant verpimo trukmei aerozolio dalelių filtravimo efektyvumas padidėjo iki 99,49 % ir nekito, ilgėjant verpimo trukmei, slėgio nuostoliai ir energijos sąnaudos didėjo (3.11 pav.). Aukštas filtravimo efektyvumas pasiekiamas dėl santykinai mažo vidutinio pluošto gijų ir porų diametro. Pagamintos nanopluštinės filtruojančiosios medžiagos atitiko EN ISO 29463 standarte keliamus reikalavimus didelio dalelių sulaikymo efektyvumo filtrams (95 – 99,99 %).



3.11 pav. Dalelių filtravimo efektyvumas, priklausomai nuo verpimo trukmės

Dalelių sulaikymo efektyvumas labiausiai priklauso nuo filtruojančiosios membranos vidutinio porų diametro. Kuo mažesnis porų diameteras, tuo efektyviau bus sulaikomos mažos dalelės. Mėginių filtravimo efektyvumo kitimas priklausomai nuo vidutinio porų diametro ir nanosluoksnio gramatūros pavaizduotas 3.12 paveiksle.



3.12 pav. Filtravimo efektyvumo priklausomybė nuo porų diametro (A) ir gramatūros (B)

Mažėjant vidutiniam porų diametrai, aerosolio dalelių sulaikymo efektyvumas didėjo, o mažėjant nanosluoksnio gramatūrai – mažėjo. Esant vidutiniam $0,9 \pm 0,4 \mu\text{m}$ porų diametrai filtruojančiosios membranos filtravimo efektyvumas siekė 99,00 %. Aukščiausias filtravimo efektyvumas (99,49 %) pasiektas, kai vidutinis porų diameteras buvo ne didesnis nei $0,7 \pm 0,1 \mu\text{m}$. Toliau mažėjant porų diametrai filtravimo efektyvumas nekito. *Spunbond* neaustinio pluošto dalelių sulaikymo efektyvumas buvo lygus 13,89 %. Filtravimo efektyvumas padidėjo daugiau nei septynis kartus (99,00 %), kai nanosluoksnio gramatūra buvo $8,49 \pm 0,52 \text{ g/m}^2$, maksimalus filtravimo efektyvumas (99,49 %) pasiektas esant ne mažesnei kaip $12,98 \pm 0,36 \text{ g/m}^2$ nanosluoksnio gramatūrai.

3.3.2. Slėgio nuostoliai

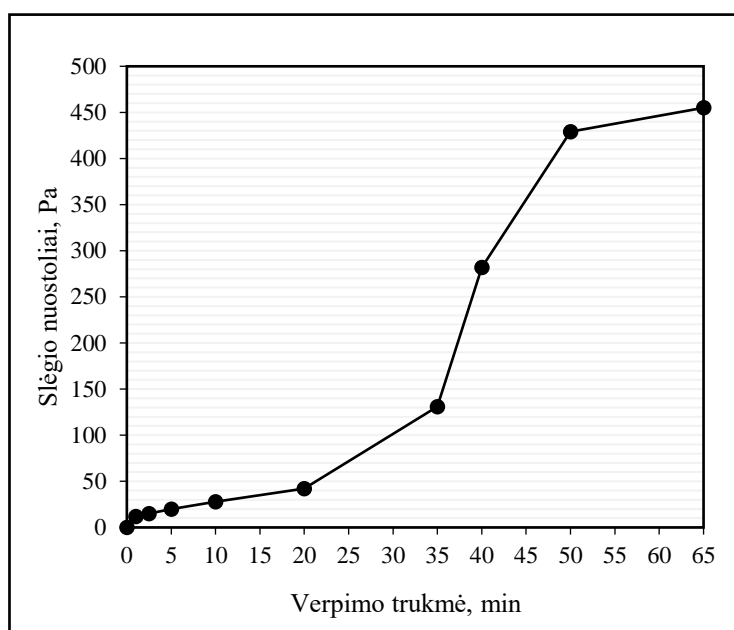
Filtruojančiųjų medžiagų filtravimo savybės yra nustatomos vertinant ne tik dalelių filtravimo efektyvumą, bet ir slėgio nuostolius. Filto slėgio nuostoliai yra svarbus parametras, kadangi filtrai, kuriems yra būdingas itin aukštas slėgio kritimas, nėra ekonomiškai geras pasirinkimas. Aukštos kokybės filtruojančioji medžiaga turi pasižymėti mažais slėgio nuostoliais ir aukštu filtravimo efektyvumu.

Iš kiekvieno bandinio 36 mm skersmens metaliniu kirtikliu buvo iškiršta po tris mėginius. Slėgis manometru buvo išmatuotas taške, esančiame prieš mėginį ir taške, esančiame už mėginio. Slėgio nuostoliai – tai slėgio, išmatuoto už mėginio ir slėgio, išmatuoto prieš mėginį, skirtumas (3.6 lentelė).

3.6 lentelė. Mėginių slėgio nuostoliai filtravimo procese

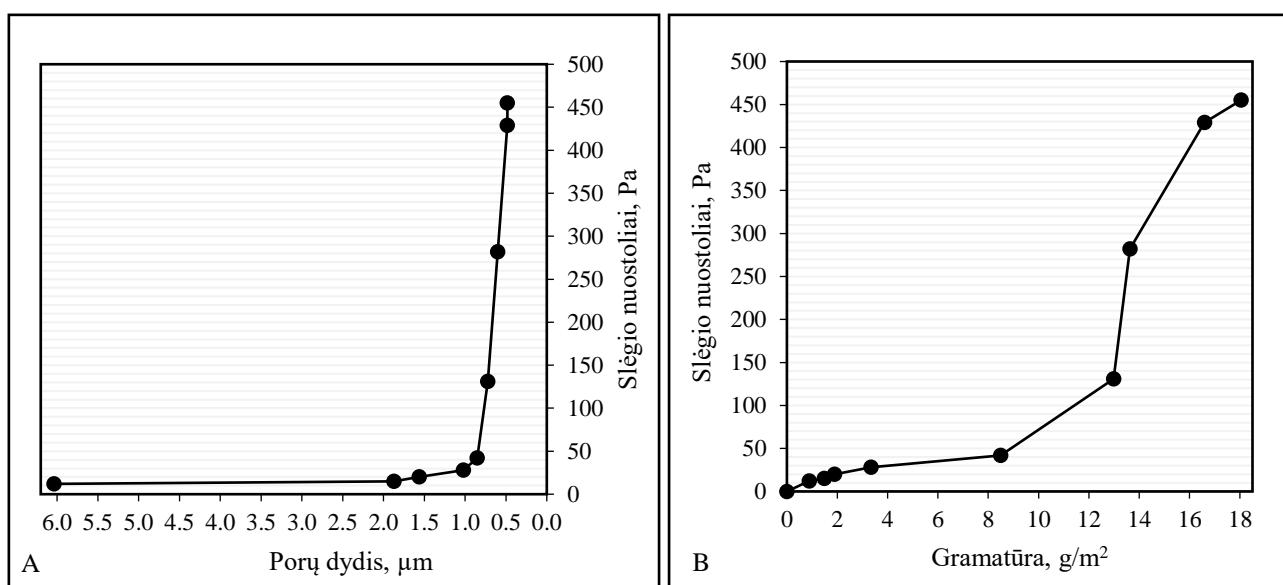
	M-0	M-1	M-2.5	M-5	M-10	M-20	M-35	M-40	M-50	M-65
Prieš	0	25	46	83	133	198	772	808	960	1218
Už	0	37	61	103	161	240	903	1090	1389	1673
ΔP , Pa	0	12	15	20	28	42	131	282	429	455

