



OLGA BELUKHINA

**GAMYBINIŲ
TEKSTILINIŲ
PLUOŠTŲ ATLIEKŲ
MODIFIKAVIMAS VARIO
SELENIDAIŠ NAUJOMS
FUNKCINĖMS
MEDŽIAGOMS GAUTI**

DAKTARO DISERTACIJA

Kaunas
2023

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

OLGA BELUKHINA

GAMYBINIŲ TEKSTILINIŲ PLUOŠTŲ
ATLIEKŲ MODIFIKAVIMAS VARIO
SELENIDAIŠ NAUJOMS FUNKCINĖMS
MEDŽIAGOMS GAUTI

Daktaro disertacija
Technologijos mokslai, medžiagų inžinerija (T 008)

Kaunas, 2023

Disertacija rengta 2017–2022 metais Kauno technologijos universiteto Mechanikos inžinerijos ir dizaino fakultete, Gamybos inžinerijos katedroje.

Mokslinis vadovas

v. m. d. dr. Daiva MILAŠIENĖ (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija, T 008)

Mokslinis konsultantas

doc. dr. Remigijus IVANAUSKAS (Kauno technologijos universitetas, gamtos mokslai, chemija, N 003).

Redagavo: anglų kalbos redaktorė Dovilė Blaudžiūnienė (leidykla „Technologija“),
lietuvių kalbos redaktorė Aurelija Gražina Rukšaitė (leidykla „Technologija“)

Medžiagų inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo taryba:

prof. dr. Daiva MIKUČIONIENĖ (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija, T 008) – **pirmininkė**;

prof. dr. Saulius GRIGALEVIČIUS (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija, T 008);

prof. habil. dr. Audrius Sigitas MARUŠKA (Vytauto didžiojo universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija, T 008);

prof. dr. Remo MERIJS-MERI (Rygos technologijos universitetas, Latvija, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija, T 008);

doc. dr. Kristina ŽUKIENĖ (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija, T 008).

Disertacija bus ginama viešame Medžiagų inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo tarybos posėdyje 2023 m. birželio 19 d. 10 val. Kauno technologijos universiteto Studentų miestelio bibliotekoje, salėje M7.

Adresas: Studentų g. 48-M7, Kaunas, LT-51367, Lietuva

Tel. (+370) 608 285 27; el. paštas doktorantura@ktu.lt

Disertacija išsiųsta 2023 m. gegužės 19 d.

Su disertacija galima susipažinti interneto svetainėje <http://ktu.edu> ir Kauno technologijos universiteto bibliotekoje (K. Donelaičio g. 20, Kaunas LT-44239).

KAUNAS UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

OLGA BELUKHINA

MODIFICATION OF INDUSTRIAL TEXTILE
FIBER WASTE WITH COPPER SELENIDES
FOR OBTAINING NEW FUNCTIONAL
MATERIALS

Doctoral dissertation
Technological Sciences, Materials Engineering (T 008)

Kaunas, 2023

The doctoral dissertation was prepared in 2017–2022 at the Kaunas University of Technology, Faculty of Mechanical Engineering and Design, Department of Production Engineering.

Scientific Supervisor:

Dr. Daiva MILAŠIENĖ (Kaunas University of Technology, Technological Sciences, Materials Engineering, T 008).

Scientific Advisor:

Assoc. prof. dr. Remigijus Ivanauskas (Kaunas University of Technology, Natural Sciences, Chemistry, N 003).

Edited by: English language editor Dovilė Blaudžiūnienė (Publishing House *Technologija*), Lithuanian language editor Aurelija Gražina Rukšaitė (Publishing House *Technologija*)

Dissertation Defense Board of Materials Engineering Science Field:

Prof. Dr. Daiva MIKUČIONIENĖ (Kaunas University of Technology, Technological Sciences, Materials Engineering, T 008) – **chairperson**;

Prof. Dr. Saulius GRIGALEVIČIUS (Kaunas University of Technology, Technological Sciences, Materials Engineering, T 008);

Prof. Dr. Hab. Audrius Sigitas MARUŠKA (Vytautas Magnus University, Technological Sciences, Materials Engineering, T 008);

Prof. Dr. Remo MERIJS-MERI (Riga University of Technology, Latvia, Technological Sciences, Materials Engineering, T 008);

Assoc. Prof. Dr. Kristina ŽUKIENĖ (Kaunas University of Technology, Technological Sciences, Materials Engineering, T 008).

The official defense of the dissertation will be held at 10 a.m. on 19 June, 2023 at the public meeting of the Dissertation Defense Board of Materials Engineering Science Field in M7 Hall at The Campus Library of Kaunas University of Technology.

Address: Studentų 48-M7, Kaunas, LT-51367, Lithuania

Phone: (+370) 608 28 527; email doktorantura@ktu.lt

The doctoral dissertation was sent out on 19 May, 2023.

The doctoral dissertation is available on the internet at <http://ktu.edu> and at the library of Kaunas University of Technology (Donelaičio 20, Kaunas, LT-44239, Lithuania).

TURINYS

LENTELIŲ SĄRAŠAS.....	6
PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS.....	8
SIMBOLIŲ SANTRUMPŲ SĄRAŠAS.....	13
ĮVADAS.....	14
1. LITERATŪROS APŽVALGA.....	18
1.1. Tekstilės atliekų problema.....	18
1.2. Funkcinė tekstilė.....	19
1.3. Elektromagnetinis laukas, poveikis žmogaus sveikatai ir tekstilės medžiagų modifikavimo galimybės.....	22
1.3.1. Elektromagnetinis laukas ir jo poveikis žmogaus sveikatai.....	22
1.3.2. Elektromagnetinių laukų ekranavimo medžiagos ir jų efektyvumo tyrimo būdai.....	26
1.3.3. Tekstilės pluoštų modifikavimo galimybių tyrimai.....	27
1.4. Modifikuotų tekstilinių medžiagų tyrimo būdai.....	36
1.5. Funkcinių tekstilės medžiagų kūrimas modifikuojant vario junginiais.....	47
1.6. Literatūros apžvalgos apibendrinimas.....	50
2. NAUDOTOS MEDŽIAGOS IR TYRIMŲ METODIKA.....	51
2.1. Medžiagos.....	51
2.2. Tiriamų medžiagų modifikavimas vario selenidais.....	54
2.3. Tyrimų metodai.....	55
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS.....	59
3.1. Modifikavimo vario selenidais įtaka tiriamų medžiagų spalvai ir masei.....	59
3.2. Modifikavimo vario selenidais įtaka skirtingos prigimties pluoštų verpalų / siūlų mechaninėms tempimo savybėms.....	68
3.3. Modifikavimo vario selenidais įtaka tiriamų medžiagų elektrinėms savybėms.....	78
3.4. Formuojamų Cu_xSe dangų struktūros rentgeno spindulių difrakcinė analizė (RSDA).....	83
3.5. Formuojamų Cu_xSe kristalų dangų tyrimas atominės absorbcinės spektroskopijos (AAS) metodu.....	95
3.6. Formuojamų Cu_xSe kristalų dangų tiriamų medžiagų paviršiuose SEM ir rentgeno spinduliuotės EDS analizė.....	99
3.7. Cu_xSe dengtų pluoštų FTIR analizė.....	120
3.8. Modifikuotų neaustinių medžiagų su tekstilės atliekomis EML ekranavimo savybių tyrimas.....	125
4. IŠVADOS.....	133
5. SUMMARY.....	135
LITERATŪROS SĄRAŠAS.....	155
PADĖKA.....	191

LENTELIŲ SARAŠAS

1.1 lentelė. Funkcinės tekstilės klasifikacija [66]	21
1.2 lentelė. Tekstilės elektromagnetinio efektyvumo diapazonas [258].	45
2.1 lentelė. Darbe tirtų pramoninių verpalų ir siūlų atliekų duomenys	51
2.2 lentelė. Darbe tirtų neaustinių medžiagų duomenys	53
3.1 lentelė. Modifikuojamų baltyminio pluošto vilnionių verpalų trūkimo tempiant charakteristikos	69
3.2 lentelė. Modifikuojamų medvilninio pluošto verpalų trūkimo tempiant charakteristikos	70
3.3 lentelė. Modifikuojamų lininio pluošto verpalų trūkimo tempiant charakteristikos	71
3.4 lentelė. Modifikuojamų bambuko viskozės pluošto verpalų trūkimo tempiant charakteristikos	72
3.5 lentelė. Modifikuojamų ramės pluošto verpalų trūkimo tempiant charakteristikos	73
3.6 lentelė. Modifikuojamų PA6 pluošto siūlų trūkimo tempiant charakteristikos	74
3.7 lentelė. Modifikuojamų PA6.6 pluošto siūlų trūkimo tempiant charakteristikos	75
3.8 lentelė. Modifikuojamų PAN pluošto verpalų trūkimo tempiant charakteristikos	76
3.9 lentelė. Modifikuojamų PES pluošto siūlų trūkimo tempiant charakteristikos	77
3.10 lentelė. Modifikuojamo vario selenidais baliminio pluošto vilnionių verpalų RSDA kreivių 2 Θ smailės ir jų žymėjimas	84
3.11 lentelė. Modifikuojamo vario selenidais medvilninio pluošto verpalų RSDA kreivių 2 Θ smailės ir jų žymėjimas	86
3.12 lentelė. Modifikuojamo vario selenidais lininio pluošto verpalų RSDA kreivių 2 Θ smailės ir jų žymėjimas	87
3.13 lentelė. Modifikuojamo vario selenidais ramės pluošto verpalų RSDA kreivių 2 Θ smailės ir jų žymėjimas	87
3.14 lentelė. Modifikuojamo vario selenidais bambuko viskozės pluošto verpalų RSDA kreivių 2 Θ smailės ir jų žymėjimas	88
3.15 lentelė. Vidutinis vario selenido kristalito dydis vilnionių, medvilninių ir bambuko viskozės verpalų dangose	88
3.16 lentelė. Modifikuojamo vario selenidais PA6 pluošto siūlų RSDA kreivių 2 Θ smailės ir jų žymėjimas	90
3.17 lentelė. Modifikuojamo vario selenidais PA6.6 pluošto siūlų RSDA kreivių 2 Θ smailės ir jų žymėjimas	90
3.18 lentelė. Modifikuojamo vario selenidais PAN pluošto verpalų RSDA kreivių 2 Θ smailės ir jų žymėjimas	91
3.19 lentelė. Modifikuojamo vario selenidais PES pluošto siūlų RSDA kreivių 2 Θ smailės ir jų žymėjimas	91
3.20 lentelė. Modifikuojamos vario selenidais neaustinės medžiagos N4 RSDA kreivių 2 Θ smailės ir jų žymėjimas	94

3.21 lentelė. Modifikuojamos vario selenidais neaustinės medžiagos N7 RSDA kreivių 2Θ smailės ir jų žymėjimas	94
3.22 lentelė. Bendras vario ir seleno kiekis modifikuojamų baltyminio pluošto vilionių verpalų paviršiuje suformuotoje Cu_xSe kristalų dangoje	95
3.23 lentelė. Bendras vario ir seleno kiekis modifikuojamų celiuliozinių pluoštų verpalų paviršiuje suformuotoje Cu_xSe kristalų dangoje.....	96
3.24 lentelė. Bendras vario ir seleno kiekis modifikuojamų sintetinių pluoštų siūlų ir verpalų paviršiuje suformuotoje Cu_xSe kristalų dangoje.....	97
3.25 lentelė. Bendras vario ir seleno kiekis modifikuojamų neaustinių medžiagų N4 ir N7 paviršiuje suformuotoje Cu_xSe kristalų dangoje	98
3.26 lentelė. Vilionių verpalų FTIR spektrų funkcinių grupių charakteristikos....	122

PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS

1.1 pav. Trumpa pluoštų vystymosi raida (modifikuota iš [51]).....	19
1.2 pav. Elektromagnetinės bangos schema.....	22
1.3 pav. EM bangų, praeinančių per vienalytį barjerą, ekranavimo reiškinių vaizdavimas	22
1.4 pav. Elektromagnetinio lauko zonos	24
1.5 pav. Grafinė elektromagnetinių bangų spektro, jų taikymo ir poveikio schema	25
1.6 pav. Tiriamų mezginių elektromagnetinio lauko ekranavimo savybės.....	35
1.7 pav. Grafeno oksido danga padengtų medvilninių pluoštų atspindžio spektrų kitimo priklausomybė nuo apdorojimo ciklų skaičiaus (1, 4, 7, 10, 15 ir 20 ciklų). Vaizdai dešinėje yra bandinių nuotraukos	36
1.8 pav. Audinių paviršiaus morfologija esant skirtingam apdorojimo ciklų skaičiui: (a-a") 1 ciklas, (b-b") 3 ciklas, (c-c") 5 ciklas ir (d-d") 7 ciklas.....	37
1.9 pav. Variu dengtų audinių SEM vaizdai, esant skirtingai vario sulfato koncentracijai. (a) 2 g/200 ml ir (b) 4 g/200 ml	38
1.10 pav. CT ir CT/Ppy3-Ag8 FTIR kreivės (a); CT (A), CT/Ppy3-Ag4 (B), CT/Ppy3-Ag6 (C) ir CT/Ppy3-Ag8 RSDA spektrai (D) (b).....	39
1.11 pav.	40
1.12 pav. Matavimo sąranka. 1 – multimetras, 2 – matavimo elementas	41
1.13 pav. Elektrinės varžos matavimo metodai: a – dviejų elektrodų, b – keturių elektrodų.....	41
1.14 pav. Elektrinės varžos matavimas: a) laidžių siūlų; b) audinio.....	42
1.15 pav. Ekranavimo efektyvumo matavimas pagal MIL-STD-.....	43
1.16 pav. ASTM ES7-83 naudojamas TEM elementas koaksialinei perdavimo linijai	43
1.17 pav. Flanšinis koaksialinės perdavimo linijos įtaisas, naudojamas ASTMD4935-10 sąrankoje	44
1.18 pav. Dviguba TEM elementų EML SE matavimo schema	45
1.19 pav. Ekranavimo kameros matavimo schema	46
2.1 pav. Bandiniams modifikuoti vario selenidais naudoto dviejų pakopų sorbcijos-difuzijos metodo schema	54
2.2 pav. Modifikuotų pluoštų elektrinės varžos matavimo schema	55
2.3 pav. Modifikuotų neaustinių medžiagų elektrinės varžos matavimo schema ..	56
2.4 pav. EML ekranavimo tyrimas FTMC beaidėje kameroje: a – beaidės kameros vaizdas, b – matavimo įrangos išdėstymo schema	58
3.1 pav. Skirtingos prigimties pluoštų verpalų ir siūlų spalvos pokytis po pirmojo įseleninimo etapo: a – baltyminių, b – celiuliozinių, c – sintetinių	60
3.2 pav. Modifikuojamų vario selenidais skirtingos prigimties pluoštų verpalų ir siūlų spalvos kitimas: 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 – modifikavimo ciklų skaičius.....	62
3.3 pav. Modifikuojamų skirtingos polimerinės sudėties neaustinių medžiagų su tekstilės atliekomis spalvos pokyčiai: (iš kairės į dešinę) neapdorota, po pirmo įseleninimo etapo, po 1, 3 ir 6 modifikavimo ciklų.....	63

3.4 pav. Modifikavimo ciklų skaičiaus įtaka baltyminio pluošto vilnionių verpalų masės pokyčiui	64
3.5 pav. Modifikavimo ciklų skaičiaus įtaka celiuliozinių pluoštų verpalų masės pokyčiui	65
3.6 pav. Modifikavimo ciklų skaičiaus įtaka skirtingos prigimties sintetinių pluoštų verpalų / siūlų masės pokyčiui.....	66
3.7 pav. Modifikavimo ciklų skaičiaus įtaka neaustinių medžiagų su tekstilės atliekomis masės pokyčiui.....	67
3.8 pav. Modifikavimo proceso įtaka baltyminio pluošto vilnionių verpalų savybėms tempiant: 1, 2, 3, 4, 5, 6 – modifikavimo vario selenidais ciklų skaičius.....	69
3.9 pav. Modifikavimo proceso įtaka medvilninio pluošto verpalų savybėms tempiant: 1, 2, 3, 4, 5, 6 – modifikavimo vario selenidais ciklų skaičius.....	70
3.10 pav. Modifikavimo proceso įtaka lininio pluošto verpalų savybėms tempiant: 1, 2, 3, 4, 5, 6 – modifikavimo vario selenidais ciklų skaičius.....	71
3.11 pav. Modifikavimo proceso įtaka bambuko viskozės pluošto verpalų savybėms tempiant: 1, 2, 3, 4, 5, 6 – modifikavimo vario selenidais ciklų skaičius.....	72
3.12 pav. Modifikavimo proceso įtaka ramės pluošto verpalų savybėms tempiant: 1, 2, 3, 4, 5, 6 – modifikavimo vario selenidais ciklų skaičius.....	73
3.13 pav. Modifikavimo proceso įtaka PA6 pluošto siūlų savybėms tempiant: 1, 2, 3, 4, 5, 6 – modifikavimo vario selenidais ciklų skaičius.....	74
3.14 pav. Modifikavimo proceso įtaka PA6.6 pluošto siūlų savybėms tempiant: 1, 2, 3, 4, 5, 6 – modifikavimo vario selenidais ciklų skaičius.....	75
3.15 pav. Modifikavimo proceso įtaka PAN pluošto verpalų savybėms tempiant: 1, 2, 3, 4, 5, 6 – modifikavimo vario selenidais ciklų skaičius.....	76
3.16 pav. Modifikavimo proceso įtaka PES pluošto siūlų savybėms tempiant: 1, 2, 3, 4, 5, 6 – modifikavimo vario selenidais ciklų skaičius.....	77
3.17 pav. Modifikavimo ciklų skaičiaus įtaka baltyminio vilnionio pluošto verpalų elektrinei varžai	78
3.18 pav. Modifikavimo ciklų skaičiaus įtaka celiuliozinių pluoštų verpalų elektrinei varžai	79
3.19 pav. Modifikavimo ciklų skaičiaus įtaka sintetinių pluoštų bandinių elektrinei varžai	80
3.20 pav. Modifikavimo ciklų skaičiaus įtaka neaustinių medžiagų su tekstilės atliekomis elektrinei varžai.....	81
3.21 pav. Modifikuojamo vario selenidais baltyminio pluošto vilnionių verpalų rentgeno spindulių difrakcijos kreivės esant skirtingam modifikavimo ciklų skaičiui: (○) –klokmanitui $\text{Cu}_{0,87}\text{Se}$ (JCPDS Nr. 83-1814) priskiriamos smailės; (■) – vilnioniam pluoštui priskiriamos smailės	83
3.22 pav. Modifikuojamų vario selenidais celiuliozinių pluoštų verpalų rentgeno spindulių difrakcijos kreivės esant skirtingam modifikavimo ciklų skaičiui: (○) – klokmanitui $\text{Cu}_{0,87}\text{Se}$ (JCPDS Nr. 83-1814) priskiriamos smailės; (◆) monoklininiam seleniui Se (JCPDS Nr, 73-2121) priskiriamos smailės; (■) – medvilniniam pluoštui priskiriamos smailės; (●) lininiam pluoštui priskiriamos	

smailės; (□) ramės pluoštui priskiriamos smailės; (Δ) bambukiniam pluoštui priskiriamos smailės.....	85
3.23 pav. Modifikuojamų vario selenidais sintetinių pluoštų siūlų ir verpalų rentgeno spindulių difrakcijos kreivės esant skirtingam modifikavimo ciklų skaičiui: (○) – klokmanitui Cu _{0,87} Se (JCPDS Nr. 83-1814) priskiriamos smailės; (▲) – PA6 pluoštui priskiriamos smailės; (●) PA6.6 pluoštui priskiriamos smailės; (Δ) PAN pluoštui priskiriamos smailės; (■) PES pluoštui priskiriamos smailės.....	89
3.24 pav. Modifikuojamų vario selenidais neaustinių medžiagų rentgeno spindulių difrakcijos kreivės esant skirtingam modifikavimo ciklų skaičiui: (a) – neaustinė medžiaga N4 (pagal 2.1 lent.), (b) – neaustinė medžiaga N7 (pagal 2.1 lent.); (○) – klokmanitui Cu _{0,87} Se (JCPDS Nr. 83-1814) priskiriamos smailės.....	93
3.25 pav. Tiriamų siūlų ir verpalų skirtingos prigimties pluoštų SEM vaizdai prieš modifikavimą.....	99
3.26 pav. Modifikuoto vario selenidais vilnonių verpalų SEM vaizdų (didinimas 5000×) pavyzdžiai esant skirtingam modifikavimo ciklų skaičiui (1, 2, 3, 4, 5 ir 6).....	100
3.27 pav. Modifikuotų vario selenidais medvilninių verpalų SEM vaizdų (didinimas 5000×) pavyzdžiai esant skirtingam modifikavimo ciklų skaičiui (1, 2, 3, 4, 5 ir 6).....	101
3.28 pav. Modifikuotų vario selenidais lininių verpalų SEM vaizdų (didinimas 5000×) pavyzdžiai esant skirtingam modifikavimo ciklų skaičiui (1, 2, 3, 4, 5 ir 6).....	102
3.29 pav. Modifikuotų vario selenidais ramės pluošto verpalų SEM vaizdų (didinimas 5000×) pavyzdžiai esant skirtingam modifikavimo ciklų skaičiui (1, 2, 3, 4, 5 ir 6).....	103
3.30 pav. Modifikuotų vario selenidais bambuko viskozės verpalų SEM vaizdų (didinimas 5000×) pavyzdžiai esant skirtingam modifikavimo ciklų skaičiui (1, 2, 3, 4, 5 ir 6).....	104
3.31 pav. Modifikuotų vario selenidais PA6 pluošto siūlų SEM vaizdų (didinimas 5000×) pavyzdžiai esant skirtingam modifikavimo ciklų skaičiui (1, 2, 3, 4, 5 ir 6).....	105
3.32 pav. Modifikuotų vario selenidais PA6.6 pluošto siūlų SEM vaizdų (didinimas 5000×) pavyzdžiai esant skirtingam modifikavimo ciklų skaičiui (1, 2, 3, 4, 5 ir 6).....	106
3.33 pav. Modifikuotų vario selenidais PAN pluošto verpalų SEM vaizdų (didinimas 5000×) pavyzdžiai esant skirtingam modifikavimo ciklų skaičiui (1, 2, 3, 4, 5 ir 6).....	107
3.34 pav. Modifikuotų vario selenidais PES pluošto siūlų SEM vaizdų (didinimas 5000×) pavyzdžiai esant skirtingam modifikavimo ciklų skaičiui (1, 2, 3, 4, 5 ir 6).....	108
3.35 pav. Vario selenido kristalų formos modifikuotų tekstilės medžiagų dangose (SEM vaizdų didinimas 20000×, 10000×, 50000×, 5000×).....	109
3.36 pav. Neapdorotos neaustinės medžiagos N4 SEM analizės vaizdų pavyzdžiai: a – didinimas 1000×, b – didinimas 500×.....	110

3.37 pav. Modifikuotų neaustinės medžiagos N4 bandinių SEM vaizdų pavyzdžiai po 4-ių modifikavimo ciklų: a, b, c – vaizdų pavyzdžiai	111
3.38 pav. Modifikuotų neaustinės medžiagos N4 bandinių SEM vaizdų pavyzdžiai esant skirtingam modifikavimo ciklų skaičiui: a – 5, b – 6 modifikavimo ciklai ..	111
3.39 pav. Modifikuotos neaustinės medžiagos N4 rišamosios medžiagos SEM vaizdas po 6-ių modifikavimo ciklų	112
3.40 pav. Neapdorotos neaustinės medžiagos N7 SEM analizės vaizdų pavyzdžiai: a, b, c – didinimas 500×	112
3.41 pav. Modifikuotų neaustinės medžiagos N7 bandinių SEM vaizdų pavyzdžiai po 4-ių modifikavimo ciklų: a – didinimas 1000× ir 5000×, b – didinimas 1000× ir 10000×, c – didinimas 500× ir 5000×	113
3.42 pav. Modifikuotų neaustinės medžiagos N7 bandinių SEM vaizdų pavyzdžiai po 5-ių modifikavimo ciklų (didinimas 1000× ir 2500×).....	113
3.43 pav. Modifikuotų neaustinės medžiagos N7 bandinių SEM vaizdų pavyzdžiai po 6-ių modifikavimo ciklų (eilės tvarka didinimas 250×, 1000×, 1000× ir 5000×)	114
3.44 pav. Modifikuotų vilnionių verpalų mėginių EDS spektrai esant skirtingam modifikavimo ciklų skaičiui (I, II, III, IV, V ir VI).....	115
3.45 pav. Modifikuotų vilnionių verpalų mikroplaukelių paviršiaus elementinė sudėtis.....	115
3.46 pav. Modifikuotų celiuliozinių pluoštų verpalų EDS spektrai esant skirtingam modifikavimo ciklų skaičiui	116
3.47 pav. Modifikuotų celiuliozinių pluoštų verpalų paviršiaus elementinė sudėtis	117
3.48 pav. Modifikuotų sintetinių pluoštų siūlų mėginių EDS spektrai esant skirtingam modifikavimo ciklų skaičiui	118
3.49 pav. Modifikuotų sintetinių pluoštų siūlų paviršiaus elementinė sudėtis.....	118
3.50 pav. Modifikuotų neaustinių medžiagų N4 ir N7 EDS spektrai esant skirtingam modifikavimo ciklų skaičiui	119
3.51 pav. Modifikuotų neaustinių medžiagų paviršiaus elementinė sudėtis: (a) – neaustinė medžiaga N4, (b) – neaustinė medžiaga N7.....	119
3.52 pav. Neapdoroto vilnonio pluošto verpalų (0 ciklų) ir Cu _x Se modifikuotų bandinių FTIR spektrai (1, 2, 3, 4, 5, 6 – apdorojimo ciklų skaičius).....	120
3.53 pav. Neapdorotų celiuliozinių pluoštų verpalų (0 ciklų) ir Cu _x Se modifikuotų jų bandinių FTIR spektrai (1, 2, 3, 4, 5, 6 – apdorojimo ciklų skaičius): a – medvilniniai, b – lininiai, c – bambuko viskozės, d – ramės.....	123
3.54 pav. Neapdorotų sintetinių pluoštų siūlų (0 ciklų) ir Cu _x Se modifikuotų jų bandinių FTIR spektrai (1, 2, 3, 4, 5, 6 – apdorojimo ciklų skaičius): a – PA6, b – PA66, c – PAN, d - PES	124
3.55 pav. Modifikuotų neaustinių medžiagų su tekstilės atliekomis EML ekranavimo dedamųjų priklausomybės nuo bangų dažnio po 4 modifikavimo ciklų	126

3.56 pav. Modifikuotų neaustinių medžiagų su tekstilės atliekomis EML ekranavimo dedamųjų priklausomybės nuo bangų dažnio po 5 modifikavimo ciklų	128
3.57 pav. Modifikuotų neaustinių medžiagų su tekstilės atliekomis EML ekranavimo dedamųjų priklausomybės nuo bangų dažnio po 6 modifikavimo ciklų	129
3.58 pav. Modifikuotų neaustinių medžiagų su tekstilės atliekomis EML ekranavimo efektyvumo SE priklausomybės nuo bangų dažnio po 6 modifikavimo ciklų	130

SIMBOLIŲ SANTRUMPŲ SĄRAŠAS

- FAO** – Jungtinių Tautų maisto ir žemės ūkio organizacija (angl. *Food and Agriculture Organization of the United Nations*)
- ES** – Europos Sąjunga
- EML** – elektromagnetinis laukas
- EM SE** – elektromagnetinių trukdžių ekranavimo efektyvumas
- PSO** – Pasaulio sveikatos organizacija
- SAR** – savitasis absorbcijos rodiklis (angl. *Specific Absorption Rate*)
- CPC** – laidūs polimeriniai kompozitai (angl. *Conductive Polymer Composites*)
- CNT** – anglies nanovamzdeliai (angl. *Carbon Nanotubes*)
- EMT** – elektromagnetiniai trukdžiai
- EM** – elektromagnetinis
- LOI** – ribinis deguonies rodiklis (angl. *Limit Oxygen Index*)
- SEM** – skenuojamoji elektroninė mikroskopija
- EDS** – rentgeno spinduliuotės energijos dispersijos spektroskopija
- AAS** – atominė absorbcinė spektroskopija
- FTIR** – Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopija
- RSDA** – rentgeno spindulių difrakcinė analizė
- PA 6** – poliamidas 6
- PA 6.6** – poliamidas 6.6
- PAN** – poliakrilinitrilas
- PES** – polietilentereftalato poliesteris

IVADAS

Kiekvienais metais visame pasaulyje sukuriama milijonai tekstilės gaminių, o tai lemia ir didžiulius tekstilinių atliekų kiekius. Jungtinių Tautų Maisto ir žemės ūkio organizacijos (FAO) duomenimis, laikotarpiu nuo 1950 iki 2007 m. pasaulyje vienam asmeniui sunaudojamų tekstilės pluoštų kiekis išaugo tris kartus – nuo 3,7 iki 11,1 kg [1, 2]. Prognozuojama, kad pasaulinė tekstilės ir drabužių rinka augs vidutiniškai 3,7 % per metus ir iki 2025 m. viršys 100 mln. tonų [3]. Pastaruoju metu dažnai akcentuojama, kad tekstilės atliekos yra vienas didžiausių taršos šaltinių žemėje, todėl tekstilės atliekų tvarkymas, šalinimas arba perdirbimas yra intensyviai didėjantis viso pasaulio rūpestis. Apskaičiuota, kad ES tekstilės pramonė per metus sukuria 16 mln. tonų atliekų [4]. Dalis jų yra gamybinės atliekos, neišvengiamai susidaranti įmonėse technologinių procesų metu. Ieškant būdų, kaip spręsti augančių atliekų kiekių problemas, tiek gamybininkai, tiek mokslininkai ieško būdų, kaip pramonines atliekas panaudoti kaip antrinę žaliavą naujoms reikmėms.

Tekstilės atliekų komponentai, kaip ir šių gaminių žaliavos, skirstomi į tris pagrindines grupes: celiuliozių, baltyminių ir sintetinių pluoštų atliekas [5]. 2017 m. sintetinių pluoštų gamyba buvo didesnė nei natūralių pluoštų [6]. Jei natūralių pluoštų atliekos ilgainiui gali suirti dirvožemyje, tai sintetinių pluoštų atliekos yra didelė ilgai nesuyrančių atliekų grupė, kurios tvarkymo, perdirbimo ir pakartotinio naudojimo klausimus būtina spręsti. Problema yra ta, kad daugumos gaminių sudėtyje yra skirtingos prigimties pluoštų.

Pakartotinis tekstilės naudojimas ir perdirbimas gali būti vertinamas kaip būdas gauti socialinę ir ekonominę naudą ir priemonė, skatinti visuomenės ekonomiškumą [7]. Dėl šių priežasčių vis aktualesni tampa tyrimai, skirti rasti įvairias tekstilės pluoštų atliekų panaudojimo galimybes gaminant naujas funkcines medžiagas. Perdirbtas pluoštas kaip antrinė žaliava naudojamas labai įvairiose srityse. Kaip pavyzdį galima paminėti Sorour Nasimi ir kt. mokslininkų darbą, kuriame jie ištyrė perdirbtų poliakrilnitrilo pluoštų paviršiaus funkcionalizavimo su etilendiaminu galimybes labai efektyviam gyvsidabrio jodido (Hg(II)) jonų absorbavimui iš užteršto vandens [8].

Medžiagų mokslo tyrimai ir jų realus pritaikymas yra tiesiogiai susiję su gamybinės pramonės vystymusi ir jos sričių plėtra. Tradiciniai pluoštai ir gaminiai iš jų nebegali patenkinti šiuolaikinės visuomenės vartojimo poreikių siekiant funkcionalumo, praktiškumo ir išmanumo. Intensyvi šiuolaikinių technologijų plėtra atveria naujas galimybes medžiagų kūrėjams, tačiau kartu kelia vis didesnius reikalavimus naujų medžiagų savybėms. Daugelis šiuolaikinių kompozitinių medžiagų turi daugiau nei vieną funkcinę savybę, pavyzdžiui, viena medžiaga gali ir būti atspari ugniai, ir turėti antibakterinį poveikį, ir kartu ekranuoti elektromagnetinį lauką (EML) ar panašiai.

Įvairių buitinių prietaisų, elektros perdavimo tinklų, mobiliųjų ryšių antenų ir kitų dirbtinių šaltinių sukuriama elektromagnetiniai laukai smarkiai padidina šią spinduliuotę žmogaus aplinkoje [9, 10]. Publikuota daug tyrimų apie mikrobangų krosnelių, kompiuterių, įvairių ryšio priemonių siųstuvų ir kitų EML spinduliuotės

šaltinių galimą poveikį žmonių, ypač vaikų, sveikatai. Šiuo metu jau neabejojama, kad EML turi tam tikrą įtaką biologiniams objektams. Sparčiai augant elektromagnetinių bangų spinduliuotei visose žmogaus gyvenimo srityse, atliekami įvairūs tyrimai, kurių tikslas – suteikti įvairioms tekstilės medžiagoms elektromagnetinio lauko ekranavimo savybes. Dėl šios problemos naujų medžiagų, pasižyminčių efektyviomis minėtomis savybėmis, kūrimas tapo reikšminga mokslo kryptimi. Zachariah su mokslininkų grupe iš Indijos atliko išsamią tokių tyrimų apžvalgą. Išanalizavę daugiau nei pusantro šimto pastaraisiais dešimtmečiais publikuotų straipsnių, jie pateikė išsamią hibridinių medžiagų, kurių pagrindą sudaro polimerai, dažai, betonai ir kt., su įvairiais užpildais EML ekranuoti, tyrimų analizę. Autoriai taip pat apžvelgė skirtingų struktūrų medžiagas, tokias kaip pluoštu armuoti arba aerogelio pagrindu pagaminti polimeriniai kompozitai, putplastis, įvairi tekstilė, mikroplovėklės ir kt., pasižyminčias EML ekranavimo savybėmis [11]. Dar viena tokių medžiagų grupė yra funkcinės tekstilės medžiagos, modifikuotos elektrai laidžiomis dangomis (pvz., polipirolas (PPy) ir kt.) [15, 16].

Naudojant įvairaus pobūdžio tekstilės pluoštus, modifikuotus plonomis puslaidininkėmis arba elektrai laidžiomis dvinarinių neorganinių junginių dangomis, galima gauti naujų kompozitinių medžiagų, pasižyminčių įvairiais fizinių ir cheminių savybių deriniais. Pastaruoju metu kompozitinės medžiagos su metalų halogenidų sluoksniais sulaukė susidomėjimo dėl galimo jų pritaikymo tokiose srityse, kaip saulės spinduliuotės kontrolė [17], fotovoltiniai įrenginiai [18], jautrūs dujų jutiklių elementai [19], fotoelektroniniai prietaisai [20], kaip perspektyvūs kandidatai fotokatalizinėms ir elektrokatalizinėms reikmėms [21] ir kt.

Vienas iš galimų naujų funkcinės savybių tekstilės medžiagoms suteikimo būdų – cheminis medžiagų paviršiaus modifikavimas plonomis dvinarinio chalkogenido, pavyzdžiui, vario selenido, dangomis. Vario halogenidų taikymo sritys labai įvairios: saulės elementai, superjoniniai laidininkai, fotodetektoriai, fototerminiai keitikliai, elektrai laidūs elektrodai, mikrobangų ekranavimas, termoelektrinis aušinimas ir optiniai filtrai, optinio įrašymo medžiaga [22-26].

Darbo tikslas:

Ištirti galimybes sorbcijos-difuzijos metodu modifikuoti vario selenidais skirtingos cheminės prigimties tekstilinių pluoštų gamybinės atliekas, jų mišinius bei neaustines medžiagas iš jų, keičiant jų elektrinio laidumo savybes ir praplečiant jų naujo funkcinio pritaikymo ribas.

Darbo uždaviniai:

1. Nustatyti cheminio modifikavimo vario selenidais sorbcijos-difuzijos metodu įtaką tiriamų medžiagų spalvai, masei ir elektrinei varžai.
2. Įvertinti atliekamo modifikavimo įtaką skirtingos prigimties pluoštų mechaninėms savybėms.
3. Nustatyti modifikuojamų bandinių paviršiuje suformuotos dangos kristalografinę struktūrą.
4. Ištirti modifikuotų tiriamų pavienių pluoštų ir neaustinių medžiagų su tekstilės atliekomis struktūros elementų paviršių morfologiją, nustatyti

paviršių elementinę sudėtį ir cheminių elementų kiekius suformuotoje dangoje.

5. Ištirti galimybes vario selenidais modifikuotas neaustines medžiagas su tekstilės atliekomis panaudoti kaip izoliacines medžiagas su EML slopinimo funkcija.

Darbo naujumas ir jo reikšmė

Pastaruju metu vis didesnę visuomenės susirūpinimą keliantys didžiuliai neperdirbtų tekstilės atliekų kiekiai tampa svarbia ekologine problema pasauliniu mastu. Jų tvarkymo, perdirbimo ir naujų antrinio panaudojimo galimybių ieškojimas yra svarbus nūdienos iššūkis tiek gamybos, tiek mokslo sektoriui. Publikuojami įvairių šalių mokslininkų darbai rodo intensyvias tekstilės atliekų perdirbimo ir antrinio panaudojimo naujų galimybių paieškas, todėl šiame darbe pristatomi tokia kontekste aktualūs tyrimai, siekiant cheminio modifikavimo būdu suteikti naujų funkcinių savybių skirtingos prigimties pluoštų atliekoms ir neaustinėms medžiagoms su tiksliai nežinomos pluoštinės sudėties tekstilės atliekomis.

Spartūs pastarųjų dešimtmečių technologijų vystymosi tempai lėmė greitai augančią įvairių elektrinių prietaisų gausą, todėl pastaruju metu iš esmės pakito žmogaus organizmą veikiančios elektromagnetinės spinduliuotės mastai žmonių darbo ir buities aplinkoje. Šios problemos aktualumą rodo didelis skaičius skelbiamų mokslinių darbų, tyrinėjamųjų naujų medžiagų, dalinai ar visiškai slopinančių EML poveikį, kūrimą. Vario selenidas yra p tipo puslaidininkinė medžiaga. Vario selenido plėvelės nusodinimas ant stiklo paviršiaus yra plačiai ištyrinėtas. Atlikus literatūros apžvalgą, nerasta darbų, kuriuose vario selenidu būtų dengiamos tekstilės medžiagos, todėl šiame darbe atlikti tyrimai, siekiant skirtingos prigimties tekstilės pluoštų atliekas ir skirtingos sudėties neaustines medžiagas su tekstilės atliekomis modifikuoti vario selenidais, yra aktualūs ir nauji EML slopinančių medžiagų kūrimo srityje.

Disertacijoje taikant ciklinį sorbcijos-difuzijos metodą pasirinktomis vienodomis sąlygomis devyni skirtingos prigimties pluoštai ir septynios skirtingos pluoštinės sudėties neaustinės medžiagos su tekstilės atliekomis buvo modifikuoti vario selenidais, padengiant šių medžiagų struktūros elementų paviršių Cu_xSe kristalų danga visame medžiagos tūryje.

Autorės indėlis

Autorė KTU Mechanikos inžinerijos ir dizaino fakulteto Medžiagotyros laboratorijose matavo, svėrė, karpė ir ruošė bandinių partijas modifikavimo procesams bei kitiems tyrimams; konsultuojant darbo vadovėi ir konsultantui, modifikavo tiriamus bandinius vario selenidais; fotografavo modifikuojamų bandinių spalvos pokyčius; nustatė modifikuojamų bandinių masę po kiekvieno modifikavimo ciklo; atliko elektrinės varžos matavimus; atlikdama modifikuotų siūlų tempimo bandymus, autorė konsultavosi su lekt. dr. G. Laureckiene. Furjė infraraudonųjų spindulių spektroskopija (FTIR) buvo atlikta KTU Cheminės technologijos fakulteto Darniosios chemijos ir atsinaujinančių išteklių panaudojimo laboratorijoje, rentgeno spindulių difrakcinė analizė (RSDA) buvo atlikta KTU

Cheminės technologijos fakulteto Rentgeno struktūrinės analizės laboratorijoje. Autorė specialiu įrenginiu pagamino šiems tyrimams reikiamų matmenų smulkinto modifikuoto pluošto tabletes. Modifikuojamų bandinių tyrimai atominės absorbcinės spektroskopijos (AAS) metodu buvo atlikti KTU Cheminės technologijos fakulteto Fizinės ir neorganinės chemijos katedros laboratorijoje kartu su moksliniu konsultantu doc. R. Ivanausku. Modifikuojamų bandinių tyrimai skenuojamąja elektronine mikroskopija (SEM) ir rentgeno spinduliuotės energijos dispersijos spektroskopija (EDS) buvo atlikti KTU Medžiagų institute dr. Ž. Rukuižienės dalyvaujant autorei ir mokslinei vadovei. Modifikuotų neaustinių medžiagų elektromagnetinių bangų ekranavimo efektyvumo nustatymas buvo atliktas Vilniaus fizinių mokslų ir technologijų centro (FMTC) Mikrobangų laboratorijos aukštos kokybės beaidėję kameroje v. m. d. dr. Ragulio. Analizuojant gautus tyrimų duomenis, rengiant publikacijas bei šį darbą prisidėjo mokslinė vadovė v. m. d. dr. D. Milašienė ir mokslinis konsultantas doc. R. Ivanauskas. Tyrimų rezultatų analizė ir interpretacija atlikta disertacijos autorės pagal mokslinės vadovės ir konsultanto pastabas.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Tekstilės atliekų problema

Per pastarąjį šimtmetį sparčiai augant ir evoliucionuojant mados tendencijoms, labai išaugo tekstilės gamyba ir dėl jos susidarančių atliekų kiekis [27]. Tekstilės pramonės taršos srautus daugiausia sudaro įvairios pluoštinės atliekos ir vandenį užteršiančios cheminės medžiagos.

Dėl nuolatinio paklausos didėjimo tekstilės pluoštų gamyba nuolat augo. 2007 m. visame pasaulyje buvo pagaminta apie 70,6 mln. tonų įvairių tekstilės pluoštų, o 2014 m. jau tekstilės pluoštų atliekų kiekiai pasiekė net 90,8 mln. tonų [28]. Prognozuojama, kad pasaulinė tekstilės ir drabužių rinka augs vidutiniškai 3,7 % per metus ir iki 2025 m. viršys 100 mln. tonų per metus [29, 30]. Naujos technologijos, masinis vartojimas, gyvenimo būdas ir produktų gyvavimo ciklo sutrumpėjimas padidino gamybą ir tekstilės pluoštų suvartojimo pasaulyje apimtį [27]. Didėjantis industrinių atliekų kiekis perpildo esamus sąvartynus, kas ilgainiui gali nulemti jų trūkumą ir naujų plotų paieškas [31].

