



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Iš modifikuoto krakmolo pagamintos asmeninės apsaugos priemonės savybių tyrimas

Baigiamasis magistro darbas

Tomas Janeliūnas

Projekto autorius

Vyr.m.d. dr. Edvinas Krugly

Vadovas

Kaunas, 2023



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Iš modifikuoto krakmolo pagamintos asmeninės apsaugos priemonės savybių tyrimas

Baigiamasis magistro projektas

Aplinkosaugos inžinerija (6211EX003)

Tomas Janeliūnas

Projekto autorius

Vyr.m.d. dr. Edvinas Krugly

Vadovas

Doc. dr. Inga Stasiulaitienė

Recenzentė

Kaunas, 2023



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Tomas Janeliūnas

Iš modifikuoto krakmolo pagamintos asmeninės apsaugos priemonės savybių tyrimas

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad:

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

Tomas Janeliūnas

Patvirtinta elektroniniu būdu

Janeliūnas, Tomas. Iš modifikuoto krakmolo pagamintos asmeninės apsaugos priemonės savybių tyrimas. Magistro baigiamasis projektas vadovas vyr. m. d. dr. Edvinas Krugly; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

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

Reikšminiai žodžiai: kvėpavimo takų priemonės, filtrinės medžiagos, krakmolo modifikacija

Kaunas, 2023. 61 p.

Santrauka

Moksliniai krakmolo darinių tyrimai ir analizė gali prisidėti prie įvairių biomedžiagų pritaikymo kvėpavimo takų priemonių gamybai, pakeičiant įprastai naudojamus naftos pagrindu gautus polimerus. Norint sumažinti sintetinės dalies kiekį ir padidinti biomedžiagos kiekį, labiau orientuojamasi į ekologiškesnes, labiau suderinamas su žmogaus kvėpavimo takais ir oda, tinkamu filtravimo efektyvumu ir patvarumu pasižyminčias kvėpavimo takų priemones.

Tiriamasis projektas atliktas norint ištirti krakmolo modifikacijos morfologiją ir savybes, pritaikomumą mikro/nano pluoštų gamybai ir naudojant elektrinio verpimo technologiją pagaminti asmens kvėpavimo takų priemonę. Darbe išanalizuoti kintantys gamybos proceso parametrai ir jų įtaką modifikacijos audinių gijų, porų dydžiams. Parinktos optimaliausios sąlygos, kuriomis esant susidaro geriausiu filtravimo efektyvumu pasižymintys filtriniai audiniai, ištirtas filtravimo efektyvumas.

Po atliktų tyrimų, įsitikinta, jog krakmolai modifikuoti sėkmingai, struktūra įrodyta Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopija ir kristališkumo rezultatais, jie parodo, jog krakmolo funkcinės –OH grupės buvo pakeistos OSA ir acetatiniais fragmentais, analizės palygintos su atitinkamai su nmodifikuoto krakmolo spektrais. Papildomai nustatyta, kad pradinės krakmolo modifikacijos stiklėjimo temperatūra $T_g - 154\text{ }^\circ\text{C}$, termiškai stabili, 5 % savo masės praranda esant $281\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrai (TGA).

Norint įvertinti ar krakmolo modifikaciją galima verpti lydalo verpimo metodu, išbandytas filamentų sudarymas plastomačiu, deja, filamentai buvo trapūs ir neužtektinai elastingi, todėl audiniai verpti naudojant elektrinio verpimo technologiją. Modifikacijos pluoštus galima laikyti hidrofobiškais, nes skystis nevilgė pluoštų ir vilgymo kampai audiniams buvo tarp $80\text{-}140\text{ }^\circ$. Ištirtos įtampos, koncentracijos, debito ir atstumo (nuo padavimo iki surinkimo būgno) priklausomybės filtrinių audinių gijų ir porų diametrai. Parinktos optimaliausios sąlygos kvėpavimo takų priemonės gamybai: 10% (m:V) tirpalas skruzdžių rūgštyje, įtampa – 22 kV, debitas – 1,0 ml/val., 14 cm atstumu. Filtrinis pluoštas sudarytas iš modifikuoto krakmolo nanogijų, kuriomis padengtas poliamido pagrindas. Gautas vieno sluoksnio filtras sulaukė aerozolių daleles 88 % efektyvumu ir turėjo 10.33 Pa slėgio nuostolių esant 5,32 m/s filtravimo greičiui. Nustatyta, jog kvėpavimo takų priemonės filtrinio audinio vidutinis gijų diametras siekė $0,61\pm 0,27\text{ }\mu\text{m}$, o vidutinius porų diametras $3,13\pm 1,00\text{ }\mu\text{m}$.

Janeliūnas, Tomas. Investigation of the properties of personal protective equipment made from modified starch. Master's Final Degree Project supervisor chief researcher Krugly Edvinas; Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

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

Keywords: respiratory devices, filter materials, starch derivatives.

Kaunas, 2023. 61 p.

Summary

Scientific research and analysis of starch derivatives can contribute to the application of various biomaterials in the production of respiratory devices, replacing conventionally used petroleum-based polymers. In order to reduce the amount of the synthetic part and increase the amount of biomaterial, the focus on more ecological, more compatible with the human respiratory tract and skin, respiratory equipment with adequate filtration efficiency and durability.

The research project was carried out to investigate the morphology and properties of starch modification, applicability for the production of micro/nano fibers and to produce a personal respiratory device using electrospinning technology. The work analyzes the changing parameters of the production process and their influence on the sizes of the thread and pore diameters of the modification fabrics. The most optimal conditions under which filter fabrics with the best filtration efficiency are formed have been selected, and the filtration efficiency has been investigated.

After the tests, it was confirmed that the starch was successfully modified, the structure was proven by Fourier transform infrared spectroscopy and crystallinity results, it can be shown that the –OH groups of starch were replaced by OSA and acetate fragments, analyzes were compared with the spectra of unmodified starch, respectively. It was additionally found that the initial starch modification has a glass transition temperature $T_g - 154\text{ }^\circ\text{C}$, is thermally stable, and loses 5 % of its mass at a temperature of $281\text{ }^\circ\text{C}$ (TGA).

In order to assess whether the starch modification can be spun using the melt spinning method, filament formation was tested with a plastometer, unfortunately, the filaments were fragile and insufficiently elastic, so the fabrics were spun using electric spinning technology. The modification fibers can be considered hydrophobic because the liquid did not wet the fibers and the wetting angles for the fabrics were between $80\text{-}140^\circ$. Dependences of voltage, concentration, flow rate and distance (from feed to collection drum) on the diameter of filter fabric threads and pores were investigated. The most optimal conditions for the production of the respiratory tract product were selected: 10 % (m:V) solution in formic acid, voltage - 22 kV, flow rate - 1.0 ml/hour, at a distance of 14 cm. The filter fabric consists of nanofibers of modified starch, which are covered with a polyamide base. The resulting single-layer filter retained aerosol particles with an efficiency of 88 % and had a pressure drop of 10.33 Pa at a filtration speed of 5.32 m/s. It was determined that the average thread diameter of the filter fabric of the respiratory device was $0.61\pm 0.27\text{ }\mu\text{m}$, and the average pore diameter was $3.13\pm 1.00\text{ }\mu\text{m}$.

Turinys

Lentelių sąrašas	8
Paveikslų sąrašas	9
Santrumpų sąrašas	10
Įvadas.....	11
1. Literatūros apžvalga	12
1.1. Asmeninės kvėpavimo takų apsaugos priemonės	12
1.2. Chirurginės kaukės	12
1.3. Respiratoriai	12
1.4. Orą filtruojantys respiratoriai	13
1.5. Daugkartiniai orą valantys respiratoriai	13
1.6. Su energijos šaltiniu veikiantys oro valymo respiratoriai	14
1.7. Respiratoriai su oro padavimu.....	14
1.8. Dulkių respiratoriai.....	15
1.9. KN95 kaukės	15
1.10. Bioskaidžios kaukės	15
1.11. Kvėpavimo takų priemonių sandara ir medžiagos, savybės.....	16
1.11.1. Medicininės kaukės sandara	16
1.11.2. Respiratoriaus sandara.....	17
1.11.3. Kvėpavimo takų priemonių sandara ir medžiagos	18
1.11.4. Krakmolo dariniai ir jų savybės	19
1.11.5. Kvėpavimo takų priemonių pagrindinės savybės.....	19
1.12. Reglamentavimas kvėpavimo takų priemonių sandarai ir savybėms.....	20
1.13. Pritaikomos skirtingos verpimo technologijos	21
1.13.2. Pluošto gamyba naudojant lydalo verpimo technologiją.....	21
1.13.3. Šlapiasis verpimas	22
1.13.4. Sauso verpimo technologija	23
1.13.5. Gelio verpimas.....	24
1.13.6. Elektrinis verpimas.....	25
1.13.7. Sausas-šlapiasis verpimas	29
1.14. Mikro ir nanopluoštų struktūros klasifikacija.....	29
1.15. Literatūros apibendrinimas	30
2. Tyrimų metodika	31
2.1. Medžiagos ir reagentai	31
2.2. Eksperimento planavimas, duomenų analizė ir kokybės kontrolė	31
2.3. Tyrimams naudota aparatūra ir metodai.....	32
2.4. Eksperimentinė dalis	35
2.4.1. Krakmolo modifikacijos sintezė.....	35
2.4.2. Kr-OSa-Ac modifikacijos paruošimas elektriniam verpimui.....	36
2.4.3. Kr-OSa-Ac modifikacijos paruošimas filamentų gamybai	37
2.4.4. Kaukės maketas ir gamyba.....	38
3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas.....	39

3.1. Modifikuoto biopolimero cheminės struktūros nustatymas	39
3.2. Modifikuoto biopolimero Kr-OSa-Ac terminių savybių nustatymas	40
3.3. Modifikuoto biopolimero kristališkumo nustatymas.....	41
3.4. Kr-OSa-Ac pluoštų gamyba, jų morfologijos ir savybių nustatymas.....	42
3.5. Proceso kintamų parametrų įtaka filtruojančiosios medžiagos savybėms	43
3.6. Filamentų gamyba	48
3.7. Vilgymo kampo nustatymas	50
3.8. Aerosolių dalelių sulaikymo efektyvumo nustatymas	51
3.9. Apsaugos priemonės gamyba ir savybių aprašymas	52
3.10. Tyrimo rezultatų apibendrinimas	53
Išvados	55
Literatūros sąrašas	56

Lentelių sąrašas

1 lentelė. Orą filtruojančių respiratorių kategorijų palyginimas.....	13
2 lentelė. HFRAPR ir FFRAPR respiratorių palyginimas, privalumai ir trūkumai.....	14
3 lentelė. Dulkių respiratorių (FFP1-FFP3) savybės.....	15
4 lentelė. Cheminė veido kaukės sudėtis.....	17
5 lentelė. Biomedžiagų, pritaikomų kvėpavimo takų įrenginių gamybai, struktūra ir sudėtis.....	18
6 lentelė. Krakmolo darinių privalumai, trūkumai ir galimi pritaikymai.....	19
7 lentelė. Veido kaukių pageidaujamos funkcijos ir jų naudingumas.....	20
8 lentelė. Elektriniui verpimui darantys įtaką parametrai	26
9 lentelė. Keičiamų pagrindinių parametrų įtaka gijų pluoštų susidarymui.....	26
10 lentelė. Įvairiais būdais gautų mikro/nano pluoštų struktūrų tipai.....	30
11 lentelė. Naudoti reagentai, CAS numeris, gamintojai ir medžiagų grynumas(%).....	32
12 lentelė. Modifikacijos Kr-OSa-Ac tirpinimas skirtinguose tirpikliuose.....	37
13 lentelė. Modifikacijos Kr-OSa-Ac tirpinimas skirtinguose tirpiklių mišiniuose.....	38
14 lentelė. Audinių TJ001-TJ003 gamybos sąlygos.....	43
15 lentelė. Kr-OSa-Ac modifikacijos pluoštų TJ0001-TJ003 gijų ir porų vidutiniai skersmenys.....	44
16 lentelė. Kr-OSa-Ac modifikacijos filamentų sudėtis ir gamybos sąlygos.....	49
17 lentelė. Mėginių TJ017-TJ020 vilgymo kampai.....	50
18 lentelė. Mėginio TJ020 filtravimo efektyvumas esant skirtingam aerozolių dalelių dydžiui.....	51
19 lentelė. Medicininės kaukės audinio TJ020 gamybos sąlygos.....	52
20 lentelė. Tyrimo rezultatų apibendrinimas.....	54

Paveikslų sąrašas

1.1 pav. Pagrindinė kvėpavimo takų klasifikacija.....	12
1.2 pav. Vienkartinės medicininės kaukės struktūra.....	16
1.3 pav. Medicininės kaukės maketo prototipas.....	17
1.4 pav. Respiratoriaus schema, parodanti įvairius sluoksnius.....	18
1.5 pav. Tipiška lydalo verpimo proceso schema.....	22
1.6 pav. Šlapiojo verpimo technologinė schema.....	23
1.7 pav. Sauso verpimo technologinė schema.....	24
1.8 pav. Gelių verpimų technologinė schema.....	26
1.9 pav. Elektrinio verpimo prietaiso principinė schema.....	26
1.10 pav. Sauso-šlapio verpimo technologija.....	30
2.1 pav. Pluošto mėginys TJ020 ant poliamido pagrindo.....	33
2.2 pav. Filtravimo efektyvumo nustatymo įrenginio schema.....	34
2.3 pav. Elektrinio verpimo prietaisas ir jo sudedamosios dalys.....	35
2.4 pav. Modifikacijos Kr-Osa-Ac sintezės schema.....	35
2.5 pav. Džiovyklė „ChemLand“.....	36
2.6 pav. Plastomatis „Thermo C-Flow“.....	39
2.7 pav. Ultragarsinis sulydymo prietaisas.....	39
2.8 pav. Suktukas naudotas kaukės gamyboje.....	39
3.1 pav. Modifikacijos Kr-OSa-Ac FTIR spektras.....	40
3.2 pav. Krakmolo FTIR spektras.....	40
3.3 pav. Diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos Kr-OSa-Ac termograma.....	41
3.4 pav. Modifikacijos Kr-OSa-Ac termogravimetrinės analizės kreivė.....	42
3.5 pav. Krakmolo rentgeno spindulių difrakcijos diagramos.....	42
3.6 pav. Kr-OSa-Ac pluošto ir modifikuotų miltelių rentgeno spindulių difrakcijos analizės kreivės.....	43
3.7 pav. Suformuotas TJ001 pluoštas.....	43
3.8 pav. Mėginių TJ001-TJ003 SEM nuotraukos.....	44
3.9 pav. Mėginių TJ004, TJ005, TJ006, TJ007 SEM nuotraukos.....	45
3.10 pav. Vidutinių gijų (A) ir porų diametro (B) priklausomybės nuo koncentracijos.....	45
3.11 pav. Mėginių TJ008-TJ011 SEM nuotraukos.....	46
3.12 pav. Vidutinių gijų (A) ir porų diametrų (B) priklausomybės nuo įtampos.....	46
3.13 pav. Mėginių TJ012-TJ015 SEM nuotraukos.....	47
3.14 pav. Vidutinių gijų diametrų (A) ir porų diametrų (B) priklausomybės nuo padavimo debito.....	47
3.15 pav. Mėginių TJ016-TJ020 SEM nuotraukos.....	48
3.16 pav. Vidutinių gijų diametrų (A) ir porų dydžio (B) priklausomybės nuo atstumo.....	48
3.17 pav. Mišiniai Nr.1-Nr.6 filamentų gamybai.....	48
3.18 pav. Kr-OSa-Ac filamentai Nr.1-Nr.6.....	49
3.19 pav. Vilgymo kampo TJ016-TJ019 eksperimentas.....	52
3.20 pav. Mėginio TJ020 filtravimo efektyvumo tyrimas.....	52
3.21 pav. Galutinio mėginio TJ020 SEM nuotrauka.....	52
3.22 pav. Pagaminta kvėpavimo takų priemonė	53

Santrumpų sąrašas

Santrumpos:

AAP – asmeninės apsaugos priemonės;

CO₂ – anglies dioksidas;

DI – dejonizuotas vanduo;

DCM – dichlormetanas;

DMF – N,N-dimetilformamidas;

ES – Europos sąjunga;

FFRAPR – visą veidą dengiantys daugkartiniai oro valymo respiratoriai;

FTIR – Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopija;

HFRAPR – pusės veido daugkartinio naudojimo orą filtruojantys respiratoriai ;

LDPE – mažo tankio polietilenas;

M – molekulinė masė;

MCFA – vidutinės grandinės riebalų rūgštys;

NaCl – natrio chloridas;

NIOSH – Nacionalinis darbuotojų saugos ir sveikatos institutas;

OSA – 2-okten-1-il gintaro rūgšties anhidridas;

PCL – polikaprolaktono polimeras;

PEG – polietilenglikolis;

PEO – polietileno oksidas;

PLA – polilaktono rūgštis;

PP – polipropilenas;

PVA – polivinilo alkoholis;

SDL – saugos duomenų lapai;

SEM – skenuojančių elektronų mikroskopija;

THF – tetrahidrofuranas.

Įvadas

Kvėpavimo takų apsaugos priemonės yra plačiai naudojamos nuo XX a. pradžios, siekiant padėti išvengti užsikrėtimo bakterijų, apsaugoti kvėpavimo takus nuo kietųjų dalelių, kenksmingų cheminių junginių [1].

Deja, XXI a. padidėjus kvėpavimo takų apsaugos priemonių naudojimui, vis dažniau susiduriama su kaukių, respiratorių perdirbimo problema, kadangi pagrindinės žaliavos veido kaukių gamybai yra biologiškai neskaidomi sintetiniai polimerai, gauti iš naftos chemijos produktų, sintetinių veido kaukių išmetimas padidina ir atliekų kiekį aplinkoje, sukeldamas rimtų ekologinių problemų, kurios paskatino ieškoti naujų medžiagų, metodų ir technologijų, pagrįstų krakmolo darinių pritaikymu kvėpavimo takų priemonių gamyboje [1].

Magistro baigiamojo projekto tikslas – atlikti modifikuoto krakmolo tyrimą, norint įvertinti jo pritaikomumą asmens kvėpavimo takų priemonių gamybai.

Darbo tikslui pasiekti iškeliami uždaviniai:

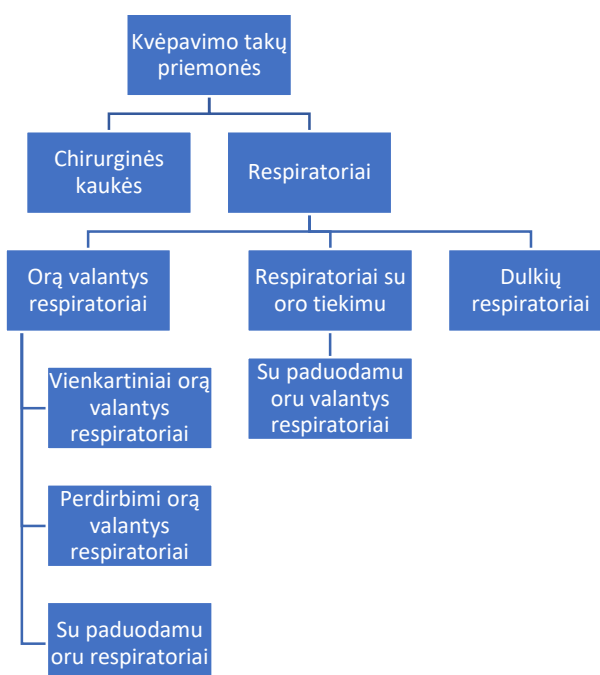
1. iš modifikuoto biopolimero pagaminti pluoštinės medžiagos mėginius, bei ištirti pradinės medžiagos charakteristikas;
2. įvertinti kaip skirtingi kintantys parametrai daro įtaką filtruojančio audinio gijų ir porų diametrai;
3. pagaminti ir ištirti iš biopolimero sudarytų pluoštų savybių charakteristikas, bei dalelių sulaikymo efektyvumą.
4. pagaminti asmens kvėpavimo takų priemonės maketą, pagal ištirtus parametrus, ją aptarti ir įvertinti jos savybes.

1. Literatūros apžvalga

1.1. Asmeninės kvėpavimo takų apsaugos priemonės

Kvėpavimo takų apsaugos priemonės - tam tikros rūšies asmeninės apsaugos priemonės (AAP), naudojamos apsaugoti asmenis nuo pavojingų medžiagų įkvėpimo darbo ar kitoje galimai užterštoje vietoje [1].

Paprastai kaukės gali apsaugoti naudotoją nuo pavojingų dujų, mažų dalelių (pvz., žiedadulkių, alergenų) ir ore plintančių mikrobu (bakterijų, virusų) įkvėpimo. Kaukių naudingumas sprendžiamas atsižvelgiant į darbo aplinkos sąlygas, ligos tipą ar kitus medicininius reikalavimus. Pavyzdžiui, ugniagesiai ar kasyklų darbuotojai turi naudoti selektyvias kaukes su kvėpavimo aparatais. Kaukės apsaugo naudotojus arba pagerina kvėpavimą atšiaurioje aplinkoje ir mažina virusinių ligų plitimą. Iš esmės kaukės skirstomos į dvi pagrindines kategorijas, parodytas 1.1 pav. [1]:



1.1 pav. Pagrindinė kvėpavimo takų apsaugos priemonių klasifikacija

1.2. Chirurginės kaukės

Chirurginės kaukės yra labai svarbios sveikatos priežiūros specialistams, kurios apsaugo pacientus, neleisdamos bakterijų skysčių išsiliejimui ar aerozoliams iš naudotojo burnos ar nosies patekti į aplinką.

1.3. Respiratoriai

Respiratoriai – tai kaukės, specialiai sukurtos apsaugoti naudotoją nuo ore plintančių virusų, bakterijų, pavojingų dujų/garų ir smulkių dalelių. Skirtingi respiratorių tipai apibūrinami atsižvelgiant į filtravimo / prasiskverbimo pajėgumą ir filtro kasetės tipą.

1.4. Orą filtruojantys respiratoriai

Galimi du skirtingi orą filtruojančių respiratorių tipai: vienkartiniai ir daugkartiniai. Vienkartinės orą filtruojantys respiratoriai yra pusės veido kaukės, o daugkartinio naudojimo respiratoriai yra suskirstyti į dvi skirtingas kategorijas: pusės veido kaukės ir viso veido kaukės. Abi kaukių kategorijos turi savo privalumų ir trūkumų, įskaitant naudojimo patogumą, filtravimo pajėgumą ir filtravimo efektyvumą [1]. Vienkartiniai respiratoriai neleidžia prasiskverbti dalelėms (<0,3 μm) ir naudotojui suteikia filtruoto oro. Šios kaukės turi skirtingas kategorijas pagal Nacionalinį darbuotojų saugos ir sveikatos institutą (NIOSH). Kiekviena kategorija turi tam tikras raides (pvz.: N, R, P) ir skaičių (pvz.: 95, 99, 100), nurodančius kaukių naudojimą įvairiose aplinkose, įskaitant tipus ir filtravimo efektyvumą. Plačiai naudojami trijų rūšių vienkartiniai orą filtruojantys respiratoriai: N serija, R serija ir P serija. Tokios kaukės yra lengvos, gana patogios ir nebrangios. Orą filtruojančių respiratorių kategorijų palyginimas pateiktas 1 lentelėje.

1 lentelė. Orą filtruojančių respiratorių kategorijų palyginimas

Respiratoriaus kategorija	Kategorijos raidės prasmė	Filtravimo efektyvumas	Savybės ir naudojimas
N- tipas (N95, N99, N100)	N- neatsparūs naftos produktams, junginiams	Išfiltruoja 0,3 μm daleles intervale nuo 95-100 %, priklausomai nuo naudojamo respiratoriaus	Apsaugo aplinkoje, kurioje naftos junginių, įskaitant aerozolių arba kietas dulkių daleles, geležies rūdą, medieną, žiedadulkes, anglis, metalą, fluorą ir ne naftos pagrindu pagamintus skysčius.
R- tipas (R95)	R- atsparūs naftos produktams, junginiams	Išfiltruoja 0,3μm daleles iki 95 %	Naudinga tiek kietoms, tiek skystoms dalelėms, turinčioms naftos. Naudojimo laikas: 7-8 val. Dėl trumpo naudojimo laiko šis tipas beveik nenaudojamas.
P- tipas (P95-P100)	P- atsparūs naftos produktams, junginiams	Išfiltruoja 0,3 μm daleles intervale nuo 95-100 %, priklausomai nuo naudojamo respiratoriaus	P serijos respiratoriai turi ilgą naudojimo laiką – maždaug nuo 40 val. iki 30 dienų.