Staigus slėgio nuostolių padidėjimas atsirado, kai verpimo trukmė buvo ilgesnė nei 20 minučių. Ilgėjant verpimo trukmei, filtruojančiosios medžiagos slėgio nuostoliai didėjo (3.13 pav.).



3.13 pav. Mėginių slėgio nuostolių kitimas priklausomai nuo verpimo trukmės

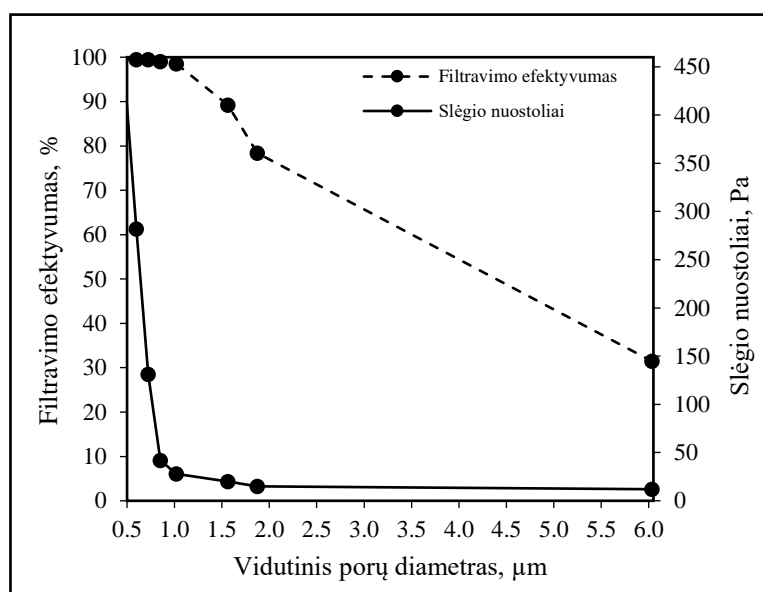
Mėginių slėgio nuostolių filtravimo procese kitimas priklausomai nuo vidutinio porų diametro ir nanosluoksnio gramatūros pavaizduotas 3.14 paveiksle.



3.14 pav. Slėgio nuostolių priklausomybė nuo porų diametro (A) ir gramatūros (B)

Mažėjant vidutiniam porų diametrai, filtruojančiosios membranos slėgio nuostoliai didėjo, o mažėjant nanosluoksnio gramatūrai – mažėjo. Slėgio nuostoliai staigiai padidėjo (3 kartais), kai vidutinis porų diametras buvo $0,7 \pm 0,1 \mu\text{m}$, porų diametrai sumažėjus iki $0,5 \pm 0,1 \mu\text{m}$ slėgio nuostoliai padidėjo iki 455 Pa. *Spunbond* neaustinio pluošto slėgio nuostoliai buvo lygūs 0 Pa. *Spunbond* pagrindą padengus itin plonu $0,88 \pm 0,35 \text{ g}/\text{m}^2$ polibutileno sukcinato nanosluoskniumi slėgio nuostoliai pakilo iki 12 Pa. Staigus slėgio nuostolių padidėjimas atsirado, kai nanosluoksnio gramatūra buvo $8,49 \pm 0,52 \text{ g}/\text{m}^2$.

Mėginių filtravimo efektyvumo ir slėgio nuostolių priklausomybė nuo vidutinio porų diametro pavaizduota 3.15 paveiksle.



3.15 pav. Filtravimo efektyvumo ir slėgio nuostolių priklausomybė nuo vidutinio porų diametro

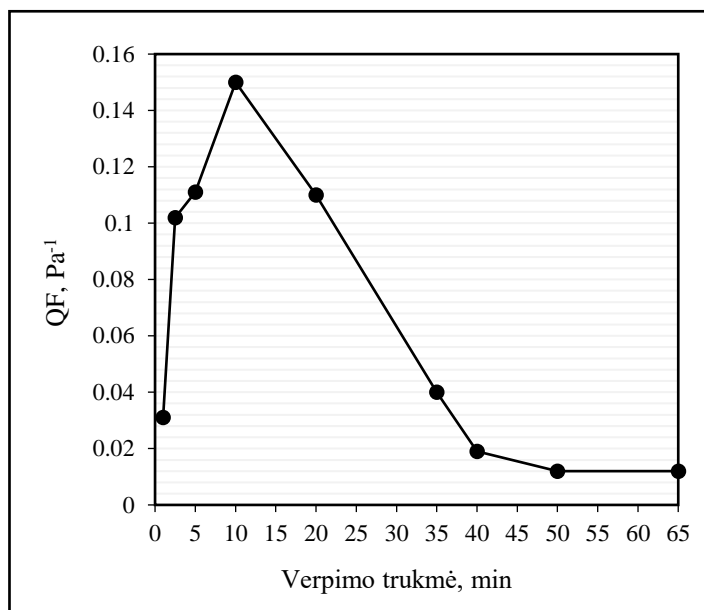
Porų diameteras, esantis intervale nuo 0,5 iki 1 μm buvo labai svarbus slėgio kritimo požiūriu, išlaikant santykinai aukštą filtravimo efektyvumą. Atsižvelgiant į filtruojančiosios medžiagos parametrus, galima optimizuoti filtravimo procesą energijos suvartojimo požiūriu.