Apie didelį susirūpinimą dėl augančio vartotojų ir pramonės išmetamos tekstilės kiekių kietųjų komunalinių atliekų sąvartynuose mini ir JAV aplinkos apsaugos agentūra. Jos 2018 m. duomenimis, tekstilės atliekos sudarė 5,8 % visų į sąvartyną išvežamų komunalinių kietųjų atliekų, o tai savo ruožtu buvo apie 17 mln. tonų atliekų [32]. Apskaičiuota, kad ES tekstilės pramonė, 2020 m. duomenimis, per metus sukūrė 16 mln. tonų atliekų [33]. Kritinis sąvartynų perpildymas stambiosios tekstilės atliekomis paskatino tyrėjus ieškoti naujų ir tvarių sprendimų, siekiant sukurti pridėtinę vertę ir rasti naudingą tokių atliekų pritaikymą [34].

Tekstilės perdirbimas ir pakartotinis jos naudojimas galėtų būti laikomas keliu į socialinę ir ekonominę naudą [35]. Tai labai svarbu ir pramonės ekologinio efektyvumo, ir darnaus vystymosi aspektu. Dar 1991 m. Pasaulio verslo taryba darniam vystymuisi apibrėžė ekologinį efektyvumą, kurį įvardijo kaip verslo gebėjimą tiekti prekes / paslaugas konkurencingomis kainomis, kartu mažinant ekologinį poveikį ir išteklių naudojimą per visą gyvavimo ciklą. Šiais laikais aplinkosaugos klausimai laikomi esminiu ekonominės veiklos komponentu, o aplinkos būklės blogėjimas yra viena iš pagrindinių problemų, su kuriomis susiduria daugelis pasaulio šalių. [36]. Perdirbimas leistų sumažinti taršą visais gamybos ir vartojimo etapais. Ši praktika taip pat sumažina atliekų šalinimo sąvartynuose poreikį, sutaupo daug energijos ir mažina žaliavų poreikį [37, 38].

Tekstilės atliekos perdirbimo požiūriu skirstomos į atliekas „iki vartojimo“ ir „po vartojimo“. Pirmosios grupės atliekos yra tiesioginis tekstilės gamybos pramonės šalutinis produktas, antrosios grupės atliekos yra drabužiai, apdailos medžiagos, buitinė tekstilė (užuolaidos, kilimai, patalynė ir t. t.), kurią vartotojai išmeta, kai gaminiai yra sugadinti arba nebenaudojami [39]. Abi atliekų grupės vaidina svarbų vaidmenį tekstilės perdirbimo pramonėje. Tačiau atliekos „iki vartojimo“ įgijo didesnę populiarumą dėl lengvo rūšiavimo ir perdirbimo [40]. Tokios atliekos dažnai nesunkiai rūšiuojamos pagal naudotas žaliavas į tris pagrindines grupes, analogiškai kaip ir pati žaliava tekstilei gaminti, t. y. į celiuliozinius, baltyminius ir sintetinius pluoštus [41].

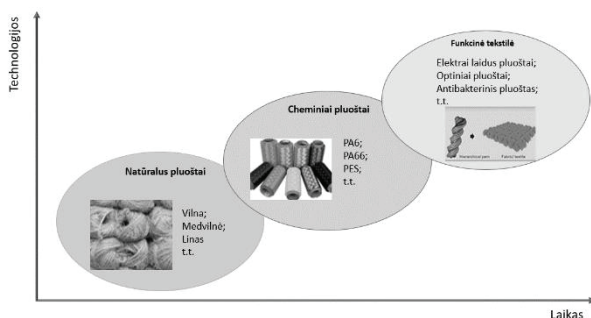
Intensyvi šiuolaikinių technologijų plėtra atveria naujas galimybes medžiagų kūrėjams, tačiau kartu kelia vis didesnius reikalavimus naujų medžiagų savybėms. Daugelis šiuolaikinių kompozitinių medžiagų turi daugiau nei vieną specifinę savybę, pavyzdžiui, antibakterinių savybių, atsparumą ugniai, elektromagnetinio lauko ekranavimą ir kt.

Pastaruoju metu mokslininkai susiduria su sudėtinga užduotimi – rasti būdą, kaip pramonines atliekas panaudoti kaip antrinę žaliavą naujoms reikmėms. Tekstilės atliekų panaudojimas kuriant naujus funkcinis kompozitus yra perspektyvi tvarių technologijų plėtros sritis. Perdirtos medžiagos gali būti naudojamos skirtinguose pramonės sektoriuose, pavyzdžiui, automobilių, baldų, statybinių medžiagų, burių, galanterijos ir kitų gaminių gamyboje [42].

1.2. Funkcinė tekstilė

Tekstilė gali būti interaktyvi sąsaja tarp žmogaus ir aplinkos [43]. Žmonės dažniausia dėvi skirtingų spalvų ir stilių drabužius, norėdami išreikšti ir perduoti informaciją apie save arba prisitaikyti prie išorinės aplinkos [44]. Pagal funkciją ir pritaikymą drabužiai gali būti laikomi antrąja žmogaus oda. Glaudži žmonių ir supančios aplinkos sąveika šiame informacijos amžiuje bei lanksčių elektronikos technologijų tobulėjimas lėmė tai, kad funkcinė tekstilė pamažu pateko į žmonių akiratį [45-47].

Pluoštų vystymosi raida apibendrintai pavaizduota 1.1 paveiksle. 1764 m. buvo išrastas garais varomas *Jenny* verpimo aparatas, skirtas natūraliems gyvūniniams (vilnos) ir augaliniams pluoštams (medvilnės, kanapių ir kt.) verpti. Nuo tada pluoštiniai gaminiai pradėjo įsilieti į žmonių gyvenimą ir nuolat keisti jų aprangos stilių. Tobulėjant chemijos pramonės technologijoms, sparčiai vystėsi cheminių pluoštų gamyba [48-50].



1.1 pav. Trumpa pluoštų vystymosi raida (modifikuota iš [51])

Gamybos procese galima reguliuoti cheminių pluoštų ilgį, storį ir spalvą. Įvairių tipų cheminiai pluoštai pranašesni dėl greitesnio džiūvimo, didesnio atsparumo šviesai, dilimui, pelėsiui [52-58]. Vėliau jau informacinių technologijų amžiuje pradėti plačiai tyrinėti ir taikyti funkciniai pluoštai. Funkciniai pluoštai – tai pluoštai, turintys tam tikrų specialių fizikinių savybių, tokių kaip šviesos nukreipimas, jonų mainai, šilumos izoliacija, didelis elastingumas, atsparumas ugniai, apsauga nuo įvairių spinduliuočių, taip pat antistatinės ir antibakterinės

savybės [59-61]. Aukštųjų technologijų vystymosi laikmetis pakeitė šiuos funkcinis pluoštus iš įprastų vartojimo reikmenų į aukštųjų technologijų gaminius, kartu padidino ir aršią konkurenciją tokių pluošto gamybos pramonėje. Šiais laikais, tobulėjant dirbtinio intelekto technologijoms, mokslininkai mano, kad turėtų vykti ir pluoštų intelektualizacija.

Esamų savybių gerinimas ir naujų medžiagų savybių kūrimas yra svarbiausios tekstilės funkcionalizavimo priežastys. Polimeriniai nanokompozitai suteikia galimybę sukurti naują tekstilės medžiagų su nanoapdaila klasę, turinčią savo daugialypių struktūros savybių ryšį, tik netiesiogiai susijusį su jų komponentais. Nors polimerinių nanokompozitų su skirtingo dydžio ir cheminės sudėties neorganiniais užpildais gamyba yra žinoma, šių naujų medžiagų pritaikomumas tik pradėtas atskleisti. Polimerinės nanokompozitinės sistemos modifikavimas įvairiomis neorganinėmis arba organinėmis medžiagomis gali suteikti daugybę papildomų funkcijų, kurių vis dažniau reikalauja moderni tekstilės pramonė [62].

Aukštųjų technologijų medžiagos per pastarąjį dešimtmetį įgijo naujų ir gerokai patobulintų tradicinių savybių, išplėtė tekstilės gaminių pritaikymo sritis. Išaugo naujoviškų medžiagų panaudojimo galimybės tradicinėse srityse, pavyzdžiui, naują estetinį efektą ir informacinių technologijų funkcijų turintis kostiumas iš apsauginėmis ir valdomomis savybėmis pasižymintios tekstilės medžiagos. Šiuolaikinių medžiagų, pasižymintį kokybiškais naujomis savybėmis, gamyba, visų tekstilės gamybos etapų techninio lygio kilimas, perspektyvių informacinių technologijų atsiradimas atveria naujas galimybes tekstilės pramonės plėtos tendencijoje.

Tekstilės medžiagų su naujomis funkcijomis plėtra per pastaruosius dešimtmečius sulaukė didelio susidomėjimo. Daugiafunkcinės tekstilės medžiagos, kurios vienu metu pasižymi naujomis savybėmis, tokiomis kaip didelis lankstumas, elektrinis laidumas, hidrofobiškumas, fotokatalizinis ir antibakterinis aktyvumas, buvo plačiai tyrinėjamos ieškant galimybių jas pritaikyti superkondensatorių, saulės elementų, savaiminio išsivalymo, fotokatalizės ir sveikatos srityse [63]. Tekstilė yra gyvybiškai svarbi šiuolaikinio gyvenimo sudedamoji dalis, o veiksmingas tiek sintetinių, tiek natūralių pluoštų modifikavimas yra labai svarbus mokslo ir inžinerijos aspektas [64].

Remiantis naujų žmogaus poreikių analize, technologijų plėtra ir moksliniais tyrimais, galima sukurti modernias aukštos kokybės aukštųjų technologijų medžiagas, kurios atitiks šiuolaikinių žmonių pakitusios vartojimo aplinkos poreikius.

Šiuo metu naujoviškų pramonės medžiagų rinka išgyvena reikšmingus pokyčius. Vartotojų rinkoje atsiranda įvairių konstrukcijų audinių su patobulintomis ir naujomis savybėmis. Tekstilės medžiagų funkcionalumas yra viena iš pagrindinių tekstilės pramonės inovacinio proceso krypčių [65].

Funkcinės tekstilės gaminių paruošimo būdai skirstomi į dvi kategorijas. Viena iš jų yra pirmiausia pagaminti funkcinių pluoštą, o tada įpinti jį į tekstilę. Funkcinius pluoštus galima gauti gamybos metu į pluošto masę pridendant reikalingų dispersinių priedų arba modifikuojant jau esamus pluoštus danga, kuri suteiktų jiems naujas funkcijas.

Standartinė techninė tekstilė skirstoma į kategorijas pagal pritaikymą, pavyzdžiui, atspari vandeniui, ugniai ir t. t. Produkto kūrimas konkrečiam galutiniam vartotojui atveria naują klasifikavimo sistemą, apimančią dabartines technologijas. Funkcinė tekstilė gali būti klasifikuojama pagal funkcionalumą ir reikalavimus. Medžiaga ir gamybos technologija gali būti tokios pačios arba skirtos pagal konkrečią paskirtį. Pavyzdžiui, medžiaga pasirenkama atsižvelgiant į vartotojo fiziologinius poreikius, o technologija parenkama pagal reikiamą funkcionalumą, ergonomiką, patogumą ir tinkamumą (1.1 lentelė).

1.1 lentelė. Funkcinės tekstilės klasifikacija [66]

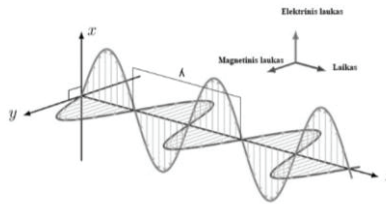
Funkcinių savybių tipas	Specifinės medžiagų savybės
Atsparumas vandeniui	Absorbuojančios medžiagos (sugeria vandenį, drėgmę), vandenį atstumiančios, sulaikančios vandenį (barjerinės) ir t. t.
Atsparumas ugniai	Atsparios karščiui, nedegančios, atsparios liepsnai medžiagos, neleidžia arba sulėtina ugnies plitimą (pvz., apdorotos antipirenu)
Šiluminis laidumas	Šilumą sulaikančios (termoizoliacinės), termoreguliuojančios ir t.t.
Elektrinis laidumas	Laidžios elektrai, elektrostatinės, atspindinčios arba sugeriančios elektromagnetines bangas, dielektrinės ir t. t.
Atsparumas mechaniniam poveikiui	Didelio stiprumo, didelio elastingumo ir t. t.
Biologinis poveikis	Antibakterinės, kvapą sulaikančios, kvapą skleidžiančios, kenkėjus naikinančios ir t.t.
Cheminis poveikis	Susitraukiančios brinkstant, tirpstančios, irstančios, natūraliai gofruotos ir t. t.
Didelis atsparumas aplinkos poveikiams	Atsparios šviesai, atsparios įvairioms oro sąlygoms, atsparios cheminėms medžiagoms, atsparios dilinimui ir t. t.
Tikslinės funkcijos	Laidžios šviesai, šviesą surenkančios, valančios vandenį; jonų mainai, dujų mainai ir t. t.

Naujų medžiagų kūrimas, siekiant patenkinti nūdienos žmogui iškylančius poreikius, yra labai reikšminga šių dienų problema, su kuria susiduria mokslininkai. Galimybių panaudoti tekstilės atliekas naujoms funkcinėms medžiagoms gauti ieškojimas yra labai svarbi ir perspektyvi mokslo kryptis, kuri gali padėti sumažinti besikaupiančių atliekų kiekius. Kita šių dienų problema yra vis didėjantis elektromagnetinio lauko šaltinių skaičius. Šių dviejų problemų kompleksinio sprendimo paieškos yra aktualus mokslinių tyrimų iššūkis.

1.3. Elektromagnetinis laukas, poveikis žmogaus sveikatai ir tekstilės medžiagų modifikavimo galimybės

1.3.1. Elektromagnetinis laukas ir jo poveikis žmogaus sveikatai

Elektromagnetinis laukas (EML) yra fizikinis laukas, kurį sukuria judančios įelektrintos dalelės. Elektromagnetinės bangos – tai bangos, atsirandančios dėl elektrinio ir magnetinio lauko virpesių, kurie yra statmeni vienas kito atžvilgiu (1.2 pav.). Elektromagnetinių bangų dažniai svyruoja nuo tūkstančių bangų per sekundę iki trilijonų bangų per sekundę. Elektromagnetinių bangų energija priklauso nuo jų dažnio. Kuo didesnis dažnis, tuo stipresnė energija sukuriamą.

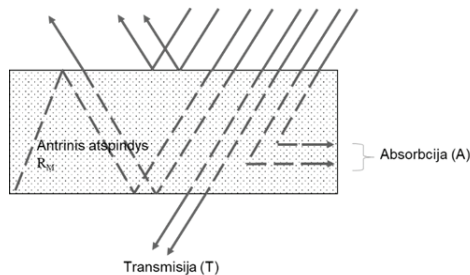


1.2 pav. Elektromagnetinės bangos schema [67]

Viena iš pagrindinių charakteristikų, apibūdinančių elektromagnetinį lauką, yra jo dažnis arba atitinkamas bangos ilgis. Skirtingų dažnių laukai turi skirtingą sąveiką su kūnu. Daroma prielaida, kad elektromagnetinės bangos yra labai taisyklingų bangų serija, sklindanti milžinišku greičiu. Dažnis apibūdina svyravimų arba ciklų skaičių per sekundę, o terminas bangos ilgis apibūdina atstumą tarp dviejų bangų (λ). Taigi bangos ilgis ir dažnis yra neatsiejamai susiję: kuo didesnis dažnis, tuo trumpesnis bangos ilgis.

Kai elektromagnetiniai spinduliai praeina per terpę ar objektą, šie spinduliai sąveikauja su terpės ar objekto molekulėmis [68]. Ši sąveikos reiškinį (1.3 pav.) galima suskirstyti į keturias sudedamąsias dalis:

- Atspindys (refleksija) (R);
- Sugertis (absorbcija) (A);
- Antrinis atspindys (R_M);
- Transmisija (pralaidumas) (T).



1.3 pav. EM bangų, praeinančių per vienalytę barjerą, ekranavimo reiškinį vaizdavimas [68]

Kai spinduliai bangų pavidalu krenta į laidžią medžiagą, medžiagoje esantys krūviai yra priversti svyruoti tokiu pat dažniu, kaip ir krintanti banga. Signalo banga gali atsispindėti įvairiomis kryptimis, priklausomai nuo medžiagos. Po to, kai signalas išsklaidomas, jis prarandamas.

Kadangi krūvis yra priverstas vibruoti terpėje, energija prarandama šilumos pavidalu. Šis signalo praradimo būdas yra žinomas kaip slopinimas dėl absorbcijos. Taigi, „elektromagnetiniai ekranai“ veikia remiantis pirmiau minėtais dviem pagrindiniais elektromagnetiniais mechanizmais, tokiais kaip atspindys nuo laidaus paviršiaus ir sugertis laidžiame tūryje.

Elektromagnetinių trukdžių ekranavimo efektyvumo (EM SE) vertė, išreiškiama dB, apibrėžiama kaip šaltinio generuojamos galios ir pereinančios elektromagnetinės bangos galios santykis [69]:

$$SE = 10 \log \left(\frac{P_1}{P_2} \right); \quad (1)$$

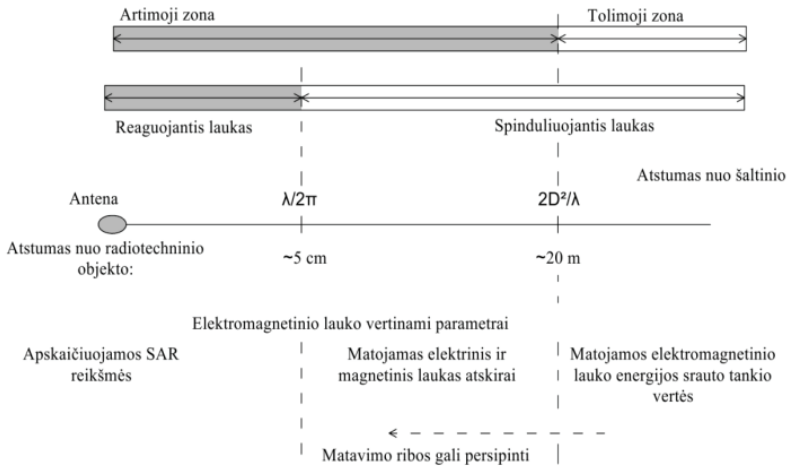
čia P_1 – trukdžių šaltinio generuojama galia, P_2 – galia, praeinanti pro ekranuojančiąją medžiagą. Matuojant atspindžio koeficientą (R) ir pralaidumą (T), galima apskaičiuoti medžiagos absorbciją (A) naudojant šias lygtis [70]:

$$A = 1 - T - R. \quad (2)$$

Elektromagnetinė banga, krentanti į paviršių, patiria abiejų tipų nuostolių. Dalis bangos atsispindi, o likusi dalis perduodama ir susilpnėja, kai ji praeina per terpę. Bendras šių nuostolių poveikis (atspindys ir absorbcija) lemia ekrano efektyvumą, kaip parodyta 1.3 paveiksle.

Atspindėjimas nuo elektromagnetinio ekrano atsiranda, kai bangos varža laisvoje erdvėje skiriasi nuo elektromagnetinės bangos varžos barjerinėje medžiagoje. Šiam reiškiniai neturi įtakos barjero (ekranuojančios medžiagos) storis, bet jis priklauso nuo laidumo, magnetinio pralaidumo ir dažnio [71, 72]. Elektromagnetiniai ekranai, pagaminti iš elektromagnetinių absorberių, slopina nepageidaujamas elektromagnetines bangas ir iš esmės pašalina elektromagnetinę spinduliuotę. Šio tipo ekranų ekranavimo efektyvumas priklauso nuo tokių veiksnių, kaip medžiagos tipas, storis, dydis, forma ir matavimo angų orientacija [73].

Elektromagnetinės spinduliuotės matavimai atliekami norint įvertinti objekto skleidžiamą elektromagnetinę spinduliuotę. Elektromagnetinės spinduliuotės matavimo rezultatų tikslumas priklauso nuo atstumo iki spinduliuavimo šaltinio. Objekto elektromagnetinį lauką apibūdina trys zonos: artimoji zona – vyksta energijos mainai tarp antenos, elektrinio lauko ir magnetinio lauko; tarpinė zona – vyksta elektromagnetinio lauko formavimasis; tolimoji zona – elektromagnetinis laukas yra susiformavęs į bangą, nebetriklauso nuo tuo pačiu metu antenoje vykstančių procesų (1.4 pav.) [74].



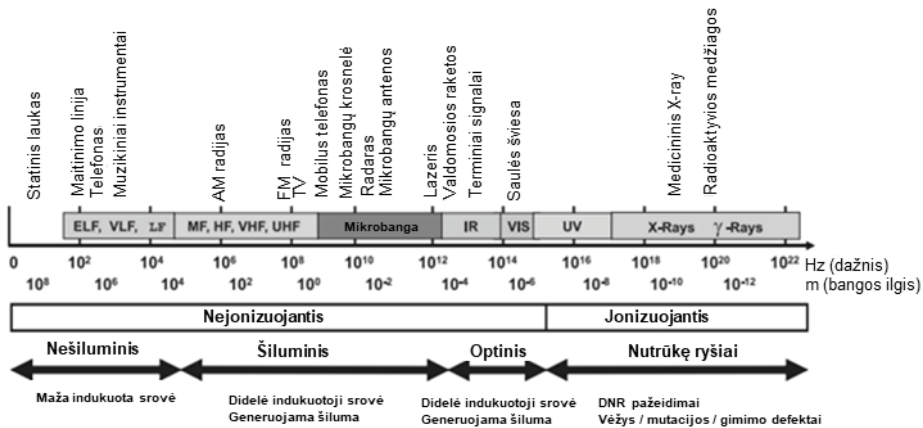
1.4 pav. Elektromagnetinio lauko zonos [74]

Elektrinius laukus sukuria įtampos skirtumai: kuo didesnė įtampa, tuo stipresnis bus gaunamas laukas. Magnetiniai laukai susidaro tekant elektros srovei: kuo didesnė srovė, tuo stipresnis magnetinis laukas. Jei srovė teka, magnetinio lauko stiprumas skirsis priklausomai nuo energijos suvartojimo, tačiau elektrinio lauko stiprumas bus pastovus. Elektromagnetinių laukų šaltiniai yra dviejų rūšių: natūralūs (gamtiniai) ir dirbtiniai (žmogaus sukurti) [75].

Natūralūs gamtiniai elektromagnetinių laukų šaltiniai nuolat kuria žmogaus akiai nematomus EML visoje mūsų aplinkoje. Pavyzdžiui, elektriniai laukai susidaro dėl atmosferoje susikaupusių elektros krūvių, susijusių su perkūnija. Žemės magnetinis laukas verčia kompasu adatą orientuotis šiaurės–pietų kryptimi. Mokslininkai nustatė, kad paukščiai mato žemės magnetinių laukų linijas ir naudoja jas navigacijai.

Žmogaus sukurtų dirbtinių elektromagnetinių laukų šaltinių kiekiai labai intensyviai augo per pastarąjį šimtmetį. Tai ir visos aukštos įtampos perdavimo linijos, elektriniai buitiniai ir pramoniniai prietaisai, ryšių antenų tinklai ir t. t. Dirbtiniais šaltiniais sukuriama įvairių bangų ilgių ir dažnių spinduliuotės. Pavyzdžiui, medicininėje diagnostikoje naudojami rentgeno spinduliai, įvairūs elektros prietaisai, kompiuteriai, elektros perdavimo kabeliai skleidžia žemo dažnio EML, o informacijai perduoti per TV antenas, radijo stotis ar mobiliųjų telefonų bazines stotis naudojamos radijo ir mikrobangos (1.5 pav.).

Poveikis žmogaus sveikatai yra kartu su žmogaus aplinkoje intensyviai augančia EML spinduliuote kylantis klausimas. Pastaruoju metu labai akivaizdžiai išaugo įvairių elektrinių prietaisų nuolatinis naudojimas. Daugelis kasdieninio naudojimo įrenginių, pavyzdžiui, kompiuteriai, mobilieji telefonai, televizoriai, planšetiniai kompiuteriai, modemai, perdavimo linijos ir elektroninė buitinė technika, įskaitant „Wi-Fi“ maršrutizatorius, iš visų pusių skleidžia elektromagnetines bangas į žmogaus artimąją erdvę. Didelė nūdienos problema yra ta, kad dauguma dirbančių žmonių gausios EML spinduliuotės yra veikiami tiek darbo, tiek namų aplinkoje, taip pat ir viešosiose erdvėse.



1.5 pav. Grafinė elektromagnetinių bangų spektro, jų taikymo ir poveikio schema [70]

Visi minėti prietaisai padeda žmonėms patogiau gyventi, bet kartu ir kenkia jų sveikatai. Pasaulio sveikatos organizacijos (PSO) duomenimis, visi žmonės daugiau ar mažiau yra veikiami įvairaus lygio elektromagnetinių laukų. Net ir intensyviai tobulėjant technologijoms, ši problema tampa vis svarbesnė, todėl reikia veiksmingų sprendimų [76-80].

Biologinis poveikis – tai išmatuojama reakcija į dirgiklį arba aplinkos pasikeitimą. Žmogaus organizmas neturi tinkamų kompensavimo mechanizmų visiems biologiniams poveikiams. Pakitimai, kurie yra negrįžtami ir ilgą laiką apkrauna žmogaus organizmą, gali kelti pavojų sveikatai. Neginčijama, kad tam tikrus lygius viršijantys elektromagnetiniai laukai gali sukelti biologinį poveikį. Eksperimentai su sveikais savanoriais rodo, kad trumpalaikis toksinis poveikis, koks yra aplinkoje ar namuose, nesukelia jokio akivaizdaus žalingo poveikio. Todėl didesnio lygio poveikį, kuris gali būti žalingas, stengiamasi riboti nacionalinėmis ir tarptautinėmis gairėmis [81-83].

Atsižvelgiant į bangų ilgių diapazoną, elektromagnetinės bangos gali būti suskirstytos į keturias kategorijas [84]: statinis ($f = 0$ Hz), ypač žemas dažnis (ELF, $0 \text{ Hz} < f \leq 3000 \text{ Hz}$), vidutinis dažnis (IF, $300 \text{ Hz} < f \leq 100 \text{ kHz}$) ir radijo dažnis (RF, $20 \text{ kHz} < f \leq 300 \text{ GHz}$). ELF dažnių EML spinduliuotės bangos sklinda namų ir darbo aplinkoje nuo elektros laidų, elektrinių ir elektroninių prietaisų [85-87]. ELF dažnių bangas skleidžia aukštos įtampos elektros linijos, kuriomis elektra iš elektrinės perduodama į elektros energijos paskirstymo pastotes [88]. Visos šiuolaikinio ryšio priemonės generuoja elektromagnetinį lauką, erdvėje sklindantį RF diapazono nuo 20 kHz iki 300 GHz dažnio radijo bangomis [89]. RF diapazono bangas skleidžia tokie įrenginiai, kaip mobilieji telefonai, „Wi-Fi“ perdavimo sistemos, palydovinio ryšio sistemos, radijas, televizijos stotys ir t. t.

Kasdieniniame gyvenime šių belaidžio ryšio įrenginių, telefonų, kompiuterių ir kt. prietaisų generuojamas elektromagnetines bangas sugeria žmonių ar gyvūnų kūnai. Savitasis absorbcijos rodiklis (SAR) (angl. *Specific Absorption Rate*) yra

skaitinė šių sugertų bangų išraiška [90]. Ši vertė yra pagrindas nustatant didžiausią leistiną elektromagnetinių laukų intensyvumą, kuriuo gali būti veikiamas žmogaus kūnas. Leidžiamos SAR reikšmės yra skirtingos, priklausomai nuo konkrečios kūno dalies. Taip pat yra nustatyta vidutinė SAR reikšmė visam kūnui:

$$SAR = \frac{\sigma \cdot E^2}{\rho}; \quad (5)$$

čia: σ – mėginio (audinio) elektrinis laidumas, S/m, E – elektrinio lauko stiprio reikšmė, V/m, ρ – bandinio tankis kg/m^3 .

SAR reiškia radijo bangų energijos kiekį, sugertą žmogaus kūno masės vieneto (1 kg arba 1 g); vienetai yra W/kg arba mW/g. Mobilųjų telefonų sklaidžiamos elektromagnetinės bangos yra aukšto dažnio, todėl gali padidinti kūno temperatūrą; tokias šilumos reakcijas kiekybiškai išreiškia SAR. Kadangi radijo bangos gali prasiskverbti į kūną ir sukelti viduje esančių įkraudų arba polinių molekulių vibraciją, tai šie reiškiniai yra labai svarbūs žmonių sveikatai ir saugumui. Dėl šių priežasčių valstybių Nacionalinės radijo tyrimų agentūros nustato su leistinomis SAR ribomis susijusius nutarimus. Pavyzdžiui, Korėjos Respublikoje leidžiama mobiliojo telefono emisija yra 1,6 W/kg, vidutiniškai skaičiuojant 1 g audinio, nors IEEE ir ICNIRP standartuose leidžiama riba yra 2,0 W/kg, vidutiniškai skaičiuojant 10 g audinio. Nustatytasis saugos standartas 1,6 W/kg 50 kartų griežtesnis nei įmanomas numatomas pavojaus lygis [91].

Elektromagnetinio poveikio žmogui sumažinimas yra labai svarbi nūdienos problema. Pastaraisiais dešimtmečiais EML ekranavimas ypač išplito įvairiose mokslo, technikos ir medicinos srityse [92-94]. Įvairių šalių mokslininkai akcentuoja pavojingai didėjantį nuolatinį elektros ir elektroninių prietaisų, kurių dažnis gali kelti pavojų sveikatai, naudojimą nuo mažų dienų [95, 96]. Mokslininkai teigia, kad į žmogaus kūną patekusios elektromagnetinės bangos sukelia molekulių vibracijas, generuojančias šilumą. Audiniuose išsiskirianti šiluma daugiausia yra Foucault srovių, tekančių ląstelių skysčiais, rezultatas [97]. Visos aptartos problemos lemia tai, kad EML spinduliuotės slopinimo ar poveikio sumažinimo galimybių paieškos yra aktuali ir svarbi mokslinių tyrimų sritis.

1.3.2. Elektromagnetinių laukų ekranavimo medžiagos ir jų efektyvumo tyrimo būdai

Kaip vieną iš funkcinių medžiagų grupių plačiau apžvelgsime medžiagas, galinčias daugiau ar mažiau slopinti EML bangų sklaidimą, dažnai vadinamas elektromagnetinio ekranavimo medžiagomis / ekranais (*EMI shielding materials*). Elektromagnetinis ekranavimas apibrėžiamas kaip procesas, kurio metu naudojamos EML ekranavimo medžiagos blokuoja elektromagnetinių bangų perdavimą erdvėje [98]. Pastaraisiais metais labai padaugėjo tyrimų, kurie apima elektromagnetinius trukdžius (EMT) sukurančias medžiagas [99-103]. Dėl didelio elektrinio laidumo pastaruoju metu išpopuliarėjo lanksti laidūs tekstilė, dažnai gaunama naudojant metalo siūlus ar neorganinių junginių dangas. Sparčiai daugėja mokslinių tyrimų, susijusių su metalų nusodinimo ant tekstilės gaminių efektyvių galimybių paieškomis. Metalų, tokių kaip varis, sidabras, cinkas ar titanas, jonų įtraukimas į

kietas tekstilės matricas siūlo platų gaminių ir jų pritaikymo spektrą. Tokiais būdais galima gauti funkcinių gaminių, pasižyminčių ir kitomis ypatingomis savybėmis, tokiomis kaip antimikrobinis ir / ar antigrybelinis efektas, apsauga nuo UV spindulių, savaiminis išsivalymas ir pan. [104].

Naujais kuriami tikslinės paskirties polimeriniai kompozitai dėl savo lengvo svorio, didelio atsparumo korozijai ir lankstumo taip pat plačiai tyrinėjami kaip elektromagnetinius laukus ekranuojančios medžiagos [105]. Į polimerinę matricą integruojant metalų nanodaleles, gaunami naujomis savybėmis pasižymintys nanokompozitai. Tokių medžiagų komponentų (polimero ir nanodalelių) skirtingų savybių derinys gali suteikti medžiagai naujų optinių, elektroninių, mechaninių ar antimikrobinų savybių. Norint gauti geresnę EML ekranavimo efektyvumą, atliekama daug darbų tyrinėjant įvairių užpildų įtaką norimam rezultatui pasiekti. Įvairių šalių mokslininkai tyrinėjo metalų dalelių, tokių kaip Cu [106,107], Ni [108], Ag [109-112] bei Fe₃O₄ [113], efektyvumą siekiamam rezultatui, analizavo 2D pereinamojo metalo karbidų (MXene) nanodalelių [114, 115], anglies nanovamzdėlių [116-118], grafeno [119-122] įtaką EML slopinimo savybėms. Taip pat nemažai darbų atliekama tyrinėjant laidžių polimerų, tokių kaip polipirolis [123], polianilinas [124], polietilendioksitiofenas [125], panaudojimo galimybes kuriant naujas EML ekranuojančias medžiagas.

Laidžių užpildų panaudojimas ir audinių paviršiaus padengimas dangomis yra du dažnai naudojami EML ekranuojančių audinių kūrimo būdai [126]. Tyrėjai iš Čekijos S. Palanisamy ir kt. taip pat mini pagrindinius apsauginių audinių kūrimo būdus. Galimi keli EM spinduliuotės ekranų kūrimo būdai, pavyzdžiui, joninis dengimas, cheminis dengimas, katodinis purškimas, laidūs dažai, vakuuminis metalizavimas, cinko dažai, cinko liepsnos purškimas, cinko lanko purškimas ir laidžių užpildų, tokių kaip varis, nerūdijantis plienas, naudojimas, taip pat įvairių formų aliuminio (pluoštai, dalelės, gijos) naudojimas. Pasak autorių, minėtus metodus galima suskirstyti į dvi kategorijas: paviršiaus apdorojimą ir užpildų naudojimą. [127]. Paviršiaus apdorojimas dažnai yra imlus trukmei, reikalauja daug pastangų ir yra brangus. Laidūs užpildai dalelių, pluoštų ir gijų pavidalu vis dažniau naudojami kuriant EM spinduliuotės ekranavimo medžiagas [128]. Kinų mokslininkai taip pat akcentuoja EML ekranų iš tekstilinių medžiagų privalumus, palyginti su metaliniais ekranais ir kitomis tradicinėmis ekranavimo medžiagomis, pabrėždami mažesnę tekstilinių medžiagų svorį, korozijos problemų nebuvimą, didesnę mechaninį lankstumą ir mažesnę kainą [129].

1.3.3. Tekstilės pluoštų modifikavimo galimybių tyrimai

Tekstilės pluoštų modifikavimas leidžia pagerinti ir / ar pakeisti tekstilinių medžiagų išvaizdą ir fizines savybes, taip pat suteikia galimybę kurti visiškai naujus gaminius, derinant modifikuojamų medžiagų ir dangų pranašumus. Dengimas gali būti apibūdintas kaip ištisinio arba nenutrūkstamo atitinkamos cheminės sistemos sluoksnio uždėjimas, paprastai siekiant suformuoti dangos junginio sluoksnį ant pagrindo arba jo viduje, sukuriant nevienalytę sudėtinę struktūrą. Modifikuojami ar dengiami dangomis gali būti atskiri pluoštai, siūlai ar jau pagamintos medžiagos. Kai funkcinės paskirties dangomis dengiamos medžiagos, dažniausiai naudojamos

austos, megztos ir neaustinės konstrukcijos; pintos medžiagų konstrukcijos dengimui naudojamos retai. Kaip ant paviršiaus formuojamų ištisinių dangos sluoksnių medžiagos gali būti naudojami natūralūs ir dirbtiniai polimerai [130], tačiau kuriant modernias funkcines medžiagas naudojamų medžiagų ir metodų spektras kur kas platesnis. Toliau apžvelgsime mokslinių tyrimų, analizuojančių įvairios prigimties tekstilinių pluoštų modifikavimo ir panaudojimo funkcinėms medžiagoms gauti dažniausiai naudojamus pluoštus.

Celiulioziniai pluoštai

Medvilnė

Medvilniniai audiniai, kaip natūrali, biologiškai skaidoma ir ekonomiška medžiaga, jau ilgą laiką naudojami įvairios paskirties tekstilės gaminių pramonėje dėl puikių cheminių ir fizinių savybių, tokių kaip pralaidumas orui, šiluma, komfortas ir atsparumas dilimui [131, 132]. Medvilniniai pluoštai plačiai naudojami ir sveikatos priežiūros srityje kaip žaliava slaugai reikalingoms priemonėms, tvarsčiams, vatos tamponėliams ir t. t. Medvilninės medžiagos taip pat naudojamos medicininiais drabužiams siūti dėl ypatingų savybių, tokių kaip oro pralaidumas, lankstumas, patogumas ir vandens sugeriamumas. Iš kitos pusės, papildomai neapdoroti medvilniniai audiniai yra lengvai užsidegantys esant aplinkos sąlygoms, kai medvilninių audinių ribinis deguonies indeksas (LOI) (angl. *Limit Oxygen Index*.) yra 16–18 % [133-136].

Bendras susidomėjimas biomedžiagomis, siekiant sumažinti priklausomybę nuo iškastinio kuro, draugišką gamtai gaminių naudojimo pabaigą ir ateities produktų tobulinimą, diktuoja tyrimų kryptis šiuolaikinėje epochoje. Apskritai celiuliozė, kuri yra vienas iš neribotai gamtoje esančių natūraliųjų polimerų, yra puiki medžiaga, kuria domisi daugelis tyrinėtojų [137]. Atliekama daug tyrimų, ieškant naujų galimybių tikslinės paskirties funkcines medžiagas kurti modifikuojant natūralias atsinaujinančias žaliavas, tarp jų ir medvilninį pluoštą. Pavyzdžiui, publikuojami darbai, kuriuose medvilniniai pluoštai dengiami laidžiuoju polimeru, norint suteikti jam EML ekranavimo savybių [138-140]. Pastaruoju metu laidūs polimeriniai kompozitai (CPC) (angl. *Conductive Polymer Composites*) tapo populiaria elektromagnetinių trukdžių (EMT) ekranavimo alternatyva dėl lengvo apdirbimo, lankstumo, atsparumo korozijai ir mažo tankio [141-146]. Išskyrus EML ekranavimą, CPC taip pat gali būti naudojami kaip antistatinės medžiagos, įtempimo jutikliai ir laidininkai [147-152]. Sukurti lanksčias nešiojamas medžiagas su didelio našumo EMT ekranavimu vis dar yra didelis iššūkis, nes paprastai tokios medžiagos reikalauja didelės užpildo koncentracijos ar didelio dangos storio, kas mažina jų lankstumą, ilgaamžiškumą ir kartu riboja jų panaudojimo sritis [153-155].

Kiti tyrėjai nagrinėja galimybę cheminiu būdu padengti medvilninius pluoštus metalų dalelėmis. Kinijos mokslininkas Yan-Jun Tan su tyrėjų grupe nagrinėjo galimybę sukurti lanksčią ekranuojančią medžiagą, padengiant sidabru neaustinę medvilninę medžiagą cheminiu šlapiuoju būdu. Atlikdami tyrimus mokslininkai gavo lanksčias, tinkamas nešioti medžiagas su itin aukštu EMT ekranavimu. Jie naudojo beelektrį sidabro nusodinimą ant neaustinių medvilninių pluoštų medžiagų (Ag@CF) paviršiaus. Mokslininkai pagamino didelio laidumo pluoštus (~ 3333 S/m), kurių EMT efektyvumas (SE) gautas 71 dB [156]. Indijos mokslininkai Sa.

Ghosh ir kt. taip pat nagrinėjo sidabro nusodinimą ant medvilninio pluošto naudodami „dip-coating“ technologiją. Buvo sukurtas dengtas audinys naudojant laidžią homogeninę dangą, taikant dviejų pakopų šlapio maišymo techniką, įskaitant sidabro nanodalelėmis dengtą grafeno lakštų (rGO/Ag) sintezę, po to laidžios dangos paruošimą nejoniniais polimeriniais klijais. Naujovė slypi laidžios medžiagos ir dangos kompozicijos pasirinkime, kad būtų pagamintas lengvas ir lankstus išmanusis elektromagnetines bangas ekranuojantis audinys. Siekiant sumažinti taršą, susidariusią dėl didelio elektrinių prietaisų naudojimo, dengta tekstilė gali puikiai pakeisti kitas komerciškai prieinamas polimerines dangas. Paruoštos padengtos tekstilės elektromagnetinių trukdžių ekranavimo efektyvumas siekė 27,36 dB X juostoje (8,2–12,4 GHz) [157]. W. Cheng ir kt. Kinijos mokslininkai tyrinėjo galimybes padengti medvilninį audinį labai efektyvia antipireno ir EML ekranuojančia danga, taip pat taikydami „dip-coating“ technologiją. Mokslininkai naudojo paprastą tirpalo impregnavimo ir panardinimo metodą, kuriuo formavo tris sluoksnius iš poliacetimidato (PEI), amonio polifosfato (APP) ir $Ti_3C_2T_x$. Šiuo būdu pagaminta medžiaga pasiekė 31,04 dB EML ekranavimo vertę ir dar pasižymėjo nedegumu (jos ribinis deguonies indeksas siekė 36,5 %) [158]. Medžiagos, kurių ribinio deguonies indekso (LOI) vertės mažesnės nei 21 %, priskiriamos degioms, o tos, kurių LOI vertės yra didesnės nei 21, priskiriamos savaime gėstančiomis, nes jų degimas negali būti palaikomas aplinkos temperatūroje be išorinės energijos [159].

Y. Zhang ir kt. tyrėjai tyrinėjo galimybę medvilninį audinį, atliekantį karkaso vaidmenį, padengti polietilenamino / fitino rūgšties (PEI/PA) sluoksniu, po to padengti tą pačią medžiagą laidžia sidabro nanodanga (AgNW) naudojant „Layer by layer“ technologiją. Laidus sluoksnis susidaro ant medvilninių pluoštų paviršiaus naudojant sluoksnis po sluoksnio dengimo technologiją (panardinant medžiagą į skirtingus tirpalus). Buvo nustatyta, kad medvilninis audinys, kuriame yra 24,2 masės % PEI/PA sluoksnio ir 7,5 masės % AgNW medžiagos, turi veiksmingą savaiminio gesinimo efektą. Be to, didelis 2416,46 S/m elektros laidumas ir įspūdingas 32,98 dB EMT ekranavimo efektyvumas taip pat buvo pasiektas X juostos dažnių diapazone, naudojant mechanizmą, kuriame dominuoja absorbcija [160].