1.5. Daugkartiniai orą valantys respiratoriai

Daugkartinio naudojimo daugkartiniai orą valantys respiratoriai yra su kasetėmis arba filtrais, kuriuos galima pakeisti. Galimi du skirtingi daugkartinio naudojimo respiratorių tipai: pusės veido daugkartinio naudojimo orą gryninantys respiratoriai (HFRAPR) ir visą veidą dengiantys daugkartiniai oro valymo respiratoriai (FFRAPR). Kasetės arba filtrų tipas lemia abiejų respiratorių naudojimą konkrečioje darbo aplinkoje, kasečių ar filtrų tipuose. Abu respiratorių tipai yra pritvirtinti prie naudotojo veido taip, kad sukurtų veido sandarumą ir filtruoja įeinantį / išeinantį orą. Respiratorių palyginimas, pagrindiniai privalumai ir trūkumai pateikti 2 lentelėje [1].

2 lentelė. HFRAPR ir FFRAPR respiratorių palyginimas, privalumai ir trūkumai.

Tipas	HFRAPR	FFRAPR
Veido uždengimas	Dengia nosį, burną ir po smakru;	Visas veidas (akys, nosis, smakras, burna);
Privalumai	Santykinai lengvas; Filtruoja įvairių tipų oro teršalus;	Naudingiausi atšiaurioje aplinkoje; Saugo akis ir veidą nuo dirginančių cheminių medžiagų ar garų;
Trūkumai	Priklauso nuo kasetės ar filtrų tipo ir talpos; Apsauga yra žema, palyginti su FFRAPR, ypač akių apsaugai; Netinka aplinkoje, kurioje trūksta deguonies; Nenaudingas esant didelės taršos koncentracijai;	Sunkesni nei HFARP; Mažiau patogūs; Sunkiau kvėpuoti per filtrus Nenaudingas aplinkoje, kurioje trūksta deguonies; Reikia papildomų prietaisų arba deguonies atsargų;

1.6. Su energijos šaltiniu veikiančys oro valymo respiratoriai

Šio tipo respiratoriuose yra filtrai, įskaitant nešiojamąjį ventiliatorių ir maitinimą iš baterijos. Ventiliatorius gali traukti orą per cheminius filtrus ir pūsti jį į šalmo veido apdangalą. Galimi du skirtingi elektrinio oro valymo respiratoriaus tipai (t. y. pusės ir viso veido dalys). Tokios kaukės yra naudingos koncentruotoms pavojingoms dujoms, rūkui ar garams atmosferoje. Dėl ventiliatoriaus oro slėgis šalmo viduje yra pakankamas, o nešiotojas gali lengvai kvėpuoti atšiaurioje aplinkoje, tačiau tokia kaukė yra brangi. Naudojimas apsiriboja akumuliatoriaus ir ventiliatoriaus veikimo laiku ir pats respiratorius labai sunkus dėl akumuliatoriaus masės. Kiekvieną kartą naudojant reiktų pasiimti energijos šaltinį (akumuliatorių), o tai riboja respiratorių pritaikymą. Papildomas trūkumas, jog šio tipo respiratoriai negali būti naudojami aplinkoje, kurioje trūksta deguonies[1].

1.7. Respiratoriai su oro padavimu

Šiuose autonominiuose respiratoriuose yra aukšto slėgio deguonies balionai, kurie nešiotojui tiekia išvalytą orą. Paprastai slėgio cilindrai yra ant naudotojo nugaros, todėl jis yra sunkesnis, beveik 9–13 kilogramų. Šis slėgio cilindras aprūpina 40 min. šviežio deguonies, o respiratoriai užtikrina maksimalų apsaugos lygį bet kokio tipo oru užterštoje aplinkoje. Ugniagesiai ir kalnakasybos darbuotojai dažniausiai naudoja tokio tipo respiratorius savo darbinėje aplinkoje[1],[2].

– Pagrindiniai respiratorių su oro padavimu tipai:

1. Orą tiekiantis respiratorius: sistemose naudojama žarna švariam, saugiam orui tiekti iš stacionaraus suspausto oro šaltinio. Jie naudojami esant oro teršalų koncentracijai, kai pavojus yra didesnis nei apsaugos faktorius, kai cheminė medžiaga, kuria kvėpuojame arba kai ore gali trūkti deguonies. Šios sistemos neturėtų būti naudojamas gyvybei ar sveikatai nepavojingose aplinkose [47].

2. Kombinuoti respiratoriai: turėti papildomą autonominį oro tiekimą, kurį galima naudoti, jei pirminis tiekimas nutrūksta. Šie respiratoriai skirti naudoti aplinkoje, kur reikia dirbti ilgą laiką ir uždaroje patalpose esant kenksmingoms sąlygomis[47].

3. Autonominiai kvėpavimo aparatai: vartotojas dėvi autonominių švaraus oro tiekimą. Šios sistemos nevaržo judesių, jos turėtų būti naudojamos tik trumpą laiką esant avarinei arba kitai neplanuotai situacijai, kai yra kvėpavimo takams kenksmingos medžiagos koncentracija nežinoma ar koncentracija yra didesnė[47].

1.8. Dulkių respiratoriai

Respiratoriai nuo dulkių apsaugo naudotoją neleisdami patekti dulkių dalelėms, aerozoliams, žiedadulkėms, mažoms kietosioms dalelėms ir lašeliams į žmogaus kvėpavimo sistemą. Šie respiratoriai dar yra žinomi ir kaip filtravimo veido kaukės (FFP). Pagal filtravimo efektyvumą dulkių kaukės skirstomos į tris kategorijas, t. y. FFP1, FFP2 ir FFP3. 3 lentelėje aprašytos dulkių respiratorių FFP1, FFP2 ir FFP3 būdingos savybės[1],[2].

3 lentelė. Dulkių respiratorių (FFP1-FFP3) savybės

Tipas	FFP1	FFP2	FFP3
Filtravimo efektyvumas	>80 %	>94 %	> 99%
Sulaikomų dalelių vidutinis skersmuo	>5 μm	2-5 μm	<2 μm
Dalelių prasiskverbimas per apsaugos priemonę	<20 %	<6%	<1%
Medicina	Plaučių ligos, apsaugo nuo asbesto dalelių	Tuberkuliozė, kvėpavimo sutrikimų.	Apsauga nuo bakterijų ir virusų
Pritaikymas	Cemento ir kasybos įmonėse	Stiklo, agrokultūros, farmacijos įmonėse	Keramikos pramonė

1.9. KN95 kaukės

Be respiratorių ir chirurginių kaukių, galima naudoti ir kito tipo apsaugines kaukes, kurios gali veiksmingai apsaugoti nuo dalelių, aerozolių ir mikroorganizmų. Šio tipo kaukės yra KN95 ir medžiaginės kaukės. KN95 turi keturis sluoksnius, kurių vidurinis sluoksnis veikia kaip filtro sluoksnis, pagamintas iš medvilnės ir audinio derinio, o išlydytas audinio sluoksnis yra apsaugotas išoriniu sluoksniu. Abi išorinių sluoksnių pusės yra pagamintos iš neaustinės medžiagos. Šio tipo kaukė turi 95 % filtravimo efektyvumą. Audinio kaukės nėra mediciniškai patvirtintos kaukės, tačiau jos siūlo ribotą apsaugą nuo mikrobu, dalelių ar lašelių. Esant rinkose trūkumui medicininių kaukių, galima gaminti ir šias medžiagines kaukes, kad apsaugotų nuo virusų, bakterijų ar dalelių, tačiau tokios kaukės dalinai apsaugo jos dėvėtojus nuo didelių lašelių ar didelių dalelių [2].

1.10. Bioskaidžios kaukės

Chirurginių veido kaukių apsauginės sudedamosios dalys yra pakankamai patvarios daugkartiniam naudojimui, jos daugiausia skirtos vienkartiniam naudojimui (~7 valandas). Reikėtų atsižvelgti ir į vienkartinių kvėpavimo takų apsaugos priemonių poveikį aplinkai gaminant polimerinės kilmės audinius, pasirenkant produkcija vartojimui [9],[10].

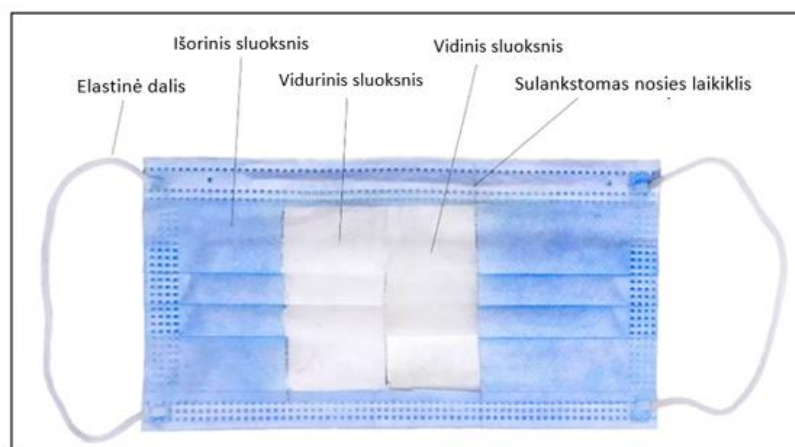
Dėl aplinkosaugos priežasčių yra didelis susidomėjimas pereiti nuo biologiškai stabilių (neskaidžių) medžiagų prie biologiškai skaidžių (fermentiškai ir hidroliziškai skaidžių) medžiagų (ypač polimerų), skirtų medicinos, kvėpavimo takų reikmėms gaminti. Biologinis biomedžiagų (biopolimerų) skaidymas prasideda nuo fermentiškai arba hidroliziškai jautrių jungčių skilimo (pvz.: l-laktido, d-laktido, d,l-laktido, kaprolaktono ir p-dioksanono ko/polimeruose), dėl ko polimero struktūra visiškai

suskyla[11]. Biologiškai skaidžios medžiagos per natūralius biologinius procesus laikui bėgant suyra į netoksiškas dujas, vandenį ir anglies turintį dirvožemį [12].

1.11. Kvėpavimo takų priemonių sandara ir medžiagos, savybės

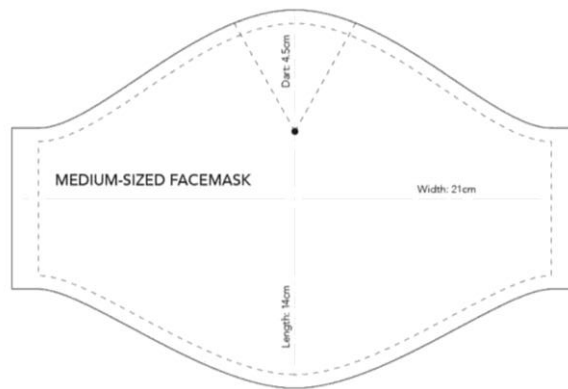
1.11.1. Medicininės kaukės sandara

Respiratoriai ir kaukės dažniausiai yra sudaryti iš polipropileno (PP), kitos alternatyvos yra polistirenas, polikarbonatas, polietilenas arba poliesteris. Chirurginės veido kaukės yra daugiasluoksnės, susidedančios iš išorinio, vidurinio ir vidinio sluoksnių (1.2 pav.). Veido kaukėse yra ir aliuminio arba plastiko nosies segtukai ir dvi elastingos virvelės. Išorinis ir vidinis sluoksniai yra pagaminti iš neaustinės medžiagos, o vidurinis sluoksnis iš tekstilės pluoštų. Vidinis sluoksnis pagamintas iš sugeriančios medžiagos, kuri fiksuoja iš dėvėtojo iškvėpiamus lašelius, o išorinis sluoksnis yra hidrofobinio pobūdžio. Vidurinis sluoksnis, kuris užtikrina didžiausią filtravimą, yra pagamintas iš lydalo pūstos medžiagos. Kaukės filtravimo efektyvumas priklauso nuo įvairių parametrų, tokių kaip pluošto dydis, sintezės būdas, juostos struktūra ir pluošto skerspjuvio forma. Kvėpavimo komforto lygiai koreguojami sumažinant slėgio kritimą, kuris yra pasipriešinimo oro srautui matas. Vienkartinės veido kaukės yra paplitusios tarp sveikatos priežiūros darbuotojų ir visuomenės dėl didelio filtravimo pajėgumo, lengvumo, įperkamumo, patogumo, pralaidumo orui ir vienkartinio naudojimo[3].



1.2 pav. Vienkartinės medicininės kaukės struktūra

Chirurginių kaukių neaustinis audinys paprastai yra pagamintas iš polipropileno, kuris gaunamas iš naftos, o rečiau naudojamos medžiagos – polistirenas, polikarbonatas, polietilenas ir poliesteris. Cheminė veido kaukės sudėtis pavaizduota 4 lentelėje [3]. Kvėpavimo takų apsaugos priemonės maketas / prototipas pavaizduotas 1.3 pav. kuris yra būtinas medicininės kaukės konstrukcijai, maketai gali skirtis priklausomai nuo dydžio ir paskirties.



1.3 pav. Medicininės kaukės maketo brėžinys

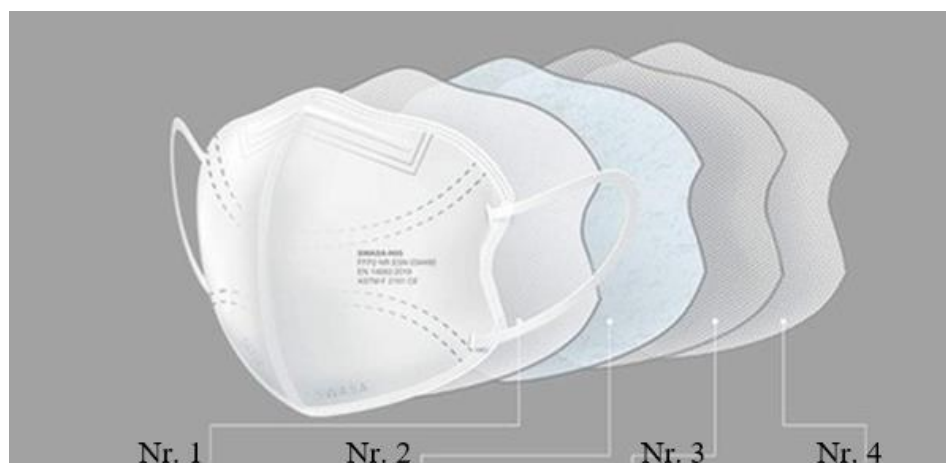
4 lentelė. Cheminė veido kaukės sudėtis

Veido kaukės dalis	Cheminė sudėtis	Masės dalis (%)
Išorinis ir vidinis sluoksnis	Polipropilenas	73,33
Vidurinis sluoksnis	Poliesteris	13,77
Elastinė dalis	Nailonas	8,27
Sulankstomas nosies laikiklis	Fe, Zn, Ti, Ca, Mn	4,63

1.11.2. Respiratoriaus sandara

Respiratoriai sudaryti iš 4-5 sluoksnių, priklausomai nuo gamintojų. Pagrindiniai sluoksniai (1.4 pav.) [8]:

1. Smulkių dalelių filtras;
2. Kvėpavimo komforto filtras;
3. Ilgaamžis didelio statinio krūvio kompozitinis filtras, pasižymintis antivirusinėmis ir antibakterinėmis savybėmis;
4. Antialerginis, itin minkštas odos apsauginis filtras;



1.4 pav. Respiratoriaus schema, parodanti įvairius sluoksnius.

1.11.3. Kvėpavimo takų priemonių sandara ir medžiagos

Pagrindiniai polimerai naudojami bioskaidžių kvėpavimo takų priemonėms yra natūralūs (krakmolas, chitozanas, alginatas, kolagenas ir želatina) ir sintetiniai (polivinilo alkoholio (PVA), polietileno oksido (PEO), polikaprolaktono (PCL) ir (PLA)) polimerai, naudojami ir įvairūs kopolimerai (l-laktidas, d-laktidas, d,l-laktidas, kaprolaktonas ir p-dioksanonas). Pluoštai gaminami pagrinde naudojant technologijas tokias kaip lydalo verpimas, šlapiasis verpimas ir elektrinis verpimas. Natūralūs pluoštai turi geresnį biologinį suderinamumą, o sintetiniai pluoštai yra lengviau apdorojami ir geresnės mechaninės savybės. Tyrimai parodė, kad derinimo strategijos taip pat yra veiksmingos siekiant optimalaus našumo. Biologiškai skaidūs polimerai gali būti geros žaliavos būsimoms filtravimo terpėms, pvz.: chirurginėms veido kaukėms [1]. 5 lentelėje pavaizduota skirtingų biomedžiagų struktūra, pritaikymas.

5 lentelė. Biomedžiagų, pritaikomų kvėpavimo takų įrenginių gamybai, struktūra ir sudėtis

Biomedžiaga	Struktūra ir medžiagos	Pritaikymas	Šaltinis
Baltymai	Keratinas- poliamidas nanopluoštas	Vandens ir oro filtravimas	[13]
	„Electrospun Sericin“ nanopluoštai	Orą filtruojančios kaukės	[14]
	Šilko nanopluoštai		[15]
	Glitimo nanopluoštai	Veido kaukės	[16]
	Sojų baltymų polivinilo alkoholio hibridinis nanopluoštas	Orą filtruojančios kaukės	[17]
Celiuliozė	Nanomembraniniai liocelio pluoštai	Medicininės veido kaukės	[18]
	Neaustiniai celiuliozės sluoksniai		[19]
	Celiuliozės acetato (CA) nanopluoštai	Oro filtravimui	[20]
	3 sluoksnių PLA-medvilnė pluoštai	Veido kaukės	[21]
	Grybeliniai hifai ir celiuliozės pluoštai (mediena ir kanapės)	Alternatyva sintetinėms išlydomoms PEE medžiagoms	[22]
	Bananų stiebo pluoštas	Veido kaukės	[23]
	Neaustinis celiuliozės pluoštas		[24]
Chitozanas	Nanopluošto chitozано neaustinė medžiaga	Vandens ir oro filtravimas	[25]
	Chitozано ir polibutileno sukcinato pagrindu pagamintas mikropluoštas ir nanopluoštas	Veido kaukių filtrai	[26]
Polilaktono rūgštis(PLA)	Polilaktono pluoštinės membranos	Oro filtravimas	[27]
	3D spausdinta ir elektrospiraliuota polilaktono rūgštis	Veido kaukės filtras	[28]
Želatina	Želatinos / β-ciklodekstrino kompozicinis nanopluoštas	Respiratorių filtrai	[29]
Polihidroksialkanoatai	Nanopluoštinė struktūra	Veido kaukės	[30]

1.11.4. Krakmolo dariniai ir jų savybės

Kraskmolas – pagrindinis augalų saugojimo polisacharidas, kuris yra plačiai prieinamas ir naudojamas. Krakmolas pritaikomas kaip tirštiklis arba stabilizatorius siekiant suteikti kai kurių savybių, tokių kaip tekstūra ir išvaizda. Kai kuriais atvejais vietinis kraskmolas neatitinka funkcinės savybės, reikalingos produktams, todėl dažnai modifikuojamas. Įvairios cheminės modifikacijos (acetilinimas, sukcinilinimas, oksidavimas, eterinimas ir t.t.) gali būti taikomas kraskmolui, kad suteiktų savybių, kurių yra tikimasi [49].

Chemiškai modifikuotas kraskmolas gali turėti pakitusias fizikines ir chemines savybes. Krakmolo acetilinimas sumažina jo želatinizacijos temperatūrą, padidina skaidrumą, stabilumą ir sumažina retrogradaciją, sukcinilinimas padidina tirpumą vandenyje, klampą [49]. Galimi modifikavimai ir bioskaidžių kraskmolo darinių privalumai, trūkumai ir galimi pritaikymai pateikti 6 lentelėje.

6 lentelė. Krakmolo darinių privalumai, trūkumai ir galimi pritaikymai

Modifikacijos tipas	Privalumai	Trūkumai	Pritaikymas	Šaltinis
Acetilinimas	Sulėtėjusi retrogradacija, sumažėjusi želatinizacijos temperatūra	Nestabilumas aukštoje temperatūroje	Cigarečių filtrai, biologiškai skaidžios pakavimo medžiagos, dangos, klėjai	[49], [52], [53]
Sukcinilinimas	Tirpumas šaltame vandenyje, didelis klampumas, skaidrumas, sulėtėjusi retrogradacija	Nestabilumas aukštoje temperatūroje	Tirštikliai arba stabilizatoriai	[54]
OSA* modifikacija	Sumažėjusi želatinizacijos temperatūra, gebėjimas stabilizuoti vandens/aliejaus emulsijas	-	Emulsijos stabilizatoriai	[55], [56]
Adipo rūgšties/acetanhidrido modifikacija	Didesnis skaidrumas, Geresnis stabilumas Didesnės klampos vertės	Mažesnis tirpumas	Tirštiklis	[57]
MCFA* modifikacija	Padidintas atsparumas vandeniui, didesnis stabilumas aukštoje temperatūroje	-	Kraskmolo/LDPE mišiniai, plėvelės	[58]

1.11.5. Kvėpavimo takų priemonių pagrindinės savybės

Daugiafunkcinės savybės yra įgyvendinamos ir tiriamos įterpiant vieną daugiafunkcinės struktūros sluoksnį arba naudojant kelis funkcinių struktūrų sluoksnius į įprastas chirurgines veido kaukes. Chirurginių veido kaukių filtravimo efektyvumas yra pagrindinė jų funkcija, kuri padeda bendrai įvertinti kaukių veiksmingumą. Dalis pageidaujamų veido kaukių funkcijų yra apibendrintos 7

lentelėje. Šios funkcijos buvo sukurtos siekiant padidinti filtravimo efektyvumą ir biocidinį aktyvumą bei įgyti geresnę naudotojo patirtį (oro pralaidumas, šilumos valdymas, dizaino galimybės).

7 lentelė. Veido kaukių pageidaujamos funkcijos ir jų naudingumas

Funkcija	Naudingumas	Šaltiniai
Biocidinis aktyvumas (antibakterinis, antivirusinis)	Padidina apsaugos nuo kvėpavimo takų ligų protrūkio efektyvumą, veiksmingą.	[31], [32]
Pralaidumas (oro, vandens garams)	Padidina kvėpavimo ir komforto savybes, ypač žmonėms, sergantiems astma. Padidina įkvėpimo greitį ir deguonies kiekį kraujyje.	[33], [34]
Šilumos ir komforto savybės, dizainas	Naudojant šilumai laidžias medžiagas galima ilgiau patogiai dėvėti. Puikiai suprojektuota veido kaukė, skirta pagerinti filtravimo efektyvumą, komforto savybes ir lengvesnį užsidėjimo bei nusirengimo procesą.	[35], [36]
Elektrostatinės savybės	Naudotų ar dezinfekuotų chirurginių veido kaukių įkrovimas ir atjauninimas, padidinant efektyvų vienkartinės veido kaukės naudojimo laiką.	[37]
Specialūs didelio našumo filtravimo sluoksniai	Padidina filtravimo efektyvumą (nanopluoštas, tuščiaviduris pluoštas, anglies nanovamzdeliai, aktyvuota anglis, grafenas).	[38]
Biologinis skaidumas	Ekologiškesnės veido kaukės	[39]
Hidrofobiškumas	Padidina efektyvų naudojimo laiką įvairiomis sąlygomis, apsaugo nuo vandens	[40]

1.12. Reglamentavimas kvėpavimo takų priemonių sandarai ir savybės

Pagal Europos parlamento ir tarybos reglamentą (ES) 2016/425, 2016 m. kovo 9 d dėl asmeninių apsaugos priemonių, kuriuo panaikinama Tarybos direktyva 89/686/EEB, nurodomi reikalavimai kvėpavimo takų AAP sandarai ir savybės:

- AAP, skirtos kvėpavimo sistemai apsaugoti, turi aprūpinti į užterštą ir netinkamos koncentracijos deguonimi prisotintą atmosferą patekusį naudotoją tinkamu kvėpuoti oru.
- AAP naudotojui tinkamas kvėpuoti oras turi būti tiekiamas atitinkamu būdu, pavyzdžiui, valant užterštą orą AAP arba jį tiekiant iš išorinio neužteršto šaltinio.
- Tų AAP tipų sudedamosios medžiagos ir kiti komponentai turi būti parinkti arba suprojektuoti ir įkomponuoti taip, kad jų dėvėjimo metu numatytomis naudojimo sąlygomis naudotojui būtų užtikrintas tinkamas kvėpavimas ir kvėpavimo higiena.
- Antveidžio sandarumas ir slėgio kritimas įkvėpus, o filtravimo prietaisų atveju – valymo našumas turi būti tokie, kad teršalų skverbtis iš užterštos atmosferos būtų pakankamai nedidelė, kad tai nekenktų naudotojo sveikatai arba higienai.
- Ant AAP turi būti nurodyti duomenys apie konkrečias įrangos charakteristikas, kurios kartu su naudojimo instrukcijomis pasirengusiam ir kvalifikuotam naudotojui AAP leistų naudoti tinkamai.
- Filtravimo įrangos atveju gamintojo instrukcijose taip pat turi būti nurodyta naujų filtrų laikymo originalioje pakuotėje trukmė.