Y. Bian'as ir kt. [64] sukūrė chitozano ir polibutileno sukcinato kompozitus kietosioms dalelėms sulaikyti. Esant 1 cm/s oro srautui, kompozitinis filtras pasiekė aukštą 98,3 % $\text{KD}_{2,5}$ pašalinimo iš oro efektyvumą ir santykinai mažą slėgio kritimą (59 Pa). E. Krugly ir kt. [55] tyrė kitų biologinės kilmės polimerų, tokių kaip polikaprolaktonas ir poliakrilnitrilas, filtravimo savybes. Polikaprolaktono nanopluoštinė membrana sulaikė 99,4 % NaCl aerozolio dalelių, kai vidutinis porų diameteras buvo $1,20 \pm 0,06 \mu\text{m}$, slėgio nuostoliai – 2304 Pa. Poliakrilnitrilo nanopluoštinės membranos NaCl aerozolio dalelių filtravimo efektyvumas mažesnis – 83,3 %, vidutinis porų diameteras $0,93 \pm 0,02 \mu\text{m}$, slėgio nuostoliai 1478 Pa. J. Zhang'o ir kt. [63] darbe buvo tirtos membranos, sukurtos polipieno rūgšties nanopluoštų pagrindu. Nustatyta, kad tokios membranos $\text{KD}_{2,5}$ sulaikė 98,82 % efektyvumu, esant santykinai mažam slėgio kritimui – 96 Pa. Y. Deng'as ir kt. [65] nustatė nanopluoštinių medžiagų, sukurtų iš poliamido ir celiuliozės, filtravimo savybes. Poliamidinis nanopluoštas sulaikė 100 nm dydžio daleles 62,02 % efektyvumu, esant 50 Pa slėgio nuostoliams. Celiuliozės nanopluoštiniai filtrai tokio pat dydžio daleles sulaikė tik 24,47 % efektyvumu, esant 6,5 Pa slėgio nuostoliams. Lyginant nanopluoštinių filtruojančiųjų medžiagų, gautų iš skirtingų biologinės kilmės polimerų, filtravimo savybes, pastebėta, jog nanopluoštinės medžiagos pagamintos iš polibutileno sukcinato pasižymi geriausiomis filtravimo savybėmis. PBS nanopluoštinės medžiagos pasižymi itin aukštu dalelių sulaikymo efektyvumu ir santykinai mažais slėgio nuostoliais.

3.3.3. Filtravimo kokybės faktorius

Renkantis filtrą orui valyti būtina atkreipti dėmesį į keletą pagrindinių filtro parametrų: ilgaamžiškumą, porų diameterą ir filtravimo efektyvumą. Dažnu atveju atsižvelgiama į dalelių sulaikymo efektyvumą, tačiau neįvertinami filtruojančiosios medžiagos slėgio nuostoliai. Tai reiškia,

kad filtrai, pasižymintys itin aukštu dalelių sulaikymo efektyvumu (> 99 %) ir dideliais slėgio nuostoliais, yra ekonomiškai neefektyvūs, tokių filtrų eksploatavimui bus reikalingos didelės energijos sąnaudos. Filtravimo kokybės faktorius (QF) įvertina pluošto membranos filtravimo efektyvumą, atsižvelgiant tiek į dalelių sulaikymo efektyvumą, tiek į slėgio nuostolius, kadangi vertinant tik dalelių sulaikymo efektyvumą, filtravimo kokybė būtų neaiški. Geriausia filtruojančioji medžiaga pasižymi aukštu filtravimo efektyvumu su mažiausiu įmanomu slėgio kritimu. Mėginių filtravimo kokybės faktorius buvo apskaičiuotas pagal 2.1.7.2 formulę. Gauti rezultatai rodo, kad efektyviausia ir ekonomiškiausia naudoti pluoštą, kuris buvo verptas 10 min, QF vertė aukščiausia – 0,0150 Pa⁻¹ (3.16 pav.). Filtruojančiosios membranos aerozolio dalelių filtravimo efektyvumo, slėgio nuostolių ir filtravimo kokybės faktoriaus vertės pateikiamos 3.4 lentelėje.



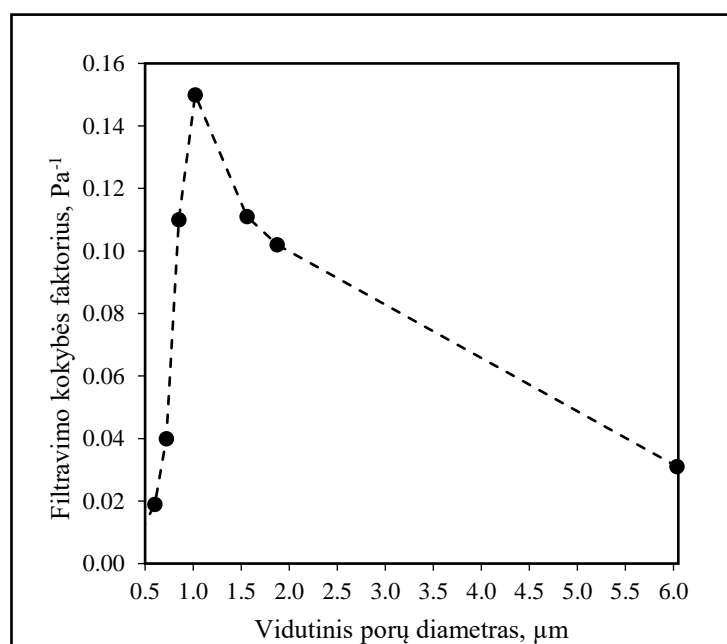
3.16 pav. QF priklausomybė nuo verpimo trukmės

3.7 lentelė. Filtruojančiosios medžiagos filtravimo charakteristikos

Verpimo trukmė, min	Filtravimo efektyvumas, %	Slėgio nuostoliai, Pa	Kokybės faktorius, Pa ⁻¹
0 (<i>Spunbond</i>)	13,89	0	-
1	31,45	12	0,031
2,5	78,39	15	0,102
5	89,19	20	0,111
10	98,51	28	0,150
20	99,00	42	0,110
35	99,49	131	0,040
40	99,49	282	0,019
50	99,49	429	0,012
65	99,49	455	0,012

Nustatyta, kad verpiant ilgiau nei 10 minučių dalelių filtravimo kokybė mažėjo, kadangi didėjo ne tik dalelių sulaikymo efektyvumas, bet ir slėgio nuostoliai. Verpiant trumpiau nei 10 minučių, porų dydis buvo santykinai didelis, o nanosluoksnio gramatūra maža, dėl ko dalelių sulaikymo efektyvumas ir

filtravimo kokybės faktorius buvo mažas. Filtravimo kokybės faktoriaus priklausomybė nuo vidutinio porų diametro pavaizduota 3.17 paveiksle.



3.17 pav. QF priklausomybė nuo vidutinio porų diametro

Didžiausias filtravimo efektyvumas pasiektas ($QF = 0,15 \text{ Pa}^{-1}$), kai filtruojančiosios medžiagos vidutinis porų diameteras buvo $1,0 \pm 0,1 \mu\text{m}$. Tiek mažėjant, tiek didėjant vidutiniam porų diametru filtravimo kokybės faktorius mažėjo.