Čekijos mokslininkai medvilninius pluoštus metalizavo cheminio modifikavimo būdu. Audinio paviršius buvo aktyvuotas nusodinant sidabro ir vario nanodaleles, po to cheminiu būdu padengiant plonu vario sluoksniu. Modifikuotų audinių našumas buvo lyginamas pagal elektrinį laidumą, EML ekranavimą ir antibakterines savybes su kitu pavyzdžiu, padengtu įprastiniu beelektriu dengimo metodu. Nauju metodu padengtų pavyzdžių paviršiaus varža buvo gauta 20 Ω , o EMT ekranavimas – 75,53 dB. Be to, buvo nustatyta, kad, bandinius modifikuojant siūlomu pakeistu beelektrinio dengimo metodu, metalo dalelių danga prisitvirtino geriau ir dėl to ilgiau buvo patvari [161].

Mokslininkai Zuhair Hassan, Ozgur Atalay ir Fatma Kalaoglu iš Turkijos tyrinėjo lazeriu apdorotų laidžių medvilninių audinių gamybą ir analizavo jų dengimo variu būdus. Buvo ištirtas lazeriu apdorotų megztų medvilninių pavyzdžių storis, ilgaamžiškumas ir atsparumas dilinimui. Mokslininkai nustatė, kad

atsparumas dilinimui yra svarbi elektroninės tekstilės gaminių savybė, o lazeriu apdoroti pavyzdžiai gali būti idealūs kandidatai elektroninei tekstilei. Nustatyta, kad apdorojimas lazeriu sėkmingai pagerina laidžių tekstilės audinių atsparumą dilimui [162].

J. Ma ir kt. tyrime naudojo polidopaminą (PDA) kaip sąsajos agentą, skirtą anglies nanovamzdelių (angl. *Carbon Nanotubes* (CNT)) ir medvilninio pluošto deriniui sustiprinti, kad būtų pagamintas labai laidas audinys. Be to, ant laidaus audinio hidrofobinė medžiaga perfluoroktiltrietoksisilanas (PFOTES) buvo uždėta naudojant panardinimo procesą, kuris efektyviai fiksavo CNT ir kartu kompozitinei medžiagai suteikė atsparumo vandeniui savybę. Apibendrinus šių mokslininkų atliktą darbą, galima teigti, kad jie ne tik sukūrė hidrofobinį laidų audinį naudodami paprastą daugiapakopį panardinimo metodą, bet ir labai sustiprino sukibimą tarp nanovamzdelių ir audinio paviršiaus, suformuodami polidopamino dangą ant medvilninio audinio, todėl modifikuotas audinys ne tik pasižymėjo stabiliu elektros laidumu, bet ir neprarado lankstumo [163].

Linas

Linai, kaip ir kiti natūralūs pluoštai, atnešė didelių pokyčių žmogaus gyvenime. Šis pluoštas plačiai naudojamas ne tik aprangai ir buitinei tekstilei, bet ir įvairiose kitose srityse, tokiose kaip popieriaus pramonė, menas, mokslas ir inžinerija [164-167]. Lininis pluoštas vienas pirmųjų pradėtas verpti ir austi [168]. Nuolat tobulėjant tekstilės technologijoms, palaipsniui buvo kuriami vis įvairesni lininio pluošto gaminiai [169], izoliacinės medžiagos [170], verpalai ir kiti tekstilės gaminiai [171]. Lininis pluoštas taip pat naudojamas gaminant techninės tekstilės produktus, tokius kaip automobilių durų plokštės [172] ar kilimėliai [173]. Lininis pluoštas pastaruoju metu sulaukė didelio dėmesio kaip atsinaujinantis išteklius, todėl yra patrauklus vystant įvairių kompozitų gamybą ir naudojimą energetikos, biomedicinos ir aplinkosaugos srityse. Dėl savo ekologiškumo, plataus prieinamumo, ekonomiškumo ir biologinio skaidumo linų pluoštas taip pat buvo pasirinktas automobilių pramonei ir infrastruktūrai gerinti [174, 175]. Be to, pluoštų mechaninis atsparumas yra labai svarbus, kai jie naudojami kaip pluoštinių polimerų kompozitų armuojanti medžiaga. Palyginti su kitais natūraliais augalinės kilmės pluoštais, lininiu pluoštu armuoti kompozitai atskirais atvejais gali būti panašūs į stiklo pluoštu sustiprintus kompozitus. Taigi lininis pluoštas yra dar vienas iš perspektyvių pluoštų moksliniams tyrimams.

L. Zhu su kolegomis sukūrė biologiškai skaidų, turintį elektromagnetinių trukdžių ekranavimo savybių audinį. Savo darbe mokslininkai aptarė lininio audinio paviršinio tankio (120 g/m^2 , 160 g/m^2 ir 210 g/m^2 ir kt.) įtaką elektromagnetinius trukdžius ekranuojančiam audiniui naudojant beelektrį padengimo būdą. Siekiant sukurti šį produktą, buvo atlikta keletas apdorojimo etapų, susijusių su dopamino (DoPA) modifikavimu, Ni^0 nusodinimu ir beelektriu vario ir nikelio (Cu-Ni) dengimu. Tyrejai nustatė, kad paruošto Cu-Ni modifikuoto lininio audinio buvo santykinai aukštas EML ekranavimo efektyvumas (SE) ($34,80\text{--}42,00 \text{ dB}$) nuo 30 iki 4500 MHz bangų diapazone, todėl jis turi didžiulį potencialą EMT ekranavimo srityje. Be to, buvo atlikti Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių (FTIR) spektroskopijos ir rentgeno fotoelektroninės spektroskopijos (XPS) matavimai,

siekiant patikrinti funkcinių grupių įvedimą modifikavimo ir aktyvinimo procedūrose. Gautų Cu-Ni dangų kristalinės fazės ir morfologija buvo išnagrinėtos rentgeno spindulių difrakcijos analize (RSDA) ir lauko emisijos skenavimo elektronų mikroskopijos (FE-SEM) matavimais. Cu ir Ni atominis santykis (at. %) mėginyje buvo nustatytas energijos dispersinės rentgeno spektroskopijos (EDX) matavimais. Šio tyrimo metu gautas Cu-Ni lydinio modifikuotas lininis audinys atitiko reikalavimus EMT ekranavimo medžiagoms [176].

Grupė Lietuvos mokslininkų tyrinėjo sidabru dengtų siūlų, įterptų į audinį, įtaką tekstilės medžiagų elektrinėms ir ekranavimo savybėms, norint užtikrinti apsaugą nuo žalingų EML poveikio bei termofiziologinį komfortą šiltame klimate. Kaip teigė mokslininkai, laidžių tekstilės gaminių dėvėjimo patogumas yra menkas dėl naudojamų sintetinių pluoštų ir dažniausiai jų gamyboje naudojamų dangų cheminės prigimties. Ieškant šios problemos sprendimų, šie tyrėjai kaip elektrai laidžios tekstilės pagrindą panaudojo natūralų lininį pluoštą, pasižymintį geromis antistatinėmis, dėvėjimo komforto savybėmis. Nustatyta, kad ne tik laidžiojo priedo (šiuo atveju – sidabro) kiekis, bet ir laidžių siūlų pasiskirstymas lininiame audinyje turėjo įtakos elektrinėms audinio savybėms, tokioms kaip EML bangų ekranavimas ir elektrinis laidumas. Taip pat aptariamos sąsajos tarp ekranavimo efektyvumo ir elektrostatiinių savybių [177]. Savo darbe mokslininkai naudojo „Plasma coating“ apdorojimo metodą, kuris paremtas galimybe padengti tekstilę žemo slėgio plazma [178].

S. Uzun su kolegomis tyrinėjo labai laidžių EML ekranuoti skirtų audinių gavimo galimybes, medvilninius ir lininius audinius apdorodami $Ti_3C_2T_x$ MXene dažais, kuriuos sudarė dvimatės $Ti_3C_2T_x$ dalelės, disperguotos vandenyje. $Ti_3C_2T_x$ danga ir audinių elektrinis laidumas sustiprėjo padidinus panardinimo į minėtus dažus ciklų skaičių. Tik po 4 panardinimo ciklų $Ti_3C_2T_x$ dengtų (<15 masės %) medvilninių ir lininių audinių EMT efektyvumas X juostos diapazone pasiekė ~40 dB. Po 24 panardinimo ciklų modifikuotų medvilninių (54 masės %) ir lininių (48 masės %) audinių bendras EMT efektyvumas padidėjo iki ~80 dB. Taip pat mokslininkai ištyrė vidutinį $Ti_3C_2T_x$ dengtų medvilninių ir lininių audinių EMT SE našumą, kuris po dvejų metų laikymo aplinkos sąlygomis sumažėjo atitinkamai ~8 % ir ~13 %. Šis darbas siūlo patrauklią alternatyvą dabartiniams metalo pagrindo laidiesiems dažams ir suteikia vertingų įžvalgų apie aplinkai stabilių nešiojamųjų EMT ekranavimo medžiagų kūrimą [179].

Bambukas

Bambuko augalai yra didelės, greitai augančios žolės su sumedėjusiu stiebu, pasižyminčios bakteriostatinėmis, antigrybelinėmis, antibakterinėmis, hipoalerginėmis, hidrofobinėmis savybėmis. Bambukinis pluoštas yra natūralus dezodorantas ir pasižymi atsparumu ultravioletiniams spinduliams [180]. Mokslininkai ištyrė, kad bambukas yra geriausias pluošto ir celiuliozės atsinaujinantis šaltinis, kurio ypač gausu Azijoje ir Vidurio bei Pietų Amerikoje. Bambuko plaušena į pluoštą perdirbama hidrolizės būdu šarminimu ir daugiafaziu balinimu. Fizikinėmis ir cheminėmis savybėmis bambukinis pluoštas beveik prilygsta viskozės savybėms. Jis gerai verpiamas, pasižymi patvarumu, stabilumu, vidutiniu atsparumu tempimui. Bambukiniai gaminiai pasižymi geru hidrofiliškumu,

puikiu pralaidumu, minkštumu, puikiu spalvų gyvybingumu, taip pat antimikrobinėmis savybėmis [181].

Tekstilės pramonėje gana plačiai yra naudojamas bambuko viskozės pluoštas. Šis vis populiarejantis pluoštas gali būti gaminamas iš natūralioje aplinkoje be papildomo drėkinimo augančių bambukų, nenaudojant pesticidų [182]. Bambukinės celiuliozės pluoštas yra pralaidus orui, itin minkštas, pasižymi dideliu drėgmės sugėrimu, antibakterinėmis savybėmis. Bambuko pluošto skerspjuvyje yra daugybė mikrotarpelių, kurie padeda geriau sugerti drėgmę ir užtikrinti ventilaciją [183]. Grynas bambuko viskozės pluoštas naudojamas drabužių, sanitarinių, higieninių, geotekstilės, kompozitų ir filtravimo audinių gamyboje. Bambuko viskozė neseniai sulaukė didelio susidomėjimo visų pirma dėl to, kad bambukas yra greitai augantis atsinaujinantis natūralių išteklių šaltinis, todėl šį pluoštą galima laikyti „tvariu“ [184].

Mokslininkai bambukinį pluoštą ir bambuko viskozę tyrinėja ir kaip EML ekranuoti skirtų medžiagų gamybos sudedamąją dalį. Kinijos mokslininkai Yinxiang Lu ir Longlong Xue išbandė vario nusodinimą ant bambukinio audinio, kuris buvo modifikuotas naudojant 3-aminopropiltrimetoksisilaną ir suaktyvintas aukso (Au) arba paladžio (Pd) dalelėmis. Atlikus rentgeno fotoelektroninės spektroskopijos spektrinę analizę, buvo nustatyta, kad Au katalizinis procesas lėmė didesnę vario dangos padidėjimą nei Pd katalizinis procesas. Šiame darbe mokslininkams pavyko gauti aukštą EML ekranavimo rezultatą: apdorotų bandinių SE pasiekė 40–55 dB esant 0,2–1000 MHz dažnių diapazonui [185].

Kiti tyrėjai iš Kinijos natūralų elektrą izoliuojantį bambuko pluoštą pasirinko kaip ekonomišką karkasą / pagrindą EMTL ekranavimo kompozitams gaminti. Sutankintas polianilino (PANI) sluoksnis buvo suformuotas ant bambuko pluošto paviršiaus naudojant *in situ* polimerizacijos metodą. Ši unikali architektūra leido lengvai sukonstruoti trimatę elektromagnetinio atspindžio struktūrą. EMT SE tyrime šie modifikuoti šio pluošto bandiniai pasiekė net 45,0 dB rezultatą. Mikrobangų slopinimą daugiausia lėmė absorbcijos mechanizmas. Be to, SE storio vienetui gali siekti 1125,0 dB/cm, o tai yra daug didesnis nei kitų tipų PANI pagrindu pagamintų medžiagų. Mokslininkai teigia, kad dėl išskirtinių EML ekranavimo savybių šios BBF@PANI heterostruktūros siūlo daug žadančių lengvų, ekonomiškų ir pasižyminčių puikiu našumu EML ekranų perspektyvas [186].

Nors natūralių pluoštų naudojimas yra gana paklausus, tačiau daugelyje darbų, siekiant sukurti elektromagnetines bangas ekranuojančią tekstilę, tyrinėjamos ir sintetinių pluoštų naudojimo galimybės. Tai ypač aktualu tyrinėjant pluoštinių atliekų antrinio panaudojimo perspektyvas.

Sintetiniai pluoštai

PA 6 ir PA 6.6

Poliamidas 6 (PA 6) yra vienas iš dažniausiai naudojamų pusiau kristalinių polimerų, plačiai naudojamas inžineriniuose plastikuose ir pluoštuose, taip pat minimas kaip perspektyvi polimerinių kompozitų matrica [187]. Dėl puikių mechaninių savybių, atsparumo abrazyviniam aplinkos poveikiui PA 6 sulaukė didesnio dėmesio, todėl buvo sukurta įvairių būdų, kaip PA 6 pagrindu pagaminti funkcinius nanokompozitus. Į PA 6 pagrindą dažniausiai įterpiamos tokios

medžiagos, kaip anglies nanovamzdeliai [188], anglis [189], varis [190] ar stiklo pluoštas [191], grafenas [192].

Australijos mokslininkas Esfandiar Pakdel su komanda sukūrė neaustinius PA 6 ir anglies pluoštų kompozitus, siekdami sukurti elektromagnetines bangas bei garsą ekranuojančius kompozitus. Mokslininkai nustatė, kad 80 % anglies pluoštų turintis neaustinis kompozitas pasižymėjo geriausiomis elektromagnetinių bangų ekranavimo savybėmis ir 85 dB EML SE verte. Tačiau geriausi garso sugerties rezultatai buvo bandinių, turinčių 50 / 50 % kompozicinę sudėtį [193]. Kinijos mokslininkas Ming Chen tyrinėjo galimybes PA6 pluošto audinį padengti sidabro dalelėmis siekdamas gauti laidu audinį su EML ekranavimo savybėmis. Autorius analizavo cheminiam modifikavimui naudoto sidabro amoniako tirpalo koncentracijos įtaką modifikuoto PA6 audinio elektrinėms savybėms ir 2G tinklo signalo slopinimui [194]. Mokslininkai iš Turkijos ir Anglijos sukūrė aukštos kokybės lengvas (paviršinis tankis tik 0,04 g/cm³) funkcinės neaustinės medžiagos iš sidabru dengto poliamido (Ag/PA66), naudodami 19 (3,3 dtex) ir 27 (6,7 dtex) μm skersmens pluoštus. Bandomų neaustinių medžiagų pavyzdžių (Ag kiekis jose nuo 12 iki 18 masės %) elektromagnetinio ekranavimo efektyvumo vertės viršijo apie 1200 dB/(g/cm³) 0,015–3 GHz diapazone, o tai, autorių teigimu, yra vienas didžiausių iki šiol gautų rezultatų. Be to, jie patvirtino, kad krentanti mikrobanga buvo absorbuojama, o ne atspindima atgal, todėl audiniai puikiai tinka ekranuoti. Taip pat buvo pastebėta, kad neaustinės medžiagos, pagamintos iš smulkesnių 3,3 dtex Ag/PA66 pluoštų, turi didesnę atspindį ir mažesnes sugerties vertes nei storesni (6,7 dtex) jų variantai [195].

PAN

Poliakrilnitrilas (PAN) yra daugiafunkcis polimeras, pasižymintis išskirtinėmis cheminėmis, mechaninėmis ir šiluminėmis savybėmis [196]. PAN gaminamas nitrilo polimerizacijos būdu [197]. Gerai žinoma, kad šis polimeras sudaro stabilias pluošto ir nanopluošto struktūras dėl jam būdingo tvirtumo ir lankstumo. PAN pluoštai buvo naudojami membranose, kompozicinėse konstrukcijose, energijos kaupimo ir elektroniniuose prietaisuose bei biomedicinos įrenginiuose [198, 199].

Kinijos mokslininkai pluoštus su antibakterinėmis, antistatinėmis ir EML ekranavimo funkcijomis pagamino PAN pluoštą modifikuodami (3-aminopropil) trietoksisilanu (APTES) ir 3-merkaptu propiltrioksisilanu (MPTES), po to juos padengdami sidabru. Nusodinto sidabro sluoksnio kokybę jie analizavo skenuojamosios elektroninės mikroskopijos (SEM), atominės jėgos mikroskopijos (AFM) ir rentgeno spindulių difrakcijos metodais. Rezultatai parodė, kad sidabro sluoksnis buvo padengtas tolygiai ir kompaktiškai. Dengto audinio paviršiaus varža buvo nustatyta vidutiniškai apie 40 mΩ/kv. Autorių teigimu, antibakterinės savybės išlieka geros net ir po 30 standartinio plovimo ciklų, ir tai rodo tvirtą sidabro sluoksnio ir pluošto sukibimą. Sidabruoto PAN audinio ekranavimo efektyvumas (SE) prieš ir po 30 standartinio skalbimo ciklų buvo atitinkamai apie 40–80 dB ir 35–50 dB. Mokslininkai mano, kad šis gautas pluoštas gali būti naudojamas daugeliu atvejų, siekiant sumažinti arba užkirsti kelią EML bangų sklidimui [200].

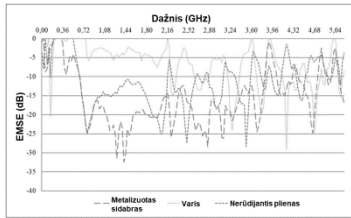
PES

Poliesteris (PES) yra dažniausiai naudojamas sintetinis pluoštas apsauginių audinių (*barrier fabrics*) gamybai. Didelio tankio PES daugiagijų siūlų barjeriniai audiniai gali būti naudojami chirurginių chalutų gamybai. [201]. 2018 m. PES pluoštų gamyba sudarė apie 55 % pasaulinės tekstilės pluošto gamybos. Poliesteris yra chemiškai inertiškas, turi didelį kristališkumo laipsnį ir palyginti mažą amorfinę sritį, todėl dažymo ar kito cheminio apdorojimo procesai yra sudėtingesni, reikalaujantys specifinių sąlygų [202].

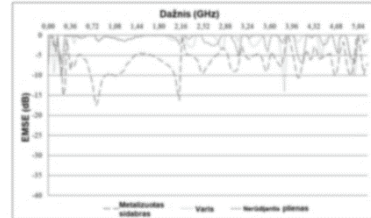
Mokslininkai iš Rumunijos nagrinėjo galimybę padengti vario danga pluoštus, naudojant plazminio dengimo technologiją (angl. *magnetron sputtering*). Darbe buvo tiriami ir lyginami PES audiniai ir skirtingų sudėčių medvilninių audiniai, kurių dviejuose variantuose buvo įterpti laidūs siūlai iš nerūdijančio plieno (metmenų ir ataudų kryptimis), o kituose buvo naudojami sidabru dengti PA66 siūlai (ataudų kryptimi). Visi audinių variantai vėliau buvo padengti iš abiejų pusių magnetroniniu purškimu Cu danga, kurios storis 1200 nm. Nusodintos Cu dangos buvimą patvirtino SEM vaizdai, o atominės absorbcijos testai parodė 0,26–0,8 mg vario kiekį viename medžiagos grame. Ekranavimo efektyvumo testai buvo atlikti pagal ASTM ES-07 standartą. Plazminiu būdu padengto PES audinio EML SE vertės gautos 5–8 dB, medvilninio audinio su nerūdijančio plieno įterptais siūlais 10–20 dB, o audinio su sidabru dengtais PA66 įterptais siūlais 30–35 dB 0,1–1000 MHz dažnių diapazone. Vario dangos, gautos naudojant minėtą plazminio dengimo technologiją, suteikia EML SE 6–10 dB efektyvumą ant nerūdijančio plieno siūlų, įterptų į audinį, ir 2–3 dB efektyvumą ant sidabru dengtų PA66 siūlų, įterptų į audinį [203].

Mokslininkai A. Ojstrsek ir kt. tyrinėjo cheminio modifikavimo būdu vario dalelėmis dengtų poliesterių (PES) audinių pagrindinių fizikinių ir mechaninių savybių kitimą nuo plovimo ciklų skaičiaus ir dilinimo poveikių. Po Cu sluoksnio nusodinimo ant PES audinių tiriamos bandinių grupės šilkografijos būdu buvo padengtos keturiais skirtingais polimerais. Gauti rezultatai parodė, kad poliuretano derva (PUR) ir modifikuota akrilato derva (AR), palyginti su silikono elastomeru polidimetilsiloksanu (PDMS) ir epoksidu, turėjo mažai įtakos PES oro pralaidumui, atsparumui tempimui ir stipriui trūkimo metu. Paviršiaus morfologijos, elektrinės varžos ir spalvos pokyčiai buvo analizuojami didinant bandinių plovimo ciklų skaičių iki 30 ciklų. Nustatyta, kad bandiniai, papildomai dengti PUR, pasirodė tinkamiausi Cu laidžiosios dangos apsaugai ir turėjo mažiausią įtaką PES pluošto fizinėms-mechaninėms savybėms [204].

Turkijos mokslininkas Özkan nagrinėjo varinę vielą ir nerūdijančio plieno vielą apvyniotas poliesterio (PES) gijas, siekdamas patikrinti, ar tiriamo hibridinio verpalų įterpimas į medžiagą pagerins ekranavimo efektyvumą (SE), palyginti su etaloniniais audiniais, pagamintais iš tų pačių žaliavų. 1.6 paveiksle parodytas tirtų megztų medžiagų, pagamintų iš vario / poliesterio, plieno / poliesterio ir dengtu sidabru PA/PES verpalų EML ekranavimo efektyvumo rezultatai medžiagų vertikalia ir horizontalia kryptimi. Mokslininkas nustatė, kad EML SE vertės vertikalia kryptimi buvo didesnės nei horizontalia kryptimi (1.6 pav.) [205].



Mezginių vertikalios krypties EM SE vertės



Mezginių horizontalios krypties EM SE vertės

1.6 pav. Tiriamų mezginių elektromagnetinio lauko ekranavimo savybės [205]

Dengimo metodų apibendrinimas

Tekstilės medžiagoms suteikti naujas funkcijas savybes, tarp jų ir tokias, kaip elektromagnetinių bangų ekranavimas, galima keliais būdais, tačiau vienas plačiai naudojamų būdų yra medžiagų paviršiaus cheminis modifikavimas (dangos nusodinimas cheminiu būdu) (angl. *electroless deposition*). Tai cheminėmis reakcijomis grįstas dengimo procesas, kurio metu metalų, tokių kaip sidabras, aliuminis, varis, nikelis ar geležis, dalelių sluoksniai nusodinami ant dengiamojo paviršiaus. Šiuo dangų formavimo būdu kietų ištisinių dangų (arba plėvelių), metalų miltelių, lydinių ar junginių nusodinimas iš vandeninio arba nevandeninio tirpalo arba lydalo vyksta be elektrolizės poveikio. Priklausomai nuo naudojamo metalo, dengti pluoštai turi didesnę ar mažesnę elektrinę laidumą ir EML ekranavimo efektyvumą. Daugeliu atvejų geresniam metalo dalelių dangos ir pluoštų paviršiaus sukibimui gauti reikalingas išankstinis arba kartu atliekamas pluoštų paviršiaus modifikavimas fiziniiais arba cheminiais metodais [206-209].

Kitas metodas yra dengimas panardinant (angl. *Dip – coating*), kurio metu dengiama medžiaga yra panardinama į dangos medžiagos vandeninį ar kitokį tirpalą. Tai yra lengvas ir ekonomiškąs metodas, plačiai naudojamas daugelyje pramonės sričių, norint nusodinti dangą ant bet kokio pagrindo, įskaitant metalines, keramikos, polimerines plėveles, pluoštines medžiagas ir kt. Procesas gali būti apibrėžtas kaip vandeninės skystosios fazės dangos tirpalų nusodinimas ant siekiamo padengti paviršiaus [210]. Dengiami gaminiai nardinami į norimos dangos tirpalą (pvz., dažų) ir, trumpai išlaikius jame, tam tikru greičiu vengiant vibracijų iškeliami iš jo. Panardinimo būdu suformuotų dangų storis ir morfologija priklauso nuo panardinimo trukmės, ištraukimo iš tirpalo greičio, panardinimo ciklų skaičius, tirpalo tankio ir klampumo, dengiamojo paviršiaus įtempio, dangos tirpalų garavimo sąlygų ir kt. [211].

Nemažai tyrėjų renkami ir sluoksnis po sluoksnio (angl. *Layer-by-layer (L-b-L)*) paviršiaus dengimo technologiją. Šis dengimo būdas yra nuoseklus sluoksnių nusodinimas, siekiant sukurti daugiasluoksnę struktūrą, gerai tinkamas funkcinėms kompozitinėms medžiagoms gauti [212]. Pavyzdžiui, funkciniai kompozitiniai su daugiasluoksnėmis polietilenimino ir grafeno oksido dangomis, padidinančiomis elektrinę laidumą [213], arba grafeno oksido (GO) ir poli (etilenimino) (PEI) daugiasluoksnės membranos selektyviam dujų pralaidumui [214] buvo sėkmingai gauti naudojant L-b-L technologiją.

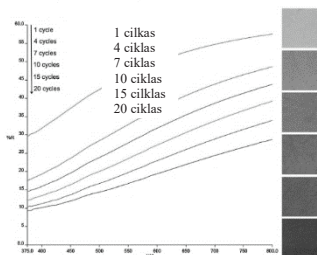
Literatūros apžvalgos metu taip pat buvo rasta mokslinių darbų, kuriuose tyrėjai nagrinėja galimybes formuojant funkcines dangas ant tekstilinių medžiagų jų paviršių apdoroti plazma (angl. *Plasma coating*) [215]. Taip pat yra darbų, kuriuose funkcines savybes suteikiančios dangos yra formuojamos pasitelkiant tam tikrą nestabilių oligomerų (molekulių) (angl. *in-situ*) polimerizacijos mišinyje metodą [216, 217].

1.4. Modifikuotų tekstilinių medžiagų tyrimo būdai

Analizuojant darbus apie funkcinių medžiagų kūrimą, akivaizdu, kad mokslininkams svarbus ne tik galutinio rezultato įvertinimas, tačiau labai daug dėmesio skiriama funkcinių savybių, skirtų modifikavimo procesų eigai ir efektyvumui sekti, suteikimui. Toliau apžvelgiami darbuose rasti tokiam vertinimui dažniausiai naudojami tyrimo metodai.

Spalvos pokytis

Spalvos pokytis dengtose medžiagose yra vienas iš pradinių parametrų, kuriuo galima įvertinti, ar medžiaga dengiasi norima danga. Metodo metu yra stebima, kaip pasikeičia bandomosios medžiagos spalva priklausomai nuo modifikavimo ciklo, proceso trukmės ar kitų su apdorojimo procesais siejamų parametrų pokyčių. Irano mokslininkai nustatė, kad spalva ir jos pokytis gali būti naudojami kaip greitas pradinis būdas lengvai aptikti ir įvertinti dangos formavimą ant modifikuojamo pluošto [218].



1.7 pav. Grafeno oksido danga padengtų medvilninių pluoštų atspindžio spektrų kitimo priklausomybė nuo apdorojimo ciklų skaičiaus (1, 4, 7, 10, 15 ir 20 ciklų). Vaizdai dešinėje yra bandinių nuotraukos [218]

Mokslininkai nagrinėjo grafeno oksido nusodinimą ant medvilninio pluošto, siekdami pakeisti pluošto elektrinio laidumo savybes. Iš 1.7 paveikslu matoma, kad, didinant modifikavimo ciklų skaičių, didėja spalvos pokytis ir mažėja atspindžio vertės. Mokslininkai Carolin Ruffen ir Boris Mahltig ištyrė bazalto pluoštų naudojimą kaip priedą polimerų dangose, naudojamose ant medvilninės tekstilės substratų. Jie nustatė, kad kuo tamsesnė dangos spalva, tuo pluoštas labiau pasidengia danga ir pasižymi geresne apsauga nuo UV spindulių [219]. Kita Irano mokslininkų grupė UV spinduliams slopinti naudojo sidabro nanodaleles ir nustatė, kad spalvos pokytis iki tamsiai rudos spalvos gali būti aukšto UV blokavimo rodiklis [220].

Kinijos ir Australijos mokslininkai nagrinėjo medvilninių verpalų padengimą termochrominiais dažais. Spalvos pokytis buvo vienas iš faktorių, kuris apibūdino

dangos susidarymą, spalvos pokyčiai taip pat leido stebėti srovės stiprumo įtaką verpalų paviršiaus temperatūrai [221].

Masės pokyčio nustatymas

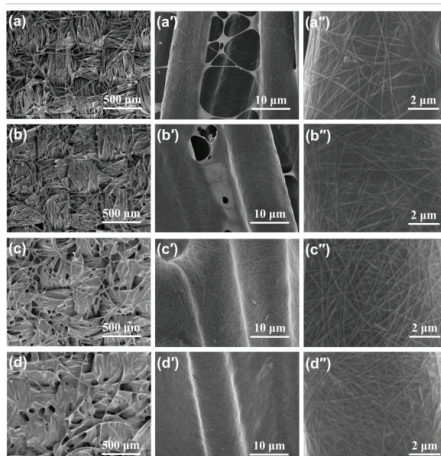
Tekstilinių bandinių masės padidėjimas gali būti laikomas dengimo proceso rodikliu. Daugelis tyrėjų savo darbuose naudoja masės pokyčio matavimus dangos formavimuisi nustatyti.

Mokslininkai iš Indonezijos Y. Rilda ir kt. nagrinėjo galimybę padengti medvilninį pluoštą $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ /chitozano junginiais, kad suteiktų modifikuotiems pluoštams antigrybelinių savybių. Jie tyrė masės pokyčio priklausomybę nuo apdorojimo trukmės [222].

Grupė mokslininkų iš Čekijos pasiūlė paprastą būdą, kaip pagaminti elektrai laidžius daugiafunkčius audinius. Savo darbe jie tyrė medvilnės, nailono ir elastano (80:15:5) megztinius, kuriuos padengė vario nanodalelėmis. Tyrime buvo analizuojamas elektrinių savybių pagerėjimas, didėjant dengto mezginio masei [223].

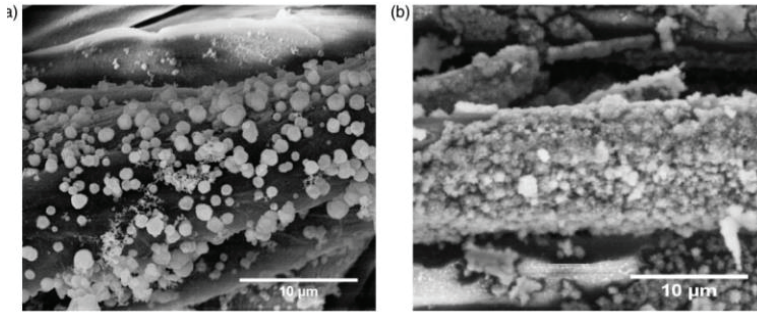
Skenuojamoji elektroninė mikroskopija (SEM)

Skenuojamasis elektroninis mikroskopas (SEM) – tai elektroninis mikroskopas, kuris sukuria mėginio vaizdus skenuodamas pluoštų paviršiuje sufokusuotus elektronus. Elektronai sąveikauja su mėginio atomais, gamindami įvairius signalus, kuriuose yra informacijos apie mėginio paviršiaus topografiją ir sudėtį [224-226]. Sėkmingam mėginių apdorojimo proceso faktui patvirtinti ir kristalų aglomeratų cheminei sudėčiai nustatyti dažniausiai naudojama modifikuotų medžiagų paviršiaus SEM analizė. Mokslininkai L. Jia ir kt. nagrinėjo galimybę pagaminti elektrai labai laidų audinį, skirtą ypač didelio našumo EML ekranams, integruojant sidabro nanovamzdelių ir poliuretano sluoksnius ant anglies pluošto audinių [227]. Tyrėjai analizavo bandinių paviršių morfologijos pokyčius priklausomai nuo apdorojimo ciklų skaičiaus naudodami SEM vaizdus (1.8 pav.). Mokslininkai nustatė, kad, didėjant panardinimo ciklų skaičiui, sluoksnis palaipsniui tapo labiau matomas.



1.8 pav. Audinių paviršiaus morfologija esant skirtingam apdorojimo ciklų skaičiui: (a-a'') 1 ciklas, (b-b'') 3 ciklas, (c-c'') 5 ciklas ir (d-d'') 7 ciklas [227]

Čekijos tyrėjai darbe nagrinėjo elektrai laidžių medvilninių audinių kūrimą *in situ* metodu nusodindami vario daleles. Skenuojamuoju elektroniniu mikroskopu buvo tiriama nusodintų vario dalelių morfologija [228]. Jie nustatė, kad dangos morfologijos pokyčiai priklauso nuo vario sulfato koncentracijos modifikavimo kompozicijose ir nuo modifikavimo ciklų skaičiaus. Taip pat nustatė, kad, esant dengiamosios medžiagos koncentracijai (a), susidaro mažesnės dalelės nei dengiant (b) medžiaga. Dengiant medvilninius pluoštus vario sulfato medžiaga, turinčia mažesnę koncentraciją, galima pasiekti vienodesnę ir tankesnę dangą.



1.9 pav. Vario dengtų audinių SEM vaizdai, esant skirtingai vario sulfato koncentracijai. (a) 2 g/200 ml ir (b) 4 g/200 ml [228]

Austrijos mokslininkas Waleri Root su tyrėjų grupe SEM vaizdų analizę pasitelkė tyrinėdami cheminio modifikavimo būdu variu dengtų austų celiuliozinių audinių paviršių morfologinius pokyčius, kai dengiamo audinio paviršiui aktyvuoti buvo naudojamas pirminis apdorojimas sidabru [229].

Atominė absorbcinė spektroskopija (AAS)

Atominės absorbcijos spektroskopija (AAS) yra mėginiuose esančių cheminių elementų kiekio matavimo metodas, matuojant dominuojančio cheminio elemento sugertą spinduliuotę. Atomai sugeria ultravioletinę arba matomą šviesą ir pereina į aukštesnę energijos lygį. Atominės sugerties metodai matuoja energijos kiekį šviesos fotonų, kuriuos sugeria mėginys, pavidalu. Detektorius matuoja mėginio skleidžiamos šviesos bangos ilgį ir lygina juos su bangų ilgiais, kurie iš pradžių praėjo per mėginį. Tada signalo procesorius integruoja sugerto bangos ilgio pokyčius, kurie rodomi rodmenyje kaip energijos sugerties smailės, esant atskiriems bangos ilgiams. Analitinėje chemijoje AAS yra metodas, dažniausiai naudojamas konkretaus metalo elemento koncentracijai mėginyje nustatyti. [230, 231].

Egipto mokslininkai M. H. El-Rafie, Hanan B. Ahmed ir M. K. Zahran padengė sidabro nanodalelėmis medvilninius pluoštus norėdami suteikti pluoštui antibakterinių savybių. Naudodami AAS jie tyrinėjo sidabro kiekį dengiamuose mėginiuose [232].

Daugelis mokslininkų naudoja kelis metodus norėdami visapusiškai ištirti modifikavimo metu formuojamų dangų charakteristikas. Pavyzdžiui, Brazilijos mokslininkai, tyrinėdami antibakterinės hibridinės natrio alginato ir vario sulfato dangos formavimą ant vienkartinų PP kaukių, susidarantys dangai vertinti pasirinko keletą tyrimo metodų, tarp kurių jau minėti AAS ir SEM, taip pat

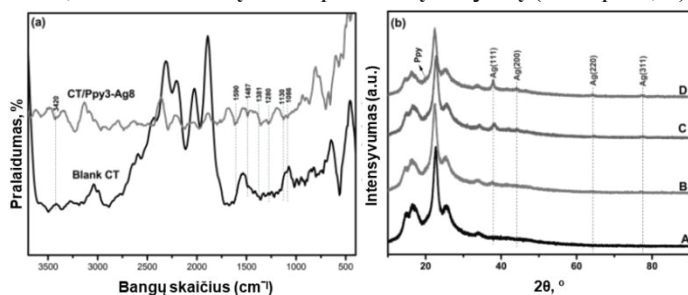
energijos dispersinė rentgeno spektroskopija (EDS) ir Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopija (FTIR) [233].

Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopija (FTIR)

Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopija (FTIR) yra kietųjų medžiagų, skysčių ir dujų fizinių savybių tyrimo metodas, skirtas struktūros pokyčiams vertinti lyginant infraraudonųjų spindulių sugerties intensyvumo pokyčius. FTIR metodas yra ypač naudingas tiriant atomus jungiančių cheminių ryšių pokyčius medžiagų cheminio modifikavimo procesų metu. Šie ryšiai linkę vibruoti dažniais, atitinkančiais infraraudonosios bangos ilgio šviesą, todėl gali būti lengvai sužadinti tokia spinduliuote. Paprastai IR bangos ilgio spektroskopija apima bangų skaičių nuo 200 iki 4000 cm^{-1} [234].

Tyrėjai Rogério A. Bataglioli ir kt. FTIR analizę panaudojo tyrinėdami polipropileninių (PP) apsauginių kaukių medžiagų funkcinių dangų skirtingų formavimo procesų įtaką antibakterinės dangos kokybei vertinti [233].

FTIR spektroskopiją taip pat naudojo Egipto mokslininkai, tyrinėdami sidabro nitrato dangos nusodinimo ant tekstilinio medvilnės/poliesterio pagrindo pirolio garų fazės polimerizacijos metodu efektyvumą. Dėl oksidacijos-redukcijos reakcijos, įvykusios tarp sidabro jonų ir pirolio monomero, susidaro polipirolio-sidabro kompozitas (Ppy-Ag), kaip dangos sluoksnis, suteikiantis dengiamai medžiagai elektrinio laidumo, antibakterinių ir antipireninių savybių (1.10 pav., a) [235].



1.10 pav. CT ir CT/Ppy3-Ag8 FTIR kreivės (a); CT (A), CT/Ppy3-Ag4 (B), CT/Ppy3-Ag6 (C) ir CT/Ppy3-Ag8 RSDA spektrai (D) (b) [235]

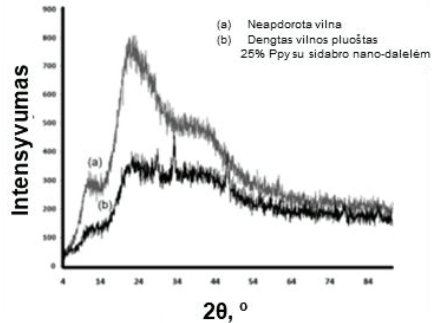
Rentgeno spindulių difrakcinė analizė (RSDA)

Rentgeno spindulių difrakcinė analizė (RSDA) yra neardomas metodas, skirtas suteikti išsamią informaciją apie medžiagos kristalografinę struktūrą, cheminę sudėtį ir fizines savybes [236]. RSDA veikia apšvitinant medžiagą krintančiais rentgeno spinduliais ir užfiksuojant atspindėtų rentgeno spindulių intensyvumą ir sklaidos kampus [237]. RSDA metodai yra pagrįsti kristalams būdingu gebėjimu difraktuoti rentgeno spindulius, leidžiančius tiksliai ištirti kristalinių fazių struktūrą. Naudojant smailės padėtį, galima nustatyti gardelės parametrus, erdvės grupę, atlikti kokybinę fazių analizę [238].

Jau minėta tyrėjų grupė polipirolio-sidabro (Ppy-Ag) / tekstilinio medvilnės / poliesterio pagrindo kompozito dangos kokybei vertinti, be jau minėtų kitų tyrimų, naudojo ir RSDA spektrų analizę (1.10 pav., b), kuri patvirtino sidabro katijonų

redukciją oksiduojant pirolinio monomero, kad būtų gauta Ppy-Ag danga tekstilės paviršiuje [235].

Irano ir Kanados mokslininkai tyrinėjo galimybę padengti vilnos paviršių polipiroliniu (PPy) vienos pakopos UV sukeltos polimerizacijos būdu, naudojant AgNO_3 kaip pirolinio monomero oksidacijos katalizatorių. Tyrėjai nustatė, kad vilnos pluoštai turi dvi tipines hidratuotų kristalų ir α -keratino difrakcijos smailes, kai $2\theta = 11^\circ$ ir 22° (1.11 pav.).



1.11 pav. Neapdorotos vilnos ir vilnos su 25 % PPy/sidabro nanokompozito danga RSDA kreivės [235]

Padengtame vilnos pluošte šių dviejų smailių intensyvumas sumažėjo, o esant $2\theta=33^\circ$ ir 47° atsirado dvi naujos smailes, atitinkančios atitinkamai (111) ir (200) sidabro plokštumas. Pluošto difrakcijos intensyvumas gali sumažėti dėl sidabro nanodalelių dangos arba galimo pluošto kristalinės frakcijos sumažėjimo po padengimo proceso [238].

Elektrinės varžos matavimo metodai

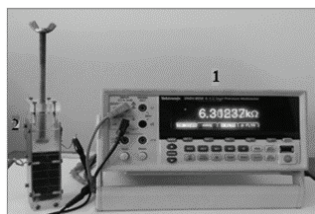
Tekstilės medžiagų elektrinės savybės, nusakančios gebėjimą praleisti elektros srovę, tokios kaip elektrinė varža, elektrinis laidumas, temperatūrinis varžos koeficientas, dielektrinis atsparumas, yra svarbios kuriant tikslines paskirties funkcines medžiagas.