AAP turi būti suprojektuotos ir pagamintos taip, kad jas būtų lengva nustatyti naudotojui tinkamoje padėtyje ir kad jos liktų toje pačioje padėtyje visą naudojimo laiką, atsižvelgiant į aplinkos veiksnius,

atliekamus judesius ir užimamas padėtis. Tuo tikslu AAP turi būti atitinkamai reguliuojamos ir tvirtinamos specialiais įtaisais, pritaikant jas prie naudotojo kūno sudėjimo, arba numatyta galimybė reguliuoti jų dydį.

Papildomi bendrieji reikalavimai:

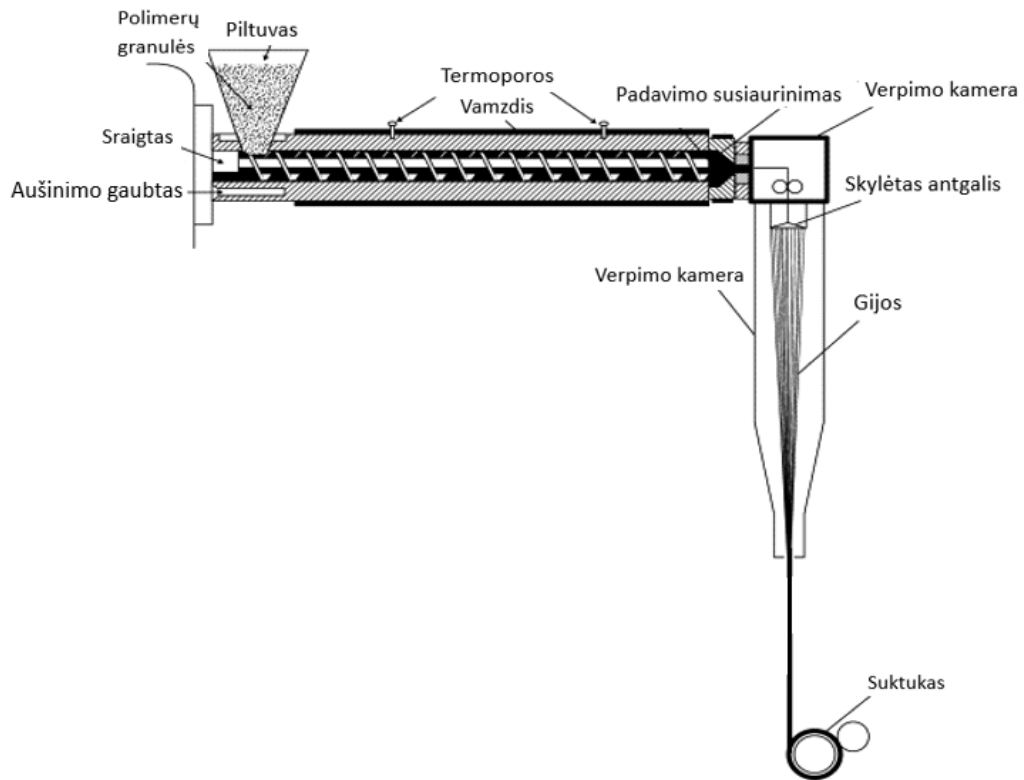
- Ergonominis patogumas, jog numatytomis jos naudojimo pagal paskirtį sąlygomis naudotojas galėtų įprastai vykdyti pavojų keliančią veiklą, tačiau jam būtų suteikiama kuo didesnio lygio tinkama apsauga.
- Kiekviena dėvimos AAP dalis, susiliečianti arba galinti susiliesti su naudotoju, turi būti be paviršiaus nelygumų, aštrių briaunų bei smailumų ir panašių trūkumų, galinčių ją pernelyg dirginti ar sužeisti.
- Tinkamos sudedamosios medžiagos iš kurių pagaminta AAP, įskaitant visus galimus jų skilimo produktus, neturi neigiamai paveikti naudotojų sveikatos ar saugos.

1.13. Pritaikomos skirtingos verpimo technologijos

1.13.2. Pluošto gamyba naudojant lydalo verpimo technologiją

Verpimas iš lydalo yra vienas iš populiariausių polimerinių gijų gamybos būdų, nes verpimas iš lydalo yra ekonomiškiausias būdas dėl tirpiklių nebuvimo ir proceso paprastumo. Lydymosi verpimo metu polimero granulės arba granulės tiekiamos į ekstruderį, o po to polimero lydalo pumpuojamas per suktuką, veikiant slėgiui, o vėliau ekstruzinis polimeras gesinamas šaltu oru, o išlydyta masė sukietėja į gijas. Susuktos gijos nėra pakankamai tvirtos pramoninėms reikmėms, todėl po lydalo verpimo paprastai atliekamas mechaninis ekstruzinio siūlelio tempimas, dėl kurio molekulinės orientacijos išlygiuojamos išilgai gijos ašies (pagerėja fizinės ir mechaninės savybės). Mechaninis gijų tempimas susideda iš daugelio gijų pailgėjimų, kuriuos galima pasiekti iškart po verpimo arba atskirai naudojant netemptą ekstruzinį polimerą kaip įvesties medžiagą. Įprastam lydalo verpimo procesui reikalingas pastovus išlydyto polimero masės srautas, kurį palaiko dozatorius arba verpimo siurblys, paprastai išdėstyta verpimo galvutės viduje, kaip parodyta 1.5 paveiksle. Išlydytas polimeras nukreipiamas į keletą atskirų kapiliarų skylių arba tam tikros formos ir dydžio plyšius. Kiekviena anga yra atsakinga už atskirus siūlus. Ilgos ištisinės gijos, išspaudžiamos per suktuko angas, atšaldomos, sukietinamos ir surenkamos ant kolektoriaus ritės [41].

Naudojami polimerai: polietileno tereftalatas, poliuretanai, poliolefinai ir poliamidai, dažniausiai verpiami lydalo būdu.



1.5 pav. Tipiška lydalo verpimo proceso schema

- Pagrindiniai trūkumai:

Norint sukurti ypač mažo arba didelio skersmens gijas, reikia atsižvelgti į lydalo verpimo proceso ribas. Kaitinamasis siūlas turi būti atvėsintas žemiau kietėjimo temperatūros, kad jis liestųsi su antgaliu arba vyniojimo rite, antraip pluoštai gali prilipti vienas prie kito. Polimerinis dervų skystis, išspaus tas labai dideliu pralaidumu, gali turėti grublėtus arba labai netaisyklingus paviršius ir netgi gali būti suskaidytas į atskirus fragmentus[41].

Mažo skersmens siūlai po tempimo gali būti pagaminti išlaikant mažiausią galimą pralaidumą, didžiausią galimą paėmimo greitį ir didelį tempimo koeficientą. Padidinus paėmimo greitį, padidėja kaitinamojo siūlelio orientacija, o sumažėjus masės pralaidumui, sumažėja kaitinimo siūlelio skersmuo. Dėl didesnio paėmimo greičio atsiranda didesnis sukimosi linijos įtempis ir kadangi polimeriniai skysčiai yra klampios prigimties, dėl to gali nutrūkti gijos dėl savo trapumo [41].

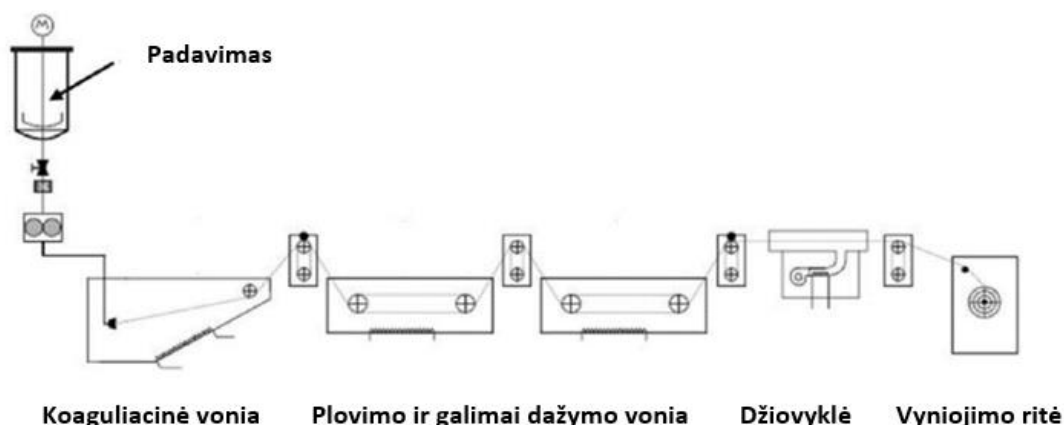
1.13.3. Šlapiasis verpimas

Tirpalo verpimo metodai reikalauja, kad polimeras ištirptų tirpiklyje, nepažeidžiant polimero. Šlapiasis verpimo procesas apima gijų ekstruziją į ne tirpiklį. Šlapiasis verpimas - procesas, kai naudojant žemesnę temperatūrą, galima gaminti pluoštus, kurių negalima išlydyti. Šlapio verpimo procesas (pateikta 1.6 paveiksle) suteikia pranašumą, nes gamina daug įvairių formų ir dydžių polimerinius pluoštus [42].

Šlapiam pluoštų verpimui polimero tirpalas turi būti pumpuojamas per smulkias suktuko angas į koaguliavimo indą ir ištraukiamas ištisinių gijų pavidalu paėmimo ritinėliais. Vonia pašalina tirpiklį iš susuktų siūlų, kad jie sukietėtų [42].

Gamybos eigoje vyksta šie procesai:

- Iš pradžių tirpalo inde ištirpinamas kietas polimeras atitinkame tirpiklyje.
- Tirpalas kaitinamas šilumokaityje.
- Tirpalas perduodamas / išspaudžiamas į maišytuvą, kuris panardinamas į koaguliacinę vonią.
- Polimeras chemiškai regeneruojamas ir paverčiamas kietos medžiagos pluošto forma.
- Kaitinamasis siūlas susilieja ir susivynioja ant ritės.
- Nupjaunamas siūlas ištraukiamas, galiausiai nuplaunamas ir išdžiovinamas, suvyniojamas.



1.6 pav. Šlapijo verpimo technologinė schema

Privalumai:

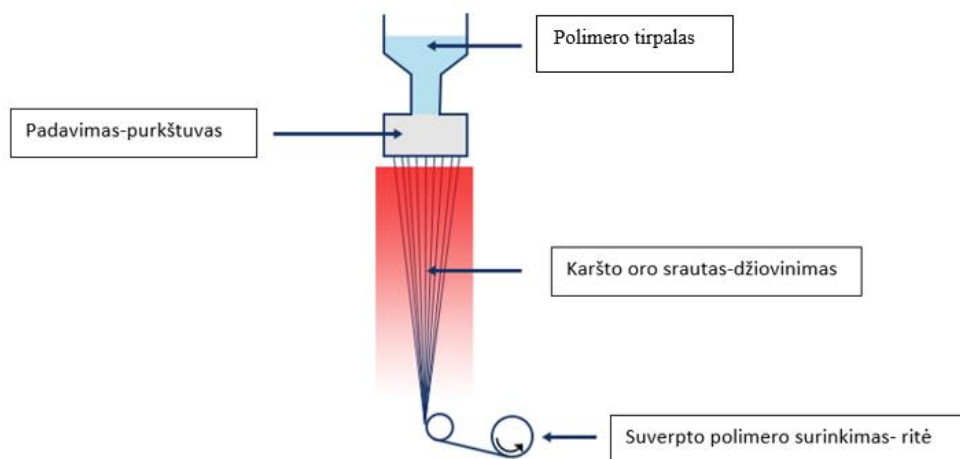
- Geriau nei lydymas ir sausas verpimas temperatūrai jautriems polimerams.

Trūkumai:

- Lėtas procesas (64–137 m/min).
- Reikalingas valymas plovimo indo nešvarumams pašalinti.
- Tirpiklių ir cheminių medžiagų regeneravimas yra brangus.
- Dėl klampaus pasipriešinimo mažesnis gamybos greitis nei lydymosi arba sausas verpimas.

1.13.4. Sauso verpimo technologija

Sausas verpimas (pateikta 1.7 pav.) naudojamas polimeriniams pluoštams formuoti iš tirpalo. Polimeras ištirpinamas tirpiklyje ir tirpalas pumpuojamas per suktuką su daugybe skylių (nuo vienos iki tūkstančių), o kai pluoštai išeina iš suktuko, oras naudojamas tirpikliui išgarinti, kad pluoštai sukietėtų ir gali būti surinkti ant paėmimo rato. Pluoštų tempimas užtikrina polimerų grandinių orientaciją išilgai pluošto ašies. Celiuliozės acetatas yra polimeras, kuris komerciniais tikslais sausiai verpiamas dideliais kiekiais. Dėl saugumo ir aplinkosaugos problemų, susijusios su tirpikliu technikos naudojamos tik polimerams, kurių negalima išlydyti [43].



1.7 pav. Sauso verpimo technologinė schema

Privalumai:

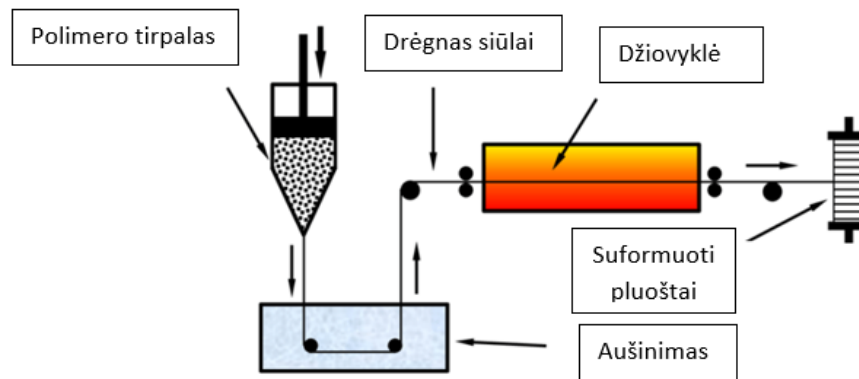
- Tinka karščiui jautriems polimerams;
- Verpimo operacija yra paprasta;
- Lengvai pasiekiamas didelis gamybos greitis;
- Reikalinga vidutinė polimero koncentracija;
- Lankstus procesas ir verpimo sąlygas galima keisti;
- Tinka smulkiems pluoštams gaminti;
- Nereikia plauti pluošto.

Trūkumai:

- Investicijų kaina didelė;
- Lėtas procesas;
- Sunku pasiekti tikslų pluošto skerspjūvį;
- Reikalingas papildomas verpimo procesas;
- Toksiški tirpikliai;
- Šilumos tiekimas labai didelis, energijos sąnaudos.

1.13.5. Gelio verpimas

Gelio verpimo technologija yra vienas iš pagrindinių didelio stiprumo ir aukštos mechaninės savybės pluoštų gamybos būdų. Gelio verpimas yra žinomas kaip pusiau lydalo verpimas, kurio metu paruošiamas didelio stiprumo ir labai elastingas modulių pluoštas gelio būsenoje. Išspaudus polimerinį tirpalą arba plastifikuotą gelį iš suktukų, jis atšaldomas tirpiklyje arba vandenyje, prieš ištempiant jį į gelio pluoštą itin dideliu pratęsimu. Gelio verpimas (1.8 pav.) gali veiksmingai skatinti pluošto molekulinę masę, orientacijos laipsnį, kristališkumą ir pluošto tankį, o tai prisideda prie pluošto stiprumo ir modulių didinimo. Netolimoje ateityje gelio verpimo būdu būtų galima pagaminti daug daugiau specialių pluoštų, pasižyminčių puikiomis savybėmis [44].



1.8 pav. Gelių verpimų technologinė schema

Privalumai:

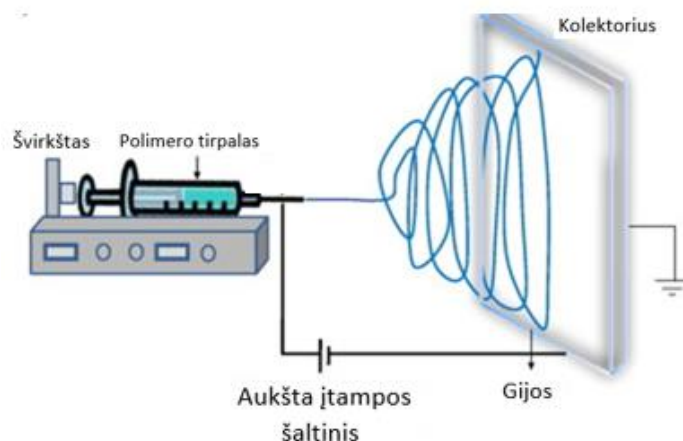
- Vidutinis greitis iki 1500m/min;
- Tinka skystųjų kristalų polimerams;

Trūkumai:

- Dideli prietaisai, sudėtingas procesas;

1.13.6. Elektrinis verpimas

Elektrinis verpimas (pavaizduota 1.9 paveiksle) yra pluošto gamybos būdas, naudojant elektros jėgą nutraukti įkrautus polimerų tirpalų arba polimero lydalų siūlus. Elektrinis verpimas pasižymi tiek elektrinio įpurškimo, tiek įprastiniu sausų pluoštų verpimu. Procesui nereikia naudoti cheminių reagentų arba aukštos temperatūros, kad iš tirpalo susidarytų tvirti siūlai. Galimai dėl to šis procesas ypač tinka pluošto gamybai naudojant dideles ir sudėtingas polimerų molekules. Šis metodas užtikrina, kad joks tirpiklis negalėtų patekti į galutinį produktą [45].



1.9 pav. Elektrinio verpimo proceso principinė schema

Elektriniui verpimui darantys įtaką veiksniai [62], nurodyti 8 lentelėje:

8 lentelė. Elektriniui verpimui darantys įtaką parametrai [62].

Nr.	Proceso parametrai	Aplinkos sąlygos	Tirpalų parametrai
1.	Debitas	Drėgmė	Tirpalo lakumas (virimo temperatūra)
2.	Atstumas (nuo adatos iki surinktuvo)	Oro sudėtis	Klampumas
3.	Adatos skersmuo	Slėgis	Paviršiaus įtempimas
4.	Elektrostatinis potencialas	Temperatūra	Takumas
5.	Elektrinio lauko forma ir galia	Oro kryptis, judėjimas	Laidumas

Keičiant elektrinio verpimo parametrus ir polimero tirpalo savybes, elektrinis verpimas gali būti naudojamas skirtingos morfologijos struktūroms/medžiagoms gaminti. Parametrus būtina sureguliuoti, jog esant labai mažai tirpalo koncentracijai ar klampumui nesusidarytų nedideli ir nepakankami polimerų gijų susipynimai pluoštui susidaryti. Dėl nestabilumo nesusidarytų reiškinys, vadinamas „purškimu“, kuriame vietoj gijų pluoštų susidaro stambios, skysti lašai.

Norint suprasti, parametrų įtaką, apibendrintai pateikta 9 lentelė, kurioje nurodyti ir aprašyti kintamieji ir būdingi pagrindiniai gijų pluoštų savybių pakitimai (esant skirtingam polimerui-biopolimerui, savybės gali pasikeisti).

9 lentelė. Keičiamų pagrindinių parametrų įtaka gijų pluoštų susidarymui[62], [63], [64], [65].

Nr.	Proceso parametras	Įtaka gijų pluošto susidarymui, aprašymas
1.	Lakumas	Naudojant mažo lakumo tirpiklį, tirpiklio džiūvimas nevyksta taip greitai ir susidaro drėgni pluoštai, o jei tirpiklio lakumas yra per didelis, pluoštai irgi nesusidarys, nes gali sukietėti tirpalas ties adatos antgaliu.
2.	Elektrostatinis potencialas (įtampa)	Pritaikyta įtampa yra esminis elektrinio verpimo elementas procesas, nes jis suteikia paviršiaus krūvį elektros verpimo metu srovę ir turi įtakos nanopluošto skersmeniui. Mažesnio diametro gijos susidaro esant aukštesnei įtampai, bet esant aukštai įtampai gali susidaryti polimerų sankaupos (nutrukę gabalai).
3.	Santykinė drėgmė	Esant didesnei santykinei drėgmei sunkiau išgaruoja tirpiklis, daro įtaką porų susidarymui pluošto paviršiuje.
4.	Paviršiaus įtempis	Paviršiaus įtempimas yra kompozicijos funkcija ir vaidina lemiamą vaidmuo elektrinio verpimo procese. Tirpalai su mažu paviršiaus įtempimu leidžia gaminti pluoštus be didelių gijų gabalų (nutrukimų). Minimali įtampa nano/mikro pluoštų gamybai didėja didėjant tirpalo paviršiaus įtempimui, bet netiesiškai. Polimerinių tirpalų paviršiaus įtempiai kinta priklausomai pagal koncentraciją, cheminę sudėtį ir temperatūrą.
5.	Koncentracija	Polimero koncentracija tirpale lemia, ar jis gali būti susuktas į nano/mikro pluoštus ir turi svarbų poveikį

		pluošto morfologijai. Tirpalo koncentracijos padidėjimas padidina pluošto skersmenį ir vienodumą.
6.	Laidumas	Elektrinio verpimo procesas reikalauja elektros krūvio perkėlimo iš elektros šaltinio į tirpalo lašelius, todėl būtinas minimalus elektros laidumas nanoplušto formavimui. Elektros laidumas priklauso nuo polimero ir tirpiklio tipo, polimero koncentracijos ir temperatūros.
7.	Klampumas	Reologinės savybės, ypač klampumas, turi įtakos nano/mikro pluoštui formavimąsi proceso metu. Didelio klampumo tirpalai negali išsiskirti iš adatos, o mažo klampumo tirpalai – perskysti gaminti pluoštus, kadangi purškiasi ir nesudaro gijų. Paprastai didesnis klampumas reiškia didesnį pluošto dydį.
8.	Molekulinė masė (M)	Polimero molekulinė masė taip pat turi įtakos elektrinio verpimo pluošto morfologijai. Išlaikant fiksuotą koncentraciją ir sumažinus polimero molekulinę masę, vietoj to, kad susidarytų lygūs pluoštai, susidaro gabalai. Padidėjus molekulinei masei, galima gauti lygius pluoštus
9.	Padavimo debitas	Galima gauti vienodus elektrinio verpimo sudarytus nano/mikro pluoštus be granulių. Pirmenybė teikiama mažesniai srautui, kad tirpalas turėtų pakankamai laiko išdžiūvimui. Esant dideliui srautui, nanoplušto džiūvimo laikas būtų trumpesnis, dėl to susidarytų pluoštai su gabalais ir būtų didesnis skersmuo. Sumažėjus srautui, gijų dydis gali sumažėti, kol nebus gauta struktūra be gabalų
10.	Adatos skersmuo	Sumažėjus vidiniam adatos skersmeniui, būdingas reikšmingas elektrinio verpimo nanoplušto skersmens sumažėjimas. Nanoplušto skersmuo priklauso nuo švirkšto gale susidariusio lašo dydžio; antgalis yra atsakingas už išeinančio polimero tirpalo kiekį, taip pat nustato jėgą, reikalingą tirpalui išpumpuoti. Be to, jei polimero tirpalas yra per klampus ir adatos skersmuo per mažas, tirpalo bus neįmanoma išpumpuoti.
11.	Tirpiklis ar jų mišinys	Tirpiklio pasirinkimas yra labai svarbus norint pagaminti nano/mikro pluoštus, atitinkančius reikiamus poreikius. Pasirinktas polimeras turi būti gerai tirpus, o tirpiklis turi būti efektyviai paverstas nano/mikro pluoštais naudojant elektrinį verpimą. Tirpiklio lakumas yra dar vienas aspektas, į kurį reikia atsižvelgti atliekant elektrinį verpimą. Polimero tirpumas tirpiklyje ir tirpiklio virimo temperatūra rodo tirpiklio lakumą. Lakieji tirpikliai yra palankesni, nes padeda dehidratuoti nanopluštus trajektorijos metu nuo adatos iki kolektoriaus paviršiaus dėl žemesnės virimo temperatūros ir taip sukelia greitą garavimo greitį. Labai lakūs tirpikliai, kurių virimo temperatūra yra labai žema, nėra pageidautina, nes jie gali išgaruoti ties kapiliaro viršūne ir toliau užsikimšti bei kliudyti polimero tirpalo tekėjimo greičiui. Tirpikliai, kurių virimo temperatūra yra aukšta, nėra pageidautina, nes jie gali nevisiškai išdžiūti prieš

		patekdami į kolektorių, todėl susidaro juostelės, plokščios, nanopluosto morfologijos.
12.	Atstumas nuo adatos iki kolektoriaus	<p>Kaip matyti iš taikomos įtampos, laidumo, klampumo ir panašiai, atstumas tarp metalinio adatos galo ir kolektoriaus taip pat skiriasi priklausomai nuo pasirinkto polimero tirpalo. Reikia išlaikyti atstumą, kad būtų paruošti kuo vienodesni nano/mikro pluoštai.</p> <p>Kai atstumas tarp antgalio ir kolektoriaus sumažėja, elektrinis laukas didėja, todėl laikas, per kurį pluoštas veikia lauką, yra mažesnis, todėl pluošto tirpiklis pakankamai išgaruoja.</p> <p>Vėliau pluoštas auga ir gali atsirasti struktūrinių deformacijų, tačiau taip pat reikia pažymėti, kad dėl mažesnių atstumų tirpiklis nevisiškai išgaruoja.</p>

Elektrinio verpimo privalumai:

- Didelis paviršiaus ploto ir tūrio santykis

Nanopluoštų nano/mikro matmenys natūraliai suteikia audiniams didelį paviršiaus ploto ir tūrio santykį, dėl šios savybės jie yra labai patrauklus tais atvejais, kai pageidaujamas didelis paviršiaus plotas, pvz.: membranose.