J. Zhang'o ir kt. [63] darbe buvo tiriama kokią įtaką verpimo trukmė daro pluošto, pagaminto iš polipieno rūgšties, dalelių filtravimo efektyvumui, slėgio nuostoliams ir filtravimo kokybės faktoriui. Nors aukštas dalelių filtravimo efektyvumas ($>99\%$) buvo pasiektas verpiant 1 valandą, tačiau didžiausias filtravimo kokybės faktorius ($0,45 \text{ Pa}^{-1}$) pasiektas, kai verpiama 2 valandas. Verpiant ilgesnį laiką, QF vertė mažėjo. J. Matulevičius ir kt. [66] tyrė poliakrilnitrilo, poliamido 6 ir polivinilo acetato pluoštų filtravimo charakteristikas. Mėginių, kurių dalelių sulaikymo efektyvumas buvo didesnis nei 95% , QF kito nuo $0,032$ iki $0,055 \text{ Pa}^{-1}$. Be to, nustatyta, kad ilgėjant verpimo trukmei, filtro slėgio nuostoliai didėjo, dėl ko mažėjo QF.

Apibendrinant visą tyrimą, nustatyta, kad naudojant tirpalo elektrinio verpimo technologiją (žr. 2.1 lentelę) iš 15% koncentracijos polibutileno sukcinato tirpalo gaunami nanopluoštai, kuriais padengiamas *Spunbond* neaustinis audinys – sukuriama filtruojančioji medžiaga. Gauti rezultatai rodo, kad nanopluošinių filtravimo medžiagų savybės priklausė nuo šių medžiagų morfologinių parametrų. Filtravimo efektyvumui didžiausią įtaką darė filtruojančiosios medžiagos porų diameteras. Nustatyta, kad esant 2.1 lentelėje nurodytoms elektrinio verpimo sąlygoms, optimali verpimo trukmė buvo 10 minučių – filtruojančioji membrana pasižymėjo sąlyginai aukštu NaCl aerozolio dalelių sulaikymo efektyvumu – $98,51\%$ ir mažais slėgio nuostoliais – 28 Pa . Optimalus filtruojančiosios medžiagos vidutinis porų diameteras, kai pasiekama aukščiausia filtravimo kokybės faktoriaus vertė ($QF = 0,15 \text{ Pa}^{-1}$), buvo $1,0 \pm 0,1 \mu\text{m}$.

Išvados

1. Iš polibutileno sukcinato 15 % koncentracijos tirpalo elektrinio verpimo būdu buvo gautos nanopluoštinės filtravimo medžiagos. Elektrinio verpimo proceso kokybę rodė susidariusios nanogijos be polimero rutuliukų. Atlikus filtruojančiosios medžiagos morfologinę analizę, buvo nustatyta, kad ilgėjant verpimo trukmei, mažėjo tiek porų, tiek pluošto gijų diametras. SEM analizės būdu nustatyta, kad nanopluošto gijų ir porų diametras, priklausomai nuo verpimo trukmės, kito atitinkamai nuo $0,26 \pm 0,08$ iki $0,18 \pm 0,05$ μm ir nuo $2,07 \pm 0,50$ iki $0,42 \pm 0,08$ μm . *Spunbond* neaustinio pluošto vidutinis porų diametras buvo $165,5 \pm 5,1$ μm , vidutinis pluošto gijų diametras – $24,48 \pm 4,97$ μm . Polimerinio nanosluoksnio gramatūra didėjo ilgėjant verpimo trukmei, kito nuo $0,88 \pm 0,35$ g/m^2 (verpimo trukmė 1 minutė) iki $18,05 \pm 0,58$ g/m^2 (verpimo trukmė 65 minutės).
2. Kapiliarinio srauto porometras buvo sukalibruotas naudojant komercines filtravimo membranas: stiklo pluoštą ir polikarbonatines membranas su cilindro formos poromis. Porų diametro vertės, nustatytos kapiliarinio srauto porometrijos bei SEM analizės būdu, sutapo. Elektrinio verpimo būdu gautų filtruojančiųjų medžiagų vidutinis porų diametras mažėjo ilgėjant verpimo trukmei. Verpiant ilgiau nei 35 minutes, porų diametras kito neženkiai. Daugiausiai buvo vidutinio diametro porų, ilgėjant verpimo trukmei porų diametras kito nuo $6,0 \pm 0,8$ iki $0,5 \pm 0,1$ μm .
3. Filtruojančiosios medžiagos aerosolio dalelių sulaikymo efektyvumas didėjo ilgėjant verpimo trukmei iki tam tikros ribos – verpiant 35 minutes buvo pasiektas aukščiausias (99,49 %) filtravimo efektyvumas. Mažėjant vidutiniam porų diametrai ir didėjant nanosluoksnio gramatūrai, slėgio nuostoliai didėjo. Staigus slėgio nuostolių padidėjimas (3 kartus) nustatytas, kai vidutinis porų diametras buvo $0,7 \pm 0,1$ μm . Porų diametras intervale nuo 0,5 iki 1 μm , buvo itin svarbus slėgio kritimo požiūriu. Optimali verpimo trukmė buvo 10 minučių, kai vidutinis porų diametras buvo $1,0 \pm 0,1$ μm . Šiomis sąlygomis buvo pasiekta didžiausia filtravimo kokybės faktoriaus vertė ($0,15 \text{ Pa}^{-1}$). Filtruojančioji membrana pasižymėjo sąlyginai aukštu NaCl aerosolio dalelių sulaikymo efektyvumu – 98,51 % ir mažais slėgio nuostoliais – 28 Pa.

Rekomendacijos

1. Rekomendacija dėl elektrinio verpimo. Kadangi nustatyta, kad oro filtravimo efektyvumui didžiausią įtaką turi porų diametras, o ne išverptos medžiagos gramatūra, kituose darbuose yra tikslinga vykdyti verpimo proceso optimizavimo tyrimus, siekiant gauti pluoštus turinčius optimalų porų diametrą ir gramatūrą. Nors mažėjant porų diametrai kyla slėgio nuostoliai, tačiau atliktame darbe nustatyta, kad esant 0,5 – 1,0 μm porų diametrai, slėgio nuostoliai nėra ženklūs, tačiau dalelių sulaikymo efektyvumas išlieka didesnis nei 90 %. Tokie optimizavimo tyrimai leistų sukurti filtravimo medžiagas, turinčias aukštą kokybes faktorių – mažus slėgio nuostolius ir aukštą filtravimo efektyvumą.
2. Rekomendacija dėl kapiliarinio srauto porometrijos. Dėl naudojamo metodo ir įrangos ypatybių, yra tam tikras patikimumo intervalas porų diametrai matuoti, kuriame yra gaunami patikimi porėtų struktūrų matavimo rezultatai. Maksimalus matuojamų porų diametras apribotas įrangos jautrumu slėgio pokyčiams ir priklauso nuo naudojamo slėgio jutiklio raiškos (signalų pokyčio dydžio priklausomybė nuo slėgio pokyčio). Minimalus matuojamų porų diametras apribotas maksimaliu įrangos slėgio ir debito sudarymu bei matavimu. Norint testuoti bandinius su didesnėmis poromis, reikalingas didesnis oro debitas, kuris gali viršyti įrangos galimybes, tačiau tai gali būti sprendžiama mažinant prapučiamos pavyzdžio ploto dalies mažinimu. Šiame darbe iš pradžių buvo testuojami 25 mm skersmens pavyzdžiai, tačiau nustatė, kad sudaromas oro debitas yra nepakankamas, buvo atliktas pakeitimas – filtro laikiklis pakeistas į tokį, kurį naudojant prapučiamos dalies skersmuo sumažintas iki 6 mm. Tai leido testuoti mėginius, kurių sauso ir sudrėkinto mėginio kreivių susikirtimo taškui yra reikalingas didesnis debitas. Metodas rekomenduojamas porų, kurių diametras yra 0,4 – 30 μm , matavimui.