Tekstilės medžiagų, įskaitant pluoštus ir pagamintas medžiagas, elektrinės varžos matavimai visada lieka sudėtinga užduotimi dėl didelio jautrumo daugelio faktorių poveikiui. Sudėtingumą sudaro tiek tinkamo tiriamiems bandiniams metodo paieškos, tiek tinkamiausio rodiklio, apibūdinančio norimą savybę, pasirinkimas.

Skirtingoms mėginių sudėtims ir formoms (pluoštai, pusverpaliai, verpalai, audinys ir t. t.) kartais naudojami įvairūs metodai ir rodikliai, net jei bandoma medžiaga yra ta pati. Skirtinguose metoduose paprastai naudojami rodikliai, kurie duoda rezultatus, kuriuos sunku palyginti ar interpretuoti arba kurie neišreiškia esminių tiriamų medžiagų savybių [239].

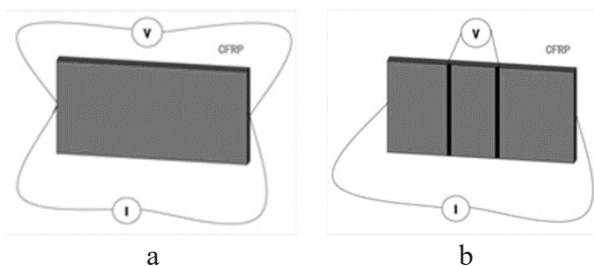
Laidžių audinių bandinių dažniausiai matuojama dviejų tipų elektrinė varža: kontaktinė ir matuojama per visą bandinio ilgį. Tyrinėjami elektrai laidžių mezginių savybės, Honkongo mokslininkai analizavo, kaip didėja su ilgiu susijusi varža didėjant bandinių ištempimui ir kaip kontaktinė varža mažėja dėl kontaktinės jėgos poveikio [240].

Laidžių bandinių ominė varža gali būti matuojama keliais prietaisais ir įvairiais metodais, pavyzdžiui, matuojant srovę ir įtampą ampermetrais ir voltmetrais, lyginant žinomą su nežinomu pasipriešinimu arba naudojant paprastus ir skaitmeninius omometrus, taip pat skirtingus matavimo gnybtus. Mokslininkai iš Albanijos pritaikė tekstilės varžos matavimo sąranką odos elektros laidumui matuoti. Savo darbe jie matavo suspausto mėginio elektrinę varžą, kurią išmatavo Tektronix DMM4050 multimetru, sujungtu su įtampos šaltiniu, naudodami 10 V nuolatinę srovę (1.12 pav.) [239].



1.12 pav. Matavimo sąranka. 1 – multimetras, 2 – matavimo elementas [239]

Kiti mokslininkai naudoja dviejų arba keturių elektrodų matavimo metodus (1.13 pav.).

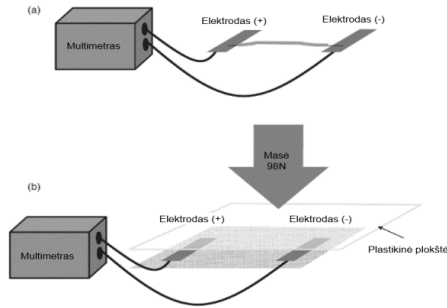


1.13 pav. Elektrinės varžos matavimo metodai: a – dviejų elektrodų, b – keturių elektrodų [241]

Dviejų elektrodų metodas gali padėti išvengti mechaninio poveikio vidinėms pluoštų struktūroms. Antra, jis gali užtikrinti, kad išmatuotas potencialų skirtumas atspindėtų visą poveikį pluoštui visame mėginio skerspjūvyje.

Keturių elektrodų metodas dažnai naudojamas kompozitų elektrinių savybių tyrimuose. Matavimams naudojami vidiniai ar išoriniai elektrodai arba gnybtai. Palyginti su dviejų elektrodų metodu, keturių elektrodų metodas dažniausiai naudojamas varžos pokyčiams stebėti [242].

Korėjos mokslininkai varžai matuoti pasirinko schemą, esančią 1.14 paveiksle. Mokslininkai pagamino dviejų skirtingų tipų šerdies verpalus, kurių laidžioji medžiaga buvo sidabruotos nailono gijos.



1.14 pav. Elektrinės varžos matavimas: a) laidžių siūlų; b) audinio [243]

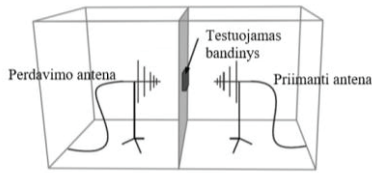
Elektrinės tekstilinių medžiagų ir kompozitų iš jų savybės tiesiogiai susijusios su EML ekranavimo savybėmis. Toliau apžvelgsime moksliniuose tyrimuose naudojamus EML spinduliuotės slopinimo efektyvumo matavimo metodus.

Ekranavimo efektyvumo matavimas (pagal IEEE-STD 299 / MIL-STD 285)

Yra keletas standartizuotų matavimo metodų, kuriais galima nustatyti EML ekranų ar jų komponentų, pavyzdžiui, elektrai laidžių tarpinių sluoksnių, EML spinduliuotės ekranavimo našumo vertę. Tačiau šiuos standartizuotus metodus galima naudoti ne visada, nes jiems reikia tiksliai apibrėžtų matmenų mėginių, kurių kartais neįmanoma padaryti dėl ekranuojančios medžiagos savybių, matuojamo objekto gabaritų. Tokiais atvejais būtina suprojektuota matavimo įranga, kuri skiriasi nuo standartinės įrangos. Pagal užsakymą pagaminta matavimo įranga gali būti pritaikyta naudoti matuojant tam tikros konkrečios formos ir / ar dydžio bandinius. Deja, duomenis, gautus naudojant pritaikytą įrangą, sunku lyginti su kitų tyrėjų darbuose pagal standartus gautais duomenimis.

MIL-STD-285 ekranavimo efektyvumo vertinimo metodas buvo sukurtas JAV kariniams tikslams ir paskelbtas 1956 m. [244]. Tai bene dažniausiai naudojamas standartas, apimantis EML ekranų slopinimo efektyvumo matavimus dažnių diapazone nuo 100 kHz iki 10 GHz. Šis standartas apibrėžia spinduliuotės dažnius ir EML komponentus, kurie turi būti tikrinami, nurodo reikalingą įrangą bei antenos konfigūraciją. Signalo šaltinis yra bandomo korpuso viduje, o matavimo prietaisai yra išorėje.

Metodo esmė yra tai, kad vienoje pertvara perskirtos patalpos pusėje yra siųstuvo antena, o kitoje – imtuvo antena. Antenos nukreiptos viena į kitą ir yra fiksuotu atstumu viena nuo kitos. Siųstuvas siunčia pastovų signalą, o imtuvas matuoja signalą, kuris praeina pro įtaisytus bandinius, kurie yra įtvirtinti pertvaros angoje Indijos tyrėjų grupė matavimus pagal MIL-STD-285 metodiką naudojo tyrinėdami skirtingų metalinių tinklelių panaudojimo efektyvumą EML poveikiui slopinti (1.15 pav.). Tyrėjai pastebėjo, kad metodo trūkumai yra tai, kad išmatuotos vertės priklauso nuo antenos padėties ir elektromagnetinių bangų atspindžio patalpų viduje, dėl to matavimų pakartojamumas prastėja [245].



1.15 pav. Ekranavimo efektyvumo matavimas pagal MIL-STD-285 (modifikuota iš [245])

Buvo sukurta patobulinta MIL-STD-285 metodo versija, kai atspindžių problema buvo sumažinta kameroje naudojant sugeriančią medžiagą [246]. Senoji standartinio metodo MIL-STD-285 versija buvo pakeista į IEEE-STD-299:2006 [247].

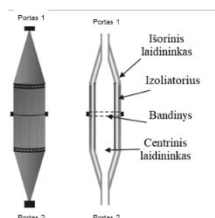
Šis metodas naudojamas ir pastarųjų metų tyrimuose. Pavyzdžiui, Rumunijos mokslininkai šiuo metodu tyrė ir lygino EML ekranų iš vario / plastiko kompozitų ir tik vario vielų tinklų EML spinduliuotės slopinimo efektyvumą [248]. Savo naujausius tyrimus 2022 m. Švedijoje vykusioje konferencijoje pristatė Olandijos mokslininkų grupė, kuri tyrė ir analizavo dviem skirtingais matavimo metodais IEEE 299.1 ir VG95373 gaunamų EML ekranavimo efektyvumo matavimų rezultatus [249].

Koaksialinės perdavimo linijos matavimas

Šiuo bandymo metodu galima nustatyti plokščių medžiagų nedidelių bandinių ekranavimo efektyvumą, ir jis dažniausiai naudojamas lyginamiesiems bandymams. Etaloninis bandinys yra specialiaame laikymo bloke, ir proceso metu registruojama įtampa, kurią jis gauna keliais dažniais. Tada etaloninis bandinys pakeičiamas bandomuoju mėginiu, su kuriuo atliekama ta pati bandymų serija. Palyginus etaloninio ir bandomojo mėginio rezultatus, nustatomas galios santykis su ekranavimo medžiaga.

ASTM ES7- 83 ir ASTM D4935 standartai

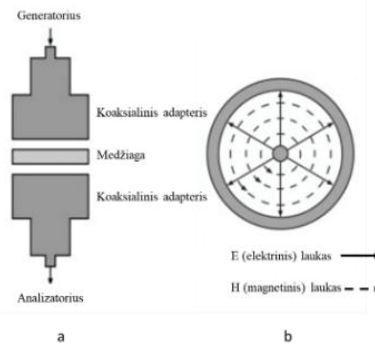
TEM (skersinis elektromagnetinis) (angl. *transverse electromagnetic (TEM)*) elementas yra išplėsta bendraašio perdavimo linija su kūginiais galais, todėl ją galima prijungti prie įprastos koaksialinės linijos ir naudoti kaip mėginio laikiklį atliekant SE matavimus. Bandymo metodai, naudojantys koaksialinį TEM elementą medžiagos ekranavimo savybei įvertinti, yra pagrįsti idealaus neriboto plokštumos ekrano, esančio laisvoje erdvėje, tolimųjų laukų zonoje atveju ir bandinio pavyzdžio, įterpto į ekraną, matematinio lygiavertiškumu [250].



1.16 pav. ASTM ES7-83 naudojamas TEM elementas koaksialinei perdavimo linijai (modifikuota iš [251])

Šis matavimo metodas pagrįstas talpos principu. Prietaisą sudaro dvi nepriklausomos žvalarinės varpelio formos dalys, kurios atskirtos tiriamąja medžiaga [252, 253]. Vidinis ir išorinis mėginio skersmuo atitinka koaksialinių jungiamųjų detalių vidinių ir išorinių laidininkų skersmenis. Įvesties ir išvesties galia matuojama tinklo analizatoriumi ir pakeičiama, kad būtų galima apskaičiuoti medžiagos ekranavimo efektyvumą [254].

Aukščiau nurodyta technologija buvo patobulinta pakeičiant kūginį bendraašio perdavimo linijos elementą į flanšinę koaksialinę perdavimo liniją, kaip parodyta 1.17 paveiksle.



1.17 pav. Flanšinis koaksialinės perdavimo linijos įtaisas, naudojamas ASTMD4935-10 sąrankoje (modifikuota [255])

Pakartojamumas yra didžiausias šio metodo privalumas. Koaksialinės perdavimo linijos metodai pasiekia labai gerus rezultatus 30 MHz–1,5 GHz dažnių diapazone. Tačiau buvo stengiamasi padidinti šį dažnių diapazoną iki 18 GHz.

Šiuo metodu mokslininkai iš Čekijos tyrinėjo, kaip keičiasi EML ekranavimo efektyvumas priklausomai nuo laidžiųjų siūlų išdėstymo geometrijos ir drėgmės bandiniuose. Darbe jie naudojo hibridinius verpalus, kurių sudėtyje į polipropileno pluoštus skirtingais kiekiais įverpė nerūdijančio pluošto gijas. Šiuos hibridinius verpalus mokslininkai naudojo skirtingų bandinių gamybai, įaudžiant juos į medvilninį audinį [256].

Dviejų TEM elementų metodas

Nors koaksialinės perdavimo linijos metodas gali apskaičiuoti medžiagos ekranavimo efektyvumą naudojant tolimojo elektromagnetinio lauko srities šaltinio modeliavimą, dviejų TEM elementų metodas gali apskaičiuoti medžiagos ekranavimo efektyvumą naudojant artimojo elektromagnetinio lauko srities šaltinius. Artimojo lauko skaičiavimai daugiausia atliekami siekiant nustatyti ekrano atsparumą tam tikriems EMT spinduliams, veikiantiems arti esančio mėginio. Dvigubas TEM elementas susideda iš dviejų TEM elementų, kurie yra sujungti per mažą bendrą angą elementus jungiančioje sienelėje (1.18 pav.). Bandinys perduoda energiją iš skleidžiančio elemento į priimantįjį.



1.18 pav. Dviguba TEM elementų EML SE matavimo schema [257]

Vienas TEM elementas yra prijungtas prie signalo šaltinio, antrasis TEM elementas turi du išėjimus, kuriuose atitinkamai galima išmatuoti elektrinio lauko ir magnetinio lauko poveikį. Jungiamojoje angoje yra montuojamas tiriamasis mėginys. Puiki šio metodo savybė yra ta, kad vienu metu galima ištirti tiek elektrinio, tiek magnetinio lauko ekranavimą.

Mokslininkų grupė, tyrinėjusi laidžių medvilninių mezginių su įmegztomis plieno vielutėmis EML SE efektyvumą ASTM4935-10 metodu, literatūros apžvalgoje pateikė EML ekranuojančios tekstilės medžiagų klasifikavimą pagal jų naudojimo paskirtį (1.2 lentelė).

1.2 lentelė. Tekstilės elektromagnetinio efektyvumo diapazonas [258].

Tipas	Klasė	Ekranavimas efektyvumas (dB)	Klasifikacija
I klasė Profesionalus naudojimas	5	SE >60 dB	Puikus
	4	60 dB ≥ SE >50 dB	Labai gerai
	3	50 dB ≥ SE >40 dB	Gerai
	2	40 dB ≥ SE >30 dB	Vidutiniškai geras
	1	30 dB ≥ SE >20 dB	Gerai
II klasė Bendroji naudojimo paskirtis	5	SE > 30 dB	Puikus
	4	30 dB ≥ SE >20 dB	Labai gerai
	3	20 dB ≥ SE >10 dB	Gerai
	2	10 dB ≥ SE >7 dB	Vidutiniškai geras
	1	7 dB ≥ SE >5 dB	Gerai

Tekstilės medžiagoms, naudojamoms apsaugai nuo EML, atliekama atranka, atsižvelgiant į jų naudojimo sritį: profesionali apsauga ar bendras naudojimas (1 lentelė). Pirmajai klasei priskiriama medicinos įranga, elektronikos gamintojui skirta profesionali apsauginė uniforma, elektroninis rinkinys ar kita. Antrajai klasei priskiriami laisvalaikio drabužiai, biuro uniformos, motinystės suknelės, elektroniniai prietaisai ir su ryšiu susiję produktai ar kt. [259].

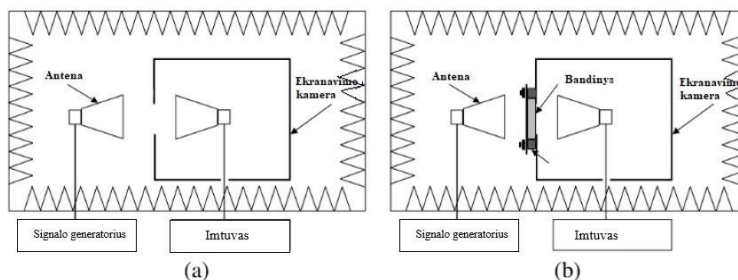
Beaidės kameros testas

Kai kuriais atvejais neįmanoma panaikinti aplinkos EML triukšmų, todėl tiksliai EML SE matavimams tikslinga naudoti visiškai izoliuotą nuo išorinių EML bangų patalpą, vadinamą beaide kamera. Kameros centre esančioje absorberiais dengtoje sienelėje yra ertmė tiriamam bandiniui tvirtinti, kurios priekinėje pusėje yra sumontuojamos EML sklaidžiantys ir atspindžio bangas

gaudanti antenos, o už bandinio – praėjusias bangas gaudanti antena-imtuvas. Siunčiamas signalas pradžioje matuojamas be bandinio (1.19 pav., a), vėliau bandinys yra tvirtinamas tam skirtoje angoje ir signalas vėl išmatuojamas (1.19 pav., b) [260].

Vilniaus fizinių ir technologijos mokslų centro (FTMC) Mikrobangų laboratorijoje įkūrus specialiais absorberiais dengtą beaidę kamerą, Lietuvos mokslininkai gavo daugiau galimybių kurti ir tyrinėti EML slopinimo savybėmis pasižyminčias medžiagas [261]. Šioje laboratorijoje atliekami moksliniai tyrimai su EML SE savybėmis pasižyminčiomis medžiagomis dažnių diapazone nuo 300 MHz iki 100 GHz.

Tarptautinė Lietuvos ir Švedijos tyrėjų grupė tyrinėjo galimybę pritaikyti analitinį elektromagnetinio lauko ekranavimo efektyvumo skaičiavimo metodą ir gautus duomenis lygino su FTMC laboratorijos išmatuotomis vertėmis. Darbe mokslininkai tyrinėjo skirtingų gamintojų langų stiklus ir FTMC laboratorijos gautus rezultatus lygino su „SAAB Aeronautics“ tyrėjų iš Švedijos gautais rezultatais [262].



1.19 pav. Ekranavimo kameros matavimo schema [260]

FTMC Tekstilės instituto mokslininkų grupė tyrinėjo medvilnės / PES audinių modifikavimo laidžiais priedais galimybes, siekiant suteikti audiniams EML slopinimo savybių. Savo darbe mokslininkai audinį modifikavo dviem būdais: audinio paviršių padengiant laidžiu polimeru ir anglies (suodžių) užpildo mišiniu arba į audinį įaudžiant kombinuotą PES/plieno gijų. Geriausi rezultatai buvo pirmojo varianto audinių, padengtų laidžia danga. Matavimai buvo atliekami dažnių diapazone nuo 2 GHz iki 20 GHz [263].

Taip pat Lietuvos mokslininkai tyrinėjo laidžiosios dangos formavimo būdo ir jos pasklidimo vienodumo įtaką tekstilės EML ekranavimo efektyvumui. Audinių pavyzdžiai buvo padengti preparatu, kuriame yra konjuguotų polimerų sistema PEDOT-PSS naudojant šilkografiją, tam tikru kvadratinio raštu (pirmoji grupė) arba skirtingo storio ištisine danga (antroji grupė). Palyginimo tikslu buvo naudojami laidūs tekstilės audiniai su metalizuotais siūlais (trečioji grupė). Mokslininkai nustatė, kad padengtų audinių ekranavimo savybės yra pastovios visame tiriamajame 2–12 GHz diapazone. Nustatyta, kad dangos sluoksnis (g/m^2) turi didelę įtaką ekranavimo efektyvumui SE. Padidinus dangos sluoksnį iki 18 g/m^2 , pasiekta patenkinama 20 dB ekranavimo vertė [264].

Turkijos mokslininkai savo tyrime iš medvilninių siro verpalų ir hibridinių verpalų su plieno šerdimi apskritiminio mezgimo mašina pagamino mezginius, keisdami mezgimo parametrus ir struktūras. Mokslininkai nustatė, kad šiame tyrime naudoti siūlai su nerūdijančio plieno šerdimi yra veiksmingi EML SE efektyvumui. Taip pat nustatyta, kad mezginių su šiais hibridiniais siūlais SE vertės priklauso ne tik nuo laidžiojo užpildo kiekio, bet ir nuo laidžiojo užpildo orientacijos ir užpildo krypties [265].

Kiti Turkijos mokslininkai taip pat tyrinėjo medvilninių ir medvilninių / nerūdijančio plieno gijų mezginių EML SE efektyvumą. EML ekranavimo tyrimai buvo atliekami ir beaidėje kameroje, ir naudojant koaksialinės linijos perdavimo sąranką 1–18 GHz diapazone. Mokslininkai nustatė, kad abiem būdais atlikti tyrimo rezultatai labai panašūs [266].

Apibendrinimas

Apibendrinant apžvelgtus visus tyrimų metodus, naudojamus modifikuotų pluoštų tyrimams, galima matyti, kad dangos kokybei vertinti ir modifikuotų medžiagų paviršiaus morfologijai analizuoti dažniausiai naudojami keli metodai. Pradinis dangos susidarymo vertinimas galimas naudojant spalvos pokyčio stebėjimą, jis leidžia suprasti, ar pageidaujama medžiaga nusėdo ant dengiamo pluošto. Kitas dažnas modifikavimo efektyvumo stebėjimo metodas yra masės pokyčio matavimas, kuris leidžia nustatyti dengiamos medžiagos masės pokyčio priklausomybę nuo taikomo apdorojimo sąlygų. Atliekama SEM vaizdų analizė leidžia tyrinėti dengiamo paviršiaus morfologiją, vertinti formuojamos dangos kokybę. Modifikuotų pluoštų paviršiaus RSDA spektroskopija naudojama modifikuojamų kristalinių medžiagų struktūrai analizuoti. Elektrinės varžos matavimai leidžia nustatyti modifikuojamų medžiagų elektrinių savybių pokyčius, kas leidžia prognozuoti galimas modifikuotų medžiagų EML slopinimo savybes. EML slopinimo efektyvumo tyrimui darbuose naudojami tiek standartiniai, tiek adaptuoti metodai. Vienas naujesnių matavimo metodų yra EML SE tyrimai beaidėje kameroje. Tokia kamera yra įrengta ir Vilniaus FTMC Mikrobangų laboratorijoje.

1.5. Funkcinių tekstilės medžiagų kūrimas modifikuojant vario junginiais

Varis yra vienas iš seniausių žmonių naudojamų metalų. Tai natūralus metalas, gamtoje randamas mineraluose malachite, kuprite, azūrite, bornite ir chalkopirite [267]. Varis svarbi medžiaga, kuri buvo plačiai naudojama daugelyje sričių dėl didelio elektros ir šilumos laidumo bei puikaus antibakterinio poveikio patogenams [268]. Atsižvelgdami į tai, mokslininkai ėmėsi iniciatyvų paruošti superhidrofobinius varinius paviršius, pasižyminčius puikiomis savybėmis. Todėl varis yra labai patraukli žaliava moksliniams tyrimams, siekiant suteikti medžiagoms naujų savybių.

Vieną iš vario pritaikymų modifikuojant pluoštus ištyrė mokslininkai Thirumalaisamy Suryaprabha ir Mathur Gopalakrishnan Sethuraman. Jie savo darbe *in situ* metodu nusodino ant medvilninio pluošto varį, suteikdami medvilnei superhidrofobiškumo ir antibakterinio aktyvumo savybių. Vario dangos ant

medvilninio pluošto nusodinimas buvo atliktas chemiškai redukuojant vario acetatą askorbo rūgštimi kambario temperatūroje uždromis sąlygomis, o dengto audinio hidrofobizavimas buvo atliktas panardinant variu dengtą audinį į 10 ml 0,1 % stearino rūgšties tirpalą, maždaug 12 valandų kambario temperatūroje uždromis sąlygomis. Tyrimo rezultatai aiškiai atskleidė, kad šiuo paprastu apdorojimo metodu galima paruošti vandeniui atsparius, savaime išsivalančius medvilninius audinius, pasižyminčius antibakteriniu poveikiu [269].

Literatūroje labai dažnai galima sutikti mokslinių tyrimų, kuriuose tekstilės medžiagoms dengti dažniausiai naudojami CuS arba CuO junginiai.

Varis yra metalas, priklausantis vienuoliktajai periodinės lentelės grupei. Yra dvi vario junginių serijos, priklausomai nuo jo valentingumo būsenos: pirmoji grupė yra vario junginiai, gaunami iš vario oksido, Cu₂O (raudonos spalvos) ir turintys Cu⁺¹ joną; antroji grupė yra vario junginiai, gaunami iš vario oksido, CuO (juodos spalvos) ir turintys Cu⁺² jonų [270]. Nanolygmeniu CuO yra stabilus ir ilgai neskyla [271], puikiai pritaikomas katalizėje [272], aukštos temperatūros superlaidininkuose [273], saulės elementuose [274, 275], cheminiuose ir dujų jutikliuose [276] ir ličio jonų baterijose [277]. Taip pat ši medžiaga gali būti naudojama medicinoje kaip antibakterinis [278, 279], antivirusinis [280, 281] ir antigrybelinis užpildas [282-284].

Vario sulfidas yra dvejetainė neorganinė medžiaga, kurios bendroji formulė Cu_xS_y. Jo yra ir sintetinėse medžiagose, ir mineraluose CuS (kovelito) ir Cu₂S (chalkocito) pavidalu. Vario sulfidas yra vienas iš svarbiausių metalo chalkogenidų, dėl savo ypatingų savybių ir galimo pritaikymo pastaruoju metu sulaukęs didelio susidomėjimo. Vario sulfidas pasižymi puikiomis metalinėmis savybėmis ir gali būti lengvai transformuojamas į superlaidininkus maždaug 1,6 K temperatūroje [285]. Per pastaruosius kelis dešimtmečius CuS nanostruktūrų sintezė ir apibūdinimas tapo įdomia tyrimų sritimi. Pastebėta, kad šios medžiagos savybės priklauso nuo morfologijų, tokių kaip nanoplokštelės, nanovamzdeliai, tuščiavidurės sferos, nanorodeliai, į gėles panašios struktūros, nanojuostos ir sudėtingos hierarchinės mikro-/nanostruktūros [286].

Kitas vario taikymo būdas cheminis tekstilės medžiagų paviršiaus modifikavimas plonomis dvinario chalkogenido dangomis, pavyzdžiui, vario selenidais.

Vario selenidas yra svarbus pirmosios eilės pereinamųjų metalų chalkogenidų [287-292] narys ir turi skirtingą sudėtį, stechiometrines ir nestechiometrines formas. Egzistuoja kaip kubinis Cu₂Se (bellidoitas), ortorombinis Cu₂Se, monoklininis Cu₂Se, tetragoninis Cu₃Se₂ (umangitas), kubinis Cu_{2-x}Se (berzelianitas), šešiakampis CuSe, Cu_{0,87}Se (klockmanitas), ortorombinis Cu₅Se₄ (athabascaite) [293].

Vario selenidas (CuSe) priklauso sudėtinėms puslaidinikinėms medžiagoms. Vario selenidai labai dažnai naudojami gaminant saulės elementus, šiuo būdu gaunami ekonomiškai efektyvūs ir didelio efektyvumo įrenginiai, naudojami konvertuojant saulės energiją. CuSe taip pat naudojamas gaminant fotovoltinius prietaisus, tokius kaip langų medžiaga, superjoninis laidininkas, elektrooptiniai prietaisai, optinis filtras, termoelektrinis keitiklis ir fotoelektrocheminis elementas. CuSe medžiaga pastaraisiais metais buvo viena iš labiausiai ištirtų. Daug tyrimų

buvo skirta kristalinės dangos struktūros fazėms išanalizuoti, priklausomai nuo naudojamų medžiagų ir augimo metodų [294-296]. Taip pat metalo chalkogenido junginių su puslaidininkine struktūra fizinės savybės gali nuolat keistis keičiantis cheminei junginio sudėčiai [297]. Šie darbai leido nustatyti elektrines ir optines savybes, kurios yra svarbios kuriant saulės elementus [298], superjoninius laidininkus [299], optines dangas [300], lazerius [301].

Literatūroje galima rasti kelis vario selenido nusodinimo būdus (pvz., selenizavimas [302], vakuuminis garinimas [303], kietojo kūno reakcija [304] ir cheminis nusodinimas vonioje) [305].

Randama daug darbų, kuriuose mokslininkai nagrinėja vario selenido medžiagą siekdami sukurti p tipo laidžią plėvelę.

Mokslininkai iš Kinijos nusodino vario selenido plėvelę ant stiklo pagrindo. Jie suformavo p tipo plėvelę ir nusodino šią plėvelę ant stiklo pagrindo kambario temperatūroje magnetrono purškimo būdu. Ištirtas purškimo galios poveikis vario selenido plonų plėvelių kristališkumui, paviršiaus morfologijai, optinėms ir elektrinėms savybėms. Reguluojant purškimo galią, nusodintų plėvelių storis svyravo nuo 225 nm iki 375 nm. Vario selenido plona plėvelė, nusodinta esant optimaliai purškimo galiai, pasižymi geriausiu kristališkumu, plačiausiu 2,40 eV optiniu diapazonu ir mažiausia elektrine varža – $3,94 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ [306].

Indijos mokslininkai terminiu garinimu suformavo plonas vario selenido plėveles esant skirtingoms substrato temperatūroms. Ištyrė substrato temperatūros įtaką plėvelės struktūrai, morfologijai, optinėms ir elektrinėms savybėms. Šios plėvelės morfologija parodo įvairias formas – nuo išsibarsčiusių grūdelių iki kristalų. Be to, mokslininkai nustatė, kad tokios plėvelės elektrinė varža yra $10^{-4} \Omega \text{ cm}$ [307].

Italijos ir Vokietijos mokslininkų grupės nagrinėjo galimybę sukurti lanksčią elektrai laidžią plėvelę. Savo darbe mokslininkai liejimo būdu nusodino dvi skirtingas medžiagas: Cu_{2-x}Se nanokristalus ir CuSe nanoplėvelę ant skirtingų medžiagų (polivinilchlorido (PVC), polivinilo alkoholio (PVA), popieriaus). Po nusodinimo proceso buvo atliekamas laidumo bandymas lenkiant, tempiant ir lankstant. Mokslininkai nustatė, kad CuSe nanoplėvele apdoroto popieriaus varža, neveikiant mechaniškai (nelankstant), pasiekė 293,3 Ω vertę, tačiau jau po penkių lankstymo ciklų ši vertė sumažėjo 22,5 %, palyginti su pradine verte. Mokslininkai priėjo išvadą, kad mechaninis poveikis blogina varžos vertes [308].

Indijos mokslininkai ištyrė vario selenido (CuSe) plonos plėvelės formavimą ant amorfinio stiklo substrato iš vandeninės šarminės terpės, naudodami tirpalo auginimo techniką (SGT) kambario temperatūroje. Mokslininkai nustatė, kad kambario temperatūroje suformuota vario selenido plėveles elektrinė varža yra $1,6 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ [309].

Vario selenidai kaip danga dažniausiai naudojami plonų plėvelių pavidalu. Mokslininkų grupė iš Serbijos ir Egipto tyrinėjo plonas, trijų skirtingų storių vario selenido plėveles, kurios buvo paruoštos vakuuminio garinimo metodu ant stiklo pagrindo kambario temperatūroje. Mokslininkai tyrinėjo plėvelių optines ir fotoluminescencines savybes [310].

Korėjos mokslininkai, naudodami radijo dažnio (RF) magnetroninį sujungimą, gamina plonas vario selenido plėveles (TF) su įvairiais Se santykiais. Mokslininkų teigimu, norint stebėti, kaip keičiasi cheminės ir fizinės savybės, remiantis morfologija, metalinio Cu ir nemetalinio Se santykis sureguliuojamas taip, kad susidarytų kelios skirtingos kompozicijos [311].

Visi darbai buvo skirti vario selenido plėvelei formuoti, dažniausiai ši plėvelė formuojama ant stiklo pagrindo naudojant skirtingas medžiagas ir jų koncentracijas, skirtingus modifikavimo metodus, modifikavimo trukmes ir skirtingas modifikavimo temperatūras. Tačiau rasti literatūroje tyrimų, kurių metu buvo siekiama modifikuoti tekstilines medžiagas, nepavyko. Tačiau rasta tyrimų, kurių metu buvo nustatyta, kad EML ekranavimo efektas buvo pasiektas padengus kai kurias tekstilės medžiagas sidabro selenidų sluoksniu [312, 313]. Nagrinėjant šio darbo medžiagą galima manyti, kad vario selenidais taip pat galima padengti tekstilės pluoštus.

1.6. Literatūros apžvalgos apibendrinimas

Literatūros šaltinių analizė parodė, kad, sparčiai augant žmonių populiacijai ir kintant vartojimo įpročiams, auga ir tekstilės medžiagų poreikis, dėl ko sparčiai daugėja ir tekstilinių atliekų. Tai opi šių dienų problema, kelianti didelį susirūpinimą, kadangi dauguma šių į sąvartynus išmetamų atliekų yra natūraliai nesuirstančios medžiagos. Vienas iš būdų, kuris sumažintų tokio tipo atliekų srautus, yra antrinis medžiagų panaudojimas. Kita šiandienos problema yra didelis žmonių gyvenamosios aplinkos užterštumas EML spinduliuote, todėl vis aktualesni tampa šio poveikio sumažinimo galimybių sprendimo uždaviniai. Nors intensyvi šiuolaikinių technologijų plėtra atveria naujas galimybes medžiagų kūrėjams, tačiau spartūs technologinių naujovių tempai kartu kelia vis didesnius reikalavimus naujų medžiagų savybėms. Mokslininkai stengiasi suteikti medžiagoms naujų tikslinių funkcinių savybių, tokių kaip antibakterinis poveikis, atsparumas ugniai, elektromagnetinio lauko ekranavimas ir kt., arba jų kompleksus tai pačiai medžiagai. Tekstilės atliekų panaudojimas kuriant naujų savybių turinčias medžiagas yra labai perspektyvi sritis.

Siekdami suteikti medžiagoms EML ekranavimo savybių, mokslininkai dažniausiai renkasi metalo įterpimą į medžiagas nuo nanodalelių nusodinimo iki metalinių siūlų įterpimo į audinį ar mezginį. Labai dažnai kaip ekranuojanti medžiaga pasirenkamas varis, nes jis pasižymi geru elektros laidumu. Vario selenidas turi p tipo puslaidininkinių savybių, tačiau naudojant šią medžiagą dažniausiai yra suformuojamos plėvelės ant stiklo pagrindo. Literatūroje nerasta darbų apie bandymus vario selenidą nusodinti ant tekstilinių medžiagų, tačiau yra darbų, kuriuose tekstilės medžiagos buvo dengiamos sidabro selenidais, siekiant suteikti medžiagoms EML slopinimo savybių. Atlikus minėtų darbų analizę, buvo nuspręsta ištirti galimybes įvairias tekstilės medžiagas modifikuoti vario selenidais kaip pigesniu sidabro selenidų pakaitalu, nes žinoma, kad vario elektrinis laidumas beveik atitinka sidabro laidumą [314].




2. NAUDOTOS MEDŽIAGOS IR TYRIMŲ METODIKA







Šiame skyriuje pateikiama informacija apie darbe tirtas medžiagas ir jų modifikavimo vario selenidais metodiką. Aprašyti tyrimo metodai, kuriais buvo siekiama stebėti ir vertinti vario selenidų kristalų dangos formavimo eigą ir efektyvumą.

2.1. Medžiagos

Darbe buvo tiriamos skirtingos pluoštinės sudėties pramoninių mezgimo ir audimo verpalų ir siūlų atliekos iš Lietuvos įmonių bei skirtingos sudėties neaustinės medžiagos, pagamintos iš smulkintų tekstilinių atliekų. Tyrimams parinkti verpalų ir siūlų variantai apima tris labiausiai paplitusias pluoštų grupes: tai natūralūs baltyminiai, natūralūs celiulioziniai ir sintetiniai pluoštai (2.1 lentelė). Visiems tyrimams buvo naudojami 1 m ilgio bandiniai, paruošti karpant pakabinius ant liniuotės ir naudojant svarelį.

2.1 lentelė. Darbe tirtų pramoninių verpalų ir siūlų atliekų duomenys


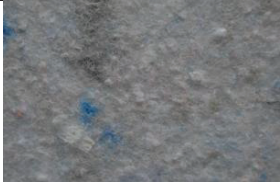




Pluoštų grupės		Bandiniai	Vaizdas	Ypatybės
Natūralūs	Baltyminiai	Vilnoniai verpalai		100 % avių vilna, 33,3 ±0,01 tex kočiotiniai verpalai
	Celiulioziniai	Lininiai verpalai		52,7 ±0,02 tex balinto lino suktiniai verpalai
		Medvilniniai verpalai		47,6 ±0,02 tex, balti medvilninės pluošto suktiniai verpalai

		Bambuko viskozės verpalai		59,7 ±0,03 tex bambuko pluošto suktiniai verpalai
		Ramės luošto verpalai		64,60 ±0,03 tex ramės pluošto sukciniai verpalai
Sintetiniai pluoštai		PA6 pluošto siūlai		18,00 ±0,02 tex tekstūruoti poliamido 6 pluošto siūlai
		PA6.6 pluošto siūlai		28,94 ±0,02 tex poliamido 6.6 pluošto daugiagijai siūlai
		PAN pluošto verpalai		64,50 ±0,03 tex poliakrilnitrilinio pluošto sukciniai verpalai
		PES pluošto siūlai		25,75 ±0,02 tex polietilentereftalato pluošto daugiagijai poliesteriniai siūlai

Kita darbe tirta bandinių grupė yra neaustinės medžiagos, iš įvairių tekstilės atliekų mišinių pagamintos UAB „Neaustima“ (Lietuva). 2.2 lentelėje pateikiami

tirtų septynių skirtingos sudėties ir struktūros neaustinių medžiagų duomenys. Tyrimams buvo naudojami stačiakampiai 180 mm × 90 mm bandiniai.

2.2 lentelė. Darbe tirtų neaustinių medžiagų duomenys

Žymėjimas	Kodas	Vaizdas	Duomenys		
			Storis, mm	Paviršinis tankis, g/m ²	Pluoštinė sudėtis (apytikslė), (%)
N1	2K33C-500		3,84 ± 0,08	500	Linai / PES (80/20)
N2	2K93C-250		2,27 ± 0,16	250	PES / medvilnė (85/15)
N3	2K94C-500		3,48 ± 0,03	500	PES / PAN / PP / medvilnė (50/25/15/10)
N4	2K76C-400		3,51 ± 0,03	400	PES / PAN / natūralūs pluoštai (50/35/15)
N5	2K93-C-500		3,52 ± 0,20	500	PES / medvilnė (85/15)
N6	6.2K71-1200		9,43 ± 0,14	1200	Sintetiniai pluoštai / natūralūs pluoštai (75/15)

N7	SN2K-500		$3,18 \pm 0,14$	500	Sintetiniai pluoštai / natūralūs celiulioziniai pluoštai / vilna (70/10/20)
----	----------	---	-----------------	-----	---

2.2. Tiriamų medžiagų modifikavimas vario selenidais

Remiantis literatūros apžvalgoje aptartų ankstesnių tyrimų patirtimi, tiriamoms medžiagoms modifikuoti vario selenidais buvo pasirinktas daugiacyklis dviejų pakopų sorbcijos-difuzijos metodas. Toks būdas leido suformuoti vario selenidų kristalų sluoksnius ne tik ant modifikuojamų medžiagų paviršiaus, bet ir visame jų tūryje, ant visų medžiagos erdvinės struktūros elementų paviršių.

Vienas vario selenidų dangos formavimo ciklas susideda iš dviejų etapų: pirmo etapo tikslas – įseleninti modifikuojamos medžiagos paviršių, antro – suformuoti vario selenidų kristalų sluoksnį. Pirmojo etapo metu modifikuojami bandiniai 90 minučių mirkomi 0,1 mol/L koncentracijos kalio selenotritionato druskos ($K_2SeS_2O_6$) 60°– 65°C temperatūros tirpale. Šis tirpalas ruošiamas minėtą druską ištirpinant 0,1 mol/L koncentracijos druskos rūgšties tirpale. Tirpalo pH = 2,15. Po to bandiniai buvo plaunami distiliuotu vandeniu ir džiovinami ne mažiau kaip 24 valandas kambario temperatūroje. Antrajame etape įseleninti modifikuojamų medžiagų bandiniai 10 minučių veikiami 80°±5°C temperatūros 0,4 mol/dm³ Cu (I/II) druskų tirpalu, kuris buvo ruošiamas iš kristalinio vario sulfato pentahidrato ($CuSO_4 \times 5H_2O$), hidrochinono ($C_6H_4(OH)_2$) ir distiliuoto vandens. Po to bandiniai vėl plaunami distiliuotu vandeniu ir džiovinami kambario temperatūroje ne mažiau kaip 24 valandas (2.1 pav.).

Kalio selenotritionato druska $K_2SeS_2O_6$ buvo sintetinama pagal B. Rathke anksčiau aprašytą metodą [315]. Darbe buvo naudojama: seleno granulės (dalelių dydis < 5 mm, grynumas ≥ 99,99 %, (Merck Group, Darmstadt, Vokietija)), selenitinė rūgštis H_2SeO_3 (≥98,0 %, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, JAV), kalio piro-sulfitas ($K_2S_2O_5$) (≥96,0 %, Chempur, Karlsruhe, Vokietija), druskos rūgštis (36 %, Fluka, Mančesteris, JK).



2.1 pav. Bandiniams modifikuoti vario selenidais naudoto dviejų pakopų sorbcijos-difuzijos metodo schema

2.3. Tyrimų metodai

Masės pokyčio nustatymas

Tiriamų pluoštų bandinių masė buvo nustatoma sveriant Mettler-Toledo svarstyklėmis AB104-S Analytical Balance (Šveicarija), kurių matavimo diapazonas yra $110 \text{ g} \pm 0,1 \text{ mg}$, skalės intervalas $0,1 \text{ mg}$, paklaida $0 \pm 0,1 \text{ mg}$. Bandinių masės pokytis Δm buvo apskaičiuojamas pagal formulę:

$$\Delta m = ((m_n - m_0) / m_0) \times 100 \%; \quad (6)$$

čia m_0 – neapdoroto bandinio pradinė masė, mg;

m_n – apdoroto bandinio masė, mg;

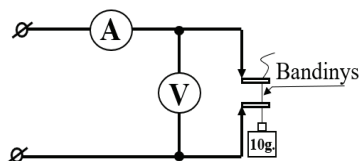
n – modifikavimo ciklų skaičius.

Kadangi dauguma tekstilės medžiagų (ypač natūralūs pluoštai) yra jautrios aplinkos drėgmei, masės pokyčiui nustatyti po kiekvieno modifikavimo ciklo tiriami pluoštų ir neaustinių medžiagų bandiniai ne mažiau kaip 24 val. buvo kondicionuojami standartinėmis aplinkos sąlygomis esant $60 \pm 4 \%$ temperatūrai ir $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ [316]. Kiekvieną grupę sudarė 10 bandinių po 1 m.