- Nano/mikro pluoštams formuoti galima naudoti daug įvairių polimerų ir medžiagų

Elektrinis verpimas naudojamas nanopluoštams gaminti iš visų pagrindinių medžiagų, nors šis procesas daugiausia naudojamas polimeriniams nanopluoštams gaminti.

- Lengvas pluošto funkcionalizavimas ir padengimas ant kitų substratų

Tai susiję su polimerų įvairove, kurie gali būti naudojami gaminti nanopluoštams. Elektriškai susuktų nano/mikro pluoštų funkcionalumą galima pasiekti paprasčiausiai sumaišius polimero tirpalą prieš verpimą.

- Komercinis pritaikymas

Elektrinis verpimas gali būti naudojamas gaminant komerciškai prieinamus gaminius. Pavyzdžiui: oro filtravimo membranas, veido kaukes, vandens filtravimo membranas, ląstelių augimui pagrindą, žaizdų pleistrus ir priemones.

- Lengvas medžiagų suderinamumas

Maži elektrinio verpimo reikalavimai leidžia skirtingas medžiagas sumaišyti, kad būtų galima gauti pluoštus, sudarytus iš 2 ir daugiau polimerų.

Elektrinio verpimo trūkumai:

- Toksiškų tirpiklių naudojimas

Elektrinio verpimo metu naudojami toksiški ir lakus tirpikliai, būtina naudoti ventiliaciją, o jai sugedus, laikytis saugos reikalavimų (pagal atitinkamo tirpiklio SDL), ypač dirbant su halogenintais tirpikliais (DCM, chloroformu).

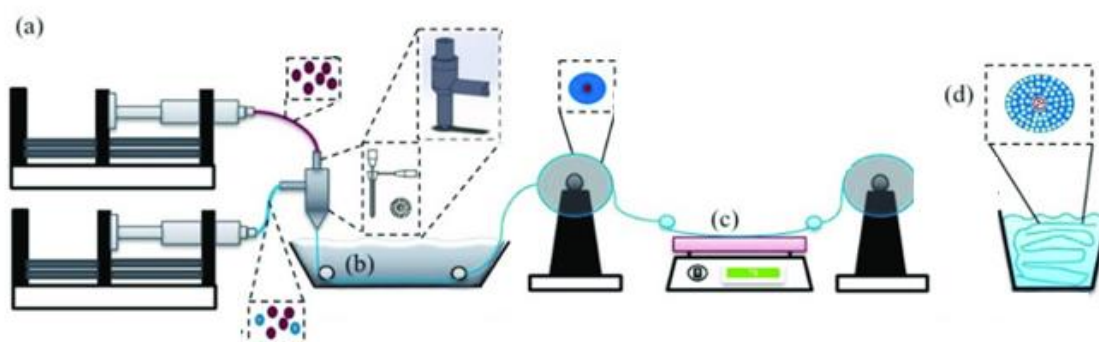
- Sunku pagaminti didelių matmenų pluoštus

Elektrinio verpimo prietaisų purškimo matmenys limituoti, o audiniai didinant plotį pasidengia netolygiai.

1.13.7. Sausas-šlapias verpimas

Šiuo metodu polimeras ištirpinamas atitinkamame tirpiklyje, vėliau šis tirpalas išspaudžiamas kaitinant ir slėgį indą, kol jis patenka į koaguliacijos vonią. Šis metodas dažnai reikalingas didelio našumo pluoštams su skystųjų kristalų struktūra.

Sauso srauto srove šlapio verpimo technologija, šlapio verpimo modifikacija, sujungia tiek lydalo, tiek šlapiojo verpimo privalumus, kuriuos galima panaudoti gaminant didelio našumo verpimą. Sausas-šlapias verpimas yra šlapio ir sauso verpimo metodų derinys įvairiems pluoštams formuoti. Taikant šią technologiją, suktukas yra virš verpimo vonios (<1 cm), o siūlai vertikaliai išspaudžiami į skystį. Privalumai, palyginti su šlapio verpimo procesu, yra nepriklausoma verpimo tirpalo temperatūra ir mažesnis tempimo įtempis pluošto irimo metu. Sauso-šlapio verpimo įranga yra tobulinama (pavaizduota 1.10 paveiksle) ir derinama su esamomis šlapio verpimo linijomis, skirtomis operacijoms po verpimo [46].



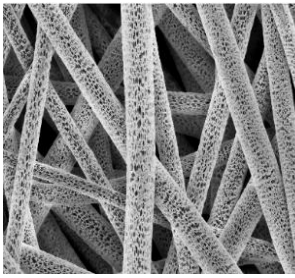
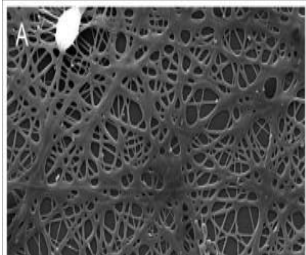
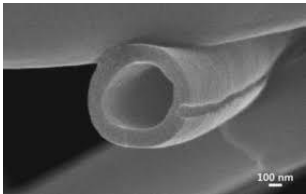
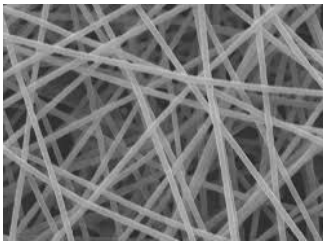
1.10 pav. Sauso-šlapio verpimo technologija

Sauso-šlapio verpimo schemoje raidėmis a-d pažymėti: a) tirpalo įpurškimas sauso oro srove, naudojant viduje suprojektuotą dviejų fazių maišyklę, b) koaguliacija, c) terminis apdorojimas ant kaitlentės, d) porų susidarymas.

1.14. Mikro ir nanopluoštų struktūros klasifikacija

Priklausomai nuo taikymo srities, galima gauti įvairių tipų struktūrų iš elektroverptų pluoštų, naudojant vieno ar kelių tipų verpimų technologijas. Šios struktūros gali būti skirstomos į porėtus, plokščius, tuščiavidurius ar šakotus pluoštus, jie detalizuoti 10 lentelėje.

10 lentelė. Įvairiais būdais gautų mikro/nano pluoštų struktūrų tipai

Struktūra	Susidarymas, sąlygos	Išvaizda	Šaltinis
Porėta	Poros susidaro, kai polimerui ištirpinti naudojamas tirpiklis termodinamiškai nestabilus, o veikiamas elektrinio lauko – tirpiklis egzistuoja dvejose fazėse – skystoje ir dujinėje.		[66]
Plokščia	Suploti nanopluoštai atsiranda, kai didelės molekulinės masės polimerai yra atsitrenkia į kolektorių (verpimo metu).		[67]
Tuščiavidurė	Tuščiavidurės konstrukcijos sukuriamos naudojant koaksialinę elektrinio verpimo galvutę (adatos tipas)..		[68]
Šakota	Iššiakojusi struktūra gaunama, kai pirminės elektros srovės purkštukai formuoja šakas prieš pasiekiant kolektorių dėl pusiausvyros tarp elektrostatiinių jėgų ir polimerinio tirpalo paviršiaus įtempimo.		[69]

1.15. Literatūros apibendrinimas

Literatūros apžvalgoje buvo išnagrinėtas asmeninių kvėpavimo takų priemonių skirstymas ir pritaikymas (medicinoms kaukėms, respiratoriams), struktūra ir cheminė sudėtis. Išanalizuotos biomedžiagos, kurios yra naudojamos kaukių gamyboje, ir kokie pasiekimai yra anksčiau atlikti su biopolimerais. Pasigilinta į krakmolo pritaikymą gijų sudarymui ir pluoštų gamybai, išnagrinėtos savybės, kurias suteikia skirtingi krakmolo modifikavimai (sukcinilimas, acetilimas ir t.t.).

Pastebėta, jog naudojama daug įvairių technologinių metodų biopolimerinių audinių gamybai, tokių kaip elektrinis, sausas, šlapias, kombinuotas, lydalo ir net gelio verpimo metodai. Išnagrinėti technologiniai verpimų metodų privalumai ir trūkumai, naudojama įranga ir procesų veikimo mechanizmai, parametrai ir aplinkos sąlygos darančios įtaką gijų susidarymui.

Galiausiai pasigilinta į teisinį asmens apsaugos priemonių reglamentavimą kvėpavimo takų priemonėms, pageidaujamas medicininių kaukių savybes ir būtinus reikalavimus, kuriuos turi atitikti kvėpavimo takų priemonės, jog jos galėtų būti pritaikytos ir naudojamos vartotojų.

2. Tyrimų metodika

2.1. Medžiagos ir reagentai

Modifikacijoms ir eksperimentams, bandymams atlikti reagentai buvo naudoti iš „Labochema“, „Chem-lab“, „Merck“ ir „Eurochemicals“ gamintojų (11 lentelė). Papildomą informaciją: saugaus darbo informaciją, toksiškumą, galimus pavojus, sudėtį – galima rasti duomenų saugos lapuose. Kiekvienas reagentas turi savo CAS registracijos numerį – cheminių medžiagų santrumpų tarnybos suteiktą medžiagos registracijos numerį.

11 lentelė. Naudoti reagentai, CAS numeris, gamintojai ir medžiagų grynumas (%)

Nr.	Reagentas	CAS numeris	Gamintojas	Grynumas, %
1.	Dichlormetanas	1975-09-02	Eurochemicals	99,8 %
2.	Dimetilformamidas	1968-12-02	Eurochemicals	≥99,8 %
3.	Chloroformas	67-66-3	Eurochemicals	≥99,8 %
4.	Skruzdžių rūgštis	64-18-6	Eurochemicals	98 %
5.	Dimetilsulfoksidas	67-68-5	Chem-lab	≥99,9 %
6.	Acetonas	67-64-1	Labochema	≥99,5 %
7.	1-etil-3-metilimidazolio acetatas	143314-17-4	Merck	≥95.0 %
8.	Tetrahidrofuranas	109-99-9	Eurochemicals	≥99,9 %
9.	Oktenilgintaro rūgšties anhidridas	26680-54-6	Merck	99,8 %
10.	Acto rūgštis	64-19-7	Merck	≥99 %
11.	Natrio šarmas	1310-73-2	Merck	≥98 %
12.	Polietilenoksidas ($M_v \sim 2000000$)	25322-68-3	Labochema	≥99.0 %
13.	Triacetinas	102-76-1	Merck	>99.0 %
14.	1,2,3-propantriolis	56-81-5	Merck	>99.0 %
15.	PEG200	25322-68-3	Merck	≥99.0 %

Natūralų bulvių krakmolą tyrimams ir modifikacijoms gaminti tiekė UAB „Stumbras“ Antanavo krakmolo gamykla (Kaunas, Lietuva).

2.2. Eksperimento planavimas, duomenų analizė ir kokybės kontrolė

Tyrimas buvo atliktas keturiais etapais:

1. Pradinio biopolimero Kr-OSa-Ac analizė ir eksperimentai;
2. Kr-OSa-Ac tirpalų elektrinio verpimo bandymai, sąlygų optimizavimas;
3. Audinių gamyba ir charakterizavimas;
4. Pagamintos kvėpavimo takų apsaugos priemonės savybių apibūdinimas.

Nuotraukų analizės programinė įranga („Image J“, Viskonsino-Madisono universitetas, JAV) buvo naudojama nustatyti krakmolo pluoštų geometriniai parametrai. Tiriamų pluoštų parametrų pasiskirstymai ir priklausomybės buvo apskaičiuotos, nubraižytos naudojant OriginPro 2021 programinę įrangą („Origin Labs“, JAV).

2.3. Tyrimams naudota aparatūra ir metodai

Skenuojančioji elektroninė mikroskopija (SEM)

Nano/mikro sluoksnių morfologija buvo įvertinta naudojant skenuojančią elektroninę mikroskopiją (SEM S-3400N, Hitachi, Krėfeldas, Vokietija). Naudojant skenuojančių elektronų mikroskopą turintį 1 000 000 kartų didinimą su 1 nm skiriamąja geba. Mėginio analizės metu naudojama 3,00 kV greitinanti įtampa ir 1000-10000 kartų vaizdo didinimas. Analizei pagaminti 10 mm ilgio, 10 mm pločio ir $0,04 \pm 0,01$ mm storio bandiniai. Gijų ir porų dydžiams išmatuoti ir apskaičiuoti naudojama „ImageJ“ programinė įranga (Nacionalinis sveikatos institutas, JAV). Gijų skersmuo ir porų diametras buvo išmatuotas iš 10000 kartų padidintų SEM nuotraukų.

Diferencinė skenuojamoji kalorimetrija (DSC) ir termogravimetrinė analizė (TGA)

Diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos (DSC) matavimai buvo atlikti *TA DSC Q2000*- įranga, kaitinant ir šaldant junginius $10\text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$. greičiu azoto atmosferoje.

Termogravimetrinė analizė (TGA) buvo atlikta naudojant *TA Q50* aparatą, kaitinant junginius azoto atmosferoje $20\text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$. greičiu.

Rentgeno spindulių difrakcijos metodas

Modifikuoto krakmolo kristalinės struktūros transformacija buvo patvirtinta rentgeno spindulių difrakcija (XRD, D8 Advance, Bruker AXS, Vokietija) naudojant Ni filtruotą Cu K α spinduliuotę. Nustatytas detektoriaus judėjimo greitis $0,02\text{ }^{\circ}$, intensyvumo matavimas 0,5 s, anodo įtampa 40 kV, srovė 40 mA. XRD analizės tikslumas buvo $2\theta = 0,01\text{ }^{\circ}$ laipsnių.

Vertikalus goniometras, $q/2q$ arba q/q geometrija. Matavimo kampų diapazonas: $-110\text{ }^{\circ} < 2q \leq 168\text{ }^{\circ}$. Mažiausias matavimo žingsnis 0.0001 ° . Instrumentas suderintas $\pm 0.01\text{ }^{\circ} 2q$ pagal NIST SRM 1976a standartą. Maksimalus kampinis greitis $20\text{ }^{\circ}/\text{s}$. Scinciliacinis taškinis detektorius su grafito monochromatoriumi, arba 1-D detektorius LYNXEYE su Ni-filtru.

Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopija

Pagamintų audinių struktūrai patvirtinti buvo naudojamas FTIR spektroskopijos metodas. Biopolimero modifikacijos funkcinių grupių nustatymui buvo paruošti 20 mm ilgio, 10 mm pločio ir apie $0,04 \pm 0,01$ mm storio mėginiai. FTIR spektrai buvo gauti naudojant SPECTRUM GX 2000 (PerkinElmer, JAV) sistemą. FT-IR spektrometras buvo pritaikytas autonomiškai matuoti kietus ar skystus bandinius horizontalaus atspindžio (ATR) režime. Spektrometro skenavimo intervalas nuo $600\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$, skiriamoji geba $0,5\text{--}64\text{ cm}^{-1}$.

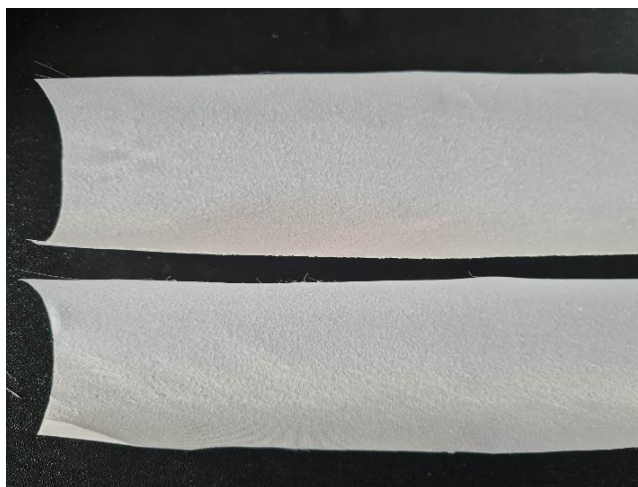
Vandens vilgymo kampo analizė ir hidrofobiškumo nustatymas

Tyrime buvo dedamas 20 μL distiliuoto vandens lašelis viršutiniame krakmolo modifikacijos filtro sluoksnyje ir kontaktinis kampas išmatuojamas per 10 sekundžių intervalą. Siekiant nustatyti vandens vilgymo kampą θ buvo paruošti 20 mm ilgio, 10 mm pločio ir apie $0,04 \pm 0,01$ mm storio mėginiai ir kambario temperatūroje ($20 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$) užpiltas 20 μL distiliuoto vandens lašelis, o kontaktinis kampas išmatuotas optiniu tenziometru „Theta Lite TL 101“ (Biolin Scientific, programinė įranga „OneAttension v1.0“, Suomija).

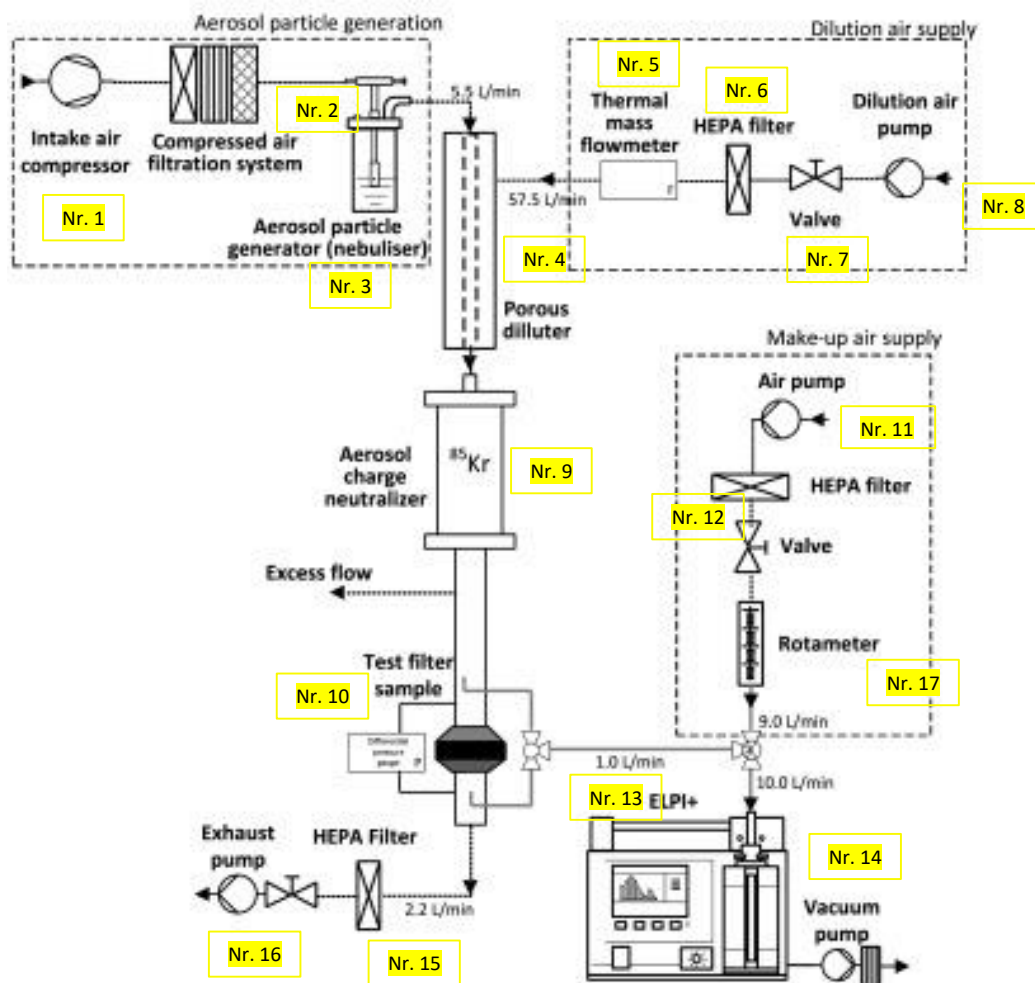
Filtravimo efektyvumo nustatymas

Filtravimo medžiagų bandymo aparatui paruošti 36 mm skersmens apvalūs mėginiai. Visi mėginiai buvo iškirpti žirkklėmis arba apvaliu kaltu – plaktuku. Filtrų medžiagos elektros krūvis matuojamas elektrostatišku lauko matuokliu (FMX004, Simco-Ion, JAV), naudojant statinio krūvio nuskaitymo režimą. Filtrams buvo atliktas filtravimo efektyvumo bandymas, apsaugant nuo aerozolinių dalelių NaCl ir DEHS specialiai sukurtame bandymų įrenginyje (2.2 pav.). Įranga sudaryta iš suslėgtą orą paduodančio kompresoriaus (Nr. 1), filtravimo sistemos (HEPA oro filtras), kuri užtikrina sausą orą sistemoje (Nr. 2). Nr. 3. Pavaizduotas nebulizatorius (vieta, kurioje susidaro NaCl aerozolių dalelės). Nr. 5. Oro srauto matuoklis; Nr.6. HEPA klasės filtras; Nr. 7. Oro padavimo vožtuvas ir Nr. 8. Orapūtė. Abu srautai susimaišo (Nr. 4) skiedimo bloke ir keliauja į aerozolių dalelių neutralizatorių 3054 A, TSI Inc., JAV (Nr. 9), kuris užpildytas inertinių Kr⁸⁵ dujų. Paruošti bandiniai testuojami (Nr. 10), o duomenys fiksuojami aerozolio dalelių analizatoriuje (Nr. 13), (elektrinis žemo slėgio dalelių impaktorius ELPI+, Dekati Ltd., Suomija). Švarus išvalytas oras paduodamas skiedimui ir į dalelių analizatorių (ELPI+) skiedimui, skiedimo santykis 9:1 (teikiama orapūte (Nr. 11), filtruojamas HEPA klasės filtru (Nr. 12), oro srautas matuojamas – rotometru (Nr. 17)) ir toliau neutralizuotas aerozolio dalelių srautas filtruojamas pro įstatytą bandinį (pastovus filtravimo greitis palaikomas siurbliu (Nr. 14), prieš tai išvalant su HEPA klasės filtru (Nr. 15). Slėgio kritimas prieš ir po mėginio terpės buvo rodomas slėgio jutikliu (modelis P300-5-in-D, Pace Scientific Inc., JAV) 5,3 cm/s, o po to intervalu tarp 3 ir 20 m/s.

Paruošti mėginiai filtravimo efektyvumui nustatyti iš pluošto TJ020, pavaizduoti 2.1 paveiksle:



2.1 pav. Pluošto mėginys TJ020 ant poliamido pagrindo



2.2 pav. Filtravimo efektyvumo nustatymo įrenginio schema[50]

Filamento sudarymas su plastomačiu

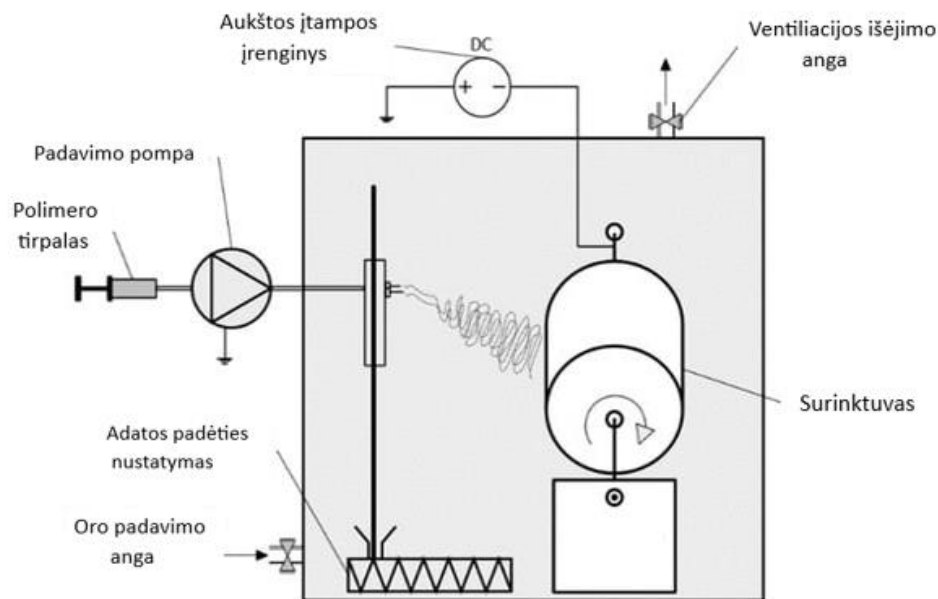
Aparatas: Plastomatis Thermo C-Flow, prietaisas skirtas įvairių termoplastikų takumo indekso matavimui pagal LST EN ISO 1133:2005/ AC: 2006. Temperatūrinis intervalas 50-400 °C, cilindro matmenys: diametras 9,55 mm, ilgis 170 mm.