Baigiamojo magistro projekto tyrimo rezultatai buvo pristatyti tarptautinėje konferencijoje „Chemistry and Chemical technology“.

[T2; LT; OA] Poceviciute, G.; Masionė, G.; Ciuzas, D.; Krugly, E.; Tichonovas, M.; Martuzevicius, D.; Kauneliene, V. Application of capillary flow porometry to predict the filtration efficiency of nanofibrous polymer membranes // Chemistry and chemical technology: international conference CCT-2023, March 10, 2023, Vilnius: conference book. Vilnius: Vilnius university press, 2023, P 060. ISBN 9786090708330. p. 97. [FOR: T 004]

Literatūros sąrašas

1. DAVULIENE, Lina, Dalia JASINEVICIENE, Inga GARBARIENE, Jelena ANDRIEJAUSKIENE, Vidmantas ULEVICIUS ir Steigvilė BYCENKIENE. Long-term air pollution trend analysis in the South-eastern Baltic region, 1981–2017. *Atmospheric Research* [interaktyvus]. 2021, vol. **247**(May 2020), 105191. ISSN 01698095. Prieiga per: doi:10.1016/j.atmosres.2020.105191
2. XIA, Tongling ir Chun CHEN. Evolution of pressure drop across electrospun nano fiber filters clogged by solid particles and its influence on indoor particulate air pollution control [interaktyvus]. 2021, vol. **402**(April 2020). Prieiga per: doi:10.1016/j.jhazmat.2020.123479
3. ISLAM, Shariful, Bee CHIN, Ang ANDRI, Andriyana AMALINA ir Muhammad AFIFI. A review on fabrication of nanofibers via electrospinning and their applications. *SN Applied Sciences* [interaktyvus]. 2019, vol. **1**(10), 1–16. ISSN 2523-3971. Prieiga per: doi:10.1007/s42452-019-1288-4
4. AGARWAL, C., S. DAS ir A. K. PANDEY. Study on pore size distributions of microporous polymer membranes having different physical architecture using capillary flow porometry. *Materials Today Chemistry* [interaktyvus]. 2022, vol. **23**, 100652. ISSN 24685194. Prieiga per: doi:10.1016/j.mtchem.2021.100652
5. BROWN, Toby D, Paul D DALTON ir Dietmar W HUTMACHER. Progress in Polymer Science Melt electrospinning today : An opportune time for an emerging polymer process. *Progress in Polymer Science* [interaktyvus]. 2016, vol. **56**, 116–166. ISSN 0079-6700. Prieiga per: doi:10.1016/j.progpolymsci.2016.01.001
6. PRAŽNIKAR, Zala Jenko ir Jure PRAŽNIKAR. THE EFFECTS OF PARTICULATE MATTER AIR POLLUTION ON RESPIRATORY HEALTH AND ON THE CARDIOVASCULAR SYSTEM VPLIV PRAŠNIH DELCEV NA BOLEZNI DIHAL IN SRČNO-ŽILNEGA. 2012, 190–199.
7. TRIPATHI, Kshitij. Deep Learning Techniques for Air Pollution. 2021, (ii), 1013–1020.
8. DĖDELĖ, Audrius ir Auksė MIŠKINYTĖ. Seasonal and site-specific variation in particulate matter pollution in Lithuania. *Atmospheric Pollution Research* [interaktyvus]. 2019, vol. **10**(3), 768–775. ISSN 1309-1042. Prieiga per: doi:10.1016/j.apr.2018.12.004
9. AGENTŪRA, Aplinkos apsaugos. 2022 m. statistiniai oro kokybės tyrimų rodikliai. 2022.
10. BEKESIENE, Svajone ir Ieva MEIDUTE-KAVALIAUSKIENE. Artificial Neural Networks for Modelling and Predicting Urban Air Pollutants: Case of Lithuania. *Sustainability (Switzerland)* [interaktyvus]. 2022, vol. **14**(4). ISSN 20711050. Prieiga per: doi:10.3390/su14042470
11. LIETUVOS RESPUBLIKOS SEIMAS. 1979 metų tolimų tarpvalstybinių oro teršalų pernašų konvencijos protokolas dėl azoto oksidų išmetamų kiekių ar jų tarpvalstybinių pernašų ribojimo. Interaktyvus. TAR 2006-04-27, Nr. 46-1648. Prieiga per: <https://www.e-tar.lt/portal/lt/legalAct/TAR.A909029F2485>. [žiūrėta 2023-05-15].
12. LIETUVOS RESPUBLIKOS APLINKOS MINISTERIJA. 2013/0448(NLE), 1999 m. Protokolo dėl rūgštėjimo, eutrofikacijos ir pažemio ozono mažinimo pakeitimai. Interaktyvus. Prieiga per: <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAK/52a44f70f7a311e895b0d54d3db20123?jfwid=bkyibe739>. [žiūrėta 2023-05-12].
13. KAUNELIENĖ, Violeta, Tadas PRASAUSKAS, Edvinas KRUGLY, Inga STASIULAITIENĖ, Darius ČIUŽAS, Lina ŠEDUIKYTĖ ir Dainius MARTUZEVIČIUS. Indoor air quality in low energy residential buildings in Lithuania. *Building and Environment* [interaktyvus]. 2016, vol. **108**, 63–72. ISSN 03601323. Prieiga per: doi:10.1016/j.buildenv.2016.08.018
14. KLIUCININKAS, Linas, Edvinas KRUGLY, Inga STASIULAITIENE, Inga RADZIUNIENE, Tadas PRASAUSKAS, Arunas JONUSAS, Violeta KAUNELIENE ir