Elektrinės varžos nustatymas

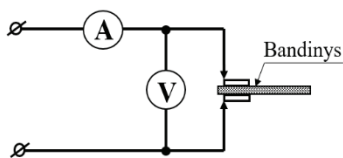
Tirtų medžiagų elektrinės varžos matavimas buvo atliekamas naudojant skaitmeninį multiterį PeakTech® 3695 (*PeakTech Prüf- und Messtechnik GmbH*, Ahrensburg, Vokietija), kurio matavimo ribos $0,1 \text{ }\mu\text{A}$ – 10 A , bei nuolatinės srovės maitinimo šaltinį HY5003 (įėjimo įtampa 220 V , išėjimo įtampa 0 – 50 V). Kaip ampermetras buvo naudojamas skaitmeninis testeris DPM DT9205A (*DPMSolid Limited Sp.k.*, Kowanowko, Lenkija).

Matuojami modifikuojamų pluoštų bandiniai buvo suspaudžiami dviem 20 mm atstumu vienas nuo kito stacionariai įtvirtintais dantytais gnybtais, prijungtais prie multiterio. Vienoda įraša buvo gaunama bandinio gale prisegant 10 g svorį (2.2 pav.). Su kiekvienu tirtu bandiniu buvo atlikta dvidešimt matavimų.



2.2 pav. Modifikuotų pluoštų elektrinės varžos matavimo schema

Tiriant modifikuojamas neaustines medžiagas, matuojamas bandinys buvo suspaudžiamas kvadratiniais gnybtais ($5 \times 5 \text{ mm}$). Elektrinė varža buvo matuojama gnybtų plokštelių plote per bandinio storį (2.3 pav.). Pasirinktas matavimo būdas yra skirtas formuojamos laidžių kristalų dangos vientisumui vertinti modifikavimo proceso metu ir nėra skirtas medžiagų elektrinės varžos standartiniams rodikliams nustatyti.



2.3 pav. Modifikuotų neaustinių medžiagų elektrinės varžos matavimo schema

Tiriamų modifikuojamų medžiagų bandinių elektrinė varža buvo apskaičiuojama pagal formulę:

$$R = U/I; \quad (7)$$

čia U – potencialų skirtumas išilgai objekto, V;

I – elektros srovė, tekanti per objektą, A.

Savybių tempiant nustatymas

Tiriamų modifikuojamų pluoštų bandinių tempimo savybės buvo tiriamos naudojant tempimo mašiną Zwick/Z005 su jutikliu KAP-Z 50N (ZwickRoell GmbH & Co., Ulmas, Vokietija) standartiniu metodu pagal standartą EN ISO 2062:2009 [317]. Darbo zonos ilgis 500 mm, spraustuvo judėjimo greitis 500 mm/min, bandinių kiekis kiekvienoje grupėje 50. Prieš tempimo bandymus visi tiriami bandiniai buvo ne mažiau kaip 24 val. kondicionuojami standartinėmis aplinkos sąlygomis pagal LST EN ISO 139:2005/A1:2011 [316].

Rentgeno spindulių difrakcinė analizė (RSDA)

Tiriamų skirtingų pluoštų bandinių ir iš tekstilės atliekų mišinių pagamintų neaustinių medžiagų paviršiuje suformuotų vario selenidinių sluoksnių rentgenofazinė analizė atlikta naudojant rentgenodifraktometrą ДРОН-6, turintį specialų spinduliuotės ribojimo įtaisą esant mažiems ir vidutiniams kampams. Tyrimai buvo atliekami $2\theta = 5^\circ - 70^\circ$ intervale $0,05^\circ$ žingsniu, skenavimo greitis $6^\circ/\text{min}$. Buvo naudojamas grafito-monochromatinis $3\text{-K}\alpha$ spinduliuotės šaltinis ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$, srovė vamzdyje – 30 mA, darbinė įtampa – 30 kV). Bandinių su vario selenidų danga rentgeno spindulių difrakcijos modeliams apdoroti buvo naudojamos Search Match, Xfit ir ConvX ir Microsoft Excel programinių paketų kompiuterinės programos.

Kristalitų dydis konkrečioje kristalų plokštumoje buvo apskaičiuotas pagal Scherrer formulę [318, 319], remiantis RSDA duomenimis:

$$D = k\lambda/\beta\cos\theta; \quad (8)$$

čia D – vidutinis kristalitų dydis; λ – rentgeno bangos ilgis ($1,54178 \text{ \AA}$); k – formos koeficientas ($k = 0,9$); β – didžiausias smailės plotis esant pusei maksimalaus pločio (FWHM); θ – Braggo kampas.

Vario selenido kristalų dangos tyrimas atominės absorbcinės spektroskopijos (AAS) metodu

Bendras vario ir seleno kiekis modifikuotuose mėginiuose buvo nustatytas naudojant atominės absorbcijos spektroskopinę analizę. Modifikuoti bandiniai buvo ištirpinti 1:1 koncentruotos azoto rūgšties ir distiliuoto vandens mišinyje. Seleno ir vario kiekiai gautame tirpale buvo nustatomi naudojant atominės sugerties spektrometrą AA-7000 Shimadzu (Tokijas, Japonija). Naudotų bangų ilgiai $\lambda = 325,1$ nm ir $\lambda = 196,0$ nm. Liepsnai gauti buvo naudojama beelektrodė iškrovos lempa bei oro ir acetileno dujų mišinys. Metodo jautrumas yra $0,5 \mu\text{g/ml}$ selenui ir $0,2 \mu\text{g/ml}$ variui.

Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopija (FT-IR)

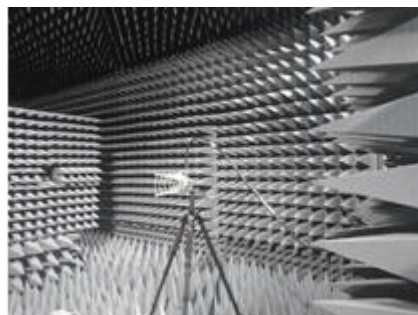
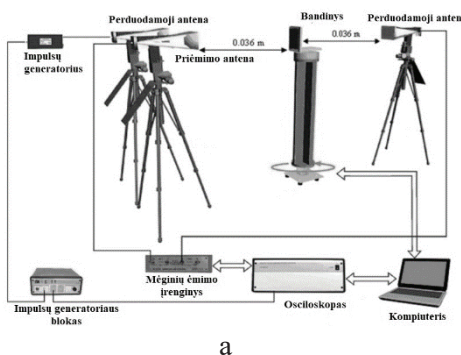
Infraraudonųjų spindulių spektrui gauti buvo naudojamas Perkin-Elmer FTIR Spectrum GX spektrometras (*Thermo Fischer Scientific*, Waltham, MA, JAV). Naudotas skenavimo greitis buvo $0,2 \text{ cm/s}$, skiriamoji geba 1 cm^{-1} , nuskaitymo skaičius – 16 kartų. Ploto smailės spektruose $\Delta S \text{ A/cm}$ buvo apskaičiuotos naudojant „Spectrum 5.0.1“ programinę įrangą (*Perkin-Elmer*). Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopijos (FT-IR) analizei tabletės pavidalų bandiniams gaminti buvo panaudota 2 mg smulkintų modifikuojamų pluoštų ir optiškai gryno kalio bromido (KBr). Naudoti trumpi, 1–2 mm ilgio, pluošto segmentai. Supjaustyti pluoštai ir KBr sumaišomi ir gautas mišinys supresuojamas (slėgis $\sim 1000 \text{ MPa}$). Tada specialiaime laikiklyje buvo naudojami $10 \times 0,5 \text{ mm}$ tabletės formos mėginiai. Spektrų bangos skaičių ν diapazonas nuo 4000 cm^{-1} iki 650 cm^{-1} .

Tyrimai skenuojamąja elektronine mikroskopija (SEM) ir rentgeno spinduliuotės energijos dispersijos spektroskopija (EDS)

Modifikuojamų medžiagų paviršių morfologija buvo tiriama naudojant skenuojamąją elektroninę mikroskopą (SEM) Quanta 200 FEG (*FEI CompantTM*, Eindhovenas, Nyderlandai). SEM vaizdai buvo užrašomi nuo 10 kW iki 30 kW energijos diapazone esant 0° mėginių pasvirimo kampui. Vaizdavimui buvo naudojamas antrinis elektronų signalas. Energijos dispersijos spektroskopijos (EDS) vaizdavimas buvo atliktas naudojant QUANTAX EDS sistemą su Bruker XFlash® 4030 detektoriumi ir ESPRIT programine įranga (*Bruker AXS Microanalysis GmbH*, Berlynas, Vokietija).

Elektromagnetinių bangų ekranavimo efekto nustatymas

Buvo atliktas skirtingos polimerinės sudėties neaustinių medžiagų su tekstilės atliekomis EMR ekranavimo savybių įvertinimas. Bandymai buvo atlikti Vilniaus fizinių mokslų ir technologijų centro (FTMC) Mikrobangų laboratorijos aukštos kokybės beaidėje kameroje (2.4 pav.), kurios matmenys yra $8,4 \times 4,6 \times 3,7 \text{ m}$. Matavimo įrangos išdėstymo schema parodyta 2.4 paveiksle. Siuntimo antena pastatoma 150 cm prieš mėginį, o priėmimo antena – maždaug 100 cm už mėginio.



a

b

2.4 pav. EML ekranavimo tyrimas FTMC beaidėje kameroje: a – beaidės kameros vaizdas, b – matavimo įrangos išdėstymo schema [261]

Matavimai dažnių diapazone nuo 3 iki 20 GHz buvo atliekami naudojant trijų nupjautos piramidės formos ruporinių antenų rinkinį. Kaip mikrobangų šaltinis buvo naudojamas reguliuojamas mikrobangų generatorius. Perduota galia buvo išmatuota naudojant Rodo ir Schwarzo vidutinės galios jutiklius.

Rezultatų statistinės analizės metodai

Naudojant Microsoft Office Excel programinį paketą ir 9–11 formules, tirtų rodiklių rezultatai buvo įvertinti apskaičiuojant jų statistines charakteristikas [320]. Aritmetinis vidurkis \bar{x} apskaičiuotas pagal (9) formulę:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}; \quad (9)$$

čia n – elementariųjų bandinių eksperimento taške skaičius.

Absoliutinė atsitiktinė paklaida Δ_a apskaičiuota pagal (10) formulę:

$$\Delta_a = \frac{t_a S}{\sqrt{n}}; \quad (10)$$

čia t_a – Stjudento kriterijus; S – vidutinė kvadratinė nuokrypa.

Santykinė atsitiktinė paklaida δ_a apskaičiuota pagal (11) formulę:

$$\delta_a = \frac{\Delta_a}{\bar{x}} \times 100\%; \quad (11)$$

3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1. Modifikavimo vario selenidais įtaka tiriamų medžiagų spalvai ir masei

Kaip jau buvo minėta literatūros apžvalgoje, tyrinėjant galimybes padengti įvairias tekstilės medžiagas specifines funkcines savybes suteikiančiomis dangomis, procesui stebėti tyrėjai dažnai naudoja nesudėtingus nedestruktyvius fizikinių savybių vertinimo metodus, leidžiančius numanyti sėkmingą dangos formavimo eigą [218, 221]. Šiame darbe naudoto dvipakopio sorbcinio-difuzinio metodo pirmame etape divalenčiai seleno anijonai adsorbuojasi ir difunduoja į modifikuojamo pluošto paviršinį sluoksnį. Pirmasis sėkmingo įseleninimo etapo eigos požymis – matomas tiriamų verpalų / siūlų bandinių spalvos pokytis nuo baltos iki švelniai rausvos. Toks bandinių spalvos pasikeitimas parodo, kad dalis modifikuojamos medžiagos paviršiuje difundavusių bespalvių $\text{SeS}_2\text{O}_6^{2-}$ anijonų lėtai skyla, ir dėl to susidaro antriniai jonai, tokie kaip SeSO_3^{2-} ir $\text{Se}_2\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ [321]. Siekiant vienodesnių spalvos pokyčio vertinimo galimybių, šio darbo tyrimams buvo atrinktos tik baltos spalvos siūlų ir verpalų gamybinės atliekos. Kaip matyti iš 3.1 paveikslė pateiktų tirtų skirtingų pluoštų siūlų ir verpalų bandinių vaizdų po pirmojo įseleninimo proceso, galima teigti, kad pasirinkta medžiagų paviršiaus įseleninimo metodika yra tinkama visoms tiriamų pluoštų grupėms. Akivaizdžiai matyti, kad visų skirtingos prigimties pluoštų grupių baltų verpalų ir siūlų spalva pakito – įgavo rausvą ar rožinį atspalvį, būdingą seleno turintiems jonams. Vertinant apdorotų verpalų ir siūlų spalvų intensyvumą, pastebėta, kad iš visų natūralios kilmės pluoštų grupės variantų akivaizdžiai išsiskyrė ryškiausia ir sodriai raudona paveiktų vilnonių verpalų spalva (3.1 pav., a). Tai rodo, kad naudojamų cheminių tirpalų rūgštinė terpė yra tinkamiausia baltyminės kilmės pluoštams. Vertinant celiuliozinių pluoštų grupės bandinių spalvos pokytį nustatyta, kad tirtų lininių ir ramės pluošto verpalų bandiniai įgavo mažesnio intensyvumo švelniai rausvą atspalvį. Iš sintetinių pluoštų siūlų išsiskyrė PES bandiniai, įgavę švelniai rožinį atspalvį, akivaizdžiai mažesnio intensyvumo nei kitų sintetinių pluoštų verpalų / siūlų atvejais.

Apibendrinant galima teigti, kad pakitusios modifikuojamų skirtingos prigimties pluoštų grupių verpalų ir siūlų spalvos vertinimas leidžia jau pirmajame proceso etape numanyti, kurių pluoštų su intensyvesne raudona spalva paviršiuje yra absorbavęs didesnis kiekis seleno turinčių jonų. Todėl buvo galima tikėtis, kad po antrojo modifikavimo ciklo etapo susidarys dangos su didesniu vario selenidų kristalų kiekiu.



Vilnoniai

a

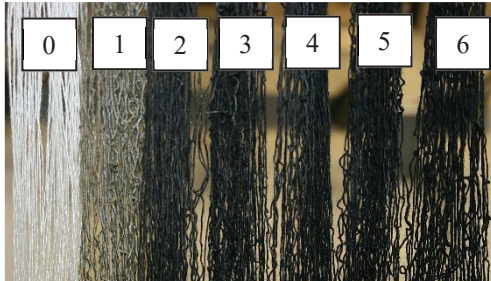


3.1 pav. Skirtingos prigimties pluoštų verpalų ir siūlų spalvos pokytis po pirmojo įseleninimo etapo: a – baltyminių, b – celiuliozinių, c – sintetinių

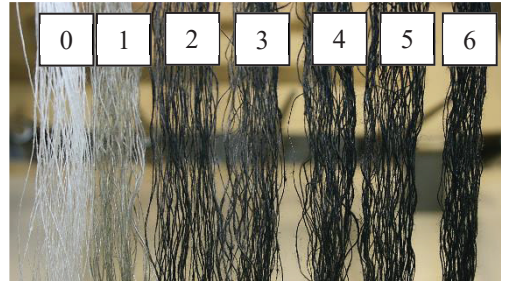
Antrame modifikavimo ciklo etape įseleninti skirtingos prigimties pluoštų verpalų ir siūlų bandiniai reaguoja su Cu (II/I) jonų tirpalu. Pasikeitusi spalva nuo rausvų atspalvių iki pilkų rodo, kad ant bandinių paviršiaus susidaro Cu_xSe kristalai. Kaip matyti iš 3.2 paveiksle pateiktų vaizdų, kartojant modifikavimo ciklus vario selenidais dengiamų verpalų / siūlų bandiniai tamsėja ir dažniausiai tampa visiškai juodi. Stebint pilkos spalvos kitimo iki juodos intensyvumą, galima numanyti apie Cu_xSe kristalų sluoksnio tankėjimą ir didėjimą bei skirtingos prigimties pluoštų verpalų / siūlų bandinių modifikavimo proceso efektyvumą.



Vilnoniai



Medvilniniai



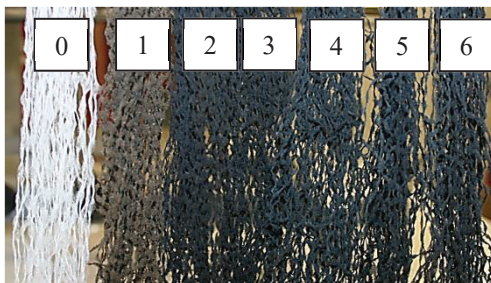
Lininiai



Ramės



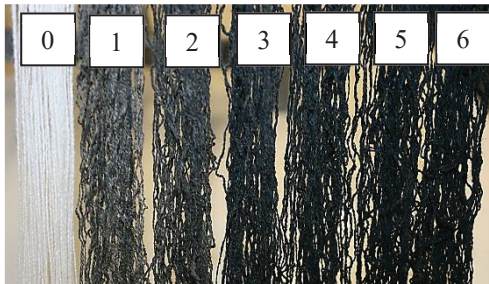
Bambuko viskozės



PA6



PA6.6



PAN



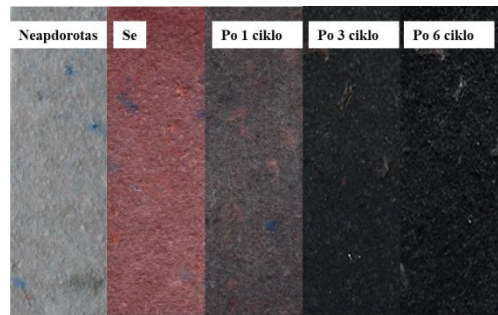
PES

3.2 pav. Modifikuojamų vario selenidais skirtingos prigimties pluoštų verpalų ir siūlų spalvos kitimas: 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 – modifikavimo ciklų skaičius

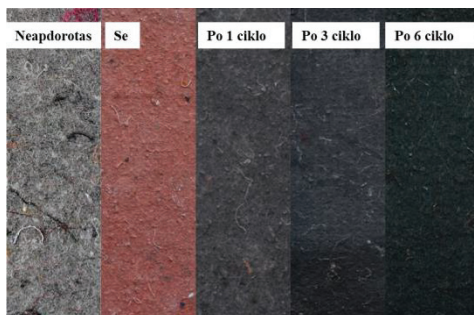
Analizuojant modifikuojamų tekstilės atliekų neaustinių medžiagų spalvos kitimą visuose cheminio apdorojimo etapuose, pastebėta, kad po pirmojo išseleninimo proceso visų bandinių spalva pakito ir įgavo skirtingo intensyvumo rausvus atspalvius (3.3 pav.). Iš kitos pusės, akivaizdžiai matyti, kad smulkintų tekstilės atliekų dalelės nevienodai reagavo į išseleninimo tirpalo reagentus, o kai kurių iš jų spalva visai nepakito. Tai lemia atskirų perdirbamų gaminių specifinę apdaila, ne visuomet tiksliai žinoma pluoštinė sudėtis.



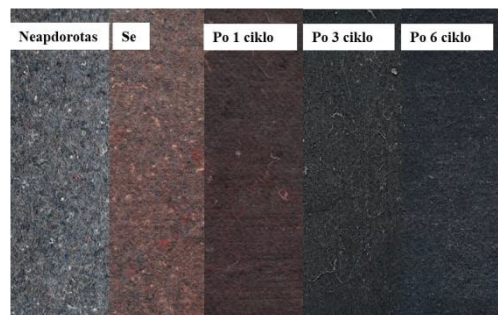
N1
(20 % PES, 80 % linas)



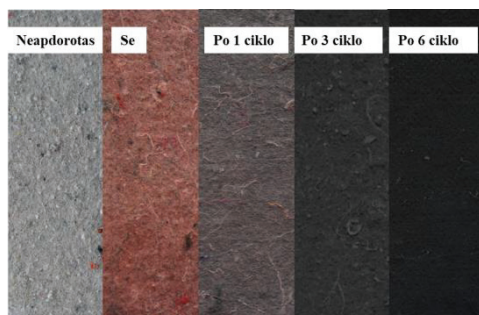
N2
(85 % PES, 15 % medvilnė)



N3
(50 % PES, 25 % PAN, 15 % PP, 10 % medvilnė)

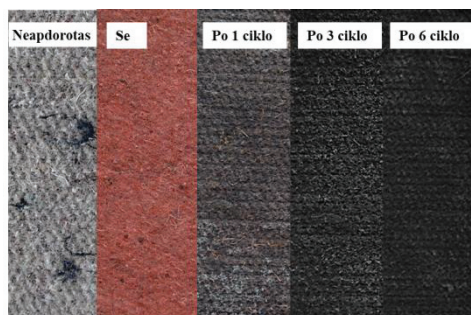


N4
(50 % PES, 35 % PAN, 15 % natūralūs pluoštai)



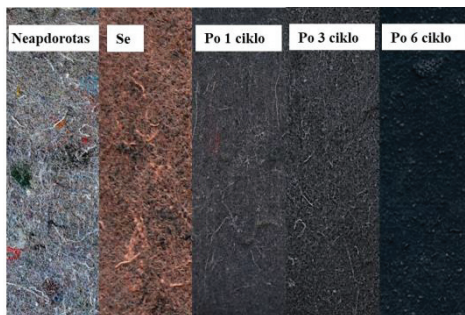
N5

(85 % PES, 15 % medvilnė)



N6

(75 % sintetiniai pluoštai, 15 % natūralūs pluoštai)



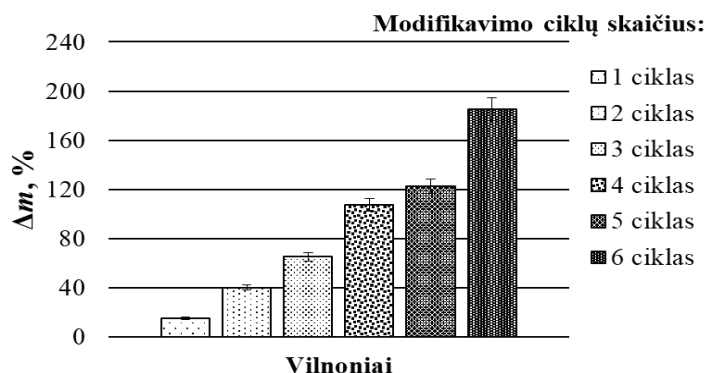
N7

(70 % sintetiniai pluoštai, 10 % celiulioziniai pluoštai, 20 % vilna)

3.3 pav. Modifikuojamų skirtingos polimerinės sudėties neaustinių medžiagų su tekstilės atliekomis spalvos pokyčiai: (iš kairės į dešinę) neapdorota, po pirmo įseleninimo etapo, po 1, 3 ir 6 modifikavimo ciklų

Matyti, kad skirtinga pluoštinė perdirbamų atliekų sudėtis ir neaustinių medžiagų gamyboje naudojamos rišamosios medžiagos lemia ir tolimesnį skirtingą modifikuojamų bandinių spalvos kitimą, tačiau matyti, kad, didėjant modifikavimo ciklų skaičiui, visų pavyzdžių bandiniai tamsėja ir galiausiai tampa juodi, kas leidžia numanyti susiformavusių Cu_xSe sluoksnių buvimą visame neaustinės medžiagos tūryje.

Kristalinės Cu_xSe dangos susidarymą ant modifikuojamų medžiagų struktūrinių elementų paviršiaus patvirtino ne tik spalvos pasikeitimas, bet ir modifikuojamų bandinių masės padidėjimas po kiekvieno apdorojimo ciklo. Kaip buvo galima tikėtis pagal pakitusios spalvos intensyvumą, didžiausias masės prieaugio rezultatas gautas modifikuojant vilnonio pluošto verpalų bandinius (3.4 pav.). Nustatyta, kad jau po pirmojo apdorojimo ciklo mėginių masė padidėjo 15 %, o po 6-tojo ciklo, pabaigus modifikavimo procesą, bandinių masė išaugo daugiau nei 180 %. Šie rezultatai patvirtino dėl intensyvaus spalvos pokyčio rezultato darytą prielaidą, kad pasirinkta modifikavimo vario selenidais metodika yra tinkama baltyminiam vilnoniam pluoštui.

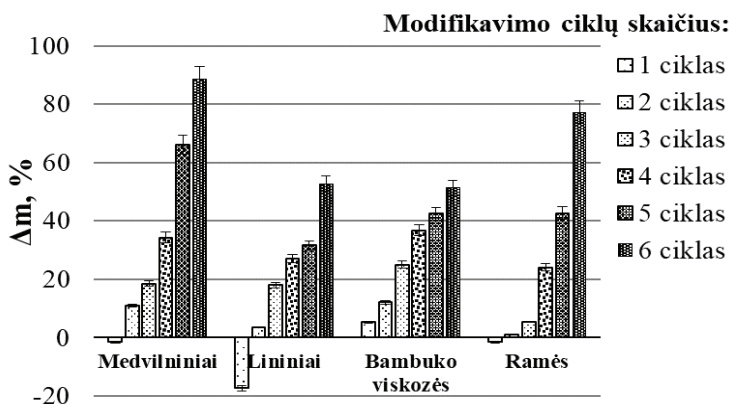


3.4 pav. Modifikavimo ciklų skaičiaus įtaka baltyminio pluošto vilnonių verpalų masės pokyčiui

Analizuojant modifikuojamų celiuliozinių pluoštų verpalų / siūlų bandinių masės kitimo rezultatus, pastebėta, kad kai kuriais atvejais po pirmojo apdorojimo ciklo modifikuojamų bandinių masė sumažėjo (3.5 pav.). Medvilninių ir ramės pluošto verpalų masė sumažėjo vidutiniškai apie 1,5 %, o lininio pluošto verpalų masės sumažėjimas siekė net 17,3 %. Galima manyti, kad tokius rezultatus lėmė specifinė pluoštų struktūra. Kompleksinį (techninį) lininį pluoštą sudaro elementarių lino plaukelių ryšulėliai, suklijuoti pektininėmis medžiagomis [322]. Kadangi celiuliozė neatspari rūgščių poveikiui, ir tai ypač aktualu celiuliozinės kilmės pluoštams, galima numanyti, kad pirmo modifikavimo proceso metu modifikuojamų verpalų pluošto paviršius dalinai apyra dėl naudojamų reagentų poveikio, ir, suardžius rišamąją medžiagą, dalis verpalų paviršiuje esančių elementarių plaukelių atskyla ir nubyra mechanškai veikiant bandinius maišymo ar plovimo metu [323].

Nedidelis medvilninių ir ramės pluošto verpalų bandinių masės sumažėjimas gali būti taip pat paaiškinamas smulkių plaukelių nubyrėjimu dėl mechaninio poveikio proceso metu. Nors ramės ir bambuko viskozės pluoštų verpalai išsiskyrė didžiausiu plaukuotumu ir proceso metu galima buvo matyti akivaizdų smulkių plaukelių nubyrėjimą bandinius plaunant, tačiau bambuko viskozės pluošto verpalų masė nesumažėjo, ir jau po pirmojo etapo buvo matyti vario selenidų dangos formavimosi pradžia. Tai galima buvo pastebėti ir pagal akivaizdžiai didesnę rausvos spalvos intensyvumą po pirmojo išseleninimo etapo (3.1 pav.).

Didėjant modifikavimo ciklų skaičiui, mažėjantį stipriai plaukuoto ramės pluošto verpalų plaukelių nubyrėjimą dalinai galima paaiškinti Kinijos mokslininkų patirtimi, kurie ramės pluošto plaukuotumui sumažinti audinius apdorojo HCl ir teigė, kad dalinai aptirpinti pasišiaušę verpalų paviršiaus plaukeliai tarsi „suklijuojami“ medžiagoms džiustant [324]. Ši rūgštis taip pat įėjo į išseleninimo tirpalo sudėtį, todėl galima manyti, kad akivaizdų bandinių masės padidėjimą po ketvirto ciklo gali lemti apirusių smulkių plaukelių sulipimas ir dėl cheminio poveikio HCl, ir dėl augančio Cu_xSe kristalų sluoksnio.

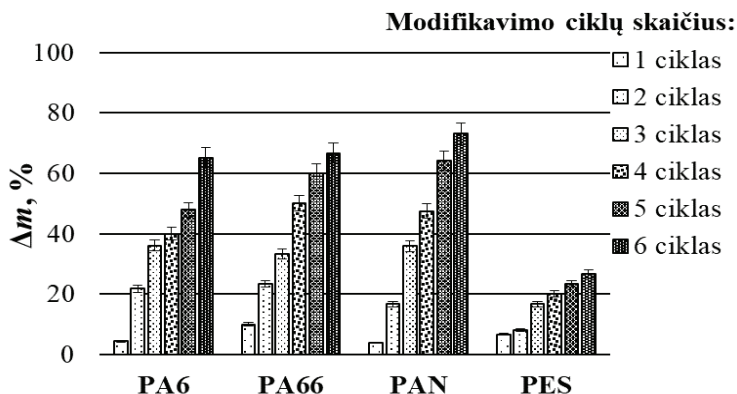


3.5 pav. Modifikavimo ciklų skaičiaus įtaka celiuliozinių pluoštų verpalų masės pokyčiui

Po antro modifikavimo vario selenidais ciklo daugiausia padidėjo bambuko viskozės ir medvilninių verpalų masė, atitinkamai 12,2 % ir 10,9 %, lininių verpalų masė didėjo vidutiniškai 3,6 %, o ramės pluošto verpalų – tik 1,1 %. Po trečio ciklo bambuko viskozinių verpalų masė padidėjo 25 %, ir, toliau didinant modifikavimo ciklų skaičių, šių verpalų bandinių masė tolygiai augo, po 6 modifikavimo ciklų pasiekdama vidutiniškai 51,3 % masės prieaugį (3.5 pav.). Pastebėta, kad, nepaisant didelio masės nuostolio po pirmojo modifikavimo proceso pradžioje, po trečiojo apdorojimo ciklo lininių verpalų bandinių masė išaugo vidutiniškai ~18 %, kaip ir medvilninių verpalų bandinių atveju. Galima manyti, kad, didėjant modifikavimo ciklų skaičiui, besiformuojanti Cu_xSe kristalų danga dalinai „suriša“ erdvinę verpalų struktūrą, o auganti dangos masė ima viršyti smulkių plaušelių dalelių nubyrėjimo nuostolius. Toliau didinant modifikavimo ciklų skaičių, visų tiriamų celiuliozinių pluoštų verpalų masė auga, ir po šešių ciklų medvilninių verpalų bandinių masės prieaugis vidutiniškai siekia 88,5 %, ramės – 77,2 %, o lininių – 52,8 %.

Kaip matyti iš 3.6 paveiksle pateiktų rezultatų, panašios tendencijos gautos ir modifikuojant sintetinių pluoštų verpalų / siūlų atliekų pavyzdžius, tačiau masės prieaugio didėjimas gautas nuoseklesnis, nėra tokių didelių „šolių“, kaip kai kurių celiuliozinių pluoštų verpalų atvejais (pvz., medvilninio po 4, 5 ir 6 ciklų). Nors PAN pluošto verpalai taip pat turi tam tikrą smulkių gijelių plaukuotumą, po pirmojo modifikavimo ciklo visų tiriamų sintetinių pluoštų grupės bandinių masės prieaugio rezultatai gauti teigiami: PA6 pluošto siūlų masė padidėjo 4,3 %, PA6.6 pluošto siūlų – 10 %, PAN pluošto verpalų – 3,8 % ir PES pluošto siūlų – 6,7 %. Tokie rezultatai leido numanyti, kad pasirinktas modifikavimo būdas yra tinkamas visiems tiriamiems sintetinių pluoštų grupės bandiniams modifikuoti vario selenidais ir tiriamų verpalų / siūlų struktūrinių elementų paviršiuje susiformavo pirmieji vario selenidų kristalų sluoksniai. Cikliška kartojant modifikavimo procesą, PA6 ir PA6.6 siūlų bei PAN verpalų bandinių masės kitimo procesai gana panašūs: modifikuojamų bandinių masė nuosekliai didėja, ir po šešių modifikavimo ciklų PA6 siūlų masės pokytis siekia 65,2 %, PA6.6 – 66,7 %, ir PAN 73,1 %. Šie

rezultatai gauti mažesni nei vilnionių verpalų atveju ir yra artimesni celiuliozinių pluoštų verpalų rezultatams.



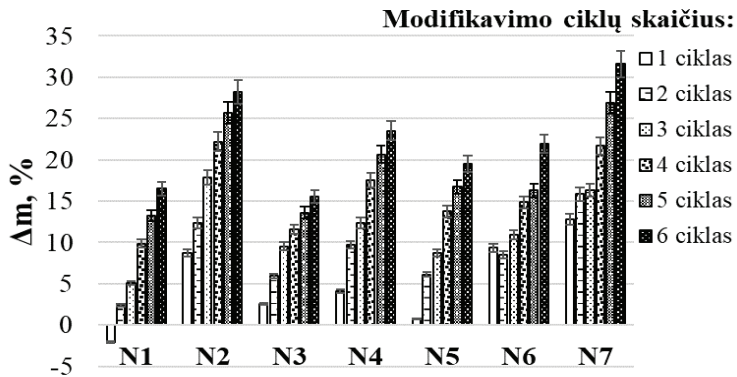
3.6 pav. Modifikavimo ciklų skaičiaus įtaka skirtingos prigimties sintetinių pluoštų verpalų / siūlų masės pokyčiai

Nustatyta, kad PES pluošto siūlų masė modifikavimo metu didėjo akivaizdžiai mažiau nei kitų pluoštų bandinių atvejais. Nors po pirmojo modifikavimo ciklo gauti rezultatai iš kitų bandinių neišsiskyrė, tačiau jau po antrojo ciklo šių bandinių masės prieaugis tesiekė vidutiniškai tik 8 %, o proceso pabaigoje gautas mažesnis nei 30 %. Tokie rezultatai leido numanyti, kad pasirinktas tirtų PES pluošto siūlų modifikavimo vario selenidais būdas yra mažiau efektyvus, todėl šių siūlų bandinių struktūrinių elementų paviršiuje galimai formuojasi retesnės arba plonesnės Cu_xSe kristalų dangos.

Analizuojant skirtingos pluoštinės sudėties neaustinių medžiagų su tekstilės atliekomis masės kitimą modifikavimo proceso metu, nustatyta, kad visų neaustinių medžiagų bandinių masė po modifikavimo padidėja ir kartu su pakitusia spalva leidžia numanyti sėkmingą vario selenidų kristalų dangos susiformavimą visame medžiagos tūryje. Kaip matyti iš 3.7 paveiksle pateiktų rezultatų, 80 % lininio pluošto atliekų sudėtyje turinčios 1-os neaustinės medžiagos (2.1 lentelė) bandinių masė po pirmojo modifikavimo ciklo sumažėja ~2 %, tačiau, toliau kartojant modifikavimo proceso ciklus, bandinių masės pokytis gaunamas teigiamas ir proceso pabaigoje artimas 3-os medžiagos rezultatams, nuosekliai didėjusiems nuo proceso pradžios. Toks bandinių masės sumažėjimas po pirmojo modifikavimo ciklo analogiškas lininio pluošto verpalų bandinių rezultatams, todėl galima manyti, kad ir šiuo atveju masės sumažėjimą lemia pluošto dalelių nubyrijimas nuo medžiagos paviršiaus. Galima manyti, kad, kartojant modifikavimo ciklus, tankėjanti Cu_xSe kristalų danga „suriša“ ir šią neaustinę medžiagą sudarančius kapotus lininio pluošto atliekų gabalėlius, todėl vėliau bandinių masė ima didėti.

Nustatyta, kad daugiausia, apie 32 %, proceso pabaigoje padidėjo neaustinės medžiagos N7 bandinių masė. Remiantis aukščiau išanalizuotais skirtingos prigimties pluoštų verpalų / siūlų bandinių analogiškais masės pokyčio rezultatais, galima teigti, kad didesnę masės padidėjimą galėjo lemti sudėtyje esantis vilnonis pluoštas (2.1 lentelė), kurio masė tirtų vilnionių verpalų atveju padidėjo daugiausia

(3.4 pav.). Taip pat matyti, kad beveik 30 % (vidutiniškai ~28,2 %) padidėjo ir neaustinės medžiagos N2 bandinių masė. Tai galėjo lemti neaustinės medžiagos sudėtyje esantis pakankamai didelis medvilninio pluošto kiekis (2.1 lentelė). Pastebėta, kad po pirmojo modifikavimo ciklo neaustinių medžiagų N2, N6 ir N7 bandinių masė, palyginti su kitais medžiagų variantais, padidėjo daug daugiau, atitinkamai ~8,7 %, ~8,5 % ir ~12,8 %.



3.7 pav. Modifikavimo ciklų skaičiaus įtaka neaustinių medžiagų su tekstilės atliekomis masės pokyčiui

Galima numanyti, kad naudojami cheminiai reagentai neturėjo stipraus ardomojo poveikio šių medžiagų sudėtyje esantiems komponentams, o pirmieji vario selenidų kristalų dariniai formuojasi ne tik ant pluoštų struktūrinių elementų, bet ir ant rišamosios medžiagos paviršiaus.

Apibendrinimas

Išanalizavus gautus masės pokyčio rezultatus bei įvertinus modifikuojamų bandinių spalvos pokytį, galima teigti, kad ciklinis sorbcijos / difuzijos metodas ir pasirinktos modifikavimo sąlygos labiausiai tinka baltyminiam vilniam pluoštui, kadangi tirtų vilnionių verpalų atveju bandinių masės prieaugio rezultatai smarkiai viršijo visų likusių bandinių šio rodiklio rezultatus.

Apibendrinant celiuliozinių pluoštų grupės verpalų / siūlų šių tyrimų rezultatų analizę, galima teigti, kad, nepaisant tirtiems pluoštams būdingo smulkių dalelių nubyrimo dėl mechaninio poveikio procedūrų metu, masės prieaugio rezultatai leidžia numanyti vykstantį Cu_xSe kristalų dangos formavimąsi ir didėjimą. Gauti rezultatai leidžia teigti, kad pasirinktas modifikavimo būdas leidžia suformuoti elektrai laidžių vario selenidų kristalų sluoksnius ir celiuliozinių pluoštų paviršiuje, nors naudojama rūgšti terpė turi neigiamą poveikį jų struktūrai. Iš kitos pusės, gauti rezultatai rodo, kad taikytas modifikavimo būdas celiuliozinių pluoštų verpalų atveju duoda mažesnę bandinių masės prieaugio rezultatą nei baltyminio vilnonio pluošto verpalų atveju.

Panašios tendencijos nustatytos ir sintetinių pluoštų PA6 ir PA6.6 siūlų bei PAN verpalų atveju, kai, cikliška kartoiant modifikavimo procesą, modifikuojamų šių bandinių masė nuosekliai didėjo. Iš kitos pusės, gauti akivaizdžiai mažesni PES

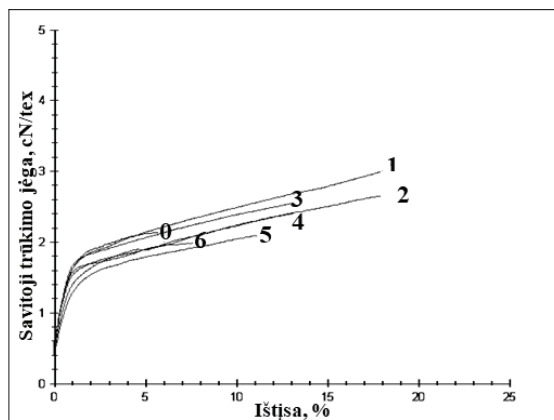
pluošto siūlų bandinių masės pokyčio rezultatai leidžia numanyti, kad pasirinktas modifikavimo vario selenidais būdas tirtam PES pluoštui yra mažiau efektyvus.

Apibendrinant galima teigti, kad visų tirtų neaustinių medžiagų su tekstilės atliekomis atvejais modifikavimo proceso metu bandinių masė didėjo mažiau nei tirtų skirtingų pluoštų grupių bandinių. Tai gali lemti, kad visų tirtų neaustinių medžiagų sudėtyje yra gana didelė dalis PES pluošto (nuo 50 % iki 85 %), kurio siūlų bandinių masės pokytis modifikavimo metu padidėjo mažiausiai iš visų tirtų bandinių, tik vidutiniškai ~26,7 % (3.7 pav.) Kita vertus, įtakos gali turėti gana tanki neaustinių medžiagų struktūra, apsunkinanti reagentų prasiskverbimą į medžiagos gilumą, todėl vario selenidų kristalų formavimosi proceso efektyvumas gali būti mažesnis.

3.2. Modifikavimo vario selenidais įtaka skirtingos prigimties pluoštų verpalų / siūlų mechaninėms tempimo savybėms

Aptarti tiriamų bandinių spalvos ir masės kitimo rezultatai akivaizdžiai parodė, kad, siekiant gauti kokybišką vario selenidų kristalų dangą visame modifikuojamų medžiagų tūryje, pasirinktas modifikavimo ciklų kartojimas yra efektyvus, tačiau suprantama, kad kartu pailgėja ir agresyvaus cheminio poveikio trukmė, didėja galimybė stipriai pažeisti pluoštus. Norint patikrinti, kokį poveikį skirtingos prigimties pluoštams turi apdorojimo cheminiais reagentais trukmės didėjimas, buvo atlikti standartiniai tiriamų skirtingos prigimties pluoštų verpalų ir siūlų tempimo bandymai ir nustatyti modifikuojamų bandinių mechaninių savybių tempiant rodikliai. Toliau nagrinėjami gauti rezultatai pateikti 3.1–3.9 lentelėse ir 3.8–3.16 paveiksluose.

Vertinant gautų vilnonių verpalų bandinių tempimo rodiklių rezultatus (3.8 pav. ir 3.1 lent.), galima daryti prielaidą, kad pradinis besiformuojančių Cu_xSe kristalų dangos rišamasis efektas (pradėjusi augti smulkių kristalų branduolių grūdėta danga padidina žvynuotų vilnos plaukelių sukibimą tarpusavyje, taip sumažėja pluošto mikroplaukelių praslydimas tempimo metu) yra stipresnis nei cheminių reagentų ardomas poveikis baltyminiam pluoštui. Tai patvirtina padidėjusi modifikuojamų verpalų ištįsa. Kita vertus, matyti, kad po trečiojo modifikavimo ciklo ardomas chemikalų poveikis stiprėja, bandinių savitoji trūkio jėga ir ištįsa ima mažėti. Po 6-ojo modifikavimo ciklo savitosios trūkio jėgos vertės gautos artimos neapdorotų bandinių vertėms, o ištįsa išlieka vidutiniškai ~2 % didesnė (3.1 lent.).