Ultragarsinis polimerų sulydymo metodas

Polimerų audinių sulydymui naudotas nešiojamas ekonomišką taškinis ultragarsinis sulydytuvas su taškinio suvirinimo aliejumi ir vandens atskyrimo automatine apsauga. Galia: 1000 W, įtampa: 220 V, 50/60 Hz, pakuotės svoris: 10,6 kg, pakuotės dydis: 40*30*40 cm.

Elektrinio verpimo technologija ir metodas

Elektrinis verpimas yra paprastas ir nebrangus polimero apdorojimo būdas iš tankių, neaustinių pluoštinių gijų. Įprastą elektrinio verpimo sąranką sudaro trys komponentai, aukštos įtampos prietaisas, kapiliarinis vamzdelis su adata ir surinkimo kolektorius (2.3 pav.)



2.3 pav. Elektrinio verpimo prietaisas ir jo sudedamosios dalys [50]

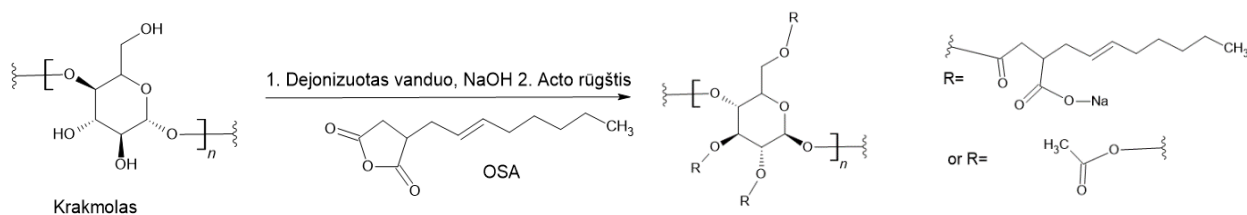
2.4. Eksperimentinė dalis

2.4.1. Krakmolo modifikacijos sintezė

Reakcija atliekama dviem etapais [59]:

1. Krakmolo reakcija su natrio šarmu NaOH ir OSA tirpalu, kad susidarytų Kr-OSa fragmentai.
2. Modifikacijos reakcija su acto rūgštimi, kad būtų gautas galutinis produktas (Kr-OSa-Ac), acetato grupės fragmentai sujungtų su krakmolo – OH laisvomis grupėmis.

Optimali temperatūra krakmolo reakcijai su OSA svyruoja nuo 30 iki 40 °C, optimalus oktenilsukcinilino pH yra 7,0–8,0. Jei pH viršija 9,4±0,1 įvyksta nepageidaujamos antrinės reakcijos ir susidaro didelis kiekis šalutinių produktų [59]. Reakcijos principinė schema pavaizduota 2.4 paveiksle.



2.4 pav. Modifikacijos Kr-OSa-Ac sintezės schema

Susidariusios Kr-OSa-Ac modifikacijos struktūra patvirtinta Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopija.

Krakmolo modifikavimas su OSA atliktas, kadangi modifikacija suteikia krakmolui specifinį paviršiaus aktyvumą, įtraukdamas hidrofobines alkilo grupes iš OSA į hidrofilinę krakmolo molekulę, kuri nutraukia amilozės tiesiškumą ir išsišakojusią amilopektino dalį. OSA krakmolo

modifikacijoms būdinga sumažėjusi želatinizacijos temperatūra, padidėjęs klampumas ir galimybė stabilizuoti vandens/aliejaus emulsijas ir leidžia krakmolui įgyti termoplastikų savybių [51].

Krakmolo modifikacija acetilinta, nes acetilinti krakmolai pasižymi termoplastiškumu, o didelio pakeitimo laipsnio (>1,0) acetilinti krakmolai turi savybes, pavyzdžiui: hidrofobiškumą, lydalo apdorojimą ir savybę natūraliai suskilti [52].

2.4.2. Kr-OSa-Ac modifikacijos paruošimas elektriniam verpimui

Prieš naudojimą Kr-OSa-Ac modifikacijos milteliai išdžiovinami vakuume 100 ± 5 °C (džiovykla pavaizduota 2.5 paveiksle) temperatūroje 24 valandas. Modifikacijos tirpimai buvo išbandyti tiek grynuose tirpikliuose, tiek jų mišiniuose, bandymai nurodyti 12-13 lentelėse. Modifikacijos visus mėginius buvo labai svarbu gerai išdžiovinoti, nes Kr-OSa-Ac yra labai hidrofobinė modifikacija, kuri su vandeniu sudaro emulsiją arba išsisluoksniuoja.



2.5 pav. Džiovyklė „ChemLand“

12 lentelė. Modifikacijos Kr-OSa-Ac tirpinimas skirtinguose tirpikliuose

Nr.	Tirpiklis	Temperatūra, °C
1.	Skruzdžių rūgštis	70
2.	DMSO	75
3.	Acetonas	40
4.	1-etil-3-metilimidazolio acetatas	50
5.	Chloroformas	50
6.	THF	50
7.	DCM	50

Norint pagerinti tirpumą, išbandyti įvairūs tirpiklių mišiniai, kurie pavaizduoti 13 lentelėje.

13 lentelė. Modifikacijos Kr-OSa-Ac tirpinimas skirtinguose tirpiklių mišiniuose

Nr.	Tirpiklis	Tūrių santykis	Temperatūra, °C
1.	DMSO:H ₂ O(DI)	4:1	75
2.	DMSO: chloroformas	4:1	50
3.	DMSO:DCM	1:1	50
		2:1	50
		4:1	50
4.	DMSO:THF	1:1	40
		2:1	40
		4:1	40
5.	DMSO:acetonas	1:1	40
		2:1	40
		4:1	40
6.	DMSO: 1-etil-3-metilimidazolio acetatas	1:1	50

Polimero Kr-OSa-Ac tirpalai (15–20 m/t) buvo paruošti ištirpinant skruzdžių rūgštyje modifikacijos miltelius su PEO, kuris sudarė iki 5 % visos kietosios masės. Modifikacijos koncentracijos verpimo tyrimas buvo laikomas pagrindiniu gamybos eksperimento kintamuoju, todėl kiti elektrinio verpimo proceso parametrai (pvz., įtampa, polimero tiekimo greitis, atstumas nuo antgalio iki surinktuvo) buvo šiek tiek pakoreguoti, kad būtų pasiektas stabilus ir optimaliausias polimero srauto susidarymas. Maišymo procesas buvo atliktas 70 ± 2 °C temperatūroje 1-2 dienas magnetinėje maišyklėje esant 350 aps./min. (LBX H03D serija, 3 L, IBX Instruments, Barselona, Ispanija).

Kauno technologijos universitete, Lietuvoje, buvo suprojektuota ir pagaminta vidinio tirpalo elektrinio verpimo įrenginys (2.3 pav.). Polimero tirpalas buvo įdėtas į 10 ml plastikinį „Luer Lock Solo“ švirkštą (B. Braun, Betliejus, Pensilvanija, JAV), su 22 dydžio plienine adata (Fisnar, Germantown, Viskonsinas, JAV). Srauto greitis nuo 1,0 ml/h iki 2,2 ml/h buvo moduluojamas naudojant švirkšto siurbį (RobotDigg XK-syringe-Full, Šanchajus, Kinija). Adata buvo prijungta prie maitinimo šaltinio ir nukreipta link įžeminto besisukančio metalinio būgninio kolektoriaus (sukimosi greitis 50 aps./min.). Kolektorius buvo padengtas apsaugine aliuminio folija (153 mm, Sigma-Aldrich, JAV), o naudotas poliamido 12 substratas. Atstumas nuo antgalio iki kolektoriaus svyravo nuo 19 iki 20 cm. Aukšta įtampa buvo moduluojama vidiniu aukštos įtampos tiekimu (dviguba teigiama DC 0-50 kV) iki 28 kV. Kiekvienas mėginys buvo elektriškai sukamas naudojant vieną švirkštą, kiekvienas suformuotas mėginys iš ~10 ml polimero tirpalo. Temperatūra (°C) ir santykinė oro drėgmė (RH, %) elektros verpimo kameros viduje buvo reguliuojama 25 ± 2 °C ir 45 ± 2 % ribose. Po elektrinio verpimo suformuoti audiniai buvo laikomi kambario temperatūroje 20 ± 5 °C temperatūroje 2-3 dienas.

2.4.3. Kr-OSa-Ac modifikacijos paruošimas filamentų gamybai

Filamentų sulydymo eksperimentams atlikti Kr-OSa-Ac modifikacija sumaišyta su skirtingais plastifikatoriais. Paruošti 6 skirtingi mišiniai, juos tarpusavyje tolygiai išmaišius metaline mentele.

Mėginių sudėtis pavaizduota 13 lentelėje. Plastomatis „Thermo C-Flow“ (2.6 pav.) įjungtas 10 min. prieš darbo pradžią, tyrimams atlikti pasirinkta temperatūra yra 175 ± 2 °C, bandiniams naudoti paruošta po 10 g mėginio, kiekvieną mėginį kaitinant po 3 kartus. Po kiekvieno mišinio bandinio plastomatis išjungtas ir išvalytas, jog rezultatai būtų patikimesni ir mišiniai tarpusavyje nesusimaišytų.



2.6 pav. Plastomatis „Thermo C-Flow“

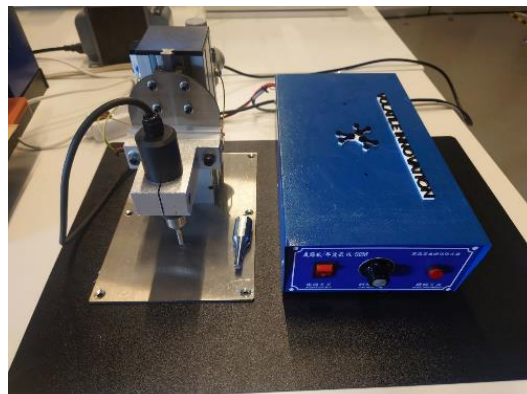
2.4.4. Kaukės maketas ir gamyba

Kaukių gamybai buvo naudojamas ultragarsinis sulydymo prietaisas (žr. 2.7 paveikslą), kuris naudojo suslėgta orą ir buvo įjungtas 30 prieš darbo pradžią. Paruoštas filtruojantis mikro/nano pluoštas buvo apkarpomamas pagal medicininės kaukės šabloną.

Iškirptos viršutinės dalies kraštai buvo sulydomi (žr. 2.7 pav.) tarpusavyje, po to kaukės apatinėje dalyje sulydomos klostės (į veido pusę), kurios padėjo priglusti prie apatinės veido srities. Po 10 minučių prilydomos reguliuojamo ilgio elastingos juostelės ir priklijuojamas nosies spaustukas viršutinėje kaukės dalyje iš išorės. Pagaminta kaukė testuojama ant manekeno, įvertinant prisiglaudimą ir elastiškumą, papildomai pakoreguojant elastinių juostelių ilgį. Kaukės gamyboje naudotas platus suktukas (žr. 2.8 pav.), nes reikėjo pasiekti 21 cm užnešimo plotį, jog būtų sudaryta nepertraukiama kaukės struktūra.



2.8 pav. Kolektorius naudotas kaukės gamyboje

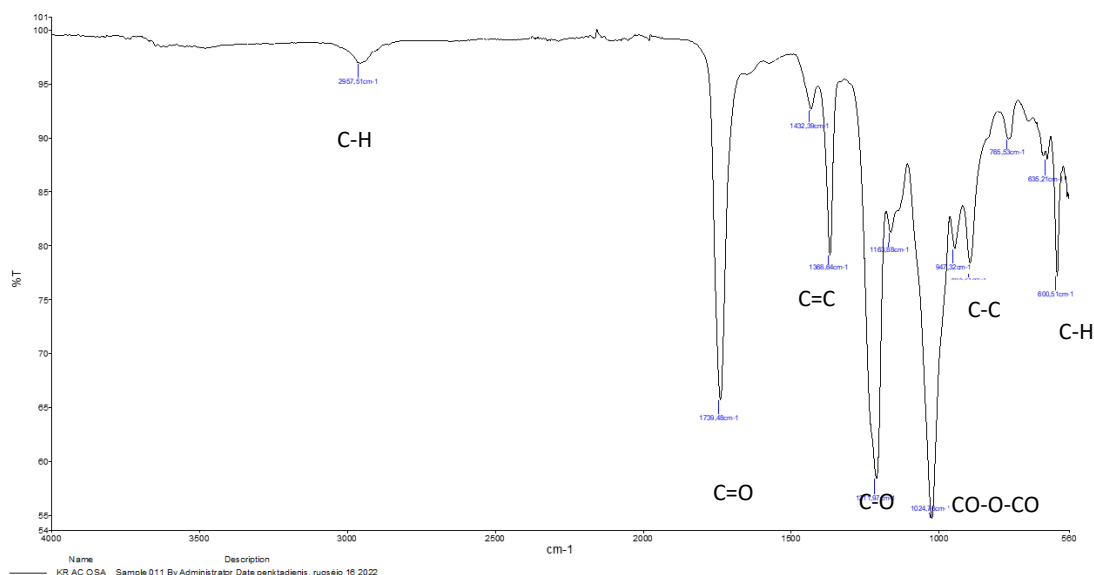


2.7 pav. Ultragarsinis sulydymo aparatas

3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

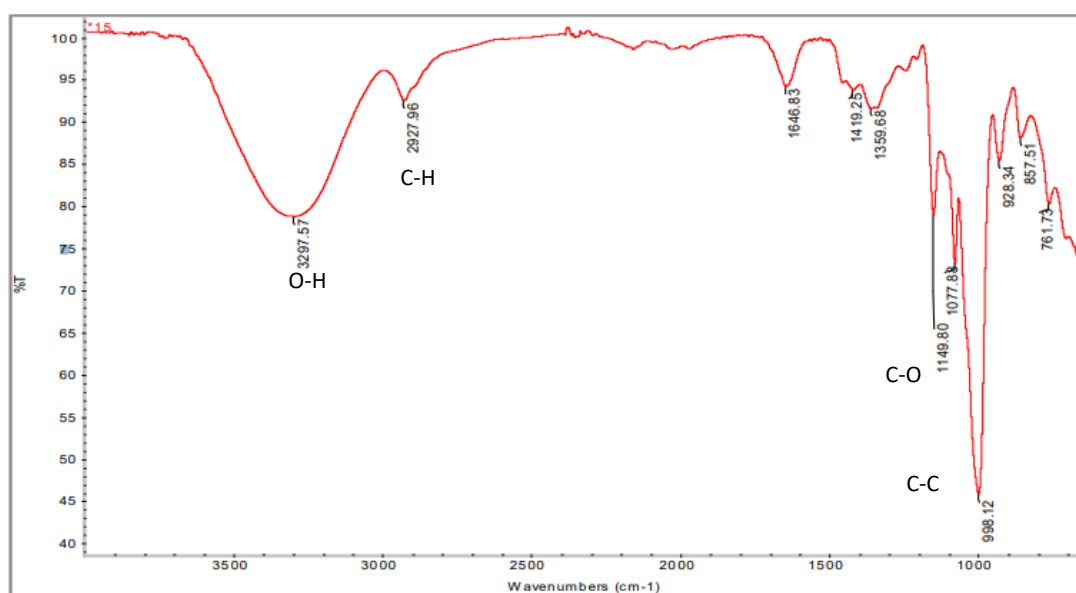
3.1. Modifikuoto biopolimero cheminės struktūros nustatymas

Biopolimero cheminė struktūra buvo patvirtinta Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopija. Sudarytas spektras ir suintegruotos smailės. Spektras pateiktas 3.1 paveiksle. Papildomai palyginta su paprasto krakmolo FTIR spektru (3.2 pav.)[60].



3.1 pav. Modifikacijos Kr-OSa-Ac FTIR spektras

Kr-OSa-Ac FTIR spektras apibūdina C–H juostą ties 2957 cm⁻¹, C=O juostas 1739 cm⁻¹, C=C juostas 1368 cm⁻¹, C–O juostas ties 1211 cm⁻¹ (eteris), CO–O–CO juostas ties 1024 cm⁻¹ (bevandeningiai fragmentai), C–C juosta ties 880 cm⁻¹ (-CH₃ grupės). Gautas spektras palygintas su (3.2 pav.) literatūroje aprašytu krakmolo FTIR spektru[60].



3.2 pav. Krakmolo FTIR spektras

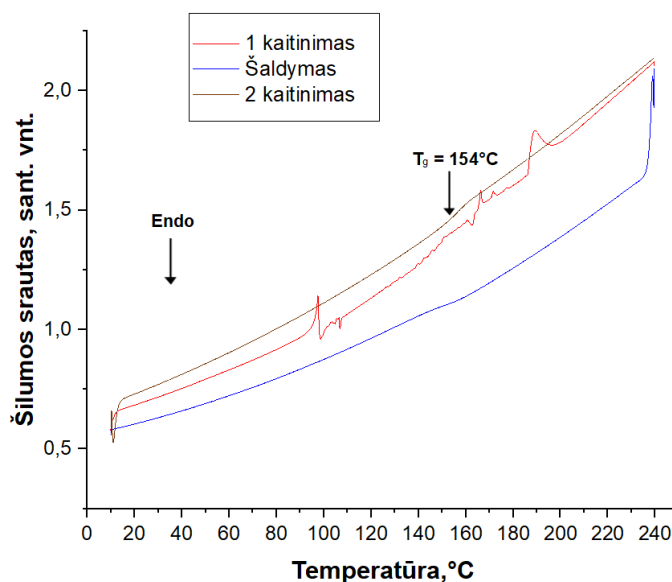
Kraskmolo FTIR spektrui būdinga O–H smailė ties 3297 cm^{-1} , C–H juosta 2928 cm^{-1} , C–O juostos $1000\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$, C–C juosta ties 998 cm^{-1} ir kitos juostos, atitinkančios lenkimo ruožus.

Palyginus modifikuoto kraskmolo ir paprasto kraskmolo spektrus, galima pastebėti, kad kraskmolas modifikuotas sėkmingai, kadangi spektre intensyvi ryšio C=O smailė ir CO–O–CO juostos ties 1024 cm^{-1} , kurios parodo prijungtą OSA fragmentą. Po modifikacijos išnyksta O–H grupės, kadangi jas pakeičia OSA ir acetato fragmentai Kr-OSa-Ac FTIR spektre.

3.2. Modifikuoto biopolimero Kr-OSa-Ac terminių savybių nustatymas

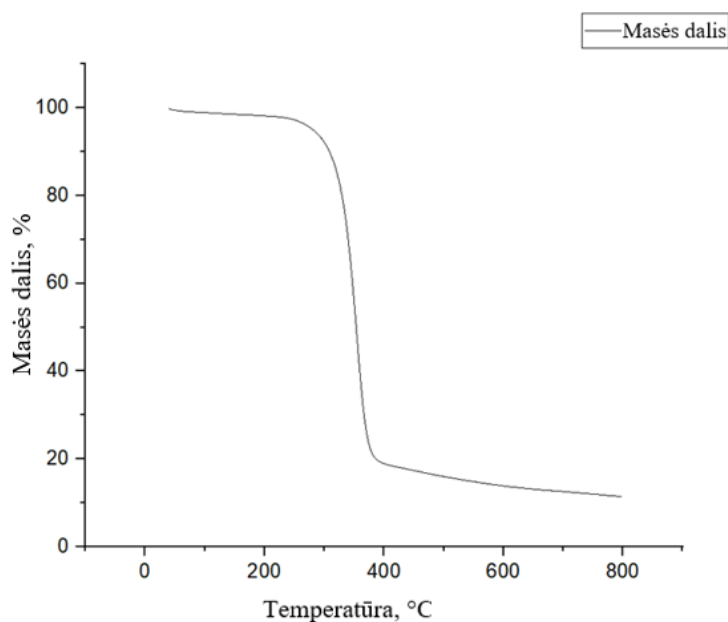
Terminės Kr-OSa-Ac junginio savybės ištirtos diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos (DSK) ir termogravimetrinės analizės (TGA) metodais.

Naudojant diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos metodą sudaryta Kr-OSa-Ac termograma (3.3 pav.). Joje pavaizduoti 2 kaitinimai ir atvėsėjimas. Nustatyta, kad antro kaitinimo metu T_g (stiklėjimo temperatūra) siekė $154\text{ }^\circ\text{C}$. Kitų signalų nepastebėta, todėl biopolimeras priskiriamas amorfiniams polimerams.



3.3 pav. Diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos Kr-OSa-Ac termograma

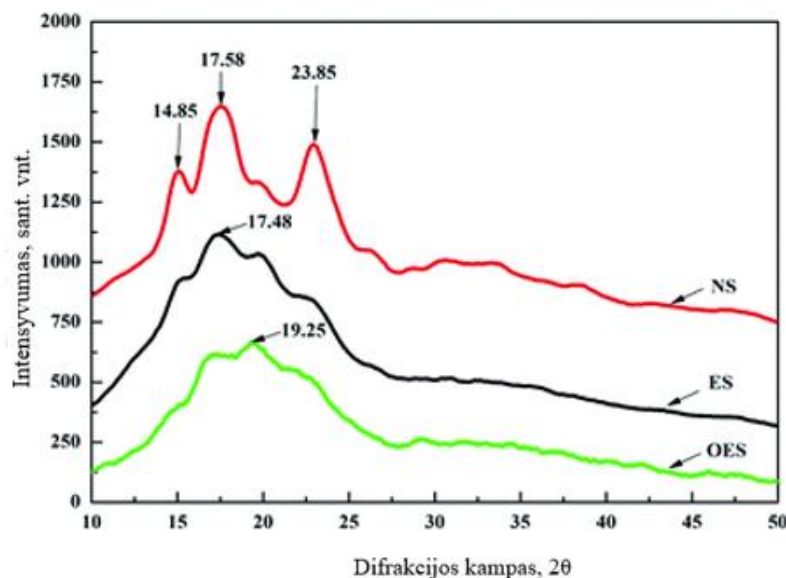
Kr-OSa-Ac junginio terminiam stabilumui įvertinti buvo naudojamas TGA metodas. Pastebėta, jog susintetinti junginiai yra termiškai stabilūs, esant $281\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrai, jie praranda 5 % masės. Tarp $300\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$ skilimas suintensyvėja, pasiekus $400\text{ }^\circ\text{C}$ skilimo greitis mažėja, destrukcija lėtėja, kadangi destruktyvo iki $400\text{ }^\circ\text{C}$ net 83% visos modifikuoto kraskmolo masės (pavaizduota 3.4 pav.). Papildomai matyti, kad medžiagoje nėra nei drėgmės, nei tirpiklio, nes pasiekus $100\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrą reikšmingo masės pokyčio nėra pastebima.



3.4 pav. Modifikacijos Kr-OSa-Ac termogravimetrinės analizės kreivė

3.3. Modifikuoto biopolimero kristališkumo nustatymas

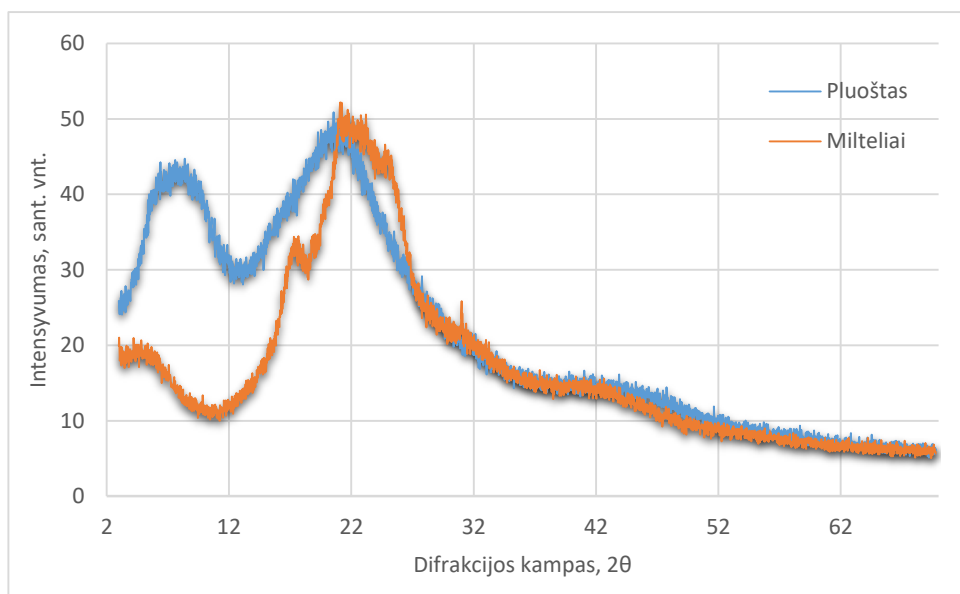
Biopolimero kristališkumui nustatyti paimta 1,5 g modifikuoto Kr-OSa-Ac, ir paruoštas 3 cm x 3 cm ploto pagamintas pluoštas. Modifikuoto krakmolo kristalinės struktūros transformacija buvo patvirtinta rentgeno spindulių difrakcijos metodu, o palyginimui pasirinktas papildomas krakmolo rentgeno spindulių difrakcijos analizės priklausomybės grafikas (3.5 pav.) Norint palyginti krakmolo ir modifikacijos (pluošto ir biopolimero miltelių) krištališkumus, remtasi tyrimais atliktais Kinijoje [61].