- Dainius MARTUZEVICIUS. Indoor-outdoor levels of size segregated particulate matter and mono/polycyclic aromatic hydrocarbons among urban areas using solid fuels for heating. *Atmospheric Environment* [interaktyvus]. 2014, vol. **97**, 83–93. ISSN 18732844. Prieiga per: doi:10.1016/j.atmosenv.2014.08.010
15. KLIUCININKAS, Linas, Dainius MARTUZEVICIUS, Edvinas KRUGLY, Tadas PRASAUSKAS, Violeta KAUNELIENE, Peter MOLNAR ir Bo STRANDBERG. Indoor and outdoor concentrations of fine particles, particle-bound PAHs and volatile organic compounds in Kaunas, Lithuania. *Journal of Environmental Monitoring* [interaktyvus]. 2011, vol. **13**(1), 182–191. ISSN 14640325. Prieiga per: doi:10.1039/c0em00260g
 16. LIU, Guoliang, Manxuan XIAO, Xingxing ZHANG, Csilla GAL, Xiangjie CHEN ir Lin LIU. Engineering advance A review of air filtration technologies for sustainable and healthy building ventilation. *Sustainable Cities and Society* [interaktyvus]. 2017, vol. **32**(April), 375–396. ISSN 2210-6707. Prieiga per: doi:10.1016/j.scs.2017.04.011
 17. WANG, Han, Zuo-yi YANG, Jin-yong LIU, Gao-feng ZHENG ir Yin-ping LIU. Research on the Advantages of Nanofibrous Air Filtration Membrane [interaktyvus]. 2019, vol. **476**(2011), 2016–2019. Prieiga per: doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.474-476.2016
 18. XUE, Jijia, Tong WU, Yunqian DAI, Younan XIA ir United STATES. Electrospinning and Electrospun Nano fibers : Methods , Materials , and Applications [interaktyvus]. 2019. Prieiga per: doi:10.1021/acs.chemrev.8b00593
 19. ZHANG, Cen, Fengqin FENG ir Hui ZHANG. Trends in Food Science & Technology Emulsion electrospinning : Fundamentals , food applications and prospects. *Trends in Food Science & Technology* [interaktyvus]. 2018, vol. **80**(May), 175–186. ISSN 0924-2244. Prieiga per: doi:10.1016/j.tifs.2018.08.005
 20. AL-HAZEEM, Nabeel Zabar Abed. Nanofibers and Electrospinning Method. In: *Novel Nanomaterials - Synthesis and Applications* [interaktyvus]. 2018. Prieiga per: doi:10.5772/intechopen.72060
 21. SALAS, C. *Solution electrospinning of nanofibers* [interaktyvus]. B.m.: Elsevier Ltd., 2017. ISBN 9780081009116. Prieiga per: doi:10.1016/B978-0-08-100907-9.00004-0
 22. ARUNA, S. T., L. S. BALAJI, S. Senthil KUMAR ir B. Shri PRAKASH. Electrospinning in solid oxide fuel cells – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [interaktyvus]. 2017, vol. **67**, 673–682. ISSN 18790690. Prieiga per: doi:10.1016/j.rser.2016.09.003
 23. CHINNAPPAN, Balaji Ayyanar, Marimuthu KRISHNASWAMY, Huaizhong XU ir Md Enamul HOQUE. Electrospinning of Biomedical Nanofibers/Nanomembranes: Effects of Process Parameters. *Polymers* [interaktyvus]. 2022, vol. **14**(18), 1–20. ISSN 20734360. Prieiga per: doi:10.3390/polym14183719
 24. BACHS-HERRERA, Anna, Omid YOUSEFZADE, Luis J. DEL VALLE ir Jordi PUIGGALI. Melt electrospinning of polymers: Blends, nanocomposites, additives and applications. *Applied Sciences (Switzerland)* [interaktyvus]. 2021, vol. **11**(4), 1–39. ISSN 20763417. Prieiga per: doi:10.3390/app11041808
 25. BALAKRISHNAN, N. K., K. KOENIG ir G. SEIDE. The effect of dye and pigment concentrations on the diameter of melt-electrospun polylactic acid fibers. *Polymers* [interaktyvus]. 2020, vol. **12**(10), 1–20. ISSN 20734360. Prieiga per: doi:10.3390/polym12102321
 26. LIU, Yong. using umbrella-like spray head and alleviation of problematic thermal [interaktyvus]. 2012, (March). Prieiga per: doi:10.2298/JSC110711027L
 27. NAYAK, Rajkishore ir Ilias LOUIS. Melt-electrospinning of polypropylene with conductive additives [interaktyvus]. 2012, 6387–6396. Prieiga per: doi:10.1007/s10853-012-6563-3
 28. LI, Dapeng, Margaret W FREY ir Yong L JOO. Characterization of nanofibrous membranes with capillary flow porometry [interaktyvus]. 2006, vol. **286**, 104–114. Prieiga per: doi:10.1016/j.memsci.2006.09.020