3.8 pav. Modifikavimo proceso įtaka baltyminio pluošto vilnionių verpalų savybėms tempiant: 1, 2, 3, 4, 5, 6 – modifikavimo vario selenidais ciklų skaičius

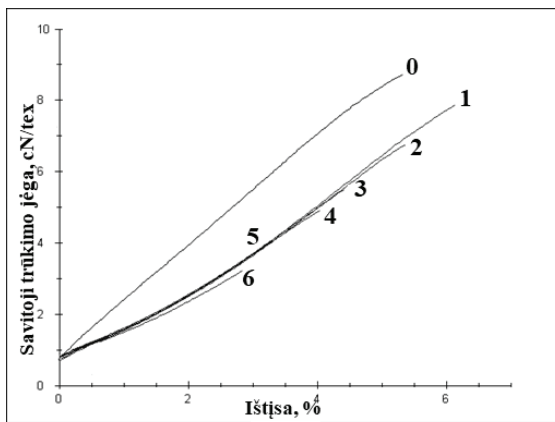
3.1 lentelė. Modifikuojamų baltyminio pluošto vilnionių verpalų trūkimo tempiant charakteristikos

Charakteristikos		Modifikavimo ciklų skaičius						
		0	1	2	3	4	5	6
Savitoji trūkimo jėga, cN/tex	Min ir max reikšmė, cN/tex	1,23/2,70	1,82/3,58	1,67/3,91	1,17/3,15	1,58/4,13	1,16/3,24	0,92/2,86
	X, cN/tex	1,87	2,75	2,71	2,34	2,27	2,02	1,99
	Santykinė paklaida, %	5,96	4,52	5,76	6,52	6,32	7,65	6,85
Ištįsa, %	Min ir max reikšmė, %	0,89/10,77	5,77/29,41	6,56/30,86	2,69/30,22	3,24/26,76	1,74/23,31	1,31/16,49
	X, %	5,47	17,23	17,80	14,31	12,94	9,67	7,38
	Santykinė paklaida, %	14,04	9,37	10,58	13,09	12,94	17,02	13,33

Analizuojant tirtų celiuliozinių pluoštų verpalų rezultatus galima teigti, kad modifikavimo metu naudojamų cheminių reagentų poveikis šiems bandiniams skiriasi nuo poveikio baltyminio pluošto vilnioniams verpalams (3.9–3.12 pav. ir 3.2–3.5 lent.). Galima manyti, kad agresyvi rūgštinė įseleninimo proceso terpė pažeidžia celiuliozinių pluoštų verpalų struktūrą, todėl jau po pirmųjų modifikavimo ciklų visų tirtų bandinių atsparumas tempimui mažėja.

Analizuojant modifikuojamų medvilninių verpalų rezultatus pastebėta, kad pirmojo ciklo metu šis pluoštas paveikiamas nedaug, tačiau, toliau kartojant procesą, šio pluošto verpalų atsparumas tempimui nuosekliai mažėja. Po šešių modifikavimo ciklų medvilninio pluošto verpalų bandinių savitoji trūkimo jėga sumažėja apie 2,7 karto, o ištįsa ~1,9 karto. Pastebėta, kad modifikavimo proceso pabaigoje po 5-ojo ir 6-ojo ciklų gautos ne tik labai artimos savybių tempiant rodiklių vertės, bet ir šių bandinių grupių tempimo kreivių šeimos (3.9 pav. ir 3.2 lent.). Pagal anksčiau

aptartus masės rezultatus galima daryti prielaidą, kad tai gali lemti ant pluošto paviršiaus susiformavusi vientisesnė ir storesnė Cu_xSe kristalų danga, galimai „surišanti“ smulkius pluošto elementus, ir, uždengdama paviršių, slopina cheminį poveikį.

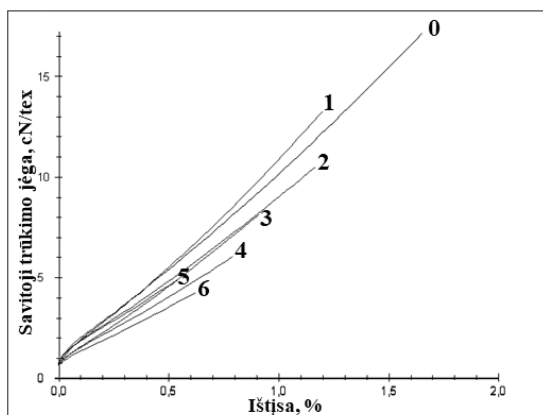


3.9 pav. Modifikavimo proceso įtaka medvilninio pluošto verpalų savybėms modifiant: 1, 2, 3, 4, 5, 6 – modifikavimo vario selenidais ciklų skaičius

3.2 lentelė. Modifikuojamų medvilninio pluošto verpalų trūkimo tempiant charakteristikos

Charakteristikos		Modifikavimo ciklų skaičius						
		0	1	2	3	4	5	6
Savitoji trūkimo jėga, cN/tex	Min ir max reikšmė, cN/tex	7,13/9,40	5,90/8,93	4,77/7,89	3,66/7,16	3,35/6,65	0,66/5,02	1,14/4,86
	X , cN/tex	8,60	7,75	6,48	5,65	5,04	3,27	3,21
	Santykinė paklaida, %	1,46	2,89	3,99	5,05	5,28	11,73	9,59
Ištįsa, %	Min ir max reikšmė, %	4,40/6,36	4,73/6,76	3,90/6,16	3,08/5,90	2,51/5,40	0,15/4,13	0,98/4,11
	X , %	5,44	6,11	5,24	4,55	4,08	2,80	2,90
	Santykinė paklaida, %	2,02	2,18	3,42	4,70	5,00	12,22	8,77

Gauti analogiški lininio pluošto verpalų rezultatai (3.10 pav. ir 3.3 lent.) parodė, kad šių verpalų bandiniai susilpnėja jau po pirmo apdorojimo ciklo: savitoji trūkimo jėga sumažėja vidutiniškai apie 30 %, o ištįsa – apie 13 %. Modifikavimo proceso pabaigoje lininių verpalų minėti rodikliai gauti mažesni atitinkamai 3,8 ir 2,8 karto (~74 % ir ~64 %).

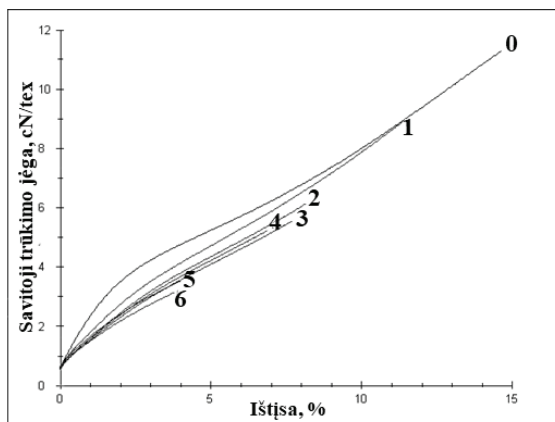


3.10 pav. Modifikavimo proceso įtaka lininio pluošto verpalų savybėms tempiant: 1, 2, 3, 4, 5, 6 – modifikavimo vario selenidais ciklų skaičius

3.3 lentelė. Modifikuojamų lininio pluošto verpalų trūkimo tempiant charakteristikos

Charakteristikos		Modifikavimo ciklų skaičius						
		0	1	2	3	4	5	6
Savitoji trūkimo jėga, cN/tex	Min ir max reikšmė, cN/tex	11,99/26,41	7,56/18,70	5,02/14,68	4,25/13,55	1,24/11,01	0,62/9,94	1,31/10,60
	X, cN/tex	17,21	11,74	10,09	7,99	5,70	4,73	4,55
	Santykinė paklaida, %	5,13	5,73	6,93	8,92	12,08	14,75	13,17494
Ištįsa, %	Min ir max reikšmė, %	1,25/2,05	0,94/1,92	0,74/1,70	0,56/1,67	0,06/1,35	0,06/1,20	0,12/1,20
	X, %	1,60	1,39	1,26	1,03	0,78	0,64	0,58
	Santykinė paklaida, %	3,20	4,35	5,38	7,90	11,57	15,15	13,02

Bambuko viskozės verpalų atveju (3.11 pav. ir 3.4 lent.) po pirmojo modifikavimo ciklo savitoji trūkimo jėga sumažėjo vidutiniškai ~23 %, o ištįsa – ~10 %. Pastebėta, kad po 2, 3 ir 4-o apdorojimo ciklų šių rodiklių vertės kinta nedaug ir smarkiai sumažėja tik po penktojo modifikavimo ciklo. Po 4-ojo ciklo savitoji trūkimo jėga gauta mažesnė vidutiniškai ~54 %, o po šešių ciklų šis rodiklis mažesnis ~74 %, palyginti su neapdorotų verpalų rezultatu. Po 4-ojo ciklo ištįsa sumažėja 1,7 karto, o po 6-ojo ciklo – 3,3 karto, palyginti su bambuko viskozės neapdorotų verpalų analogiškėmis vertėmis.



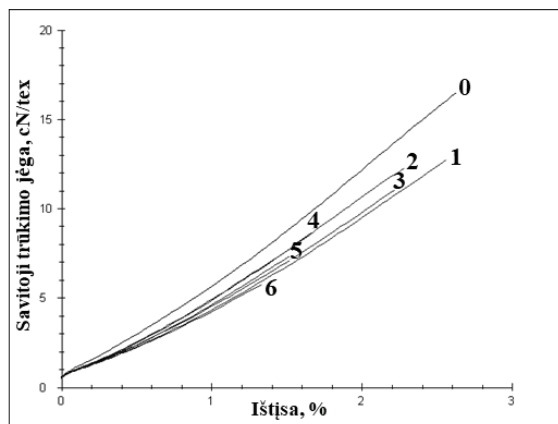
3.11 pav. Modifikavimo proceso įtaka bambuko viskozės pluošto verpalų savybėms tempiant: 1, 2, 3, 4, 5, 6 – modifikavimo vario selenidais ciklų skaičius

3.4 lentelė. Modifikuojamų bambuko viskozės pluošto verpalų trūkimo tempiant charakteristikos

Charakteristikos		Modifikavimo ciklų skaičius						
		0	1	2	3	4	5	6
Savitoji trūkimo jėga, cN/tex	Min ir max reikšmė, cN/tex	8,17/12,69	6,18/10,75	3,98/7,87	3,15/7,68	1,99/7,31	1,14/6,26	0,64/5,17
	X, cN/tex	11,43	8,81	6,22	5,78	5,22	3,37	2,92
	Santykinė paklaida, %	3,00	3,00	4,80	6,25	7,04	11,43	11,46
Ištįsa, %	Min ir max reikšmė, %	10,68/16,08	9,13/15,02	5,95/12,40	3,88/12,28	2,08/11,90	0,73/10,39	0,16/8,70
	X, %	14,79	13,21	10,08	9,34	8,57	5,13	4,51
	Santykinė paklaida, %	2,82	2,71	5,00	7,01	7,93	15,77	15,72

Analizuojant gautus ramės pluošto verpalų modifikuojamų bandinių tempimo bandymų rezultatus pastebėta, kad po pirmojo modifikavimo ciklo ~1,3 karto sumažėjusi savitoji trūkimo jėga po antro ir trečio apdorojimo ciklų mažėja nedaug (3.12 pav. ir 3.5 lent.). Galima manyti, kad besiformuojanti danga galėjo sumažinti neigiamo cheminių reagentų poveikio įtaką pluošto stiprumui. Toliau tęsiant apdorojimą agresyvios terpės poveikis didėja, ir po 4-ojo modifikavimo ciklo savitoji trūkimo jėga gauta jau beveik du kartus mažesnė nei neapdorotų verpalų. Toliau tęsiant apdorojimo procesą bandinių tempimo savybių rodiklių vertės mažėja, ir po šešių modifikavimo ciklų savitosios trūkimo jėgos vertė vidutiniškai sumažėjo ~64 %, o ištįsos vertė ~52 %.

Kaip matyti pateiktose tiriamų celiuliozinių pluoštų verpalų tempimo charakteristikų lentelėse, akivaizdus savitosios trūkimo jėgos ir ištįsos rezultatų sklaidos didėjimas, didėjant modifikavimo ciklų skaičiui, rodo ardomąjį modifikavimo reagentų poveikį pluoštų struktūrai.

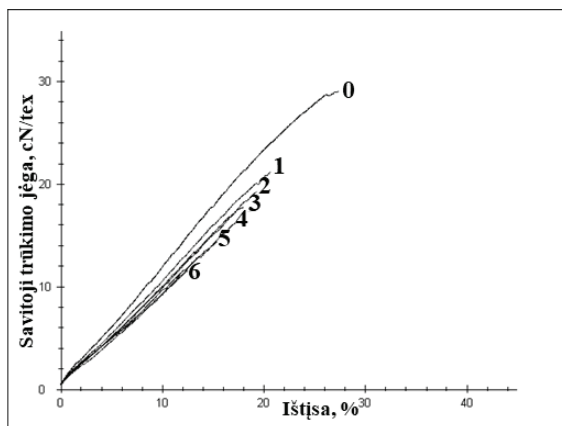


3.12 pav. Modifikavimo proceso įtaka ramės pluošto verpalų savybėms tempiant: 1, 2, 3, 4, 5, 6 – modifikavimo vario selenidais ciklų skaičius

3.5 lentelė. Modifikuojamų ramės pluošto verpalų trūkimo tempiant charakteristikos

Charakteristikos		Modifikavimo ciklų skaičius						
		0	1	2	3	4	5	6
Savitoji trūkimo jėga, cN/tex	Min ir max reikšmė, cN/tex	13,04/20,10	9,40/18,54	7,80/16,38	7,66/14,48	4,48/13,04	3,03/11,16	2,21/9,81
	X, cN/tex	16,29	12,88	12,23	11,09	8,59	7,69	5,86
	Santykinė paklaida, %	5,06	3,75	4,88	4,24	7,12	8,77	9,31
Ištįsa, %	Min ir max reikšmė, %	2,33/3,03	1,92/2,83	1,74/2,52	1,58/2,52	1,02/2,38	0,63/2,12	0,54/1,85
	X, %	2,65	2,37	2,26	2,14	1,77	1,56	1,27
	Santykinė paklaida, %	3,24	2,60	2,92	2,91	5,33	7,31	7,80

Modifikavimo reagentų poveikis sintetinių pluoštų siūlų ir verpalų atveju gautas skirtingas ir labai priklauso nuo pluoštų cheminės prigimties. Daugiausia susilpnėjo PA6 pluošto siūlai (3.13 pav. ir 3.6 lent.). Po pirmo apdorojimo ciklo atsparumas tempimui sumažėjo apie 30 %, o ištįsa – apie 25 %. Didėjant modifikavimo ciklų skaičiui, PA6 pluošto siūlai sistemingai silpnėjo, kiekvieną ciklą apie 10 %. Po šeštojo apdorojimo ciklo PA6 pluošto siūlai susilpnėjo 58 %, o ištįsa sumažėjo apie du kartus.

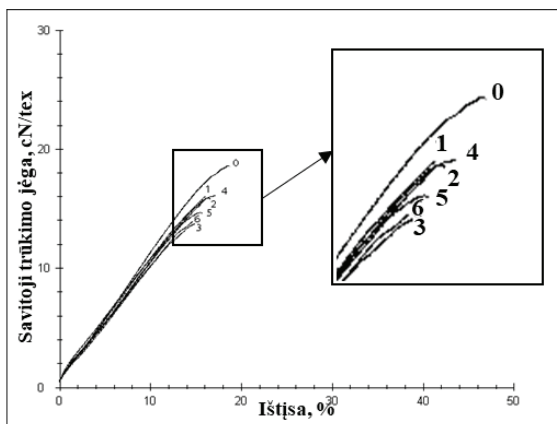


3.13 pav. Modifikavimo proceso įtaka PA6 pluošto siūlų savybėms tempiant: 1, 2, 3, 4, 5, 6 – modifikavimo vario selenidais ciklų skaičius

3.6 lentelė. Modifikuojamų PA6 pluošto siūlų trūkimo tempiant charakteristikos

Charakteristikos		Modifikavimo ciklų skaičius						
		0	1	2	3	4	5	6
Savitoji trūkimo jėga, cN/tex	Min ir max reikšmė, cN/tex	27,23/30,79	10,75/23,52	6,19/21,72	6,62/22,96	8,87/19,73	3,42/18,84	2,70/22,12
	\bar{X} , cN/tex	29,25	20,49	18,61	18,02	16,04	14,05	12,19
	Santykinė paklaida, %	1,20	3,58	3,82	6,20	5,40	12,43	14,05
Ištįsa, %	Min ir max reikšmė, %	24,00/28,70	10,47/23,20	6,15/22,62	7,14/24,87	9,44/20,85	2,77/19,82	2,02/21,32
	\bar{X} , %	27,04	20,10	18,88	18,23	16,95	14,68	12,22
	Santykinė paklaida, %	1,59	3,87	3,94	6,24	5,63	12,82	14,50

O agresyvios modifikavimo terpės poveikis PA6.6 pluošto siūlams nustatytas kur kas mažesnis, ir po šešių modifikavimo ciklų savitoji trūkimo jėga sumažėjo tik apie 27 %. Deformacinės šio pluošto siūlų savybės taip pakito daug mažiau nei PA6 pluošto siūlų atveju – ištįsa sumažėjo apie 23,2 % (3.14 pav. ir 3.7 lent.).

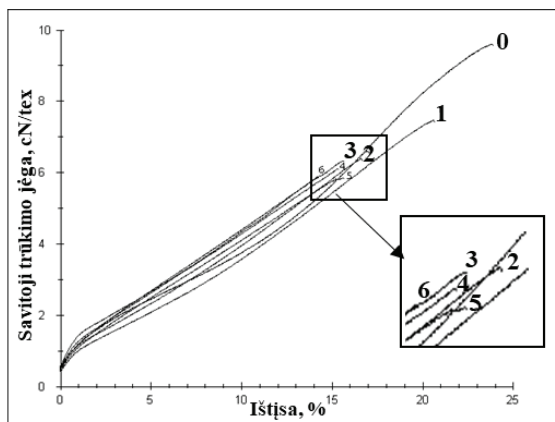


3.14 pav. Modifikavimo proceso įtaka PA6.6 pluošto siūlų savybėms tempiant: 1, 2, 3, 4, 5, 6 – modifikavimo vario selenidais ciklų skaičius

3.7 lentelė. Modifikuojamų PA6.6 pluošto siūlų trūkimo tempiant charakteristikos

Charakteristikos		Modifikavimo ciklų skaičius						
		0	1	2	3	4	5	6
Savitoji trūkimo jėga, cN/tex	Min ir max reikšmė, cN/tex	18,14/19,62	7,81/18,23	8,41/18,19	5,72/17,23	13,82/18,16	6,89/18,21	5,61/17,42
	X, cN/tex	18,78	15,98	15,97	14,34	16,14	14,65	13,60
	Santykinė paklaida, %	0,91	4,33	2,55	5,17	1,94	4,77	5,93
Ištįsa, %	Min ir max reikšmė, %	17,92/19,49	7,41/19,43	8,26/18,66	5,31/18,16	14,22/19,01	7,17/19,39	5,90/18,60
	X, %	18,70	16,34	16,54	14,82	17,04	15,43	14,36
	Santykinė paklaida, %	1,41	4,97	2,90	5,59	2,32	5,39	6,13

Kitaip rezultatai pasiskirstė PAN pluošto verpalų atveju. Šių verpalų modifikuojamų bandinių tempimo charakteristikų rodiklių vertės smarkiai sumažėjo po pirmojo modifikavimo ciklo (savitoji trūkimo jėga sumažėjo vidutiniškai apie 16 %, o ištįsa – apie 13 %), tačiau toliau kito labai nedaug (3.15 pav. ir 3,8 lent.).

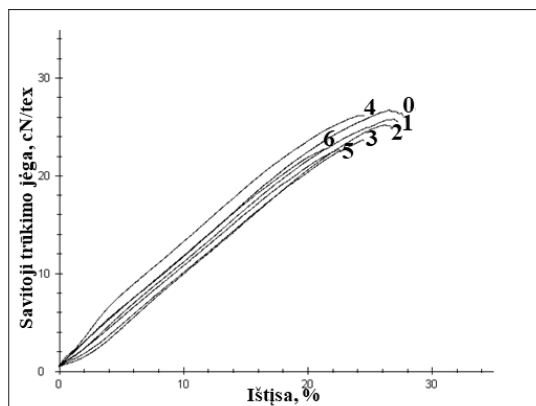


3.15 pav. Modifikavimo proceso įtaka PAN pluošto verpalų savybėms tempiant: 1, 2, 3, 4, 5, 6 – modifikavimo vario selenidais ciklų skaičius

3.8 lentelė. Modifikuojamų PAN pluošto verpalų trūkimo tempiant charakteristikos

Charakteristikos		Apdorojimo ciklų skaičius						
		0	1	2	3	4	5	6
Savitoji trūkimo jėga, cN/tex	Min ir max reikšmė, cN/tex	7,61/9,69	5,89/8,49	4,86/7,87	4,57/7,70	4,49/7,60	4,23/7,94	4,46/7,19
	X, cN/tex	8,68	7,30	6,20	6,25	6,07	5,89	5,74
	Santykinė paklaida, %	2,71	2,48	2,89	3,58	2,95	3,21	3,09
Ištįsa, %	Min ir max reikšmė, %	20,85/24,75	16,60/22,28	12,98/19,73	11,08/18,90	11,23/18,92	10,62/18,90	10,93/17,03
	X, %	23,04	20,00	16,40	15,41	15,46	15,22	14,32
	Santykinė paklaida, %	1,83	1,97	2,57	3,26	2,66	2,86	2,94

Kaip buvo galima numanyti pagal masės ir spalvos pokyčio rezultatus, modifikavimo proceso reagentai mažiausiai pakeitė PES pluošto siūlų mechaninių savybių tempiant rodiklių vertes (3.16 pav. ir 3.9 lent.). Po pirmojo apdorojimo ciklo siūlų atsparumas tempimui sumažėjo tik 0,5 %, o ištįsa praktiškai nepakito. Pabaigus visą modifikavimo procesą, šių siūlų bandinių savitoji trūkimo jėga sumažėjo vidutiniškai tik apie 13 %, o ištįsa – tik apie 4,7 %.



3.16 pav. Modifikavimo proceso įtaka PES pluošto siūlų savybėms tempiant: 1, 2, 3, 4, 5, 6 – modifikavimo vario selenidais ciklų skaičius

3.9 lentelė. Modifikuojamų PES pluošto siūlų trūkimo tempiant charakteristikos

Charakteristikos		Modifikavimo ciklų skaičius						
		0	1	2	3	4	5	6
Savitoji trūkimo jėga, cN/tex	Min ir max reikšmė, cN/tex	24,35/27,42	23,54/27,81	20,23/27,43	15,96/27,65	19,27/26,74	13,05/24,81	17,08/25,34
	X, cN/tex	26,01	25,88	25,17	23,99	24,68	21,82	22,58
	Santykinė paklaida, %	1,26	1,09	1,66	2,36	2,06	2,97	2,53
Ištįsa, %	Min ir max reikšmė, %	23,55/28,46	22,63/30,16	18,65/28,63	16,85/29,41	16,33/29,16	12,40/27,20	14,86/25,30
	X, %	26,31	26,58	25,07	24,12	24,30	22,00	21,58
	Santykinė paklaida, %	2,09	1,99	2,38	3,22	3,40	3,61	3,36

Apibendrinimas

Gauti rezultatai patvirtino spėjimus, kad modifikuojant naudotų tirpalų rūgštinė terpė labiausiai tinkama baltyminiam vilnos pluoštui. Pastebėta, kad modifikuotų vilnonių verpalų savitosios trūkimo jėgos ir ištisos padidėjimas po pirmojo ciklo galėtų būti paaiškinamas sėkmingai besiformuojančios dangos išsivymu efektu, tačiau, toliau didėjant modifikavimo ciklų skaičiui, trūkimo tempiant charakteristikų vertės mažėja.

Kitoks modifikavimo reagentų poveikis nustatytas tirtų celiuliozinių pluoštų bandiniams kadangi, priešingai nei vilnoniai pluoštai, celiulioziniai pluoštai neatsparūs rūgštinei naudojamų tirpalų terpei. Galima numanyti, kad akivaizdų savybių tempiant rodiklių verčių mažėjimą lemia šių pluoštų struktūros ardymas rūgštinėje įseleninimo proceso terpėje.

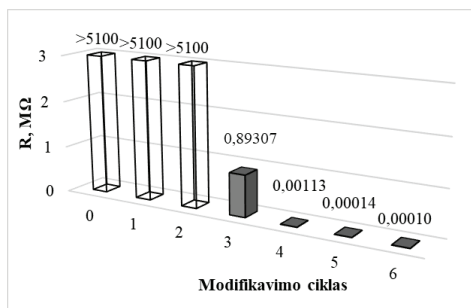
Sintetinių pluoštų atveju tendencijos yra panašios (didėjant modifikavimo ciklų skaičiui, tempimo savybių rodiklių vertės daugiau ar mažiau mažėja), tačiau rezultatai labai priklauso nuo paties pluošto polimero: didžiausias poveikis gautas

pluošto PA6 siūlų tempimo mechaninėms savybėms, o PES pluošto siūlų analogiški rodikliai pakito mažiau. Tokie rezultatai patvirtina, kad darbe tirtos PES pluošto siūlų atliekos mažiau reaguoja su modifikavimo tirpalų medžiagomis ir yra mažiau pažeidžiamos iš visų tirtų pluoštų bandinių variantų.

3.3. Modifikavimo vario selenidais įtaka tiriamų medžiagų elektrinėms savybėms

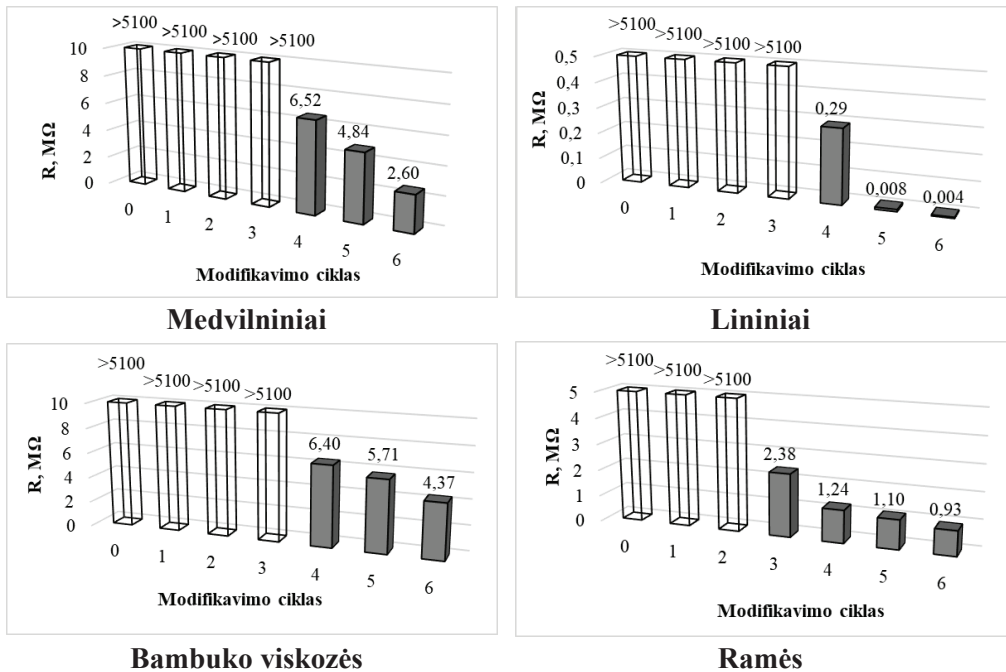
Kaip jau buvo minėta literatūros apžvalgoje, vario selenidai yra puslaidininkinės medžiagos, todėl, dielektriškų tekstilės medžiagų paviršių sėkmingai padengus vientisais šių kristalų sluoksniais, tikėtinas ir modifikuojamos medžiagos elektrinės varžos sumažėjimas. Šio tyrimo tikslas buvo patikrinti, ar nesudėtingas ir nedestruktyvus elektrinės varžos kitimo įvertinimas galėtų būti naudojamas pirminiam vario selenidų dangos susidarymo fakto ir kokybės vertinimui. Darbe naudotos įrangos galimybės leido fiksuoti tiriamų bandinių varžą tik tuomet, kai neišmatuojama dielektrinių medžiagų varža sumažėdavo iki verčių $\leq 5100 \text{ M}\Omega$. Ankstesniame skyriuje aptartas modifikuojamų bandinių spalvos ir masės kitimas leido tikėtis, kad intensyvesniu spalvos pokyčiu ir didesniu masės prieaugiu pasižyminčių bandinių struktūrinių elementų paviršiuje sėkmingai formuojasi puslaidininkiniai vario selenidų sluoksniai, visame tūryje keičiantys bandinių elektrinę varžą. 3.17–3.20 paveiksluose pateiktos gautos visų tirtų medžiagų grupių elektrinės varžos matavimo rezultatų vidutinės vertės.

Nustatyta, kad visų tirtų natūralių pluoštų verpalų varža modifikavimo proceso metu po 3-ojo arba 4-ojo apdorojimo ciklo pakito iki išmatuojamų verčių (3.17 ir 3.18 pav.). Kaip ir buvo galima tikėtis pagal didžiausius masės pokyčio rezultatus, vilnonio pluošto verpalų varža sumažėjo daugiausia: po trečiojo modifikavimo ciklo nuo neišmatuojamos daugiau nei $5100 \text{ M}\Omega$ vertės ji sumažėjo iki vidutiniškai $0,89307 \pm 0,04 \text{ M}\Omega$. Toliau tęsiant modifikavimo procesą, pastebėta, kad po 4-ojo apdorojimo ciklo modifikuojamų vilnonių verpalų elektrinė varža sumažėjo labai smarkiai, iki $1,13 \pm 0,2 \text{ k}\Omega$ (daugiau nei 700 kartų), kas sutampa su šiame etape gautu ir didesniu masės padidėjimu (3.4 pav). Po 5-ojo ciklo modifikuojamų vilnonių verpalų varža dar sumažėjo iki $140 \pm 10 \Omega$, o po 6 ciklo – iki $100 \pm 10 \Omega$.



3.17 pav. Modifikavimo ciklų skaičiaus įtaka baltyminio vilnonio pluošto verpalų elektrinei varžai

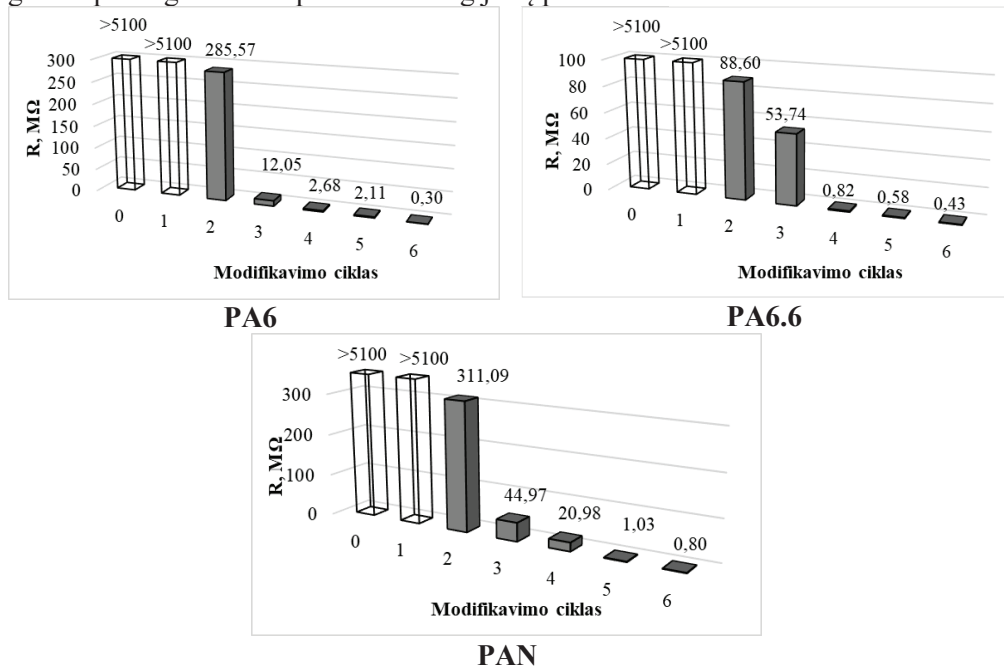
Analizuojant celiuliozinių pluoštų verpalų elektrinės varžos kitimą modifikavimo proceso metu (3.18 pav.) gauta, kad ramės pluošto verpalų varža iki išmatuojamų verčių sumažėjo po trečiojo modifikavimo ciklo ir siekė vidutiniškai apie $2,38 \pm 0,07 \text{ M}\Omega$, o po ketvirto ciklo sumažėjo dar beveik du kartus iki $1,24 \pm 0,03 \text{ M}\Omega$. Medvilninio, lininio ir bambuko viskozės pluoštų verpalų varža iki išmatuojamos vertės sumažėjo tik po 4-ojo apdorojimo ciklo ir siekė atitinkamai $6,52 \pm 0,28 \text{ M}\Omega$, $0,29 \pm 0,016 \text{ M}\Omega$ ir $6,40 \pm 0,44 \text{ M}\Omega$. Toliau tęsiant modifikavimo procesą, po penkto apdorojimo ciklo visų tiriamų celiuliozinių pluoštų verpalų elektrinė varža toliau mažėjo, tačiau nevienodu intensyvumu. Lininių verpalų varža dar sumažėjo daugiau nei 35 kartus ir siekė vidutiniškai $0,008 \pm 0,001 \text{ M}\Omega$, o ramės pluošto verpalų varža – $1,10 \pm 0,03 \text{ M}\Omega$. Medvilninių ir bambuko viskozės pluoštų verpalų varža sumažėjo mažiau, atitinkamai 1,3 ir 1,1 karto, pasiekdama vidutiniškai $4,84 \pm 0,23 \text{ M}\Omega$ bei $5,71 \pm 0,43 \text{ M}\Omega$ vertes. Pabaigus modifikavimo procesą, po šeštojo apdorojimo ciklo modifikuotų lininio pluošto verpalų varža gauta $0,004 \pm 0,001 \text{ M}\Omega$, ramės pluošto verpalų – $0,93 \pm 0,02 \text{ M}\Omega$, medvilninių verpalų – $2,60 \pm 0,34 \text{ M}\Omega$, o bambuko viskozės pluošto modifikuotų verpalų elektrinė varža liko didesnė nei kitų celiuliozinių pluoštų verpalų– apie $4,37 \pm 0,24 \text{ M}\Omega$.



3.18 pav. Modifikavimo ciklų skaičiaus įtaka celiuliozinių pluoštų verpalų elektrinei varžai

Kaip matyti, 3.19 paveiksle pateikiami tik trijų sintetinių pluoštų bandinių variantų (PA6 ir PA6.6 siūlų ir PAN verpalų) elektrinės varžos matavimo rezultatai, kadangi dielektriško PES pluošto siūlų varža nesumažėjo iki šiame darbe naudojama įranga išmatuojamų verčių. Tai patvirtina anksčiau analizuotus spalvos ir masės pokyčio rezultatus (mažiausias modifikuotų bandinių masės padidėjimas (3.6 pav.)

ir pilkas, šviesesnis nei kitų atspalvis (3.2 pav.)) ir leidžia numanyti, kad šio pluošto paviršiuje susiformuoja nepakankamai tanki ir vientisa Cu_xSe kristalų danga, iki galo nepadengianti PES pluošto mikrogijelių paviršiaus.



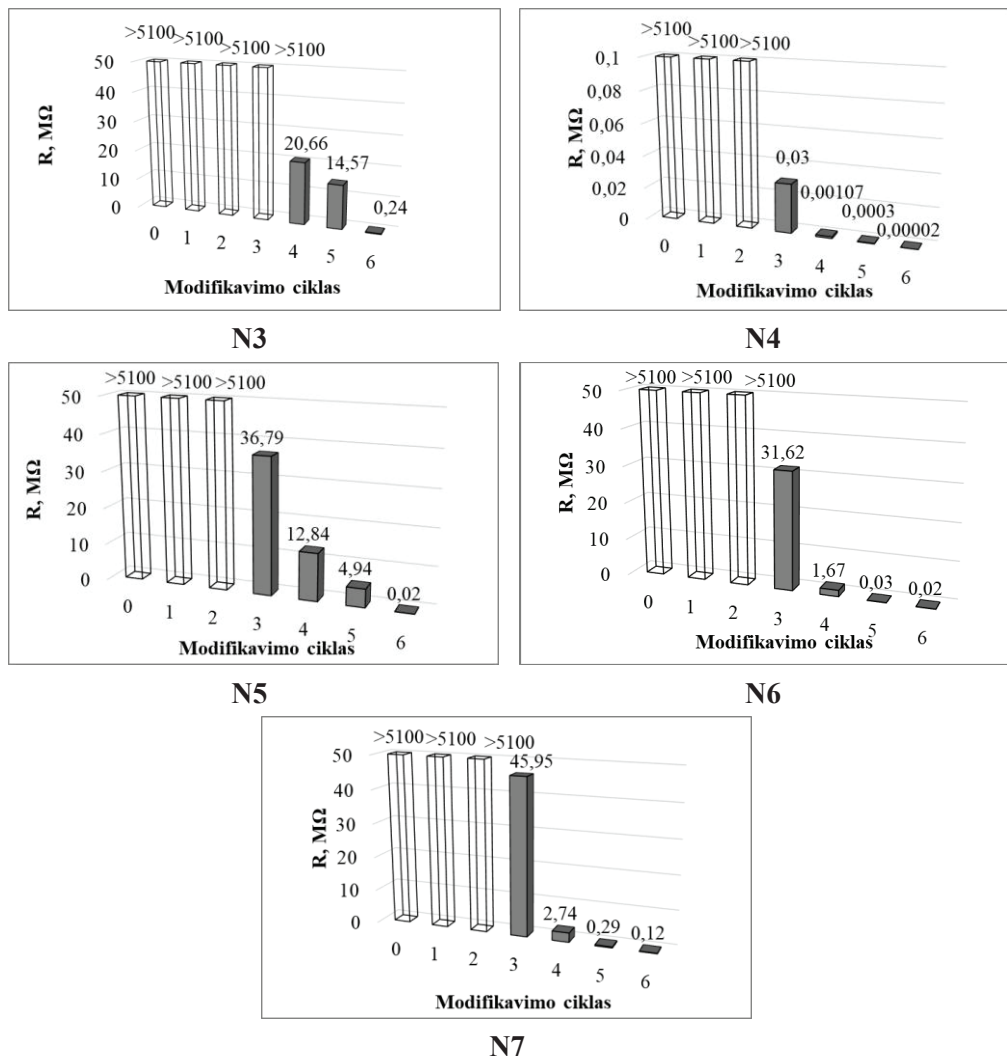
3.19 pav. Modifikavimo ciklų skaičiaus įtaka sintetinių pluoštų bandinių elektrinei varžai

Likusių trijų sintetinių pluoštų bandinių elektrinė varža pastebimai sumažėjo iki išmatuojamos vertės jau po antrojo modifikavimo ciklo: PA6 pluošto siūlų varžos vertės gautos vidutiniškai $285,57 \pm 25,71$ MΩ, PA6.6 pluošto siūlų atitinkamai $88,60 \pm 4,47$ MΩ, o PAN verpalų – $311,09 \pm 22,28$ MΩ. Reikia paminėti, kad po šio modifikavimo ciklo gautų ir didžiausių varžos matavimų santykinų paklaidų priežastis galėtų būti tai, kad po pirmųjų ciklų vario selenido kristalų danga dar nebuvo susiformavusi kaip vientisas sluoksnis. Po kiekvieno tolesnio ciklo kristalų danga sutankėja, o atsitiktinė visų trijų sintetinių pluoštų bandinių elektrinės varžos reikšmių paklaida gauta mažesnė nei 5 %.

Tęsiant procesą ir didinant modifikavimo ciklų skaičių, PA6 ir PA6.6 siūlų ir PAN verpalų elektrinė varža toliau mažėjo, ir po šešių ciklų visais atvejais buvo išmatuota mažesnė nei 1000 KΩ. Pastebėta, kad visų minėtų pluoštų bandinių varža po ketvirtojo ciklo kinta nebe taip smarkiai.

Skirtingos pluoštinės sudėties neaustinių medžiagų su tekstilės atliekomis elektrinės varžos matavimo rezultatai pateikti 3.20 paveiksle. Nors pakitusi bandinių spalva ir masės didėjimas modifikavimo vario selenidais metu leidžia numanyti Cu_xSe dangos formavimąsi visų tirtų bandinių vidinėse struktūrose, tačiau po šešių modifikavimo ciklų N1 ir N2 medžiagų elektrinė varža nesumažėjo iki išmatuojamų verčių žemiau 5100 MΩ ribos. Tai galėjo lemti tiek šių medžiagų mišinių pluoštinė

sudėtis, storis, naudotų rišamųjų medžiagų išsiplovimas, tiek jų erdvinė struktūra, nepakankamas jos tankis.



3.20 pav. Modifikavimo ciklų skaičiaus įtaka neaustinių medžiagų su tekstilės atliekomis elektrinei varžai

Matyti, kad N3 medžiagos varžą pirmą kartą išmatuoti pavyko tik po 4-ojo modifikavimo ciklo (vidutiniškai apie $20,66 \pm 1,08$ MΩ), tačiau N4, N5, N6 ir N7 neaustinių medžiagų varžos vertė sumažėjo žemiau 5100 MΩ ribos jau po 3-ojo ciklo ir siekė atitinkamai $0,03 \pm 0,02$ MΩ, $36,79 \pm 0,24$ MΩ, $31,62 \pm 0,37$ MΩ bei $45,95 \pm 0,96$ MΩ.

Pastebėta, kad po 4-ojo modifikavimo ciklo daugiausia sumažėjo neaustinės medžiagos N4 bandinių varža, kurios vertės gautos vidutiniškai $1,07 \pm 0,5$ kΩ, kitų neaustinių medžiagų bandinių varža liko tūkstančius kartų didesnė: neaustinės

medžiagos N5 varža siekė $12,84 \pm 0,24 \text{ M}\Omega$, neaustinės N6 – $1,67 \pm 0,07 \text{ M}\Omega$, o neaustinės N7 – $2,74 \pm 0,10 \text{ M}\Omega$. Po 5-ojo modifikavimo ciklo neaustinės medžiagos N3 varža kinta nedaug – dar sumažėja apie 1,4 karto, palyginti su buvusiu rezultatu ($14,57 \pm 0,75 \text{ M}\Omega$), neaustinės N5 varža sumažėja dar 2,5 karto ($4,94 \pm 0,07 \text{ M}\Omega$), neaustinės N4 varža sumažėja dar 3,6 karto ($0,3 \pm 0,088 \text{ k}\Omega$), neaustinės N7 – apie 9 kartus ($0,29 \pm 0,036 \text{ M}\Omega$), o neaustinės N6 varža mažėja smarkiau – apie 56 kartus ($0,03 \pm 0,004 \text{ M}\Omega$).