3.5 pav. Krakmolo rentgeno spindulių difrakcijos diagramos

Nustatyta, kad atliktuose mokslinės analizės rezultatuose NS krakmolui (raudona kreivė) vyravo kristališkumas ir trys difrakcijos smailelės, atitinkamai esant $2\theta = 14,85^\circ / 17,58^\circ / 23,85^\circ$ [61].

Sudarytoje Kr-OSa-Ac pluošto ir biopolimero rentgeno spindulių difrakcijos analizės kreivėje (3.6 pav.) pluošto kreivėje pastebimos dvi difrakcijos kreivės, o modifikuoto biopolimero tik 1 smailė, kuri dalinai sutampa su pluošto antrąja difrakcijos smaile.



3.6 pav. Kr-OSa-Ac pluošto ir modifikuotų miltelių rentgeno spindulių difrakcijos analizės kreivės

3.4. Kr-OSa-Ac pluoštų gamyba, jų morfologijos ir savybių nustatymas

Po atliktų Kr-OSa-Ac tirpumo tyrimų pastebėta, jog modifikacija tirpsta tik skruzdžių rūgštyje, kitais atvejais susidaro netirpios liekanos arba susidaro suspensija, todėl kiti tirpikliai ar jų mišiniai nenaudoti sudarant pluoštus.

Naudojant elektrinio verpimo metodą pagaminti pluoštų sluoksniai TJ001-TJ003, jie buvo gaminti, jog ištirtume porų diametrą ir gijų plotį, pavyktų nustatyti sąlygas, kuriomis esant pavyktų pagerinti būsimus audinius. Eksperimento metu, keitėsi tik koncentracija (TJ001 – 10%, TJ002 – 15%, TJ003 – 18%), kitos aplinkos sąlygos kito nežymiai, jos nurodytos 14 lentelėje. Vienas iš suformuotų pluoštų (TJ001) pavaizduotas 3.7 pav., pastebėta, jog gautos gijos (TJ001-TJ003) yra labai lipnios, sunkiai atsiskiria nuo folijos, todėl būtinas substratas, kadangi atskirti nė vieno iš minėtų pirminių pluoštų nepavyko nuo folijos pagrindo.

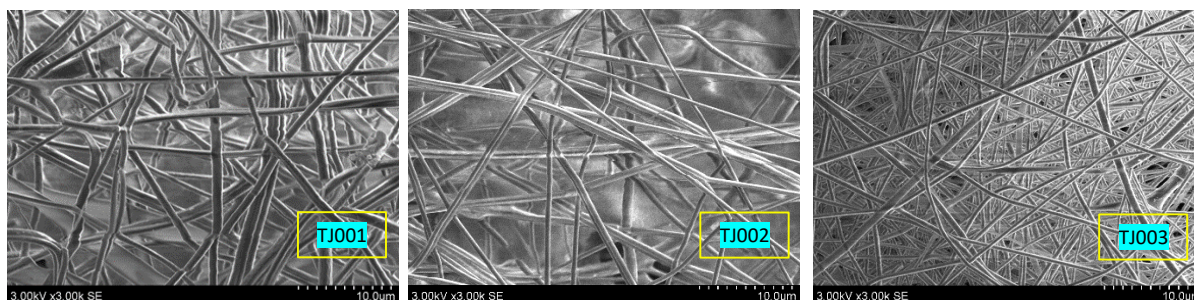


3.7 pav. Suformuotas TJ001 pluoštas

14 lentelė. Pluoštų TJ001-TJ003 gamybos sąlygos

Nr.	TJ001	TJ002	TJ003
Polimeras	Krakmolo-OSa-Ac		
Polimero konc., (m:V) %	10	15	18
Tirpiklis	Skruzdžių r.		
Adatos dydis	25	25	25
Atstumas, cm	19	19	19
Įtampa, kV	24	24	24
Debitas, ml/h	2	2	2
Sukimosi greitis	50	50	50
Sukimosi trukmė, min	45	45	45
Temperatūra, °C	25±0,5	25±0,5	25±0,5
Drėgmės kiekis, %	40±1	40±1	40±1

Sudaryti audinių pluoštai ištirti skenuojančiąja elektronine mikroskopija (SEM), gijų ir porų dydžiams išmatuoti ir apskaičiuoti buvo naudojama „ImageJ“ programinė įranga. Norint išmatuoti mėginių TJ001-TJ003 gijų ir porų dydį, kiekvienam mėginiui išmatuoti pasirinkta po 50 skirtingų gijų ir porų diametrų. Audinių TJ001-TJ003 SEM nuotraukos pateiktos 3.8 paveiksle, o vidutiniai skersmenys 15 lentelėje



3.8 pav. Mėginių TJ001-TJ003 SEM nuotraukos

15 lentelė. Kr-OSa-Ac modifikacijos pluoštų TJ0001-TJ003 gijų ir porų vidutiniai skersmenys

Mėginio Nr.	TJ001	TJ002	TJ003
Vidutinis gijos skersmuo, μm	0,79±0,33	0,81±0,22	0,95±0,21
Vidutinis pluošto poros skersmuo, μm	4,63±1,36	4,15±1,56	4,11±1,07

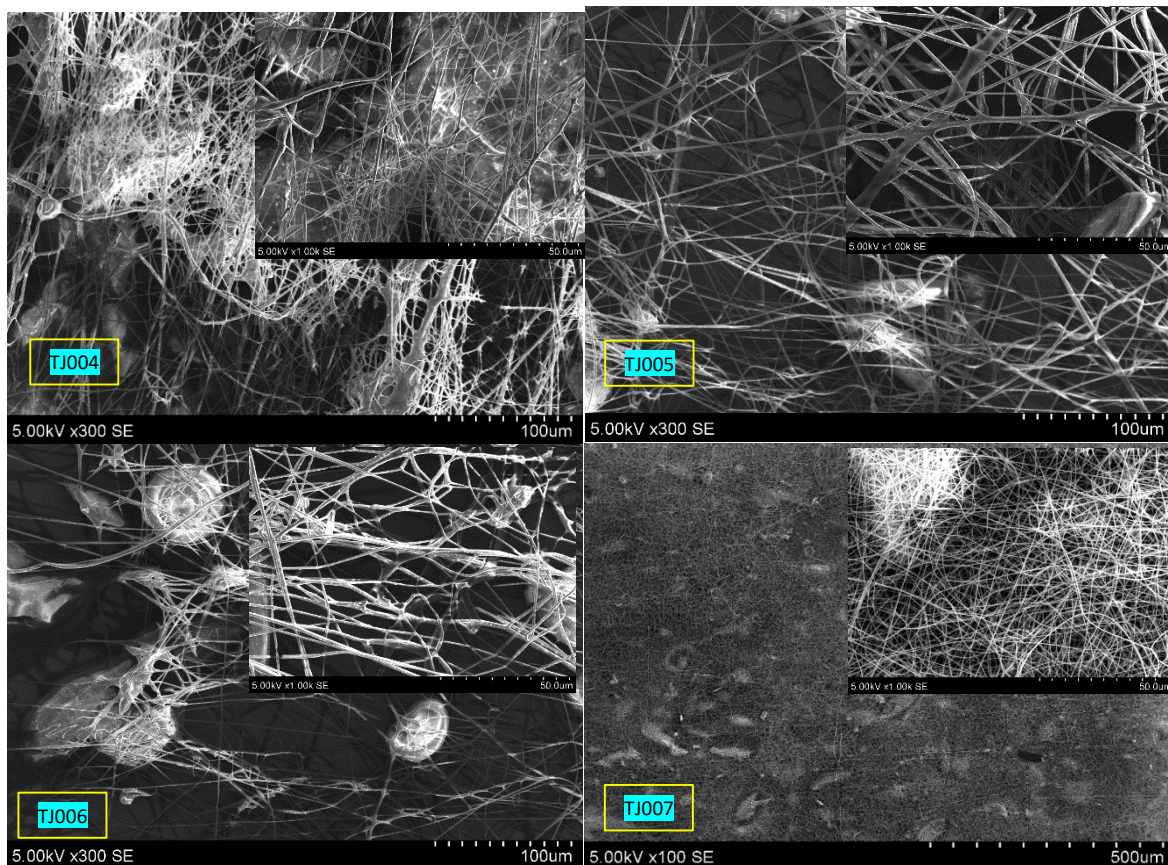
Pateiktame 3.8 pav. suformuotos gijos mėginių morfologijos (TJ001-TJ003) analizei. Pastebėta, jog gijų vidutinis skersmuo didinant koncentraciją nuo 10 (m:V) iki 18 (m:V) didėja, o vidutinis pluošto porų skersmuo mažėja. Sprendžiant pagal gijų skersmenų matavimus, galima teigti, jog pagamintos gijos priskiriamos nanogijoms, jos gali būti pritaikytos dengti biopolimerų mikro sluoksniams.

3.5. Proceso kintamų parametrų įtaka filtruojančiosios medžiagos savybėms

Norint nustatyti kintamųjų parametrų (koncentracijos, įtampos, padavimo debito, atstumo iki kolektoriaus) įtaką filtruojančios medžiagos vidutiniam gijų diametrui, buvo pagaminti mėginiai TJ004-TJ015. Mėginiai išanalizuoti, SEM nuotraukos pateiktos 3.9, 3.11, 3.13, 3.15 paveiksluose.

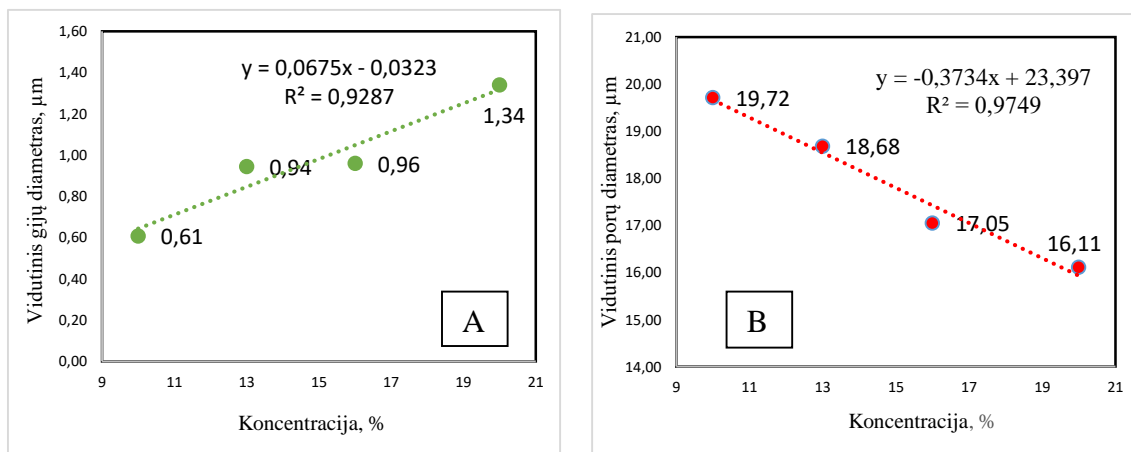
– Koncentracijos priklausomybė

Pagamintų pluoštų TJ004-TJ008 gijos yra nano/mikro dydžio. Išmatavus kiekvieno mėginio 50 atsitiktinių gijų buvo pastebėta, jog vidutinis gijų diametras svyruoja nuo $0,61 \pm 0,36 \mu\text{m}$ (mėginys TJ004) iki $1,34 \pm 0,82 \mu\text{m}$ (mėginys TJ007).



3.9 pav. Mėginių TJ004, TJ005, TJ006, TJ007 SEM nuotraukos

Iš tiesinės priklausomybės tarp vidutinio gijų diametro ir koncentracijos galima pastebėti 3.10 paveiksle esančiame grafike. Pastebima, jog didėjant koncentracijai, vidutinis gijų diametras didėja. Ta pati tendencija stebėta ir kituose tyrėjų darbuose [63], kuriuose koncentraciją irgi daro įtaką gijų diametrams.

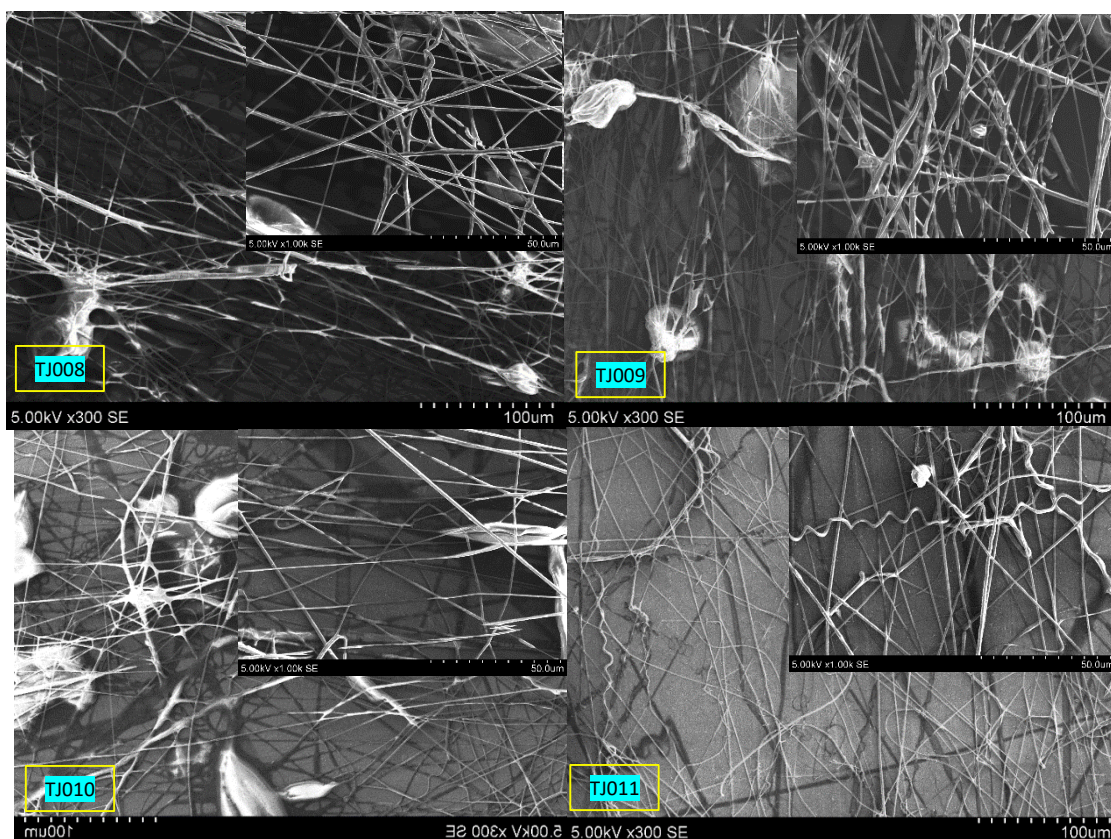


3.10 pav. Vidutinių gijų (A) ir porų diametro (B) priklausomybės nuo koncentracijos

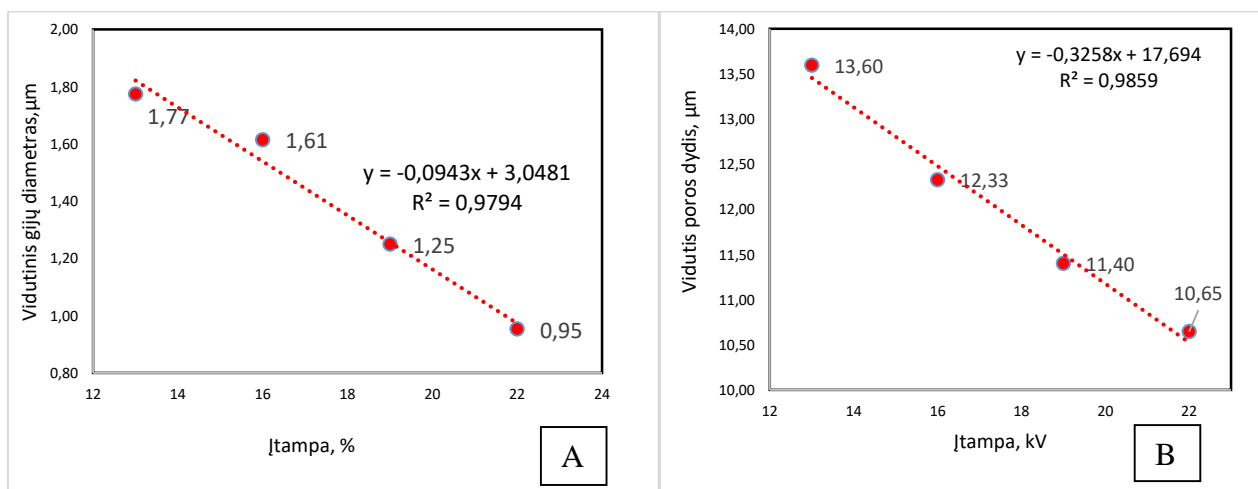
Papildomai mėginiams TJ004-TJ007 išmatuotas ir mėginių porų dydis, pastebėta, jog esant nekintantiems parametrams (išskyrus koncentraciją), gauti gijų porų diametras didėjant koncentracijai mažėja [70].

- Įtampos priklausomybė

Pagamintų pluoštų TJ008-TJ011 gijos yra nano/mikro dydžio. Išmatavus kiekvieno mėginio 50 atsitiktinių gijų buvo pastebėta, jog vidutinis gijų diametras svyruoja nuo $0,95 \pm 0,27 \mu\text{m}$ (mėginys TJ011) iki $1,77 \pm 0,76 \mu\text{m}$ (mėginys TJ008).



3.11 pav. Mėginių TJ008-TJ011 SEM nuotraukos



3.12 pav. Vidutinių gijų (A) ir porų diametrų (B) priklausomybės nuo įtampos

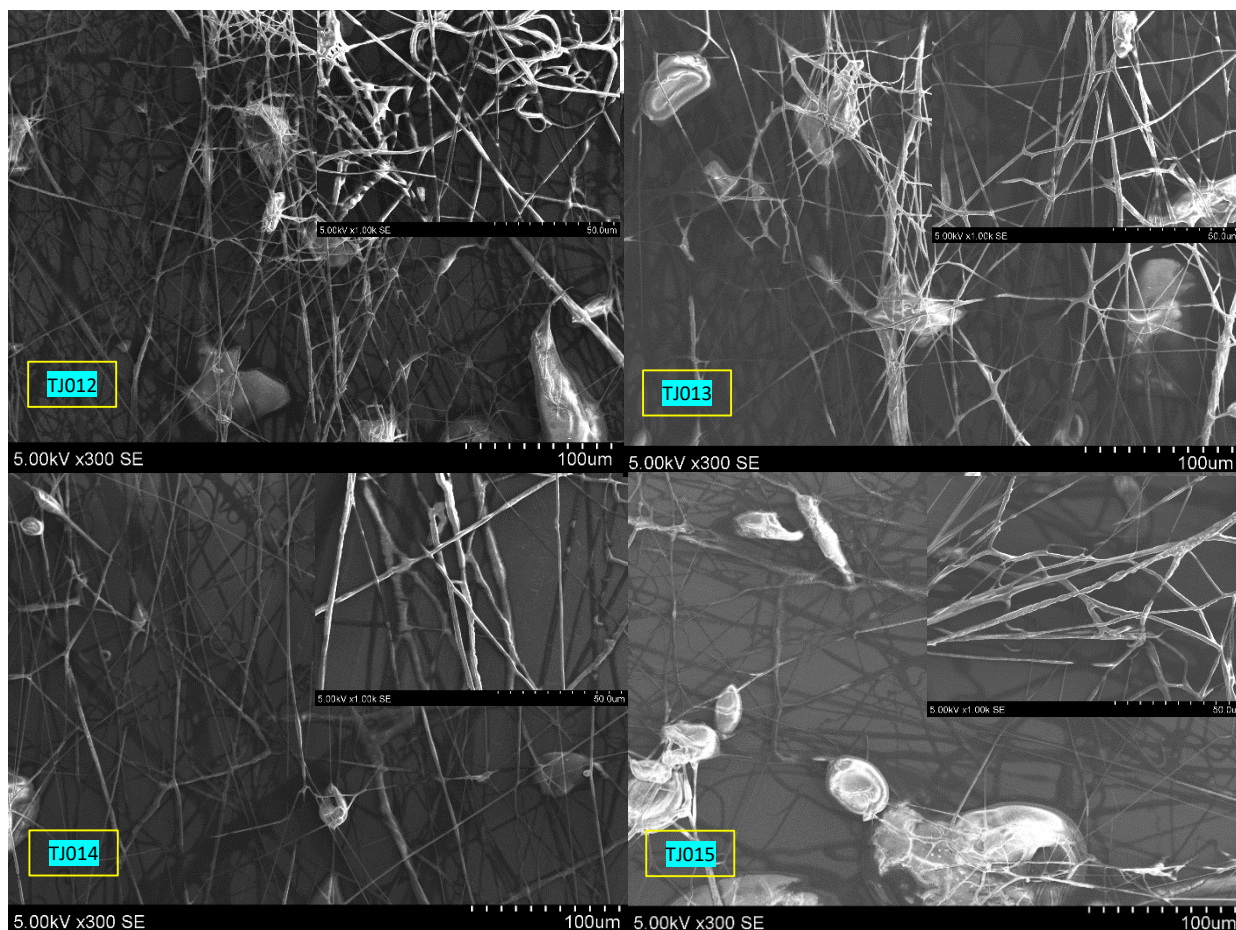
Iš tiesinių priklausomybių tarp vidutinio gijų porų dydžio ir įtampos galima pastebėti 3.12 B paveiksle esančiuose grafikuose. Pastebima, jog didėjant įtampai, vidutinis gijų porų diametras mažėja. Vidutinis gijų porų diametras susintetintuose modifikuotose junginiuose svyruoja nuo $13,60 \pm 4,84 \mu\text{m}$ (mėginys TJ011) iki $10,65 \pm 2,18 \mu\text{m}$ (mėginys TJ008).

Ta pati tendencija stebėta ir kituose tyrėjų darbuose [71], kuriuose įtampa irgi daro įtaką gijų, porų diametrams.

Papildomai išmatuotas ir mėginių porų dydis, pastebėta, jog esant nekintantiems parametrams (išskyrus įtampa), gauti gijų porų diametrai didėjant įtampai mažėja. Moksliniuose tyrimuose pastebimas tokios pačios tendencijos, bet pasiekus daugiau nei 24 kV įtampa, pastebėta, jog pradeda porų dydis didėti, tik labai nežymiai per 0,1-0,2 μm [72].

– Debito priklausomybė

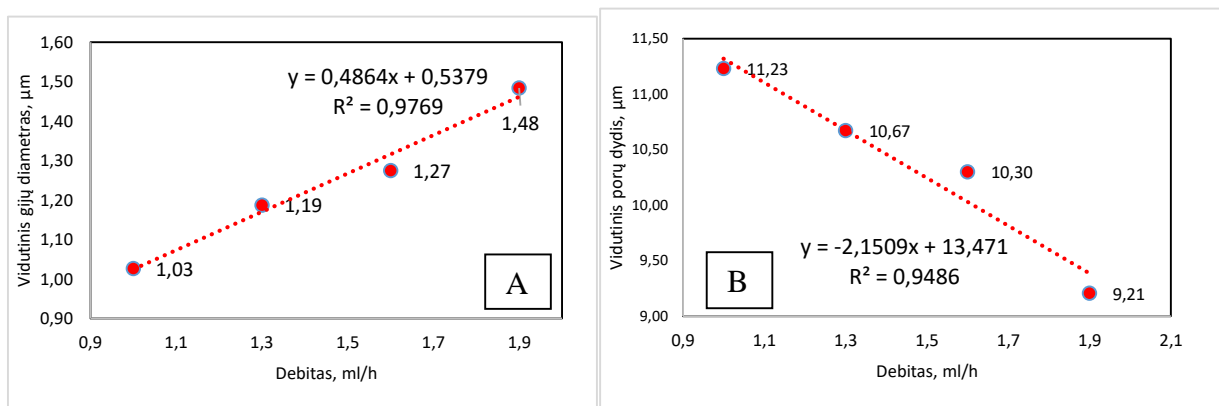
Pagamintų pluoštų TJ012-TJ015 gijos yra nano/mikro dydžio. Išmatavus kiekvieno mėginio 50 atsitiktinių gijų buvo pastebėta, jog vidutinis gijų diametras svyruoja nuo $1,03 \pm 0,46 \mu\text{m}$ (mėginys TJ012) iki $1,48 \pm 0,66 \mu\text{m}$ (mėginys TJ015).