29. R. I. PEINADOR, José I. Calvo and Roger Ben Aim. Comparison of Capillary Flow Porometry (CFP) and Liquid Extrusion Porometry (LEP) Techniques for the Characterization of Porous and Face Mask Membranes. *Applied sciences* [interaktyvus]. 2020. Prieiga per: doi:10.3390/app10165703
30. LIU, Chao, Zijian DAI, Bin HE ir Qin Fei KE. The effect of temperature and humidity on the filtration performance of electret melt-blown nonwovens. *Materials* [interaktyvus]. 2020, vol. **13**(21), 1–12. ISSN 19961944. Prieiga per: doi:10.3390/ma13214774
31. OMIDI, Meisam, Atena FATEHINYA, Masomeh FARAHANI, Zahra AKBARI, Saleheh SHAHMORADI, Fatemeh YAZDIAN, Mohammadreza TAHRIRI, Keyvan MOHARAMZADEH, Lobat TAYEBI ir Daryoosh VASHAEE. *7. Characterization of biomaterials* [interaktyvus]. B.m.: Elsevier Ltd, 2017. ISBN 9780081009611. Prieiga per: doi:10.1016/B978-0-08-100961-1.00007-4
32. REINGRUBER, H, A ZANKEL, C MAYRHOFER ir P POELT. A new in situ method for the characterization of membranes in a wet state in the environmental scanning electron microscope. *Journal of Membrane Science* [interaktyvus]. 2012, vol. **399–400**, 86–94. ISSN 0376-7388. Prieiga per: doi:10.1016/j.memsci.2012.01.031
33. MOLINA, Jonathan ir David A ROTHAMER. Development of the capillary flow porometry technique for the characterization of gasoline particulate filter walls Development of the capillary flow porometry technique for the characterization of gasoline particulate filter walls. 2019.
34. AKHONDI, E, F WICAKSANA, W B KRANTZ ir A G FANE. Evaporometry determination of pore-size distribution and pore fouling of hollow fiber membranes. *Journal of Membrane Science* [interaktyvus]. 2014, vol. **470**, 334–345. ISSN 0376-7388. Prieiga per: doi:10.1016/j.memsci.2014.07.042
35. GU, Zongyu, Remi GOULET, Pierre LEVITZ, Dris IHIWAKRIM, Ovidiu ERSEN ir Martin Z. BAZANT. Mercury cyclic porosimetry: Measuring pore-size distributions corrected for both pore-space accessibility and contact-angle hysteresis. *Journal of Colloid and Interface Science* [interaktyvus]. 2021, vol. **599**, 255–261. ISSN 10957103. Prieiga per: doi:10.1016/j.jcis.2021.04.038
36. LORENTE-AYZA, Maria Magdalena, Olga PÉREZ-FERNÁNDEZ, Raquel ALCALÁ, Enrique SÁNCHEZ, Sergio MESTRE, Joaquin CORONAS ir Miguel MENÉNDEZ. Comparison of porosity assessment techniques for low-cost ceramic membranes. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* [interaktyvus]. 2017, vol. **56**(1), 29–38. ISSN 21730431. Prieiga per: doi:10.1016/j.bsecv.2016.09.002
37. HALISCH, Matthias, Esther VOGT, Cornelia MÜLLER, Angels CANO-ODENA, Danny PATTYN, Patrice HELLEBAUT ir Kees Van Der KAMP. CAPILLARY FLOW POROMETRY – ASSESSMENT OF AN ALTERNATIVE METHOD CAPILLARY FLOW POROMETRY – ASSESSMENT OF AN ALTERNATIVE METHOD FOR THE DETERMINATION OF FLOW RELEVANT PARAMETERS [interaktyvus]. 2013, (November 2014). Prieiga per: doi:10.13140/2.1.4536.0324
38. HAN, S, J KIM ir S H KO. Advances in air filtration technologies : structure-based and interaction-based approaches [interaktyvus]. 2021, vol. **9**. Prieiga per: doi:10.1016/j.mtadv.2021.100134
39. YANG, Zihao, Xunlong ZHANG, Zhikun QIN, Han LI, Jian WANG, Guangyong ZENG, Chunhai LIU, Jianping LONG, Yixia ZHAO, Yafang LI ir Guilong YAN. Airflow Synergistic Needleless Electrospinning of Instant Noodle-like Curly Nanofibrous Membranes for High-Efficiency Air Filtration. *Small* [interaktyvus]. 2022, vol. **18**(14), 1–11. ISSN 16136829. Prieiga per: doi:10.1002/smll.202107250
40. KIM, Han Jung, Seon Joo PARK, Dong Ik KIM, Sanghyuck LEE, Oh Seok KWON ir Il Ku KIM. Moisture Effect on Particulate Matter Filtration Performance using Electro-Spun Nanofibers including Density Functional Theory Analysis. *Scientific Reports* [interaktyvus].

- 2019, vol. **9**(1), 1–8. ISSN 20452322. Prieiga per: doi:10.1038/s41598-019-43127-4
41. SHOU, Dahua, Jintu FAN ir Feng DING. International Journal of Heat and Mass Transfer Hydraulic permeability of fibrous porous media. *International Journal of Heat and Mass Transfer* [interaktyvus]. 2011, vol. **54**(17–18), 4009–4018. ISSN 0017-9310. Prieiga per: doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2011.04.022
 42. ASMATULU, Ramazan, Harish MUPPALLA, Zeinab VEISI, Waseem S KHAN, Abu ASADUZZAMAN ir Nurxat NURAJE. membranes Study of Hydrophilic Electrospun Nanofiber Membranes for Filtration of Micro and Nanosize Suspended Particles. *Membranes* [interaktyvus]. 2013, vol. **3**, 375–388 [žiūrėta 2022-05-30]. ISSN 2077-0375. Prieiga per: doi:10.3390/membranes3040375
 43. AHMAD, Darem, Inge VAN DEN BOOGAERT, Jeremy MILLER, Roy PRESSWELL ir Hussam JOUHARA. Hydrophilic and hydrophobic materials and their applications. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects* [interaktyvus]. 2018, vol. **40**(22), 2686–2725. ISSN 15567230. Prieiga per: doi:10.1080/15567036.2018.1511642
 44. LEE, Jinwook ir Jooyoun KIM. Material properties influencing the charge decay of electret filters and their impact on filtration performance. *Polymers* [interaktyvus]. 2020, vol. **12**(3). ISSN 20734360. Prieiga per: doi:10.3390/polym12030721
 45. KARIMI, Keikhosro ir Mohammad J. TAHERZADEH. A critical review of analytical methods in pretreatment of lignocelluloses: Composition, imaging, and crystallinity. *Bioresource Technology* [interaktyvus]. 2016, vol. **200**, 1008–1018. ISSN 18732976. Prieiga per: doi:10.1016/j.biortech.2015.11.022
 46. LYU, Chenxin, Peng ZHAO, Jun XIE, Shuyuan DONG, Jiawei LIU, Chengchen RAO ir Jianzhong FU. Electrospinning of nanofibrous membrane and its applications in air filtration: A review. *Nanomaterials* [interaktyvus]. 2021, vol. **11**(6). ISSN 20794991. Prieiga per: doi:10.3390/nano11061501
 47. LU, Tao, Jiaxin CUI, Qingli QU, Yulin WANG, Jian ZHANG, Ranhua XIONG, Wenjing MA ir Chaobo HUANG. Multistructured Electrospun Nanofibers for Air Filtration: A Review. *ACS Applied Materials and Interfaces* [interaktyvus]. 2021, vol. **13**(20), 23293–23313. ISSN 19448252. Prieiga per: doi:10.1021/acsami.1c06520
 48. PRINCE, J. A., G. SINGH, D. RANA, T. MATSUURA, V. ANBHARASI ir T. S. SHANMUGASUNDARAM. Preparation and characterization of highly hydrophobic poly(vinylidene fluoride) - Clay nanocomposite nanofiber membranes (PVDF-clay NNMs) for desalination using direct contact membrane distillation. *Journal of Membrane Science* [interaktyvus]. 2012, vol. **397–398**, 80–86. ISSN 18733123. Prieiga per: doi:10.1016/j.memsci.2012.01.012
 49. TIJING, Leonard D., June Seok CHOI, Sangho LEE, Seung Hyun KIM ir Ho Kyong SHON. Recent progress of membrane distillation using electrospun nanofibrous membrane. *Journal of Membrane Science* [interaktyvus]. 2014, vol. **453**, 435–462. ISSN 18733123. Prieiga per: doi:10.1016/j.memsci.2013.11.022
 50. GANDAVADI, Dhanush, Subramanian SUNDARRAJAN ir Seeram RAMAKRISHNA. Bio-Based Nanofibers Involved in Wastewater Treatment. *Macromolecular Materials and Engineering* [interaktyvus]. 2019, vol. **304**(11), 1–15. ISSN 14392054. Prieiga per: doi:10.1002/mame.201900345
 51. HAIDER, Adnan, Sajjad HAIDER ir Inn Kyu KANG. A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology. *Arabian Journal of Chemistry* [interaktyvus]. 2018, vol. **11**(8), 1165–1188. ISSN 18785352. Prieiga per: doi:10.1016/j.arabjc.2015.11.015
 52. BORTOLASSI, Ana Claudia Canalli, Sakthivel NAGARAJAN, Bruno DE ARAÚJO LIMA, Vádila Giovana GUERRA, Mônica Lopes AGUIAR, Vincent HUON, Laurence SOUSSAN, David CORNU, Philippe MIELE ir Mikhael BECHELANY. Efficient nanoparticles removal and bactericidal action of electrospun nanofibers membranes for air filtration. *Materials*