Nors po 6-ojo modifikavimo ciklo masės pokyčio galima matyti gana smarkų neaustinių medžiagų N6 ir N7 masės padidėjimą (3.7 pav.), šių medžiagų modifikuotų bandinių varža mažėja palyginti nedaug, atitinkamai 1,5 ir 2,4 karto ($0,02 \pm 0,001 \text{ M}\Omega$ ir $0,12 \pm 0,01 \text{ M}\Omega$). Labiausiai sumažėjusiomis varžomis pasižymėjusios neaustinės medžiagos N4 elektrinė varža po 6-ojo modifikavimo ciklo dar sumažėjo apie 15 kartų ($0,02 \pm 0,003 \text{ k}\Omega$). Didžiausią varžą po 5-ojo ciklo turėjusios neaustinės medžiagos N3 varža po paskutinio modifikavimo ciklo sumažėja labiau, apie 60 kartų, ir pasiekia mažesnes nei $1 \text{ M}\Omega$ vertes ($0,24 \pm 0,05 \text{ M}\Omega$). Šeštasis apdorojimo ciklas didžiausią efektą turėjo neaustinės medžiagos N5 varžai, kuri sumažėjo net apie 247 kartus ir taip pat pasiekė mažesnes nei $1 \text{ M}\Omega$ vertes ($0,02 \pm 0,001 \text{ M}\Omega$).

Apibendrinimas

Gauti tyrimo rezultatai leidžia daryti išvadą, kad po modifikavimo vario selenidais visų buvusių dielektrinių medžiagų natūralių pluoštų verpalų struktūrinių elementų (plaukelių, plaušelių) paviršiuose susiformavo elektrai laidūs Cu_xSe kristalų dangos, pakeičiantys ir viso verpalų elektrinę varžą. Iš kitos pusės, baltyminio pluošto vilnionių verpalų varža sumažėja daugiausia, ir gauta apie 40 kartų mažesnė nei mažiausi celiuliozinių pluoštų verpalų rezultatai.

Dielektriškų PES pluošto siūlų varža po modifikavimo nesumažėjo iki šiame darbe naudojama įranga išmatuojamų verčių, todėl galima numanyti, kad šio pluošto siūlų mikrogijelių paviršiuje nesusiformuoja vientisas ir pakankamai tankus Cu_xSe kristalų sluoksnis. Didėjant modifikavimo ciklų skaičiui, pakitusi kitų trijų tirtų sintetinių pluoštų bandinių (PA6 ir PA6.6 siūlų ir PAN verpalų) varža leidžia numanyti sėkmingą Cu_xSe kristalų dangos susiformavimą, tačiau visais atvejais elektrinės varžos vertės liko didesnės nei modifikuoto baltyminio pluošto vilnionių verpalų ir yra artimesnės celiuliozinių pluoštų verpalų rezultatams.

Akivaizdus elektrinės varžos mažėjimas modifikavimo proceso pabaigoje rodo, kad besiformuojanti laidžių vario selenidų dangos padengia visų tirtų neaustinių medžiagų struktūros elementų (tiek tekstilės atliekų, tiek polimerinės rišamosios medžiagos dalelių) paviršių visame tūryje, sudarydama susisiekiantį laidžių paviršių tinklą. Gauti rezultatai leidžia teigti, kad pasirinktas modifikavimo būdas yra tinkamas ne tik pavieniams verpalams ir siūlams, bet ir didesnio storio tankesnių struktūrų neaustinėms medžiagoms, kas yra labai svarbu siekiant suteikti tokių ar panašių struktūrų medžiagoms funkcines EML spinduliuotės slopinimo savybes.

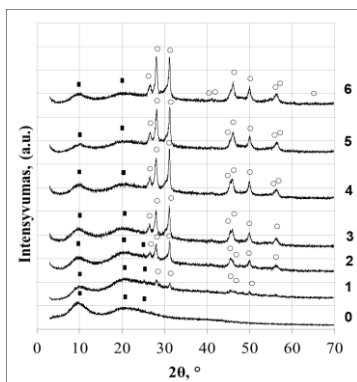
3.4. Formuojamų Cu_xSe dangų struktūros rentgeno spindulių difrakcinė analizė (RSDA)

Rentgeno spindulių difrakcinė analizė yra bandinių neardantis tyrimų metodas, todėl labai tinka kristalinių medžiagų, tokių kaip polimerai, mineralai, korozijos produktai, ar nežinomos sudėties medžiagų struktūrai analizuoti. Tačiau sorbciniu-difuziniu metodu formuojamų vario selenidų dangų struktūrinė analizė yra apribota dengiamų substratų polikristališkumo bei vario selenidų fazių sudėties ir struktūros įvairovės, kurią nurodo kiti tyrėjai [325]. Gauti RSDA rezultatai pateikti 3.21–3.25 paveiksluose ir 3.10–3.15 lentelėse.

Iš 3.21 paveiksle pateiktų vilnionių verpalų su Cu_xSe dangomis rentgeno spindulių difrakcijos kreivių matyti neapdoroto baltyminio vilos pluošto polikristalinė prigimtis.

Šiam pluoštui priskiriami du intensyvūs rentgeno spindulių refleksiniai maksimumai ties $10,24^\circ$, $20,93^\circ$ ir vienas silpnesnis ties $25,19^\circ$, analogiškai gauti ir kitų tyrėjų darbuose [326, 327]. Vario selenido dangos fazinei sudėčiai nustatyti buvo naudojami Jungtinio miltelių difrakcijos standartų komiteto duomenys (angl. k. *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS)) ir kiti mokslinės literatūros šaltiniai [328–331].

Analizuojant vilnionių verpalų RSDA rezultatus (3.21 pav. ir 3.10 lent.) nustatyta, kad modifikuojamų bandinių su besiformuojančia Cu_xSe danga rentgeno spindulių difrakcijos kreivėse yra tik dviejų skirtingų fazių smailės: vilnos ir heksagoninio klockmanito $\text{Cu}_{0,87}\text{Se}$ (*hexagonal klockmanite*) vario selenido fazės, kurios pateiktos standartinių duomenų bazėje (JCPDS) [41].



3.21 pav. Modifikuojamo vario selenidais baltyminio pluošto vilnionių verpalų rentgeno spindulių difrakcijos kreivės esant skirtingam modifikavimo ciklų skaičiui:

(○) – klockmanitui $\text{Cu}_{0,87}\text{Se}$ (JCPDS Nr. 83-1814) priskiriamos smailės; (■) – vilnoniam pluoštui priskiriamos smailės

Po pirmojo modifikavimo ciklo rentgeno difraktogramoje dominuoja dvi vilnoniam pluoštui priskiriamos smailės ties $10,24^\circ$ ir $20,93^\circ$ bei viena mažesnio intensyvumo smailė ties $25,19^\circ$. Jos aiškiai viršijo penkias rentgeno difraktogramoje pastebimas $\text{Cu}_{0,87}\text{Se}$ smailės (3.10 lent.). Didėjant ciklų skaičiui, vario selenido

sluoksnių rentgeno difrakcinių smaيليų intensyvumas viršija vilnonio pluošto smaيليų intensyvumą.

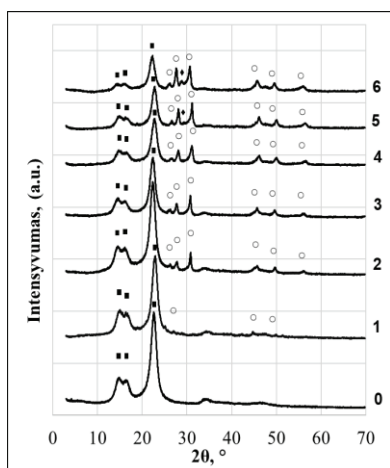
Jau po antro ciklo jų skaičius padidėja iki septynių, o jų intensyvumas jau viršija žemiausią vilnonio pluošto intensyvumo smaيلę ties $25,19^\circ$. Po šešių modifikavimo ciklų smarkiai išauga ne tik RSDA $\text{Cu}_{0,87}\text{Se}$ fazės smaيليų intensyvumas, bet ir jų skaičius: nuo penkių (po pirmo ciklo) iki dešimties. Tai patvirtina, kad vilnonio pluošto plaukelių paviršiuje besiformuojanti vario selenidų danga plečiasi ir auga, o mažėjantis vilnoniam pluoštui priskiriamų smaيليų intensyvumas rodo, kad kristalais neuždengto pluošto paviršiaus plotas mažėja.

3.10 lentelė. Modifikuojamo vario selenidais baliminio pluošto vilnonių verpalų RSDA kreivių 2θ smaيلės ir jų žymėjimas

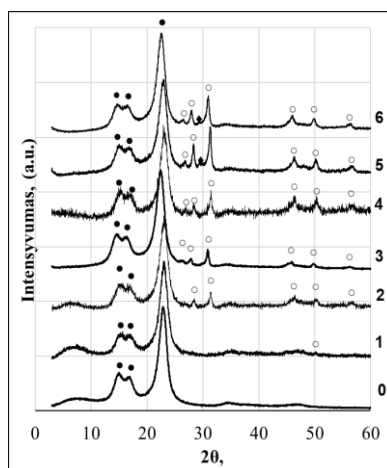
Modifikavimo ciklų skaičius	Simbolis paveikslėlyje ir kristalografinės fazės JCPDS numeris	Smaيلės padėtis $2\theta^\circ$
1	(○) $\text{Cu}_{0,87}\text{Se}$ 83-1814 (■) vilnonis pluoštas	28,09; 31,15; 45,41; 46,13; 49,98 10,24; 20,93; 25,19
2	(○) $\text{Cu}_{0,87}\text{Se}$ 83-1814 (■) vilnonis pluoštas	26,58; 28,09; 31,15; 45,41; 46,13; 49,98; 56,51 10,24; 20,93; 25,19
3	(○) $\text{Cu}_{0,87}\text{Se}$ 83-1814 (■) vilnonis pluoštas	26,58; 28,09; 31,15; 45,41; 46,13; 49,98; 56,51 10,24; 20,93
4	(○) $\text{Cu}_{0,87}\text{Se}$ 83-1814 (■) vilnonis pluoštas	26,58; 28,09; 31,15; 45,41; 46,13; 49,98; 56,51 10,24; 20,93
5	(○) $\text{Cu}_{0,87}\text{Se}$ 83-1814 (■) vilnonis pluoštas	26,58; 28,09; 31,15; 45,41; 46,13; 49,98; 56,23; 56,51 10,24; 20,93
6	(○) $\text{Cu}_{0,87}\text{Se}$ 83-1814 (■) vilnonis pluoštas	26,58; 28,09; 31,15; 41,13; 41,92; 45,41; 46,13; 49,98; 56,23; 56,51; 63,27 10,24; 20,93

Analogiškos augančios vario selenidų dangos tendencijos didėjant modifikavimo ciklų skaičiui buvo gautos ir modifikuojamų natūralių celiuliozinių kilmės bei sintetinių polimerinių pluoštų difraktogramose. Tirtų celiuliozinių pluoštų verpalų RSDA tyrimų rezultatai pateikti 3.22 paveiksle, o priskirtų smaيليų žymėjimai ir reikšmės pateikti 3.11–3.14 lentelėse.

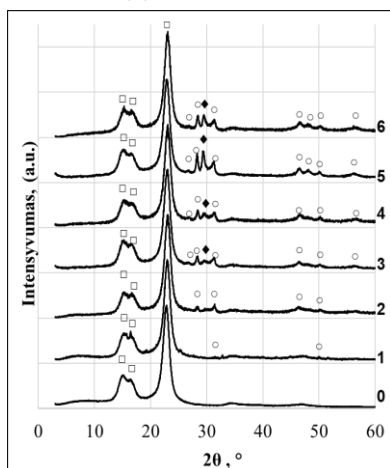
Literatūroje rašoma, kad, kaip ir vilnonio pluošto atveju, celiuliozinių kilmės pluoštai pasižymi daline kristaline struktūra [332-334]. Struktūrą dar papildomai įtakoja ne tik celiuliozinių pluoštų įvairovė, bet ir šių pluoštų gamybos metu atsirandantys mechaniniai ir cheminiai pokyčiai. Iš 3.22 paveiksle pateiktų RSDA kreivių matyti, kad visų tirtų celiuliozinių verpalų atvejais kreivėse yra po tris smailes, kurios priskiriamos celiuliozinių kilmės pluoštams. Medvilninių, lininių ir ramės pluošto verpalų rentgeno difraktogramose matomas dvi dvigubas silpnas smailes ties $2\theta = 14,6^\circ$ ir $16,6^\circ$ bei siauresnę ir aštresnę smaيلę ties $22,8^\circ$ (3.22 pav., a, b ir c) galima priskirti I celiuliozės struktūrai.



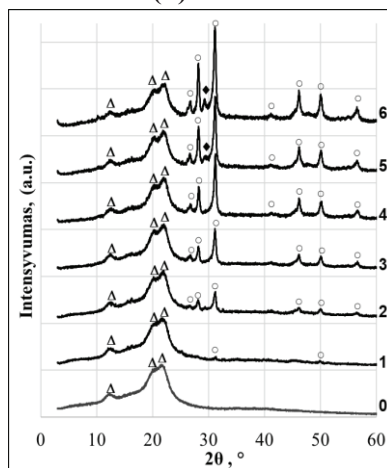
(a) Medvilniniai



(b) Lininiai



(c) Ramės



(d) Bambuko viskoziniai

3.22 pav. Modifikuojamųjų vario selenidais celiuliozinių pluoštų verpalų rentgeno spindulių difrakcijos kreivės esant skirtingam modifikavimo ciklų skaičiui: (○) – klockmanitui $\text{Cu}_{0,87}\text{Se}$ (JCPDS Nr. 83-1814) priskiriamos smailės; (◆) – monoklininiam selenui Se (JCPDS Nr, 73-2121) priskiriamos smailės; (■) – medvilniniam pluoštui priskiriamos smailės; (●) lininiam pluoštui priskiriamos smailės; (□) ramės pluoštui priskiriamos smailės; (Δ) bambukiniam pluoštui priskiriamos smailės

Bambuko viskozinių verpalų rentgeno spindulių difraktogramose esanti silpna smailė ties $2\theta = 12,4^\circ$ ir dvigubos intensyvesnės smailės ties $20,44^\circ$ ir $21,86^\circ$ (3.22 pav., d) rodo, kad šis pluoštas turi II celiuliozės struktūrą, kuri randama ir kitų mokslininkų darbuose [334, 334].

Iš rentgeno spindulių difrakcijos tyrimų matyti, kad jau po pirmojo ciklo visų celiuliozinių pluoštų paviršiuje susidarė vario selenido kristalų danga. Tai patvirtina tirtų verpalų rentgeno difraktogramose atsiradusios naujos labai silpnos smailės,

priskiriamos heksagoninio klockmanito ($\text{Cu}_{0,87}\text{Se}$) vario selenido fazei: medvilnių verpalų kreivėse ties $2\theta = 28,23^\circ$, $46,15^\circ$ ir $50,02^\circ$; lininių verpalų kreivėse ties $50,09^\circ$; bambuko viskozės verpalų kreivėse ties $31,7^\circ$ ir $50,1^\circ$) ir ramės pluošto verpalų kreivėse ties $31,3^\circ$ ir $50,11^\circ$). Didėjant modifikavimo ciklų skaičiui, kaip ir vilnionių verpalų atveju, smailių, priskiriamų $\text{Cu}_{0,87}\text{Se}$ klockmanito fazei, skaičius ir jų intensyvumas taip pat didėja. Be to, pastebėta, kad tirtų celiuliozinių verpalų atveju vario selenidinėje dangoje greta $\text{Cu}_{0,87}\text{Se}$ fazės identifiukuota ir elementinio monoklininio seleno Se (73-2121) fazė: ant ramės pluošto verpalų po trijų ciklų (3.22 pav., c), o ant medvilnių, lininių bei bambuko viskozės verpalų po penkių ciklų (3.22 pav., a, b ir d).

Šio tyrimo rezultatai parodė, kad, didėjant modifikavimo vario selenidais ciklų skaičiui, konkretiems celiulioziniams pluoštams priskiriamų smailių intensyvumas daugiau ar mažiau mažėja, bet ne taip akivaizdžiai, kaip vilnionių ir medvilnių verpalų atvejais, o tai rodo, kad vario selenidų dangos sluoksniš pilnai nepadengia visų pluoštų verpalų struktūros elementų paviršiaus. Taip pat galima teigti, kad gauti RSDA tyrimų rezultatai koreliuoja su gautais celiuliozinių pluoštų verpalų masės ir elektrinės varžos pokyčių tyrimų rezultatais: modifikuojamų lininių, ramės ir bambuko viskozės verpalų bandiniai pasižymėjo mažesniu masės prieaugiu ir didesne elektrine varža po 6 modifikavimo ciklų nei medvilniniai ir vilnioniai verpalai.

3.11 lentelė. Modifikuojamo vario selenidais medvilninio pluošto verpalų RSDA kreivių 2θ smailės ir jų žymėjimas

Modifikavimo ciklų skaičius	Simbolis paveikslėlyje ir kristalografinės fazės JCPDS numeris	Smailės padėtis $2\theta^\circ$
1	(○) $\text{Cu}_{0,87}\text{Se}$ 83-1814 (■) medvilninis pluoštas	28,23; 46,15; 50,02 14,45; 16,39; 22,78
2	(○) $\text{Cu}_{0,87}\text{Se}$ 83-1814 (■)medvilninis pluoštas	26,61; 28,23; 31,14; 46,15; 50,02; 56,48 14,45; 16,39; 22,78
3	(○) $\text{Cu}_{0,87}\text{Se}$ 83-1814 (■)medvilninis pluoštas	26,61; 28,23; 31,14; 46,15; 50,02; 56,48 14,45; 16,39; 22,78
4	(○) $\text{Cu}_{0,87}\text{Se}$ 83-1814 (■)medvilninis pluoštas	26,61; 28,23; 31,14; 46,15; 50,02; 56,48 14,45; 16,39; 22,78
5	(○) $\text{Cu}_{0,87}\text{Se}$ 83-1814 (◆) Se 73-2121 (■)medvilninis pluoštas	26,61; 28,23; 31,14; 46,15; 50,02; 56,48 29,48 14,45; 16,39; 22,78
6	(○) $\text{Cu}_{0,87}\text{Se}$ 83-1814 (◆) Se 73-2121 (■)medvilninis pluoštas	26,61; 28,23; 31,14; 46,15; 50,02; 56,48 29,48 14,45; 16,39; 22,78

3.12 lentelė. Modifikuojamo vario selenidais lininio pluošto verpalų RSDA kreivių 2θ smailės ir jų žymėjimas

Modifikavimo ciklų skaičius	Simbolis paveikslėlyje ir kristalografinės fazės JCPDS numeris	Smailės padėtis $2\theta^\circ$
1	(○) Cu _{0,87} Se 83-1814 (●) lininis pluoštas	50,09 14,85; 16,68; 22,86
2	(○) Cu _{0,87} Se 83-1814 (●)lininis pluoštas	28,34; 31,23; 46,28; 50,09; 56,64 14,85; 16,68; 22,86
3	(○) Cu _{0,87} Se 83-1814 (●)lininis pluoštas	26,76; 28,34; 31,23; 46,28; 50,09; 56,64 14,85; 16,68; 22,86
4	(○) Cu _{0,87} Se 83-1814 (●)lininis pluoštas	26,76; 28,34; 31,23; 46,28; 50,09; 56,64 14,85; 16,68; 22,86
5	(○) Cu _{0,87} Se 83-1814 (◆) Se 73-2121 (●)lininis pluoštas	26,76; 28,34; 31,23; 46,28; 50,09; 56,64 73-2121 – 29,46 14,85; 16,68; 22,86
6	(○) Cu _{0,87} Se 83-1814 (◆) Se 73-2121 (●)lininis pluoštas	26,76; 28,34; 31,23; 46,28; 50,09; 56,64 29,46 14,85; 16,68; 22,86

3.13 lentelė. Modifikuojamo vario selenidais ramės pluošto verpalų RSDA kreivių 2θ smailės ir jų žymėjimas

Modifikavimo ciklų skaičius	Simbolis paveikslėlyje ir kristalografinės fazės JCPDS numeris	Smailės padėtis $2\theta^\circ$
1	(○) Cu _{0,87} Se 83-1814 (□) ramės pluoštas	31,29; 50,11 14,87; 16,76; 22,82
2	(○) Cu _{0,87} Se 83-1814 (□) ramės pluoštas	28,29; 31,29; 46,52; 50,11 14,87; 16,76; 22,82
3	(○) Cu _{0,87} Se 83-1814 (◆) Se 73-2121 (□) ramės pluoštas	26,86; 28,29; 31,29; 46,52; 50,11; 56,58 29,53 14,87; 16,76; 22,82
4	(○) Cu _{0,87} Se 83-1814 (◆) Se 73-2121 (□) ramės pluoštas	26,86; 28,29; 31,29; 46,52; 50,11; 56,58 29,53 14,87; 16,76; 22,82
5	(○) Cu _{0,87} Se 83-1814 (◆) Se 73-2121 (□) ramės pluoštas	26,86; 28,29; 31,29; 46,52; 48,42; 50,11; 56,5 29,53 14,87; 16,76; 22,82
6	(○) Cu _{0,87} Se 83-1814 (◆) Se 73-2121 (□) ramės pluoštas	26,86; 28,29; 31,29; 46,52; 48,42; 50,11; 56,5 29,53 14,87; 16,76; 22,82

3.14 lentelė. Modifikuojamo vario selenidais bambuko viskozės pluošto verpalų RSDA kreivių 2θ smailės ir jų žymėjimas

Modifikavimo ciklų skaičius	Simbolis paveikslėlyje ir kristalografinės fazės JCPDS numeris	Smailės padėtis $2\theta^\circ$
1	(○) Cu _{0,87} Se 83-1814 (Δ) bambukinis pluoštas	31,17; 50,1 12,54; 20,49; 21,86
2	(○) Cu _{0,87} Se 83-1814 (Δ)bambukinis pluoštas	26,73; 28,23; 31,17; 46,2; 50,1; 56,63 12,54; 20,49; 21,86
3	(○) Cu _{0,87} Se 83-1814 (Δ)bambukinis pluoštas	26,73; 28,23; 31,17; 46,2; 50,1; 56,63 12,54; 20,49; 21,86
4	(○) Cu _{0,87} Se 83-1814 (Δ)bambukinis pluoštas	26,73; 28,23; 31,17; 41,52; 46,2; 50,1; 56,63 12,54; 20,49; 21,86
5	(○) Cu _{0,87} Se 83-1814 (◆) Se 73-2121 (Δ)bambukinis pluoštas	26,73; 28,23; 31,17; 41,52; 46,2; 50,1; 56,63 29,33 12,54; 20,49; 21,86
6	(○) Cu _{0,87} Se 83-1814 (◆) Se 73-2121 (Δ)bambukinis pluoštas	26,73; 28,23; 31,17; 41,52; 46,2; 50,1; 56,63 29,33 12,54; 20,49; 21,86

Analizuojant gautus natūralių pluoštų verpalų RSDA tyrimų rezultatus ir stebint skirtingą pluoštams priskiriamų smailių intensyvumo kitimą, galima numanyti, kad modifikuojamų skirtingų verpalų natūralių pluoštų paviršiuose vario selenidų kristalų danga formuojasi skirtingai, todėl buvo tikslinga palyginti Cu_xSe kristalitų dydį. Šiam tyrimui buvo pasirinkti geriausiai padengti (pagal visų anksčiau aptartų tyrimų rezultatus) baltyminio pluošto vilnoniai verpalai bei iš celiuliozinių pluoštų geriausiai ir prasčiausiai (mažesnis masės prieaugis ir didžiausia elektrinė varža po 6 modifikavimo ciklų) rezultatais pasižymėję medvilniniai ir bambuko viskozės verpalai. Naudojant Scherrer formulę (žr. 2.3 skyr.) apskaičiuoti kristalitų dydžiai pateikiami 3.15 lentelėje.

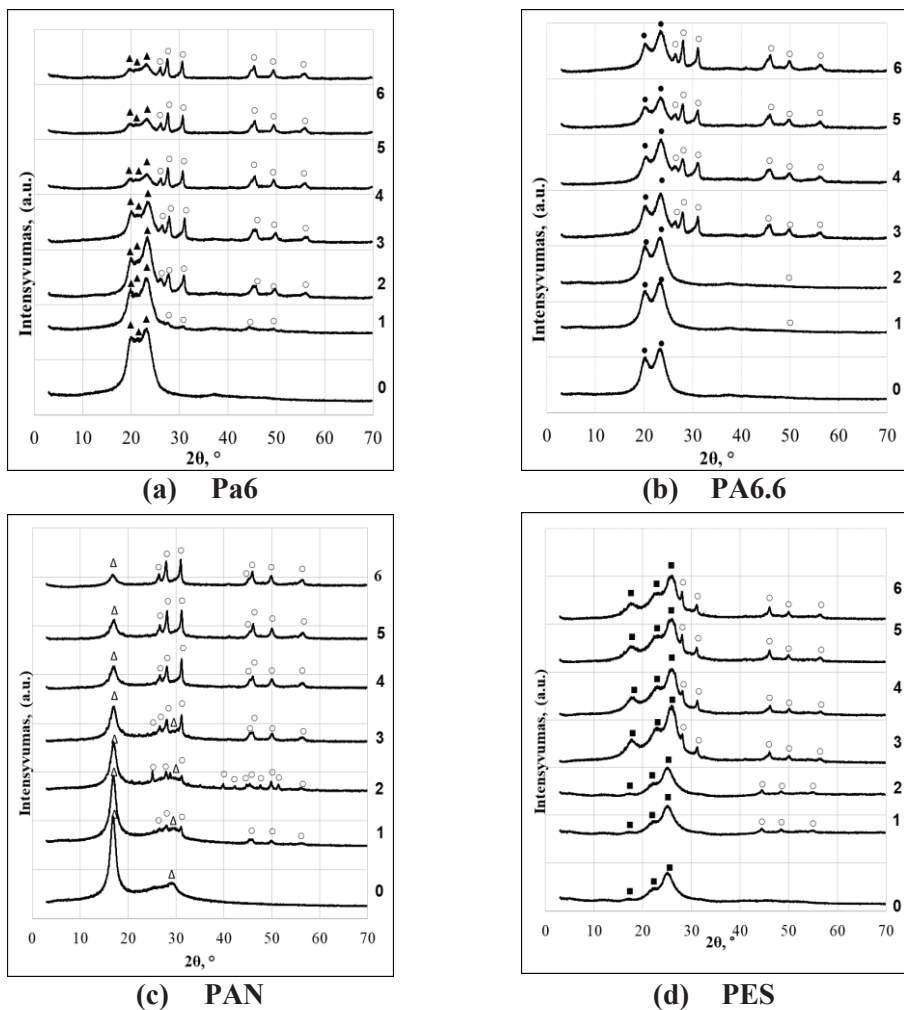
3.15 lentelė. Vidutinis vario selenido kristalito dydis vilnionių, medvilninių ir bambuko viskozės verpalų dangose

Verpalai	Modifikavimo ciklų skaičius					
	1	2	3	4	5	6
	Vidutinis kristalito dydis, nm					
Vilnoniai	358,83	327,31	323,73	318,39	318,26	307,55
Medvilniniai	359,71	318,01	312,82	312,52	275,38	271,43
Bambuko viskozės	355,85	309,52	285,84	319,23	317,47	320,78

Nustatyta, kad visų trijų pluoštų verpalų vario selenido dangos kristalitų dydžiai yra vienos verčių eilės ir svyruoja nuo 359,71 iki 271,43 nm. Iš gautų rezultatų matyti, kad vidutinis kristalitų dydis mažėja po kiekvieno modifikavimo

ciklo. Tikėtina, kad mažesnės vidutinio kristalų dydžio vertės yra susijusios su didesniu skaičiumi susiformuojančių pirminių kristalų centrų po kiekvieno ciklo. Tai galima paaiškinti fiksuotu medžiagos kiekiu, naudojamu kristalizacijai reakcijos metu. Toks pat medžiagos kiekis, padalintas į didesnę kristalizacijos branduolių susidarymo centrų skaičių, suformuoja mažesnę pirminio kristalito branduolio grūdelį [336].

Modifikuojamų sintetinių pluoštų siūlų ir verpalų bandinių RSDA tyrimų rezultatai pateikti 3.23 paveiksle ir 3.16–3.19 lentelėse.



3.23 pav. Modifikuojamų vario selenidais sintetinių pluoštų siūlų ir verpalų rentgeno spindulių difrakcijos kreivės esant skirtingam modifikavimo ciklų skaičiui: (○) – klockmanitui $\text{Cu}_{0.87}\text{Se}$ (JCPDS Nr. 83-1814) priskiriamos smailės; (▲) – PA6 pluoštui priskiriamos smailės; (●) PA6.6 pluoštui priskiriamos smailės; (Δ) PAN pluoštui priskiriamos smailės; (■) PES pluoštui priskiriamos smailės

Gautose rentgeno difraktogramose pastebimos tos pačios tendencijos, kaip ir natūralių pluoštų verpalų atveju. Kaip ir natūraliems, taip ir sintetiniams pluoštams būdinga dalinė kristalinė struktūra. Tai patvirtina šių polimerų neapdorotų bandinių rentgeno difrakcinės kreivės (3.23 pav.). Neapdoroto tiriamo PA6 pluošto siūlų difraktogramoje matoma viena silpna ir dvi intensyvios smailės atitinkamai: ties $2\theta = 20,8^\circ$ bei $20,1^\circ$ ir $23,6^\circ$ (3.23 pav.. a, ir 3.16 lent.). Pastarosios smailės yra priskiriamos tipinėms α tipo PA6 difrakcijos smailėms, atitinkančioms (200) ir (002) kristalinės plokštumos difrakciją. Kristalinės plokštumos apibrėžiamos kaip kai kurios įsivaizduojamos plokštumos kristalo viduje, kuriose yra didelė atomų koncentracija. Kristalo viduje yra tam tikros kryptys, išilgai kurių egzistuoja didelė atomų koncentracija. Šios kryptys vadinamos kristalinėmis kryptimis [337, 338].

Tai patvirtina, kad tyrimuose naudotas PA6 pluoštas turi α kristalinę struktūrą, o gautas rezultatas atitinka kitų mokslininkų tyrimų duomenis [339-343].

3.16 lentelė. Modifikuojamo vario selenidais PA6 pluošto siūlų RSDA kreivių 2θ smailės ir jų žymėjimas

Modifikavimo ciklų skaičius	Simbolis paveikslėlyje ir kristalografinės fazės JCPDS numeris	Smailės padėtis $2\theta^\circ$
1	(○) Cu _{0,87} Se 83-1814 (▲) PA6	27,47; 30,61; 44,28; 49,42 20,1; 21,8; 23,6
2	(○) Cu _{0,87} Se 83-1814 (▲) PA6	26,12; 27,47; 30,61; 44,28; 45,34; 49,42 20,1; 21,8; 23,6
3	(○) Cu _{0,87} Se 83-1814 (▲) PA6	26,12; 27,47; 30,61; 44,28; 45,34; 49,42 20,1; 21,8; 23,7
4	(○) Cu _{0,87} Se 83-1814 (▲) PA6	26,12; 27,47; 30,61; 44,28; 45,34; 49,42 20,1; 21,8; 23,6
5	(○) Cu _{0,87} Se 83-1814 (▲) PA6	26,12; 27,47; 30,61; 44,28; 45,34; 49,42 20,1; 21,8; 23,6
6	(○) Cu _{0,87} Se 83-1814 (▲) PA6	26,12; 27,47; 30,61; 44,28; 45,34; 49,42 20,1; 21,8; 23,6

PA6.6 pluošto siūlų difraktogramoje matomos tik dvi šiam polimerui būdingos smailės ties $2\theta \sim 20,2^\circ$ ir $23,6^\circ$ (3.23 pav., b, ir 3.17 lent.), atitinkančios α_1 ir α_2 kristalų struktūrą, yra randamos ir kitų mokslininkų darbuose [344, 345].

3.17 lentelė. Modifikuojamo vario selenidais PA6.6 pluošto siūlų RSDA kreivių 2θ smailės ir jų žymėjimas

Modifikavimo ciklų skaičius	Simbolis paveikslėlyje ir kristalografinės fazės JCPDS numeris	Smailės padėtis $2\theta^\circ$
1	(○) Cu _{0,87} Se 83-1814 (●) PA6.6	50,11 20,30; 23,6
2	(○) Cu _{0,87} Se 83-1814 (●) PA6.6	50,11 20,30; 23,6
3	(○) Cu _{0,87} Se 83-1814 (●) PA6.6	26,86; 28,11; 31,29; 45,7; 50,11; 56,58 20,30; 23,6
4	(○) Cu _{0,87} Se 83-1814	26,86; 28,11; 31,29; 45,7; 50,11; 56,58

	(●) PA6.6	20,30; 23,6
5	(○) Cu _{0,87} Se 83-1814 (●) PA6.6	26,86; 28,11; 31,29; 45,7; 50,11; 56,58 20,30; 23,6
6	(○) Cu _{0,87} Se 83-1814 (●) PA6.6	26,86; 28,11; 31,29; 45,7; 50,11; 56,58 20,30; 23,6

PAN pluošto iš makrolinijinių molekulių sudarytą kristalinę struktūrą patvirtino šiam polimerui būdingos smailės ties $2\theta = 16,5^\circ$ ir $29,0^\circ$ (3.23 pav., d, ir 3.18 lent.).

3.18 lentelė. Modifikuojamo vario selenidais PAN pluošto verpalų RSDA kreivių 2θ smailės ir jų žymėjimas

Modifikavimo ciklų skaičius	Simbolis paveikslėlyje ir kristalografinės fazės JCPDS numeris	Smailės padėtis $2\theta^\circ$
1	(○) Cu _{0,87} Se 83-1814 (Δ) PAN	25,17; 28,29; 31,29; 45,80; 49,66, 56,58 16,5; 29,0
2	(○) Cu _{0,87} Se 83-1814 (Δ) PAN	25,17; 28,29; 31,29; 40,06; 42,07; 45,38; 45,80; 46,52; 50,11; 51,29; 56,58 16,5; 29,0
3	(○) Cu _{0,87} Se 83-1814 (Δ) PAN	25,17; 26,86; 28,29; 31,29; 45,80; 46,52; 50,11; 56,58 16,5; 29,0
4	(○) Cu _{0,87} Se 83-1814 (Δ) PAN	26,86; 28,29; 31,29; 46,52; 45,80; 50,11; 56,58 16,5
5	(○) Cu _{0,87} Se 83-1814 (Δ) PAN	26,86; 28,29; 31,29; 45,38, 45,80, 50,11; 56,58 16,5
6	(○) Cu _{0,87} Se 83-1814 (Δ) PAN	26,86, 28,29, 31,29; 45,38; 45,80; 50,11; 56,58 16,5

Intensyvi smailė ties $2\theta = 16,5^\circ$ atitinka kristalinę plokštumą (100) ir atspindi molekulių grandinių atstumą, o silpna ties $29,0^\circ$ atitinka kristalinę plokštumą (110) ir atspindi atstumą tarp beveik lygiagrečių molekulių dalių [346].

Literatūroje rašoma, kad pusiau kristalinis polietilentereftalato poliesteris yra vienas plačiausiai tekstilės pramonėje naudojamų poliesterių (tekstilėje dažnai žymimas kaip PES) [347]. Jo kristalinę prigimtį patvirtina tirta PES pluošto siūlų rentgeno difrakcinėse kreivėse matomos šiam polimerui būdingos smailės ties $2\theta = 17,60^\circ$, $22,50^\circ$ ir $25,84^\circ$, atitinkančios (010), (-110) bei (100) kristalinių plokštumų difrakcijas (3.23 pav., c, ir 3.19 lent.).

3.19 lentelė. Modifikuojamo vario selenidais PES pluošto siūlų RSDA kreivių 2θ smailės ir jų žymėjimas

Modifikavimociklų skaičius	Simbolis paveikslėlyje ir kristalografinės fazės JCPDS numeris	Smailės padėtis $2\theta^\circ$
1	(○) Cu _{0,87} Se 83-1814 (■) PES	44,42; 48,54; 54,94 17,6; 22,5; 25,84
2	(○) Cu _{0,87} Se 83-1814 (■) PES	44,42; 48,54; 54,94 17,6; 22,5; 25,84

3	(○) Cu _{0,87} Se 83-1814 (■) PES	28,11; 31,08; 46,28; 50,11; 56,58 17,6; 22,5; 25,84
4	(○) Cu _{0,87} Se 83-1814 (■) PES	28,11; 31,08; 46,28; 50,11; 56,58 17,6; 22,5; 25,84
5	(○) Cu _{0,87} Se 83-1814 (■) PES	28,11; 31,08; 46,28; 50,11; 56,58 17,6; 22,5; 25,84
6	(○) Cu _{0,87} Se 83-1814 (■) PES	28,11; 31,08; 46,28; 50,11; 56,58 17,6; 22,5; 25,84

Nustatyta, kad visų keturių tiriamų sintetinių pluoštų paviršiuje susiformavusio vario selenidų danga sudaryta iš analogiškų heksagoninio klozmanito Cu_{0,87}Se kristalų (pagal JCPDS Nr. 83-1814). Didėjant modifikavimo ciklų skaičiui, difraktogramose klozmanito Cu_{0,87}Se fazei priskiriamų smailių skaičius ir jų intensyvumas auga, tačiau jų skaičius priklauso nuo sintetinio pluošto kilmės. Po pirmo modifikavimo ciklo PA6 pluošto siūlų difraktogramoje šalia trijų polimerui priskiriamų smailių atsiranda keturios Cu_{0,87}Se vario selenido fazės smailės (3.23 pav., a, ir 3.16 lent.), tačiau po antrojo apdorojimo ciklo vario selenido fazei priskiriamų smailių skaičius padidėja iki šešių. O pluošto PA6.6 siūlų atveju po pirmųjų dviejų modifikavimo ciklų nustatyta tik viena mažo intensyvumo vario selenidų fazei priskiriama smailė, tačiau po trečiojo ciklo smailių skaičius jau padidėja iki šešių analogiškai PA6 bandinių rezultatui, kas patvirtina tankesnės vario selenido kristalų dangos susiformavimą.

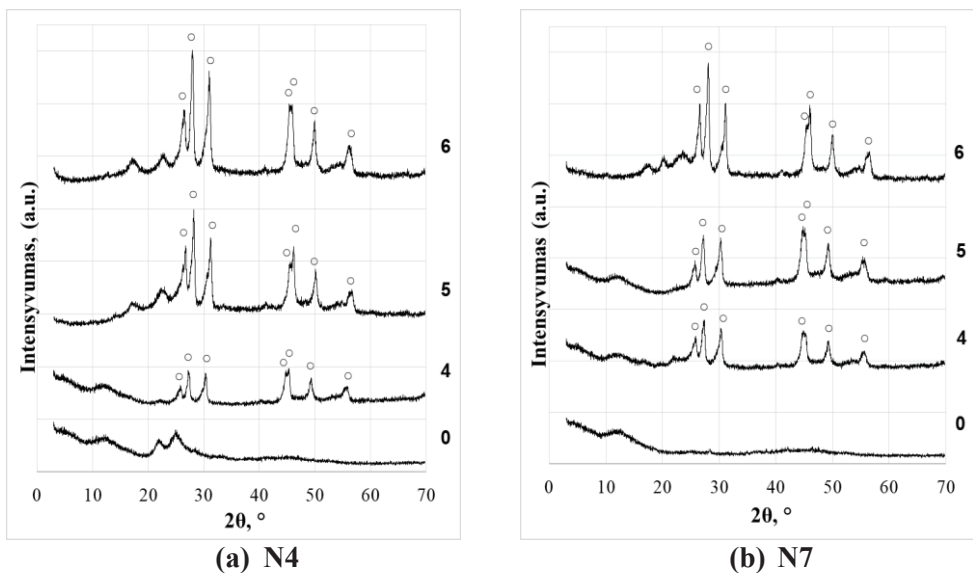
Po pirmų dviejų modifikavimo ciklų PES pluošto siūlų RSDA kreivėse vario selenido fazei priskirtos trys smailės, o po trečiojo ciklo smailių skaičius didėja iki penkių ir toliau nebekinta.

Gauti PAN pluošto verpalų RSDA tyrimų rezultatai parodė, kad, kartojant modifikavimo ciklus, vario selenidų dangos formavimosi procesas skiriasi nuo kitų pluoštų. PAN atveju neapdorotam pluoštui priskiriamų smailių (intensyvi ties $2\theta = 16,5^\circ$ ir silpna ties $2\theta = 29,0^\circ$) intensyvumas akivaizdžiai mažėja po kiekvieno modifikavimo ciklo ir po ketvirtojo apdorojimo ciklo smailė ties $29,0^\circ$ kreivėje nebematoma (3.23 pav., d, ir 3.18 lent.). Galima numanyti, kad, toliau didėjant vario selenido koncentracijai sluoksnyje ir kartu šiam sluoksniui priskiriamų smailių intensyvumui, po ketvirto ciklo minėta PAN smailė užgožiama susiformavusio kristalų sluoksnio. Būtina pastebėti, kad, skirtingai nei visų kitų pluoštų atvejais, jau po pirmo ciklo difraktogramoje matomos šešios Cu_{0,87}Se fazei priskiriamos smailės; po antro – vienuolika, po trečio – aštuonios, po ketvirto – septynios, ir toliau jų skaičius nesikeičia, tačiau didėja jų intensyvumas.

Klozmanito Cu_{0,87}Se fazei priskiriamų smailių mažėjimą po trečio ciklo galima būtų aiškinti PAN pluošto savybėmis, kai jau pirmųjų ciklų metu pluošto paviršiuje lengvai adsorbuoja junginiai, iš kurių formuojasi gana tankus vario selenidinis sluoksnis, lemiantis RSDA tyrimų metu didelį Cu_{0,87}Se fazei priskiriamų smailių skaičių. Toliau kartojant modifikavimo ciklus, didėja vario selenido koncentracija PAN paviršiuje, todėl sparčiai auga intensyviausios Cu_{0,87}Se fazės smailės, kurios santykinai užgožia mažesnes šios fazės smailės. Tai rodo ir difraktogramoje mažėjantis PAN priskiriamos smailės ties $2\theta = 16,5^\circ$ intensyvumas.