3.13 pav. Mėginių TJ012-TJ015 SEM nuotraukos

Papildomai mėginiams TJ012-TJ015 išmatuotas mėginių porų dydis, pastebėta, jog esant nekintantiems parametrams (išskyrus padavimo debitą), didėjant debitui susidaro mažesnio skersmens gijos, o esant mažesnei susidaro daugiau mikro gijų.

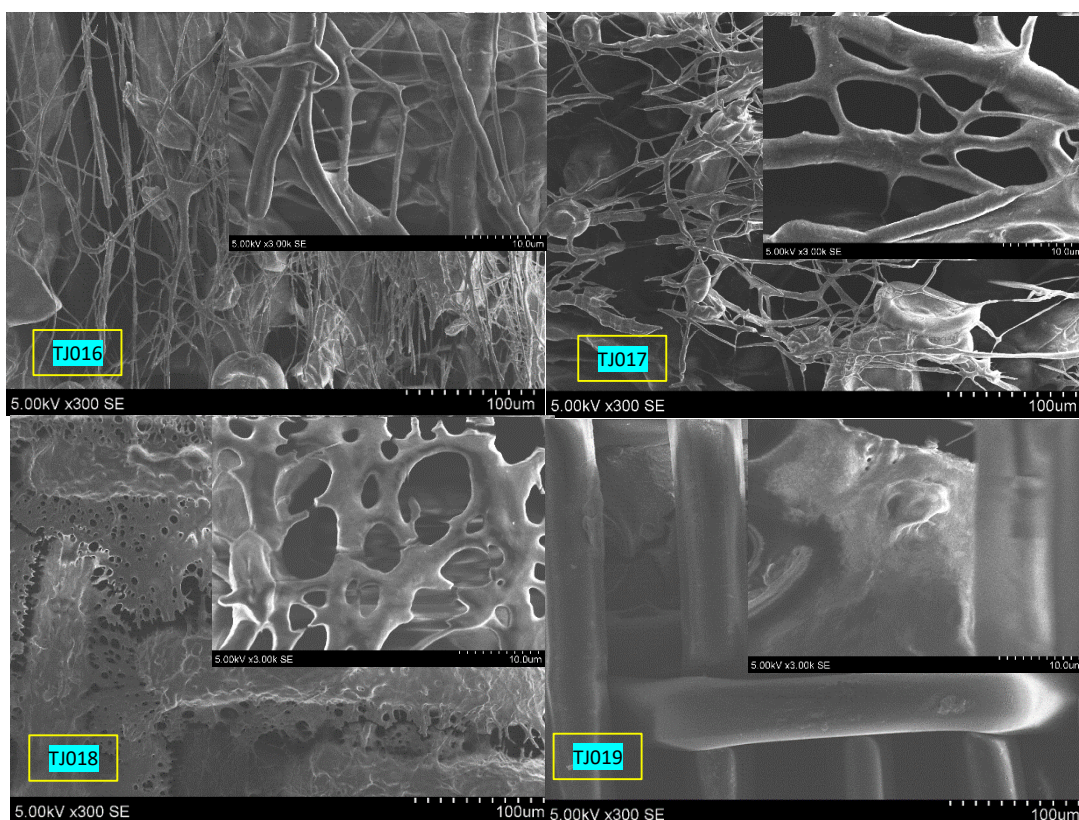
Nustatyta, jog gijos yra mikro dydžio. Išmatavus kiekvieno mėginio 50 atsitiktinių gijų porų buvo pastebėta, jog vidutinis gijų porų dydis svyruoja nuo $9,21 \pm 2,14 \mu\text{m}$ (mėginys TJ015) iki $11,23 \pm 2,79 \mu\text{m}$ (mėginys TJ012), pateikta 3.14 B paveiksle. Tendencijos panašios ir kitų mokslininkų tyrimuose [72], kuriuose didėjant padavimo debitui elektrinio verpimo metu, susidaro mažesnio dydžio poros [72].



3.14 pav. Vidutinių gijų diametrų (A) ir porų diametrų (B) priklausomybės nuo padavimo debito

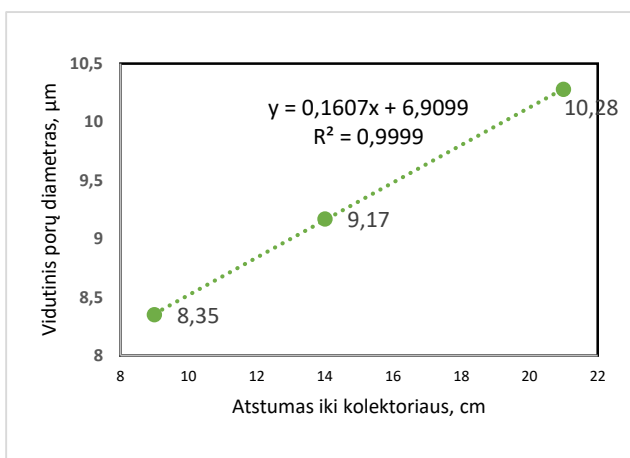
– Atstumo priklausomybė

Pagamintų pluoštų TJ016-TJ019 gijos yra mikro dydžio. Išmatavus pagamintų pluoštų TJ016-TJ018 mėginio 30 atsitiktinių gijų buvo pastebėta, jog vidutinis gijų diametras svyruoja nuo $1,41 \pm 0,43 \mu\text{m}$ (mėginys TJ017) iki $2,11 \pm 0,86 \mu\text{m}$ (mėginys TJ018). Pluoštas TJ019 neanalizuotas, kadangi pastebėta, jog susidarė mažai gijų ir atstumas per didelis ir neužtektinas, jog pluoštas sklandžiai pasidengtų modifikacijos Kr-OSa-Ac gijų sluoksniu.



3.15 pav. Mėginių TJ016-TJ020 SEM nuotraukos

Tiesines priklausomybės tarp vidutinio gijų porų dydžio ir įtampos galima pastebėti 3.16 paveiksle esančiuose grafikuose. Nustatyta, jog didėjant atstumui iki gijų kolektoriaus, vidutinis gijų porų diametras didėja. Vidutinis gijų porų diametras susintetintuose modifikuotose junginiuose svyruoja nuo $8,35 \pm 4,45$ (mėginys TJ016) iki $10,28 \pm 3,98$ μm (mėginys TJ018).



3.16 pav. Vidutinių porų dydžio priklausomybės nuo atstumo

Panašios porų diametrų priklausomybės (atstumo nuo padavimo adatos iki surinkimo kolektoriaus) tendencijos pastebimos ir kitų mokslininkų tyrimuose [73], kuriuose didėjant atstumui tarp adatos ir kolektoriaus elektrinio verpimo metu, susidaro didesnio dydžio poros [73].

3.6. Filamentų gamyba

Filamentų gamybai naudotas Cflow (Zwick/Roell, Vokietija) plastomatis. Išankstinio pašildymo trukmė – 300 s. Bandymų temperatūra 175 ± 2 $^{\circ}\text{C}$. Bandinių apkrova – 20 kg. Filamentams sudaryti naudoti skirtingi 6 mišiniai, kurie skyrėsi arba procentine sudėtimi, arba naudotais plastifikatoriais (pavaizduota 3.17 paveiksle).



3.17 pav. Mišiniai Nr.1-Nr.6 filamentų gamybai

Naudotų Kr-OSa-Ac modifikacijos filamentų sudėtis ir gamybos sąlygos pateiktos 16 lentelėje

16 lentelė. Kr-OSa-Ac modifikacijos filamentų sudėtis ir gamybos sąlygos

Nr.	Mišinio sudėtis	Procentinė modifikacijos – plastifikatoriaus dalis, %	Temperatūra, °C	Kaitinimų skaičius
1.	Kr-OSa-Ac + PEG200	65 % - 35 %	175±2	3
2.	Kr-OSa-Ac + Triac.	77 % - 23 %		
3.	Kr-OSa-Ac + PEG200	60 % - 40 %		
4.	Kr-OSa-Ac + Glicerolis	77 % - 23 %		
5.	Kr-OSa-Ac + Triac.	71 % - 29 %		
6.	Kr-OSa-Ac + Triac. + Glicerolis	73 %-(17 % -10 %)		

Gauti 6 filamentai mėginiai po ekstruzijos 3 kaitinimų palikti atvėsti, po 1 dienos bandyta nustatyti mechanines savybes, bet filamentai pasižymėjo tik nedideliu elastingumu ir buvo trapūs. Gauti filamentai pavaizduoti 3.18 paveiksle



3.18 pav. Kr-OSa-Ac filamentai Nr.1-Nr.6

Mėginiai Nr. 1 ir Nr. 3 buvo labai trapūs, PEG200 nepagerino modifikacijos Kr-OSa-Ac filamentų mechaninių savybių, net ir padidinus polietilenglikolio kiekį, nepastebėta savybių pagerėjimo. Mėginio Nr. 2 filamentai buvo minkšti, o padidinus triacitino kiekį (Nr. 5), gauti filamentai elastingesni, patvaresni ir nedrėkstantys. Gauti filamentai Nr. 5 pasižymėjo geriausiomis mechaninėmis savybėmis, bet neužtektinomis, jog būtų galima pritaikyti ekstruziniams procesams. Prasčiausiai išlydyti gavo filamentai Nr. 4, kadangi kaip priedas glicerolis po sulydymo pradėjo

skverbtis į išorę, pradėjo trupėti, pastebėtas drėgnumas. Mėginys Nr. 6 gamintas norint pagerinti Kr-OSa-Ac ir triacitino filamentų mechanines, elastines savybes, bet glicerolis nesuteikė norimų savybių, mėginys buvo mažiau trapus, be to po kiek laiko pastebėta, jog filamentas pradėjo destruktuoti.

Padaryta išvada, jog modifikacija netinkama verpti lydalo metodu ir reiks taikyti tik elektrinį verpimą pluoštams sudaryti ir juos analizuoti.

3.7. Vilgymo kampo nustatymas

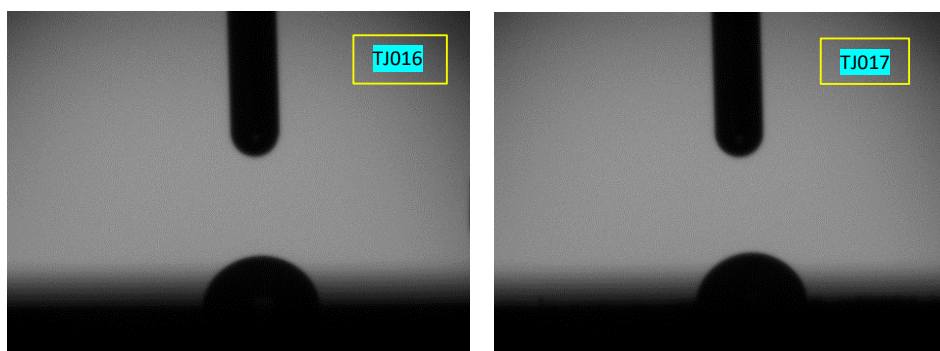
Filtrinių mėginių TJ016-TJ019 paviršiaus hidrofobiškumas buvo nustatytas naudojant optinį tenziometrą (theta lite TL 101, Biolin Scientific, Suomija) su programine įranga „One Attension v1.0“. Tyrimo metu buvo dedamas 20 µl distiliuoto vandens lašelis viršutiniame filtro sluoksnyje ir kontaktinis kampas buvo išmatuotas per 10 sekundžių intervalą. Gauti duomenys pavaizduoti 17 lentelėje. Vilgymo kampai buvo išreikšti šimtąja laipsnio dalimi, bet reikšmės buvo suapvalinamos iki dešimtųjų.

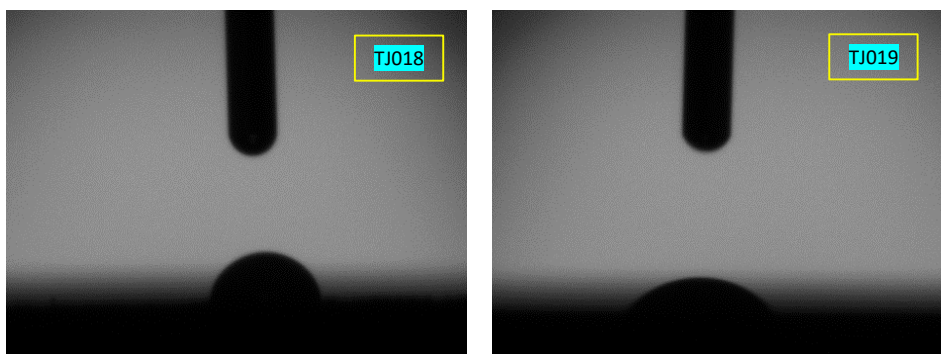
17 lentelė. Mėginių TJ016-TJ019 vilgymo kampai

Mėginys	Kampas, °			
Vandens susigėrimo trukmė į pluoštą, s.	2,5	5	7,5	10
TJ016	124,4 °±9,4 °	120,3 °± 4,4 °	117,4 °±1,3 °	117,1 °±2,4 °
TJ017	124,4 °±9,4 °	120,3 °± 4,4 °	117,4 °±1,3 °	117,1 °±2,4 °
TJ018	124,4 °±9,4 °	120,3 °± 4,4 °	117,4 °±1,3 °	117,1 °±2,4 °
TJ019	86,8 °± 3,2 °	52,6 °± 6,1 °	17,4 °±2,5 °	0°

Nustatyta, jog mėginių TJ016-TJ018 vilgymo kampai visiems 3 mėginiams buvo identiški, nepriklausomai nuo skirtingo debito naudoto formuojant audinius, bet TJ019 vilgymo kampas buvo mažesnis, atitinkamai pagal vandens susigėrimo trukmę į pluoštus (2,5 s. – 86,8 °, po 5 s. – 52,6 °, po 7,5s. – 17,4 ° ir po 10 s. subliuško – 0 ° kampas). TJ016-TJ018 pluoštus galima laikyti hidrofobiškais, nes skystis nevilgimo pluoštų ir vilgymo kampai audiniams TJ016-TJ018 yra tarp 80-140°.

Galima pastebėti, jog TJ019 pluoštas sugeria vandens lašą, 3.19 paveiksle pateikti paviršiaus vilgymo kampo eksperimentai TJ016-TJ019.





3.19 pav. Vilgymo kampų TJ016-TJ019 eksperimentas

3.8. Aerozolių dalelių sulaikymo efektyvumo nustatymas

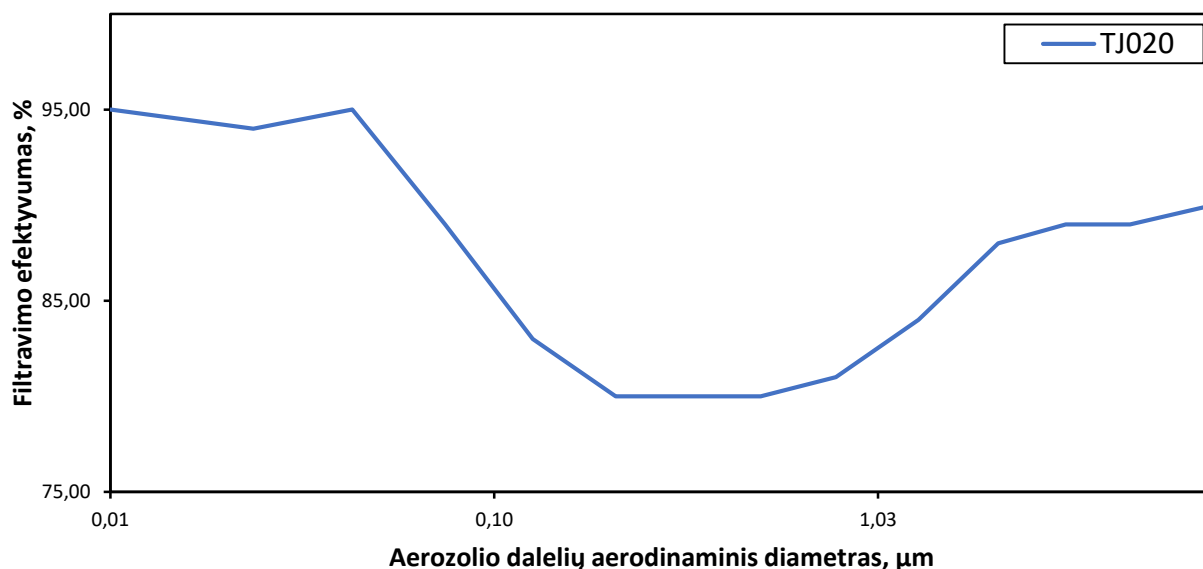
Norint įvertinti filtravimo efektyvumą, pagamintas kompozitas TJ020 (Kr-OSa-Ac nanogijos padengė poliamido mikrogijų pagrindu), esant proceso trukmei 1,5 valandos, elektrinio verpimo sąlygoms: (koncentracijai – 15% (m:V), tirpikliui – skruzdžių r., adatos dydžiui – 25, atstumui nuo adatos iki kolektoriaus – 19 cm, įtampai – 24 kV, tirpalo padavimo debitui – 1,5 ml/val., temperatūrai – 24,9 °C, drėgmės kiekiui – 40,5 %).

18 lentelė. Mėginio TJ020 filtravimo efektyvumas esant skirtingam aerozolių dalelių dydžiui

Aerozolio dalelių dydis, μm	0,0103	0,0243	0,044	0,0768	0,1299	0,2135	0,3336
TJ020, %	95	94	95	89	83	80	80
Aerozolio dalelių dydis, μm	0,5099	0,8007	1,3139	2,12	3,1744	4,6733	7,6768
TJ020, %	81	84	88	88	89	89	90

Bendras aerozolių dalelių skaitinės koncentracijos sumažėjimas (procentais) buvo 88 %, slėgio nuostoliai (paskaliais) esant filtravimo greičiui 5,32 m/s siekė 4,33 paskalių. Efektyvumas vertės svyravo nuo 80 % iki 95 %. Efektyvumas nėra didelis galimai dėl to, jog pasirinktas per trumpas užnešimo laikas, reikėjo pasigaminti didesnę tirpalo kiekį, bent 15-20 ml, kadangi užnešimo plotis didelis ir pasidengė visas substratas, bet neužtektinu nanosluoksniu, jog vidutinis efektyvumas siektų bent 95%.

Pagal 18 lentelėje ir 3.20 paveiksle duomenis galima pastebėti, jog filtravimo efektyvumas nežymiai mažėja, didėjant aerozolių dalelių aerodinaminiam dydžiui, filtrinis pluoštas geriau sulaikė mažesnio diametro aerozolio daleles. Filtravimo bendras efektyvumas nėra užtektinas, todėl norint pritaikyti medicininės kaukės gamybai reiktų naudoti bent 2 audinio sluoksnius arba padidinti modifikacijos Kr-OSa-Ac užnešimo trukmę ir tūrį bent 2 kartus.



3.20 pav. Mėginio TJ020 filtravimo efektyvumo tyrimas

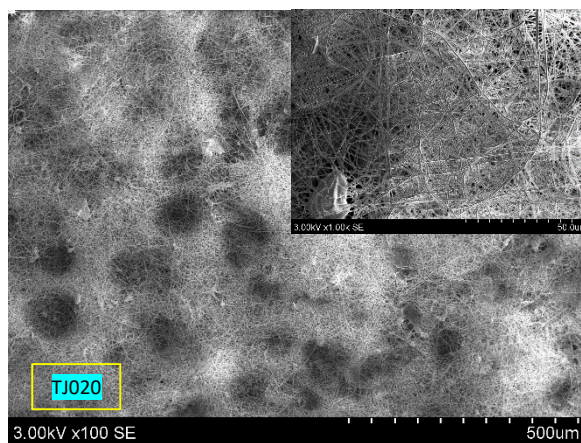
3.9. Apsaugos priemonės gamyba ir savybių aprašymas

Po atliktų tyrimų ir gautų rezultatų, sudarytų priklausomybių, parinkti optimaliausia parametrai, jog pavyktų pagaminti geriausias savybes užtikrinančią asmeninės apsaugos priemonę, sudaryti nanogijas ant poliamido audinio. Elektrino verpimo sąlygos pateiktos 19 lentelėje, kurios buvo taikytos verpiant galutinį audinį asmens kvėpavimo takų priemonės gamybai.

19 lentelė. Medicininės kaukės pluošto TJ020 gamybos sąlygos

Nr.	Konc., %	Adatos dydis	Atstumas, cm	Įtampa, kV	Debitas, ml/val	Verpimo trukmė	Temp., °C	Drėgmė, %
TJ020	10	25	14	22	1.0	1,5	25±1	40±2

Pagamintas audinys TJ020 ištirtas skenuojančiąja elektronine mikroskopija (SEM), gijų ir porų dydžiams išmatuoti ir apskaičiuoti buvo naudojama „ImageJ“ programinė įranga. Norint išmatuoti mėginių TJ020 gijų ir porų dydį, mėginiui išmatuoti pasirinkta po 50 skirtingų gijų ir porų diametrų. Mėginys išanalizuotas, SEM nuotrauka pateiktos 3.21 paveiksle.



3.21 pav. Galutinio mėginio TJ020 SEM nuotrauka

Nustatyta, jog vidutinis gijų diametras yra $0,61 \pm 0,27 \mu\text{m}$, o vidutinius porų diametras $3,13 \pm 1,00 \mu\text{m}$, atlikta kintamųjų parametų įtakos priklausomybė porų ir gijų diametrai, leido nustatyti reikiamas sąlygas nanogijų sudarymui ir pritaikymui medicininės kvėpavimo takų priemonės gamybai.

Pagaminta kaukė (žr. 3.22 paveikslas) pasižymėjo ergonominiu patogumu, taip suteikė kuo didesnio lygio tinkama apsaugą. Kiekviena dėvimos kaukės dalis, susiliečianti arba galinti susiliesti su naudotoju yra be paviršiaus nelygumų, aštrių briaunų bei smailumų ir panašių trūkumų, galinčių veidą pernelyg dirginti ar sužeisti. Papildomai naudojami reguliuojami kaukės ausų ir nosies laikikliai, jog užtikrintų pilną komfortą naudotojui.



3.22 pav. Pagaminta kvėpavimo takų priemonė

Kaukė sudaryta tik iš vieno sluoksnio: poliamido pagrindo, kuris padengtas Kr-OSa-Ac sluoksniu, kuris padengia veidą pilnai. Kadangi pagamintos kvėpavimo takų priemonės filtravimo efektyvumas siekia vidutiniškai 88 %, reiktų padidinti užnešamos modifikacijos Kr-OSa-Ac tūrį ant poliamido pagrindo, arba daryti dviejų sluoksnių kaukę, norint pasiekti geresnę apsaugą nuo kietųjų dalelių.

Norint užtikrinti pašalinio kvapo nebuvimą, kaukė išdžiovinta, norint pašalinti verpimo metu naudotą skruzdžių rūgštį ir acto rūgšties perteklių, kuris buvo likęs modifikacijoje po pirminio džiovinimo. Pašalintas kvapas užtikrina, jog nebus alergijos dėvinčiam asmeniui, kvapai nedirgins kvėpavimo takų.

3.10. Tyrimo rezultatų apibendrinimas

Tyrimo metu buvo pagaminta 20 skirtingas modifikacijos Kr-OSa-Ac pluošto mėginių, kurie buvo sudaryti iš poliamido padengto krakmolo modifikacijos sluoksniu. Tyrimų rezultatai patvirtino, jog galima sudaryti nanogijas, koreguoti elektrinio verpimo sąlygas, kad pavyktų pagaminti geresnėmis savybėmis pasižyminčias filtrines modifikuotu krakmolu pagrįstas medžiagas. Tyrimo rezultatų apibendrinimas pateiktas 20 lentelėje.

Pastebėtos tendencijos:

- Didinant tirpalo koncentraciją, gaunamos didesnio diametro gijos, bet mažesnio dydžio filtrinio pluošto poros.

- Didinant elektrinio verpimo įtampą, gaunamos mažesnio diametro gijos, ir mažesnio dydžio filtrinio pluošto poros, bet iki tam tikros įtampos, kadangi kitų mokslininkų tyrimuose, pasiekus tam tikrą ribą, diametrai ir porų dydžiai pradeda ir vėl didėti [72].
- Didinant elektrinio verpimo tirpalo padavimo debitą, gaunamos didesnio diametro gijos, bet mažesnio diametro dydžio filtrinio pluošto poros.
- Didėjant atstumui tarp adatos ir kolektoriaus elektrinio verpimo metu, susidaro didesnio dydžio poros.