- Science and Engineering C* [interaktyvus]. 2019, vol. **102**(April), 718–729. ISSN 18730191. Prieiga per: doi:10.1016/j.msec.2019.04.094
53. BRAGHIROLI, Daikelly I., Daniela STEFFENS ir Patricia PRANKE. Electrospinning for regenerative medicine: A review of the main topics. *Drug Discovery Today* [interaktyvus]. 2014, vol. **19**(6), 743–753. ISSN 18785832. Prieiga per: doi:10.1016/j.drudis.2014.03.024
 54. KANSAL, Harsh. Experimental Investigation Of Properties Of Polypropylene And Non-Woven Spunbond Fabric [interaktyvus]. 2016, vol. **3**(5), 8–14. Prieiga per: doi:10.9790/019X-03050814
 55. KRUGLY, Edvinas, Preethi RAVIKUMAR, Lauryna DABAŠINSKAITĖ, Martynas TICHONOVAS, Darius CIUZAS, Tadas PRASAUSKAS, Odeta BANIUKAITIENĖ, Goda MASIŅONĖ, Violeta KAUNELIENĖ ir Dainius MARTUZEVIČIUS. Nanofibrous aerosol sample filter substrates: Design, fabrication, and characterization. *Journal of Aerosol Science* [interaktyvus]. 2023, vol. **169**(December 2022). ISSN 18791964. Prieiga per: doi:10.1016/j.jaerosci.2022.106118
 56. COOPER, Connor J., Amar K. MOHANTY ir Manjusri MISRA. Electrospinning Process and Structure Relationship of Biobased Poly(butylene succinate) for Nanoporous Fibers. *ACS Omega* [interaktyvus]. 2018, vol. **3**(5), 5547–5557. ISSN 24701343. Prieiga per: doi:10.1021/acsomega.8b00332
 57. LIU, Yong, Ji Huan HE ir Jian Yong YU. Preparation and morphology of poly(butylene succinate) nanofibers via electrospinning. *Fibres and Textiles in Eastern Europe*. 2007, vol. **15**(4), 30–33. ISSN 23007354.
 58. OSTHELLER, Maike Elisa, Naveen Kumar BALAKRISHNAN, Robert GROTEN ir Gunnar SEIDE. Detailed process analysis of biobased polybutylene succinate microfibers produced by laboratory-scale melt electrospinning. *Polymers* [interaktyvus]. 2021, vol. **13**(7). ISSN 20734360. Prieiga per: doi:10.3390/polym13071024
 59. PARDO-FIGUEREA, Maria, Alberto CHIVA-FLOR, Kelly FIGUEROA-LOPEZ, Cristina PRIETO ir Jose M LAGARON. Antimicrobial Nanofiber Based Filters for High Filtration Efficiency Respirators. 2021, 1–17.
 60. ZAAROUR, Bilal ir Hussien TINA. Branched nanofibers with tiny diameters for air filtration via one-step electrospinning [interaktyvus]. 2022. Prieiga per: doi:10.1177/1528083720923773
 61. MICELI, Giovanni Carlo, Fabio Salvatore PALUMBO, Francesco Paolo BONOMO, Massimiliano ZINGALES ir Mariano LICCIARDI. Polybutylene Succinate Processing and Evaluation as a Micro Fibrous Graft for Tissue Engineering Applications. *Polymers* [interaktyvus]. 2022, vol. **14**(21). ISSN 20734360. Prieiga per: doi:10.3390/polym14214486
 62. WEI, Zhenzhen, Jiayi GU, Yuxin YE, Mengqi FANG, Jingping LANG, Dan YANG ir Zhijuan PAN. Biodegradable poly(butylene succinate) nanofibrous membrane treated with oxygen plasma for superhydrophilicity. *Surface and Coatings Technology* [interaktyvus]. 2020, vol. **381**(July 2019), 125147. ISSN 02578972. Prieiga per: doi:10.1016/j.surfcoat.2019.125147
 63. ZHANG, Xue Rui, Xue Ke YANG, Hong Yan WU, Hai Chao WANG, You Peng SU ir Hui Min MI. Study on Performance and Structure of Electrospun Polybutylenes Succinate (PBS)/Meltblown Composite Materials. *Journal of The Institution of Engineers (India): Series E* [interaktyvus]. 2021, vol. **102**(1), 183–187. ISSN 22502491. Prieiga per: doi:10.1007/s40034-020-00186-x
 64. BIAN, Ye, Chencheng ZHANG, Hui WANG ir Qi CAO. Degradable nanofiber for eco-friendly air filtration: Progress and perspectives. *Separation and Purification Technology* [interaktyvus]. 2023, vol. **306**(PA), 122642. ISSN 18733794. Prieiga per: doi:10.1016/j.seppur.2022.122642
 65. DENG, Yankang, Tao LU, Jiabin CUI, Sangram KESHARI SAMAL ir Chaobo HUANG. Bio-based electrospun nanofiber as building blocks for a novel eco-friendly air filtration

- membrane: A review. *Separation and Purification Technology* [interaktyvus]. 2021, vol. **277**(June), 119623. ISSN 18733794. Prieiga per: doi:10.1016/j.seppur.2021.119623
66. MATULEVICIUS, Jonas, Linas KLIUCININKAS, Tadas PRASAUSKAS, Dalia BUIVYDIENE ir Dainius MARTUZEVICIUS. The comparative study of aerosol filtration by electrospun polyamide, polyvinyl acetate, polyacrylonitrile and cellulose acetate nanofiber media. *Journal of Aerosol Science* [interaktyvus]. 2016, vol. 92, 27–37. ISSN 18791964. Prieiga per: doi:10.1016/j.jaerosci.2015.10.006