20 lentelė. Tyrimo rezultatų apibendrinimas

Pagaminto audinio Nr.	Kintantis parametras	Parametru vertės	Vidutinis gijų diametras, μm	Vidutinis porų diametras, μm
Pradinio audinio paruošimas elektriniam verpimui				
TJ001	Pradinė koncentracija	10 %	0,79±0,33	4,63±1,36
TJ002		15 %	0,81±0,22	4,15±1,56
TJ003		18 %	0,95±0,21	4,11±1,07
Gijų ir porų diametru priklausomybių tyrimas				
TJ004	Koncentracija	10 %	0,61±0,36	19,72±5,33
TJ005		13 %	0,94±0,42	18,68±6,64
TJ006		16 %	0,96±0,39	17,05±4,06
TJ007		20 %	1,34±0,82	16,11±3,15
TJ008	Įtampa	13 kV	1,77±0,76	13,60±4,84
TJ009		16 kV	1,61±0,69	12,33±2,96
TJ010		19 kV	1,25±0,51	11,40±3,57
TJ011		22 kV	0,95±0,27	10,65±2,82
TJ012	Debitas	1 ml/val	1,03±0,46	11,23±2,79
TJ013		1,3 ml/val	1,19±0,37	10,67±2,66
TJ014		1,6 ml/val	1,27±0,59	10,30±2,47
TJ015		1,9 ml/val	1,48±0,66	9,21±2,15
TJ016	Atstumas iki kolektoriaus	9 cm	1,86±0,61	8,35±4,45
TJ017		14 cm	1,41±0,43	9,17±3,12
TJ018		18 cm	2,11±0,86	10,28±3,98
TJ019		23 cm	-	-
Galutinis elektrinis verpimas kvėpavimų takų priemonės sudarymui				
TJ020	-	-	0,61±0,27	3,13±1,00

Kaukė sudaryta tik iš vieno sluoksnio: poliamido pagrindo, kuris padengtas Kr-OSa-Ac sluoksniu, kuris padengia veidą pilnai. Galutinės pagamintos kvėpavimo takų priemonės filtravimo efektyvumas siekia vidutiniškai 88 %.

Išvados

1. Pradinio modifikuoto biopolimero morfologija patvirtinta FTIR, nes pakeistos krakmolo pradinės krakmolo –OH grupės. Modifikuoto krakmolo kristalinės struktūros transformacija buvo patvirtinta rentgeno spindulių difrakcijos metodu, o palyginimui pasirinktas papildomas krakmolo rentgeno spindulių difrakcijos analizės priklausomybės grafikas. Iš termogramos nustatyta, kad antro kaitinimo metu T_g (stiklėjimo temperatūra) siekė 154 °C. Kitų signalų nepastebėta, todėl biopolimeras priskiriamas amorfiniams polimerams. Pastebėta, jog Kr-OSa-Ac yra termiškai stabilus, esant 281 °C temperatūrai, modifikacija praranda 5 % masės. Norint įvertinti ar Kr-OSa- Ac galima verpti lydalo verpimo metodu, išbandytas filamentų sudarymas plastomačiu, deja, filamentai buvo trapūs ir neužtektinai elastingi, todėl audiniai verpti naudojant elektrinio verpimo technologiją.
2. Gauti rezultatai parodė, jog didinant tirpalo koncentraciją, gaunamos didesnio diametro gijos, bet mažesnio dydžio filtrinio audinio poros. Didinant elektrinio verpimo įtampą, gaunamos mažesnio diametro gijos, ir mažesnio dydžio filtrinio audinio poros, bet iki tam tikros įtampos, pasiekus kritinę ribą, diametrai ir porų dydžiai pradeda ir vėl didėti. Didinant elektrinio verpimo tirpalo padavimo debitą, gaunamos didesnio diametro gijos, bet mažesnio diametro dydžio filtrinio audinio poros, o didėjant atstumui tarp adatos ir kolektoriaus elektrinio verpimo metu, susidaro didesnio dydžio poros.
3. Norint įvertinti pagamintų audinių hidrofobiškumą, nustatyti mėginių TJ016-TJ018 vilgymo kampai visiems 3 mėginiams buvo identiški, nepriklausomai nuo skirtingo debito naudoto formuojant audinius, bet TJ019 vilgymo kampas buvo mažesnis, atitinkamai pagal trukmę (2,5 s. – 86,8 °, po 5 s. – 52,6 °, po 7,5s. – 17,4 ° ir po 10 s. subliuško – 0 ° kampas). TJ016-TJ018 pluoštus galima laikyti hidrofobiškais, nes skystis nevilgimo pluoštų ir vilgymo kampai audiniams TJ016-TJ018 yra tarp 80-140 °.
4. Pagal gautus tyrimų rezultatus ir išanalizavus kintamų parametru įtaką gijų ir porų diametrai, galima daryti išvadą, jog krakmolo modifikacijos nanogijų padengta poliamido kaukė galėtų toliau būti tobulinama ir vėliau pritaikyta kaip asmens apsaugos priemonė, nes po tyrimų kaukės vidutinis filtravimo efektyvumas siekė 88 %. Vertėtų išsiaiškinti, kaip galima padidinti filtravimo efektyvumą: naudoti kelis filtruojančius sluoksnius, didinti tirpalo užnešimo tūrį ar ilginti užnešimo trukmę.

Literatūros sąrašas

1. PINTU, P., et al. Potential biodegradable face mask to counter environmental impact of Covid-19, *Cleaner Engineering and Technology*[interaktyvus], Volume 4, 2021, 100218, ISSN 2666-7908, [žiūrėta 2022-04-15] prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100218>.
2. ANU, R., et al. A review on the progression in the efficiency of mask, *Materials Today: Proceedings*[interaktyvus], , ISSN 2214-7853, [žiūrėta 2022-04-15] prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.04.830>.
3. NIKHIL, A., et al. Needleless electrospun phytochemicals encapsulated nanofibre based 3-ply biodegradable mask for combating COVID-19 pandemic, *Chemical Engineering Journal*[interaktyvus], Volume 416, 2021, [žiūrėta 2022-04-15], 129152, ISSN 1385-8947
4. SABERIAN, M., et al. Repurposing of COVID-19 single-use face masks for pavements base / subbase, *Sci. Total Environ.* [interaktyvus], 769, 2021., Article 145527, [žiūrėta 2022-04-16] prieiga per: 10.1016/j.scitotenv.2021.145527
5. KILMARTIN-LYNCH, S., et al. Preliminary evaluation of the feasibility of using polypropylene fibres from COVID-19 single-use face masks to improve the mechanical properties of concrete, *J. Clean. Prod.* [interaktyvus], 296 (2021) Article 126460 [žiūrėta 2022-04-16] , Prieiga per: 10.1016/j.jclepro.2021.126460
6. PURNOMO, C.W., et al. Technological review on thermochemical conversion of COVID-19-related medical wastes, *Resour. Conserv. Recycl.* [interaktyvus], 167 (2021), Article 105429, [žiūrėta 2022-04-16] prieiga per: 10.1016/j.resconrec.2021.105429
7. HARUSSANI, M.M., et al. Pyrolysis of polypropylene plastic waste into carbonaceous char: priority of plastic waste management amidst COVID-19 pandemic, *Sci. Total Environ.* [interaktyvus], 803 (2022) Article 149911, [žiūrėta 2022-04-16], prieiga per: 10.1016/j.scitotenv.2021.149911
8. ZHOU, S., et al. Assessment of a respiratory face mask for capturing air pollutants and pathogens including human influenza and rhinoviruses. *Journal of Thoracic Disease.*[interaktyvus], 10, 2018, 2059-2069 [žiūrėta 2022-04-17], prieiga per: 10.21037/jtd.2018.03.103.
9. DAS, O., et al. The need for fully bio-based facemasks to counter coronavirus outbreaks: a perspective, *Sci. Total Environ.* [interaktyvus], 736 (2020), Article 139611, [žiūrėta 2022-04-17]. Prieiga per: sciencedirect.com
10. NEISIANY, R.E., et al. Multilayered bio-based electrospun membranes: a potential porous media for filtration applications, *Front. Mater.* [interaktyvus], 7 (2020) p. 67. [žiūrėta 2022-04-18]. Prieiga per: sciencedirect.com
11. NAIR, L.S., et al. Biodegradable polymers as biomaterials, *Prog. Polym. Sci.* [interaktyvus], 32 (2007), pp. 762-798. [žiūrėta 2022-04-18].
12. LEJA, K., LEWANDOWICZ, G., et al. Polymer biodegradation and biodegradable polymers-a review, *Pol. J. Environ. Stud.* [interaktyvus], 19 (2010), pp. 255-266, [žiūrėta 2022-04-18].
13. ALUIGI, A., et al. Wool keratin-based nanofibres for active filtration of air and water, *J. Biobased Mater. Bioenergy*[interaktyvus], 3 (2009), pp. 311-319, [žiūrėta 2022-04-18].

14. PURWAR, R., et al. Electrospun Sericin/PVA/Clay nanofibrous mats for antimicrobial air filtration mask, *Fibers Polym.* [interaktyvus], 17 (2016), pp. 1206-1216, [žiūrėta 2022-04-19].
15. WANG, C., et al. Silk nanofibers as high efficient and lightweight air filter, *Nano Res.* [interaktyvus], 9 (2016), pp. 2590-2597, [žiūrėta 2022-04-20].
16. DAS, O., et al. The need for fully bio-based facemasks to counter coronavirus outbreaks: a perspective, *Sci. Total Environ.* [interaktyvus], 736 (2020), Article 139611, [žiūrėta 2022-04-20].
17. FANG, Q., et al. Studies on soy protein isolate/polyvinyl alcohol hybrid nanofiber membranes as multi-functional eco-friendly filtration materials, *Mater. Sci. Eng. B*[interaktyvus], 214, (2016) pp. 1-10, [žiūrėta 2022-04-21], prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2016.08.004>
18. PRAGADHEESWARI, R., et al. Nano membrane fibrous on lyocell non-woven fabric for bacterial filtration efficiency in surgical face mask, *J. Nanosci. Nanotechnol.* [interaktyvus], 2 (2014), pp. 598-599, [žiūrėta 2022-04-21].
19. TILIKET, G., et al. A new material for airborne virus filtration, *Chem. Eng. J.* [interaktyvus], 173 (2011), pp. 341-351, [žiūrėta 2022-04-21].
20. DE ALMEIDA, D.S., et al. Biodegradable CA/CPB electrospun nanofibers for efficient retention of airborne nanoparticles, *Process. Saf. Environ.* [interaktyvus], Prot., 144 (2020), pp. 177-185, [žiūrėta 2022-04-21].
21. PATIL, N.A., et al. Needleless electrospun phytochemicals encapsulated nanofibre based 3-ply biodegradable mask for combating COVID-19 pandemic, *Chem. Eng. J.* [interaktyvus], 416 (2021), Article 129152, [žiūrėta 2022-04-21], prieiga per: [10.1016/j.cej.2021.129152](https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129152)
22. FILIPOVA, I., et al. Mechanical and air permeability performance of novel biobased materials from fungal hyphae and cellulose fibers, *Materials*[interaktyvus], 14 (2021), p. 136, [žiūrėta 2022-04-22].
23. SEN B., et al. Development of novel respiratory face masks prepared from banana stem fiber against bio-aerosols: an eco-friendly approach, *History*[interaktyvus], 10 (2021), pp. 1993-2002, [žiūrėta 2022-04-22].
24. CATEL-FERREIRA, M., et al. Antiviral effects of polyphenols: development of bio-based cleaning wipes and filters, *J. Virol. Methods*[interaktyvus], 212 (2015), pp. 1-7, [žiūrėta 2022-04-22].
25. DESAI, K., et al. Nanofibrous chitosan non-wovens for filtration applications, *Polymer* [interaktyvus], 50 (2009), pp. 3661-3669, [žiūrėta 2022-04-22].
26. CHOI, S., et al. Biodegradable, efficient, and breathable multi-use face mask filter, *Adv. Sci.* [interaktyvus], 8 (2021), Article 2003155, [žiūrėta 2022-04-22].
27. WANG, Z., et al. A novel hierarchical structured poly (lactic acid)/titania fibrous membrane with excellent antibacterial activity and air filtration performance, *J. Nanomater.* [interaktyvus], 2016 (2016), pp. 39-56, [žiūrėta 2022-04-22].
28. HE, H., et al. 3D printed and electrospun, transparent, hierarchical polylactic acid mask nanoporous filter, *Int. J. Bioprinting*[interaktyvus], 6 (2020), [žiūrėta 2022-04-22].
29. KADAM, V., et al. Gelatin/ β -cyclodextrin bio-nanofibers as respiratory filter media for filtration of aerosols and volatile organic compounds at low air resistance, *J. Hazard.*

- Mater.* [interaktyvus], 403 (2021), Article 123841, [žiūrėta 2022-04-22], prieiga per: 10.1016/j.jhazmat.2020.123841
30. AL-HAZEEM, N., et al. Manufacture of fibroustructure facemask to protect against coronavirus using electrospinning, *Medico Res. Chron.* [interaktyvus], 8 (2021), pp. 103-110, [žiūrėta 2022-04-22].
 31. NICOSIA, A., et al. Air filtration and antimicrobial capabilities of electrospun PLA/PHB containing ionic liquid, *Sep. Purif. Technol.* [interaktyvus], 154 (2015), pp. 154-160, [žiūrėta 2022-04-22].
 32. PURWAR, R., et al. Electrospun Sericin/PVA/Clay nanofibrous mats for antimicrobial air filtration mask, *Fibers Polym.* [interaktyvus], 17 (2016), pp. 1206-1216, [žiūrėta 2022-04-22].
 33. LEE, K.-P., et al. Reusable face masks as alternative for disposable medical masks: factors that affect their wear-comfort, *Int. J. Environ. Res. Public Health* [interaktyvus], 17 (2020), p. 6623, [žiūrėta 2022-04-22].
 34. LI, X., GONG, Y., Design of polymeric nanofiber gauze mask to prevent inhaling PM2.5 particles from haze pollution, *J. Chem*[interaktyvus], (2015)., p. 460392, [žiūrėta 2022-04-22], prieiga per: 10.1155/2015/460392
 35. GARIBALDI, B.T., et al. A novel personal protective equipment coverall was rated higher than standard ebola virus personal protective equipment in terms of comfort, mobility and perception of safety when tested by health care workers in Liberia and in a United States biocontainment unit, *Am. J. Infect. Control*[interaktyvus], 47 (2019), pp. 298-304, [žiūrėta 2022-04-22].
 36. LEE, K.-P., et al. Reusable face masks as alternative for disposable medical masks: factors that affect their wear-comfort, *Int. J. Environ. Res. Public Health*[interaktyvus], 17 (2020), p. 6623, [žiūrėta 2022-04-22].
 37. HOSSAIN, E., et al. Recharging and rejuvenation of decontaminated N95 masks, *Phys. Fluids*[interaktyvus], 32 (2020), Article 093304, [žiūrėta 2022-04-22].
 38. SATO, J., et al. Effectiveness of activated carbon masks in preventing anticancer drug inhalation, *J. Pharm. Health Care Sci.* [interaktyvus], 2 (2016), pp. 1-7, [žiūrėta 2022-04-22].
 39. WANG, D., et al. Can masks be reused after hot water decontamination during the COVID-19 Pandemic?, *Engineering*[interaktyvus], 6 (2020), pp. 1115-1121, [žiūrėta 2022-04-22].
 40. EL, A., et al. Flexible nanoporous template for the design and development of reusable anti-COVID-19 hydrophobic face masks, *ACS Nano*[interaktyvus], 14 (2020), pp. 7659-7665, [žiūrėta 2022-04-22].
 41. RAWAL, A., MUKHOPADHYAY, S., 4 - MELT SPINNING OF SYNTHETIC POLYMERIC FILAMENTS, EDITOR(S): DONG ZHANG, *Advances in Filament Yarn Spinning of Textiles and Polymers*, Woodhead Publishing[interaktyvus], 2014, Pages 75-99, SBN 9780857094995, [žiūrėta 2022-04-22], prieiga per: <https://doi.org/10.1533/9780857099174.2.75>.
 42. OZIPEK, B., KARAKAS, H., 9 - Wet spinning of synthetic polymer fibers, Editor(s): Dong Zhang, *Advances in Filament Yarn Spinning of Textiles and Polymers*, Woodhead

- Publishing*[interaktyvus], 2014, Pages 174-186, ISBN 9780857094995, [žiūrėta 2022-04-22] prieiga per: <https://doi.org/10.1533/9780857099174.2.174>.
43. IMURA, Y., et al. 10 - Dry spinning of synthetic polymer fibers, Editor(s): Dong Zhang, *Advances in Filament Yarn Spinning of Textiles and Polymers*, *Woodhead Publishing*[interaktyvus], 2014, Pages 187-202, [žiūrėta 2022-04-22] ISBN 9780857094995.
 44. KUO, C.J., LAN, W.L., 5 - Gel spinning of synthetic polymer fibres, Editor(s): Dong Zhang,, *Advances in Filament Yarn Spinning of Textiles and Polymers*, *Woodhead Publishing*[interaktyvus], 2014, Pages 100-112, [žiūrėta 2022-04-22], ISBN 9780857094995;
 45. BHARDWAJ, N., et al. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique, *Biotechnology Advances* [interaktyvus], Volume 28, Issue 3, 2010, Pages 325-347, ISSN 0734-9750, [žiūrėta 2022-04-23], prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2010.01.004>.
 46. Li, D., et al. Dry-jet wet spinning and encapsulating for preparing multifunctional fibers based on anti-Rayleigh-Plateau-Instability solution, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* [interaktyvus], Volume 638, 2022, 128240 [žiūrėta 2022-05-03], ISSN 0927-7757, Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.128240>.
 47. Prieiga per: https://assetsglobal.websitefiles.com/611e5a9bb8e523809542ed75/6160672fb570bc5f3a10005f_Enc0051--Types%20of%20Respirators.pdf. [Žiūrėta 2022-05-03]
 48. SELVARANJAN, K., et al. Environmental challenges induced by extensive use of face masks during COVID-19: A review and potential solutions, *Environmental Challenges*[interaktyvus] , Volume 3, 2021, 100039, [žiūrėta 2022-05-15], ISSN 2667-0100, prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.envc.2021.100039>.
 49. ASHRAF, R., SOFI, H.S., MALIK, A. *et al.* Recent Trends in the Fabrication of Starch Nanofibers: Electrospinning and Non-electrospinning Routes and Their Applications in Biotechnology. *Appl Biochem Biotechnol*[interaktyvus], 187, 47–74 (2019) [žiūrėta 2022-09-15]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1007/s12010-018-2797-0>
 50. Edvinas Krugly, Preethi Ravikumar, Lauryna Dabašinskaitė, Martynas Tichonovas, Darius Ciuzas, Tadas Prasauskas, Odeta Baniukaitienė, Goda Masionė, Violeta Kaunelienė, Dainius Martuzevičius, Nanofibrous aerosol sample filter substrates: Design, fabrication, and characterization, *Journal of Aerosol Science*, Volume 169, 2023 [žiūrėta 2023-03-15], 106118,ISSN 0021-8502, Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2022.106118>.
 51. SIMSEK, S., et al. Chemical composition, digestibility and emulsification properties of octenyl succinic esters of VARIOUS starches. *Food Res. Int.* [interaktyvus], 2015 75, 41–49,[žiūrėta 2022-10-15].
 52. BELLO-PEREZ, L.A., et al. Effect of low and high acetylation degree in the morphological, physicochemical and structural characteristics of barley starch. *Food Sci. Technol.* [interaktyvus], 2010, 43, 1434–1440, [žiūrėta 2022-10-15].
 53. BABIĆ, J., et al. Acetylation and characterisation of corn starch. *J. Food Sci. Technol.* [interaktyvus], 2009 46, 423–426, [žiūrėta 2022-10-15].

54. CHANG, P.R., QUIAN, D., ANDERSON, D.P., MA, X., Preparation and properties of the succinic ester of porous starch. *Carbohydr. Polym.* [interaktyvus], 2012m 88, 604–608. [žiūrėta 2022-10-21].
55. SWEEDMAN, M.C., et al. Structure and physicochemical properties of octenyl succinic anhydride modified starches: A review. *Carbohydr. Polym.* [interaktyvus], 2013, 92, 905–920, [žiūrėta 2022-10-23].
56. BAI, Y., SHI, Y.C., Structure and preparation of octenyl succinic esters of granular starch, microporous starch and soluble maltodextrin. *Carbohydr. Polym.* [interaktyvus], 2011, 83, 520–527, [žiūrėta 2022-11-15].
57. MALI, S., GROSSMANN, M.V.E., Preparation of acetylated distarch adipates by extrusion. *Food Sci. Technol.* [interaktyvus], 2001, 34, 384–38, [žiūrėta 2022-11-15].
58. NAMAZI, H., DADKHAH, A., Convenient method for preparation of hydrophobically modified starch nanocrystals with using fatty acids. *Carbohydr. Polym.* [interaktyvus], 2010, 79, 731–737, [žiūrėta 2022-11-15]
59. ZHU, J., et al. Synthesis and Characterization of Maize Starch Acetates and its Biodegradable Film, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*[interaktyvus], 46:12, 1135-1141, 2007 [žiūrėta 2022-11-16].
60. MJC, Y., et al. Characterization and Thermomechanical Properties of Thermoplastic Potato Starch, Department of Textile Science and Technology, Ahmadu Bello University, Zaria, Nigeria, Volume 2, Issue 4 , October-December, 2013 [žiūrėta 2022-11-18].
61. CHEN, S., et al. Effects of single-modification/cross-modification of starch on the mechanical properties of new biodegradable composites, *Adv.* [interaktyvus], 2018, 8, 12400, [žiūrėta 2022-11-18]. Prieiga per: DOI: 10.1039/C8RA01592A
62. AHMED, F. E., et al. A review on electrospinning for membrane fabrication: Challenges and applications, *Desalination* [interaktyvus]. Elsevier, January 2015, vol. 356, 15–30 [žiūrėta 2022- 12-01]. ISSN: 0011-9164. Prieiga per doi: 10.1016/j.desal.2014.09.033.
63. OKUTAN, A., et al. Affecting parameters on electrospinning process and characterization of electrospun gelatin nanofibers, *Food Hydrocolloids*[interaktyvus], Volume 39, 2014, Pages 19-26, ISSN 0268-005X, [žiūrėta 2022- 12-03]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2013.12.022>.
64. YÖRDEM, O.S., et al. Effects of electrospinning parameters on polyacrylonitrile nanofiber diameter: An investigation by response surface methodology, *Materials & Design* [interaktyvus], Volume 29, Issue 1, 2008, Pages 34-44, ISSN 0261-3069, [žiūrėta 2022- 12-03], prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2006.12.013.65>.
65. SEOK KI, C., et al. Characterization of gelatin nanofiber prepared from gelatin–formic acid solution, *Polymer*[interaktyvus], Volume 46, Issue 14, 2005, Pages 5094-5102, ISSN 0032-3861, [žiūrėta 2022- 12-03], prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.04.040>.
66. LIN, H., et al. Manufacturing techniques and property evaluations of PVA/Gelatin electrospinning nanofiber membranes. *Applied Mechanics and Materials*[interaktyvus], 749, 178 – 181, [žiūrėta 2022- 12-13].
67. IBRAHIM, M.H., et al. A review on electrospun polymeric nanofibers: Production parameters and potential applications. *Polymer Testing*[interaktyvus], 90, 2020, 106647, [žiūrėta 2022- 12-13].

68. ISIK, B.S., et al. The uniaxial and coaxial encapsulations of sour cherry, (*Prunus cerasus* L.). *Food Chemistry*[interaktyvus], 2018, 265, 260-273, [žiūrēta 2022- 12-13].
69. SAHAY, R., et al. Design modifications in electrospinning setup for advanced applications. *Journal of nanomaterials*, 2011,1-17.
70. JOUR, O., HARRUDDIN, N., Fabrication of polypropylene membrane via thermally induced phase separation as a support matrix of tridodecylamine supported liquid membrane for Red 3BS dye removal, *Desalination and Water Treatment* [interaktyvus], 2015, 57, [žiūrēta 2023-01-15] prieiga per: 10.1080/19443994.2015.1049554
71. Tang, S., Zeng, Y. and Wang, X. Splashing needleless electrospinning of nanofibers. *Polym Eng Sci*[interaktyvus], 50: 2252-2257, 2010 [žiūrēta 2023-01-15]. Prieiga per.: <https://doi.org/10.1002/pen.21767>
72. Tingting, C., et al. Controllable preparation and formation mechanism of nanofiber membranes with large pore sizes using a modified electrospinning, *Materials & Design* [interaktyvus], Volume 178, 2019, 107867, ISSN 0264-1275, [žiūrēta 2023-02-15] prieiga per.: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.107867>.
73. Jabur, A.R., Abbas, L.K., et. Al. Effects of Ambient Temperature and Needle to Collector Distance on PVA Nanofibers Diameter Obtained From Electrospinning Technique, *Engineering and Technology Journal*[interaktyvus], 340-347, 2017, Vol. 35, Part A. No. 4, pp. [žiūrēta 2023-03-15]