Atlikus natūralių baltyminių ir celiuliozinių pluoštų verpalų RSDA tyrimų rezultatų analizę pastebėta, kad apskritai po ketvirto modifikavimo ciklo galutinai susiformuoja ir nusistovi smailių padėtis ir pasiskirstymas RSDA spektrų kreivėse, todėl modifikuojamoms neaustinėms medžiagoms vertinti buvo pasirinkti bandiniai nuo ketvirtojo modifikavimo ciklo. Prieš tai aptarta baltyminių, celiuliozinių ir sintetinių pluoštų siūlų ir verpalų RSDA tyrimų analizė labai palengvino modifikuojamų neaustinių medžiagų su vario selenidų danga difraktogramų analizę ir smailių priskyrimą konkreitiems dariniams. Gauti pasirinktų dviejų neaustinių medžiagų su tekstilės atliekomis RSDA tyrimų rezultatai pateikiami 3.24 paveiksle bei 3.20 ir 3.21 lentelėje. Kadangi kiekvienos neaustinės medžiagos su tekstilės atliekomis kompozicijos sudėtis yra skirtinga ir gali būti nusakoma tik apytiksliai, todėl smailės, nepriklausančios klockmanito $\text{Cu}_{0,87}\text{Se}$ fazei, buvo priskirtos „kitoms polimerinėms medžiagoms“.

Gauti rezultatai akivaizdžiai patvirtino, kad, pasirinktu modifikavimo metodu apdorojant tiriamas skirtingos sudėties neaustines medžiagas su tekstilės atliekomis, šių medžiagų struktūros elementų paviršiuje, kaip ir atskirų pluoštų pavyzdžių atvejais, formuojasi vario selenidų kristalų dangos sluoksniai.



3.24 pav. Modifikuojamų vario selenidais neaustinių medžiagų rentgeno spindulių difrakcijos kreivės esant skirtingam modifikavimo ciklų skaičiui: (a) – neaustinė medžiaga N4 (pagal 2.1 lent.), (b) – neaustinė medžiaga N7 (pagal 2.1 lent.); (○) – klockmanitui $\text{Cu}_{0,87}\text{Se}$ (JCPDS Nr. 83-1814) priskiriamos smailės

Taip pat matyti, kad, didėjant modifikavimo ciklų skaičiui, klockmanito $\text{Cu}_{0,87}\text{Se}$ fazei priskiriamų smailių intensyvumas abiejų neaustinių medžiagų atvejais akivaizdžiai auga, o kitoms polimerinėms medžiagoms priskiriamų smailių intensyvumas mažėja.

Iš 3.24 paveikslo (a) matyti, kad po penktojo apdorojimo ciklo pastebimai suintensyvėjo klockmanito $\text{Cu}_{0,87}\text{Se}$ smailės ties $2\theta = 28,09^\circ$. Po šeštojo apdorojimo

ciklo visų smailių priskiriamų $\text{Cu}_{0,87}\text{Se}$ fazei intensyvumas pastebimai padidėjo, ir tai dar kartą patvirtina, kad ant neaustinės medžiagos N4 struktūrinių elementų paviršiaus besiformuojantys vario selenidų kristalų sluoksniai auga ir vis labiau uždengia neaustinės medžiagos struktūrinių elementų paviršių.

3.20 lentelė. Modifikuojamos vario selenidais neaustinės medžiagos N4 RSDA kreivių 2θ smailės ir jų žymėjimas

Modifikavimo ciklų skaičius	Simbolis paveikslėlyje ir kristalografinės fazės JCPDS numeris	Smailės padėtis $2\theta^\circ$
4	(○) $\text{Cu}_{0,87}\text{Se}$ 83-1814	25,80; 26,58; 30,61; 45,41; 46,13; 49,42; 56,17
5	(○) $\text{Cu}_{0,87}\text{Se}$ 83-1814	26,58; 30,61; 45,41; 46,13; 49,98; 56,17
6	(○) $\text{Cu}_{0,87}\text{Se}$ 83-1814	26,58; 28,09; 30,61; 45,41; 46,13; 49,98; 56,17

Neaustinės medžiagos N7 RSDA rezultatų kreivėse matyti, kad po ketvirtojo apdoravimo ciklo identifikuotos šešios akivaizdžios smailės, atitinkančios 3.21 lentelėje nurodytas vertes ir taip pat priskiriamos klockmanito $\text{Cu}_{0,87}\text{Se}$ fazei. Nustatyta, kad po penktojo modifikavimo ciklo ima ryškėti dar viena smailė ties $2\theta = 45,93^\circ$, išliekanti ir po šeštojo ciklo. Po šeštojo apdoravimo ciklo matomas smailių ties $2\theta = 26,58^\circ$, $30,61^\circ$, $45,41^\circ$, $46,13^\circ$, $49,98^\circ$ ir $56,17^\circ$ suintensyvėjimas, tačiau smailė $25,80^\circ$ dingsta, kaip ir neaustinės N4 atveju. Akivaizdu, kad po šeštojo modifikavimo ciklo, kaip ir neaustinės N4 atveju, gautas ryškus visų klockmanito $\text{Cu}_{0,87}\text{Se}$ fazei priskiriamų smailių intensyvumo padidėjimas, kuris akivaizdžiai patvirtina vario selenidų kristalų sluoksnių susiformavimą.

3.21 lentelė. Modifikuojamos vario selenidais neaustinės medžiagos N7 RSDA kreivių 2θ smailės ir jų žymėjimas

Modifikavimo ciklų skaičius	Simbolis paveikslėlyje ir kristalografinės fazės JCPDS numeris	Smailės padėtis $2\theta^\circ$
4	(○) $\text{Cu}_{0,87}\text{Se}$ 83-1814	25,80; 26,63; 30,29; 45,80; 49,23; 56,42
5	(○) $\text{Cu}_{0,87}\text{Se}$ 83-1814	25,80; 26,63; 30,29; 45,80; 45,93; 49,23; 56,42
6	(○) $\text{Cu}_{0,87}\text{Se}$ 83-1814	26,63; 28,09; 31,18; 45,80; 45,93; 49,98; 56,42

Apibendrinimas

Išanalizuoti RSDA tyrimo rezultatai leidžia teigti, kad, pasirinktomis sąlygomis cikliniu sorbciniu-difuziniu metodu modifikuojant bandinius, visų tiriamų medžiagų struktūrinių elementų paviršiuose formuojasi vario selenidų kristalų sluoksniai. Nustatyta, kad, didėjant modifikavimo ciklų skaičiui, visais atvejais gautas vario selenidams priskiriamų smailių intensyvumo, o daugeliu atvejų ir jų skaičiaus didėjimas. Atlikti RSDA tyrimai patvirtino ankstesniuose skyriuose aprašytų tyrimų rezultatus (spalvos, masės ir elektrinės varžos pokytis), pagal kuriuos buvo galima tik numanyti vario selenidų kristalų sluoksnių formavimąsi

modifikavimo metu. Šiuo tyrimu taip pat nustatyta, kad proceso metu susiformuoja heksagoninio klockmanito $\text{Cu}_{0,87}\text{Se}$ vario selenido fazė, kuri yra pateikta standartinių duomenų bazėje (JCPDS) [328]. Taip pat nustatyta, kad modifikavimo proceso metu besiformuojančių kristalitų $\text{Cu}_{0,87}\text{Se}$ dydis svyruoja nuo 270 iki 360 nm.

3.5. Formuojamų Cu_xSe kristalų dangų tyrimas atominės absorbcinės spektroskopijos (AAS) metodu

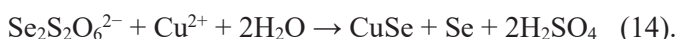
Atominės absorbcijos spektroskopija (AAS) yra analizės metodas, naudojamas nustatyti, koks tam tikrų cheminių elementų kiekis yra bandinyje. Ankstesniame skyriuje aptarti RSDA tyrimo rezultatai parodė, kad, didėjant modifikavimo ciklų skaičiui, palaipsniui atsiranda papildomų difrakcijos smailių, priskiriamų $\text{Cu}_{0,87}\text{Se}$ klockmanito fazei. Be to, po kiekvieno ciklo šių smailių intensyvumas didėja, ir tai leidžia numanyti, kad, didėjant modifikavimo ciklų skaičiui, klockmanito fazės koncentracija formuojamoje vario selenidų dangoje didėja. Šie teiginiai buvo patvirtinti formuojamos dangos cheminių elementų kiekio analize tiriamų medžiagų masės vienetu. Gauti rezultatai pateikti 3.22–3.26 lentelėse.

Kaip jau buvo minėta aptariant RSDA tyrimų rezultatus, didėjantis $\text{Cu}_{0,87}\text{Se}$ smailių skaičius modifikuojamų vilnionių verpalų difraktogramose ir nuoseklus jų intensyvumo augimas po kiekvieno modifikavimo ciklo rodo besiformuojančio vario selenido sluoksnio fazės koncentracijos didėjimą. Tai patvirtina 3.22 lentelėje pateikti modifikuojamų vilnionių verpalų bandinių cheminės analizės rezultatai po kiekvieno modifikavimo ciklo. Matyti, kad nustatyti vario ir seleno kiekiai, didėjant modifikavimo ciklų skaičiui, taip pat palaipsniui didėja: vario nuo 0,356 iki 5,754 mmol/g, seleno nuo 0,56 iki 8,84 mmol/g.

3.22 lentelė. Bendras vario ir seleno kiekis modifikuojamų baltyminio pluošto vilnionių verpalų paviršiuje suformuotoje Cu_xSe kristalų dangoje

Modifikavimo ciklų skaičius	Molinė elementų koncentracija, mmol/g		Molinis santykis Cu/Se
	Cu	Se	
1	0,356	0,560	0,64
2	1,288	2,011	0,64
3	2,117	3,316	0,64
4	3,292	5,179	0,64
5	4,516	7,105	0,64
6	5,751	8,840	0,65

Klockmanito $\text{Cu}_{0,87}\text{Se}$ vario selenido fazėje molinis santykis Cu/Se yra 0,87, o šis santykis visose vilnionių verpalų bandinių dangose yra 0,64 ir tik proceso pabaigoje pasiekia 0,65. Tokį nesutapimą galima paaiškinti pluošto paviršiuje adsorbuoto ir su variu nesureagavusio pavienio elementinio seleno buvimu, kuris įseleninimo metu susidaro skylant $\text{SeS}_2\text{O}_6^{2-}$ jonams bei šio skilimo produktams reaguojant su Cu^{2+} jonais pagal reakcijas (13) ir (14) [348]:



Susidaręs elementinis amorfinis selenas lieka absorbuotas vilnioniame pluošte, o kiti jonai lieka modifikavimo tirpale.

3.23 lentelėje pateiktuose celiuliozinių pluoštų verpalų AAS tyrimo rezultatuose visų keturių pluoštų atvejais taip pat matomas nuoseklus vario ir seleno kiekio didėjimas, didėjant modifikavimo ciklą skaičiui. Cu ir Se kiekiui dangose taip pat turi įtakos pluoštų pobūdis. Pavyzdžiui, po 6 ciklų didžiausias Cu ir Se kiekis buvo nustatytas dangose ant ramės ir lininių verpalų pluoštų: ramės pluošto dangoje Cu 3,16 mmol/g ir Se 3,80 mmol/g, o lininio pluošto dangoje Cu 3,19 mmol/g ir Se 4,27 mmol/g. Tai galima sieti su verpalų struktūra, hidrofobiškumu ir įvykusiais pakitimais jų gamybos metu. Be to, Cu/Se molinis santykis visose dangose didėja didėjant ciklą skaičiui ir eksperimento pabaigoje, priklausomai nuo pluoštų kilmės, svyruoja nuo 0,73 iki 0,83. Tačiau jis nepasiekia klockmanitui būdingo Cu/Se santykio 0,87. Šį santykio skirtumą galima paaiškinti analogiškai, kaip ir vilnonio pluošto verpalų atveju. Nors rentgeno analizės metu amorfinio seleno aptikti negalima ir kai kuriais atvejais buvo aptiktos kristalinio monoklininio seleno smailės (identifikuotos ties $2\theta = 29,4^\circ$), tačiau amorfinio seleno susidarymą patvirtina pluoštų spalvos pasikeitimas nuo baltos iki rausvos arba raudonos po pirmojo įseleninimo proceso, kas yra būdinga amorfiniam selenui (3.1 pav.) [349].

3.23 lentelė. Bendras vario ir seleno kiekis modifikuojamų celiuliozinių pluoštų verpalų paviršiuje suformuotoje Cu_xSe kristalų dangoje

Bandiniai	Modifikavimo ciklų skaičius	Molinė elementų koncentracija, mmol/g		Molinis santykis Cu/Se
		Cu	Se	
Medvilniniai verpalai	1	0,03	0,10	0,31
	2	0,14	0,24	0,60
	3	0,23	0,36	0,65
	4	0,69	1,02	0,67
	5	0,98	1,40	0,70
	6	1,21	1,67	0,73
Lininiai verpalai	1	0,05	0,13	0,37
	2	0,13	0,21	0,62
	3	0,24	0,35	0,68
	4	0,77	1,10	0,70
	5	1,37	1,91	0,72
	6	3,19	4,27	0,75
Ramės pluošto verpalai	1	0,07	0,16	0,46
	2	0,16	0,24	0,68
	3	0,39	0,56	0,70
	4	0,89	1,21	0,74
	5	1,61	2,06	0,78
	6	3,16	3,80	0,83
Bambuko viskozės	1	0,03	0,11	0,29
	2	0,08	0,15	0,52
	3	0,20	0,33	0,61

verpalai	4	0,43	0,62	0,69
	5	0,59	0,83	0,71
	6	0,79	1,05	0,75

Modifikuojamų sintetinių pluoštų siūlų ir verpalų paviršiuje formuojamos vario selenidų kristalinės dangos AAS tyrimo rezultatai, pateikti 3.24 lentelėje, rodo panašią tiriamų cheminių elementų kitimo tendenciją. Nustatyta, kad, didėjant modifikavimo ciklų skaičiui, vario ir seleno kiekiai palaipsniui didėja visų tirtų sintetinių pluoštų dangose, tačiau PES pluošto siūlų atveju gauta mažiausia vario ir seleno koncentracija (Cu 0,64 mmol/g ir Se 0,71 mmol/g) dar kartą įrodo, kad šis pluoštas mažiausiai pasidengia Cu_xSe kristalų danga, ir patvirtina ankstesnių tyrimų rezultatus. Tai savo ruožtu galima sieti su pluošto hidrofobiškumu ir pačios dangos sąveika su šiuo pluoštu.

Pastebėta, kad geriau pasidengusių PA6, PA6.6 ir PAN pluoštų siūlų ir verpalų dangose nustatyta vario ir seleno koncentracija artimesnė tirtų celiuliozinių pluoštų verpalų rezultatams ir akivaizdžiai mažesnė nei modifikuoto vilnionių verpalų. Po 6 modifikavimo ciklų didžiausias Cu ir Se kiekis buvo nustatytas dangose ant PAN pluošto verpalų – atitinkamai 4,36 mmol/g ir 4,27 mmol/g, kas atitinka didesnį nei kitų sintetinių pluoštų bandinių masės prieaugio rezultatą (3.6 pav).

Kaip ir celiuliozinių pluoštų atveju, didėjant modifikavimo ciklų skaičiui, Cu/Se molinis santykis pluoštų paviršiuose formuojamose dangose didėja, ir eksperimento pabaigoje visų modifikuotų sintetinių pluoštų atvejais šis santykis gautas didesnis nei kitų pluoštų 0,84–0,98 mmol/g bei pasiekiantis klockmanito $Cu_{0,87}Se$ molinį santykį 0,87.

3.24 lentelė. Bendras vario ir seleno kiekis modifikuojamų sintetinių pluoštų siūlų ir verpalų paviršiuje suformuotoje Cu_xSe kristalų dangoje

Bandiniai	Modifikavimo ciklų skaičius	Molinė elementų koncentracija, mmol/g		Molinis santykis Cu/Se
		Cu	Se	
PA6 pluošto siūlai	1	0,33	0,51	0,64
	2	0,46	0,69	0,67
	3	0,96	1,28	0,75
	4	1,32	1,57	0,84
	5	1,93	2,14	0,90
	6	2,85	3,09	0,92
PA6.6 pluošto siūlai	1	0,20	0,32	0,63
	2	0,38	0,58	0,66
	3	1,30	1,91	0,68
	4	1,37	1,93	0,71
	5	1,72	2,20	0,78
	6	1,90	2,26	0,84
PAN pluošto verpalai	1	0,22	0,28	0,80
	2	0,39	0,48	0,82
	3	1,64	1,99	0,83
	4	2,49	2,19	0,88
	5	3,68	3,46	0,94

	6	4,36	4,27	0,98
PES pluošto siūlai	1	0,41	0,55	0,74
	2	0,44	0,58	0,76
	3	0,47	0,59	0,79
	4	0,53	0,62	0,86
	5	0,75	0,67	0,89
	6	0,64	0,71	0,90

3.25 lentelėje pateikti neaustinių medžiagų N4 ir N7 AAS tyrimo rezultatai taip pat patvirtina, kad modifikuotų bandinių kristalų dangose yra vario ir seleno.

3.25 lentelė. Bendras vario ir seleno kiekis modifikuojamų neaustinių medžiagų N4 ir N7 paviršiuje suformuotoje Cu_xSe kristalų dangoje

Modifikavimo ciklų skaičius	Molinė elementų koncentracija, mmol/cm ² ir jų molinis santykis					
	N4			N7		
	Cu	Se	Cu/Se	Cu	Se	Cu/Se
1	0,0007	0,0009	0,77	0,0007	0,0011	0,63
4	0,0491	0,0632	0,78	0,0553	0,0701	0,79
5	0,0696	0,0876	0,79	0,0594	0,0777	0,76
6	0,0831	0,1121	0,74	0,0848	0,1058	0,80

Nors neaustinių medžiagų struktūros specifika (kintanti ir nesikartojanti plote pagal tankį, patenkančių smulkintų tekstilinių atliekų prigimtį, dalelių dydžius ir t. t.) lemia dalinai skirtingą neaustinės medžiagos pluoštinę sudėtį kiekviename ploto kvadratiniam centimetre, tačiau, didėjant modifikavimo ciklų skaičiui, matoma analogiška šių cheminių elementų kiekio didėjimo tendencija, kaip ir jau aptartuose pluoštų rezultatuose. Nustatytos vario ir seleno molinio santykio vertės taip pat kinta, analogiškai, kaip pavieniuose pluoštuose.

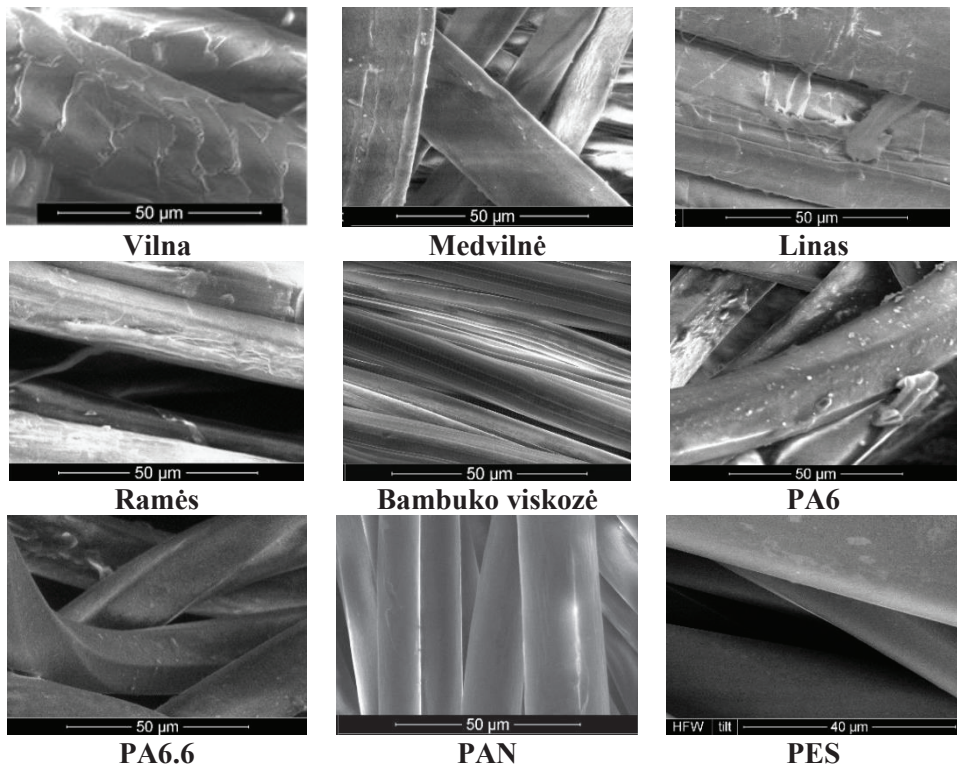
Apibendrinimas

AAS analizės rezultatai patvirtino kad vario ir seleno kiekiai, didėjant modifikavimo ciklų skaičiui, tiek tirtų skirtingos kilmės pavienių pluoštų siūlų / verpalų, tiek skirtingų kompozicijų neaustinių medžiagų su tekstilės atliekomis bandiniuose didėja. Šie rezultatai rodo, kad visų tirtų medžiagų struktūrinių elementų paviršiuose susidarančios vario selenidų kristalų dangos nuosekliai auga viso modifikavimo proceso metu. Be to, vilnonio pluošto verpalų bandiniuose nustatyta didžiausia vario ir seleno koncentracija dar kartą patvirtina, kad pasirinktomis proceso sąlygomis šis baltyminis pluoštas geriausia pasidengia Cu_xSe kristalų danga.

Nustatytos visų tirtų medžiagų modifikuotų bandinių vario ir seleno molinio santykio vertės kinta nuo 0,29 iki 0,98, ir ne visais atvejais pasiekia klockmanitui būdingą $Cu_{0,87}Se$ molinį santykį 0,87. Tai gali būti paaiškinama nesureagavusio elementinio seleno, adsorbuoto ant modifikuojamo paviršiaus įseleninimo etapo metu, buvimu.

3.6. Formuojamų Cu_xSe kristalų dangų tiriamų medžiagų paviršiuose SEM ir rentgeno spinduliuotės EDS analizė

Ankstesniuose skyriuose aptarti tyrimų rezultatai patvirtino, kad, pasirinktomis sąlygomis modifikuojant tiriamus skirtingos prigimties pluoštus ir neaustines medžiagas su tekstilės atliekomis, jų struktūros elementų paviršiuose formuojasi vario selenidų kristalų danga, todėl buvo aktualu skenuojamosios elektroninės mikroskopijos (SEM) būdu ištirti modifikavimo sąlygų ir ciklų skaičiaus įtaką formuojamos Cu_xSe dangos kokybei. 3.25 paveiksle pateikti neapdorotų tiriamų skirtingos prigimties pluoštų verpalus sudarančių mikroplaukelių (vilnonio, medvilninio, ramės pluoštų), mikroplaušelių (lininio pluošto) arba mikrogijelių (sintetinių pluoštų, bambuko viskozė) vaizdai.

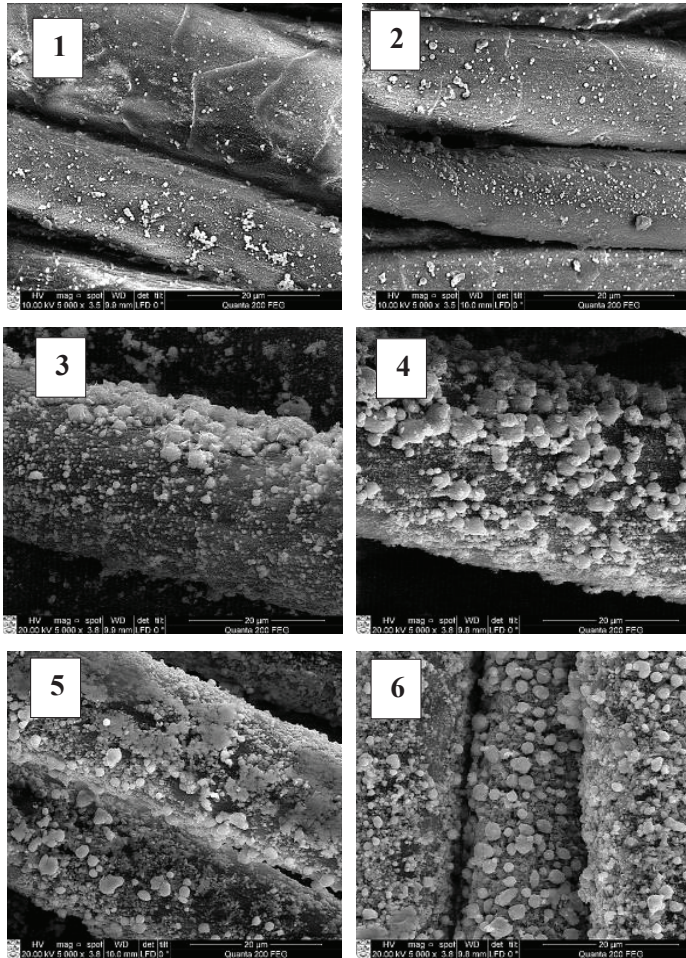


3.25 pav. Tiriamų siūlų ir verpalų skirtingos prigimties pluoštų SEM vaizdai prieš modifikavimą

Matyti, kad kai kuriais atvejais ir neapdorotų pluoštų paviršiuje matomos pavienės apnašos – didesni ar mažesni nežinomų medžiagų dariniai, susidarę pluoštų gamybos metu, todėl, vertinant tiriamų bandinių paviršiaus morfologiją, buvo atliekama ir formuojamos vario selenidų dangos elementinė EDS analizė.

3.26–3.30 paveiksluose pateikti modifikuotų natūralių pluoštų verpalų SEM vaizdų pavyzdžiai po skirtingo modifikavimo ciklų skaičiaus. Visais atvejais SEM analizė parodė kristalinės dangos susidarymą ant tiriamų verpalų pluoštų struktūrinių elementų paviršiaus. Nustatyta, kad po pirmųjų modifikavimo ciklų

Cu_xSe danga nėra kaip vienalytis sluoksnis – jai būdingas smulkių kristalų branduolių formavimosi mechanizmas. Po kiekvieno naujo ciklo jau esančios kristalų dalelės auga, o laisvuose plotuose formuojasi nauji smulkūs branduoliai.

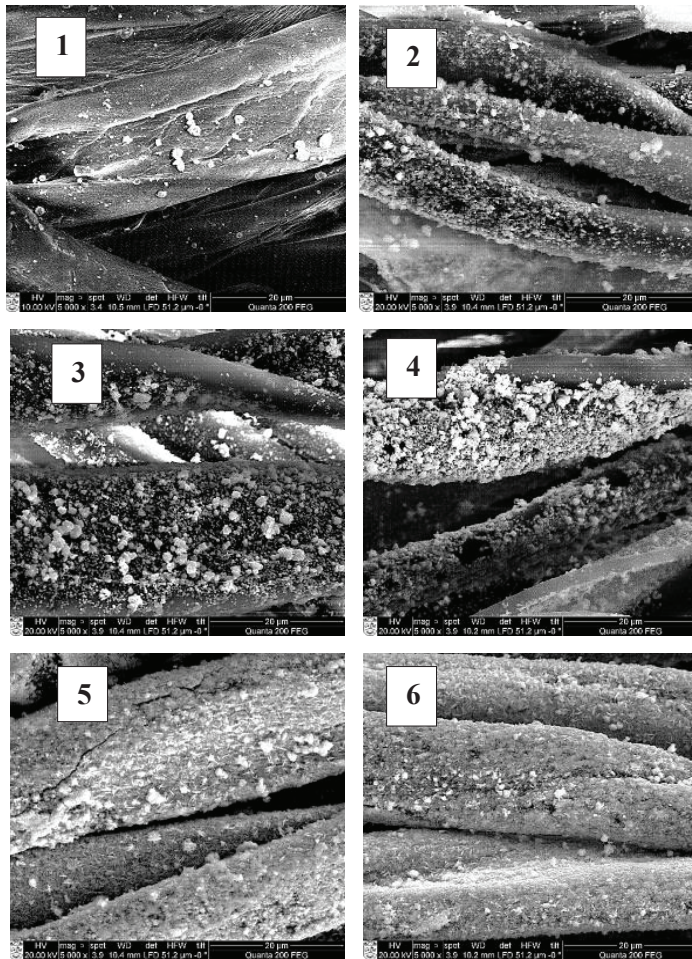


3.26 pav. Modifikuoto vario selenidais vilnonių verpalų SEM vaizdų (didinimas 5000×) pavyzdžiai esant skirtingam modifikavimo ciklų skaičiui (1, 2, 3, 4, 5 ir 6)

Kaip matyti iš 3.26 paveikslėlio, didėjant modifikavimo ciklų skaičiui, pastebimas aiškus vilnos pluošto plaukelių paviršiaus morfologijos kitimas. Po pirmojo ciklo dauguma susidariusių kristalų yra mažesnio nei $1\ \mu\text{m}$ skersmens. Atlikta analizė parodė, kad, atlikus tiek antrą, tiek trečią modifikavimo ciklus, vilnos pluošto plaukelių paviršius dar nėra iki galo padengtas formuojama danga (3.26 pav., 2, 3). Prailginus modifikavimo trukmę ir toliau kartojant sorbcijos-difuzijos proceso ciklus, Cu_xSe kristalų sluoksnio plotas ir tankis didėja, formuojamos dangos kokybė gerėja.

Nustatyta, kad pakankamai tankus ištisinis formuojamos dangos sluoksnis daugumos mikroplaukelių paviršiuje susidaro pasibaigus ketvirtajam modifikavimo

ciklui. Tiek masės kitimo rezultatai, tiek ir SEM vaizdai rodo, kad paskutinių (5 ir 6) modifikavimo ciklų metu Cu_xSe kristalų danga toliau akivaizdžiai auga ir tankėja, visiškai padengdama visų vilnonio pluošto mikroplaukelių paviršių.



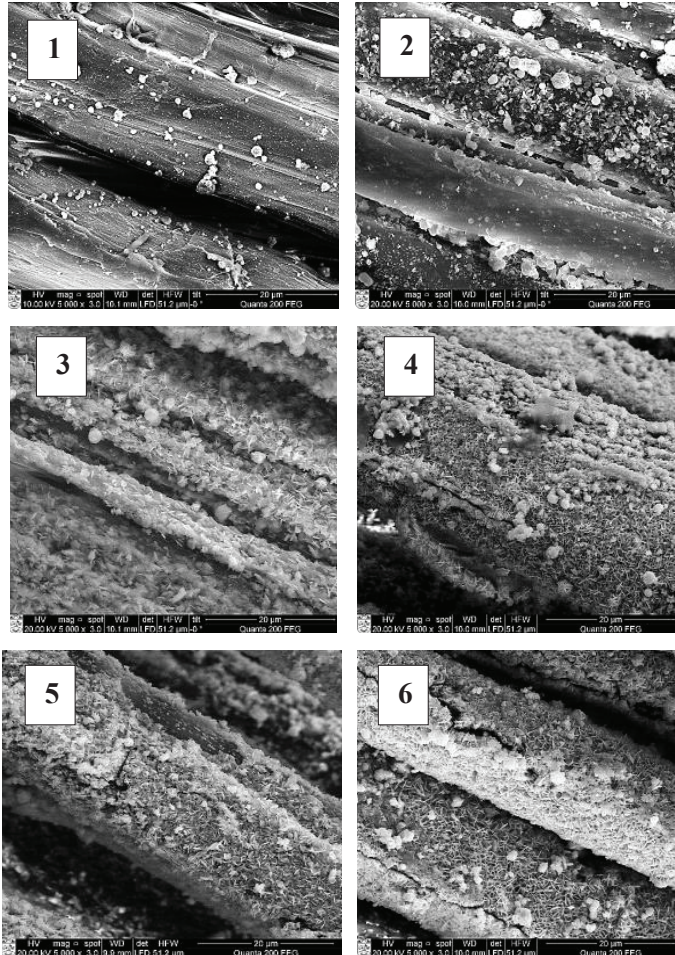
3.27 pav. Modifikuotų vario selenidais medvilninių verpalų SEM vaizdų (didinimas 5000×) pavyzdžiai esant skirtingam modifikavimo ciklų skaičiui (1, 2, 3, 4, 5 ir 6)

Celiuliozinių pluoštų atveju (3.27–3.30 pav.) Cu_xSe dangos susidarymo mechanizmas analogiškas, tačiau po pirmojo modifikavimo ciklo pluoštų mikroplaukelių paviršiuje susiformavusių kristalų branduolių išsidėstymas yra retesnis nei vilnonio pluošto atveju.

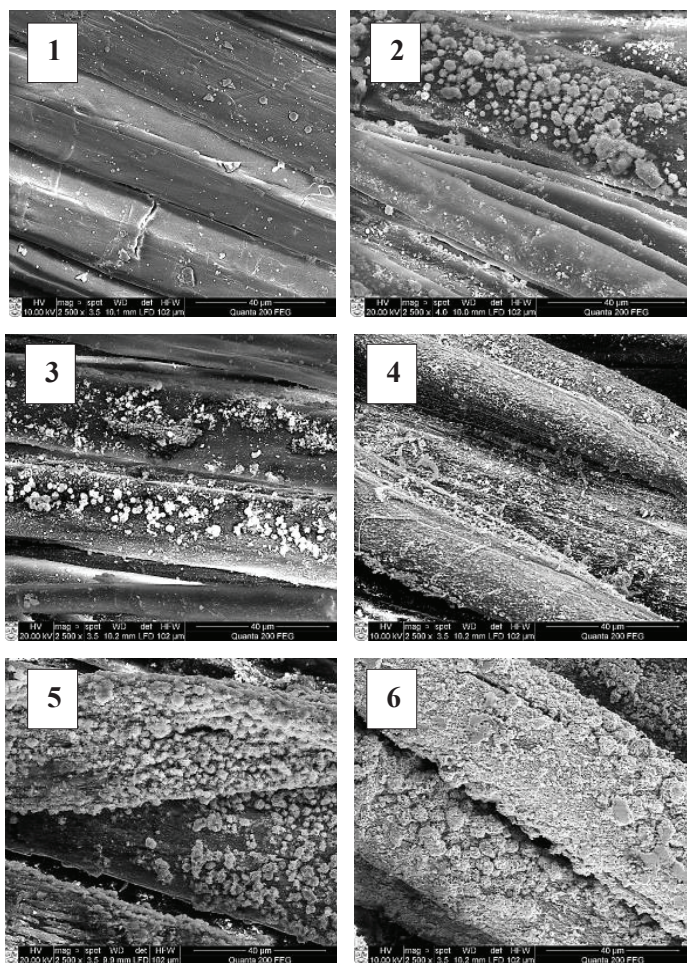
Tęsiant modifikavimo ciklus, medvilninių ir lininių verpalų pluoštų struktūrinių elementų paviršiuose po 3 ciklo jau galima pastebėti vientisos dangos formavimąsi. Tačiau ramės pluošto atveju vientisos dangos susiformavimas matomas tik po 4 modifikavimo ciklo. SEM analizė parodė, kad, pasibaigus modifikavimo procesui, medvilninių, lininių ir ramės pluošto verpalų struktūriniai

elementai (mikroplaukeliai ar mikroplaušeliai) yra pasidengę vientisu tankiu vario selenidų sluoksniu.

Kaip matyti pateiktuose SEM vaizdų pavyzdžiuose, analizės metu buvo pastebėti dangos suskilinėjimo atvejai, ko nepastebėta tyrinėjant dengtus vilnionių verpalų pluošto plaukelius. Iš vienos pusės, tai lemia pluošto struktūrą ardantis celiuliozei agresyvios rūgštinės terpės poveikis įseleninimo metu. Iš kitos pusės, standesnė celiuliozinių pluoštų plaušinė struktūra gali lemti atskirų smulkių plaušelių trūkinėjimą dėl mechaninio poveikio darbo metu (maišymas modifikavimo skysčiuose, skalavimas, verpalų gijų skirstymas po modifikavimo, bandinių ruošimas SEM tyrimui ir pan.).



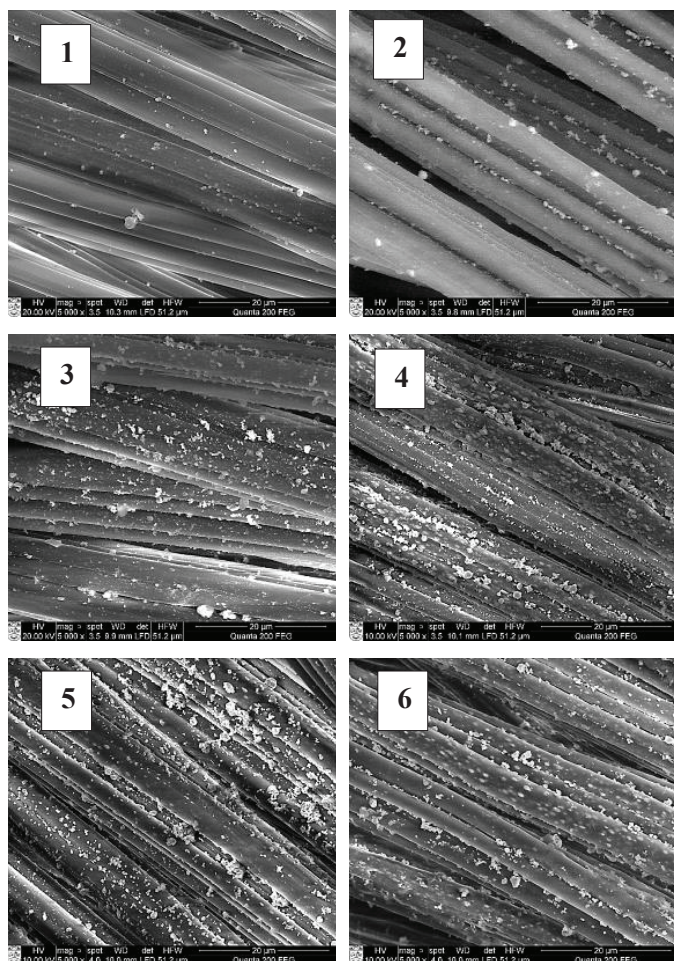
3.28 pav. Modifikuotų vario selenidais lininių verpalų SEM vaizdų (didinimas 5000×) pavyzdžiai esant skirtingam modifikavimo ciklų skaičiui (1, 2, 3, 4, 5 ir 6)



3.29 pav. Modifikuotų vario selenidais ramės pluošto verpalų SEM vaizdų (didinimas 5000×) pavyzdžiai esant skirtingam modifikavimo ciklų skaičiui (1, 2, 3, 4, 5 ir 6)

SEM analizė parodė, kad tarp celiuliozinių pluoštų grupės verpalų išsiskiria dangos formavimasis ant bambuko viskozės pluošto verpalų mikrogijelių paviršiaus (3.30 pav.). Kaip matyti iš pateiktų vaizdų, šių bandinių struktūros mikroelementų paviršius net ir po 6-ojo modifikavimo ciklo nepasidengia vientisa danga.

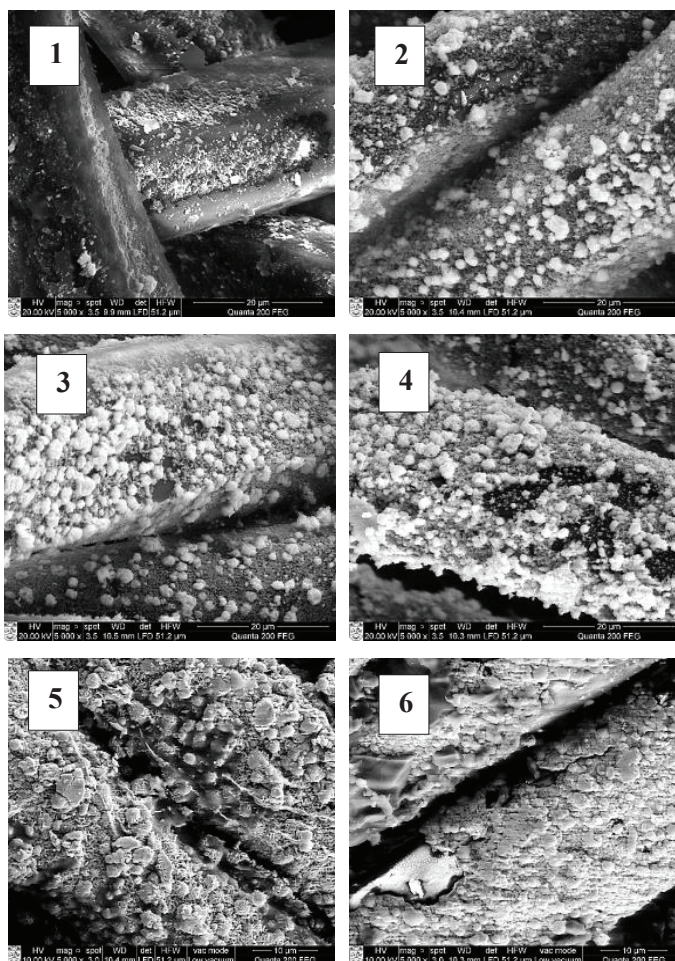
Be to, buvo pastebėta, kad susiformavę kristalai didesni auga specifinės struktūros pluošto mikrogijelių tarpeliuose tarp juos sudarančių „juostelių“. Matyti, kad dangos kristalai nesiformuoja kaip vientisa danga ant viso bambukinio pluošto paviršiaus, tačiau atskiruose ploteliuose išskverbia gilyn į pluošto mikrojuostelių paviršių (3.30 pav., 6). Šio SEM vaizdų tyrimo rezultatai patvirtina modifikuotų verpalų elektrinės varžos tyrimo rezultatus, kai buvo nustatyta, kad po šešių modifikavimo ciklų modifikuotų bambukinio pluošto bandinių varža liko didesnė nei visų kitų pluoštų.



3.30 pav. Modifikuotų vario selenidais bambuko viskozės verpalų SEM vaizdų (didinimas 5000×) pavyzdžiai esant skirtingam modifikavimo ciklų skaičiui (1, 2, 3, 4, 5 ir 6)

Paveiksluose 3.31–3.34 pateikti SEM analizės metu gautų modifikuojamų sintetinių pluoštų grupės bandinių vaizdų pavyzdžiai esant skirtingam modifikavimo ciklų skaičiui.

Kaip ir natūralių pluoštų bandinių grupės atveju, po pirmojo modifikavimo ciklo visų tiriamų sintetinių pluoštų bandinių mikrogijelių paviršiuose galima matyti susiformavusių kristalų branduolių, tačiau PA6, PA6.6 siūlų ir PAN verpalų atveju galima matyti daug tankesnę ir platesnę paviršių padengimą pirmųjų vario selenidų kristalais. Tokių didelių formuojama danga padengtų plotų po pirmojo modifikavimo ciklo nepavyko pastebėti net pagal visus ankstesnius rezultatus geriausiai besidengiančio vilnonio pluošto bandiniuose. Toliau tęsiant apdorojimo ciklų kartojimą, visų pluoštų paviršiuje formuojama danga tankėja ir plečiasi, padengdama visą mikrogijelių paviršių.



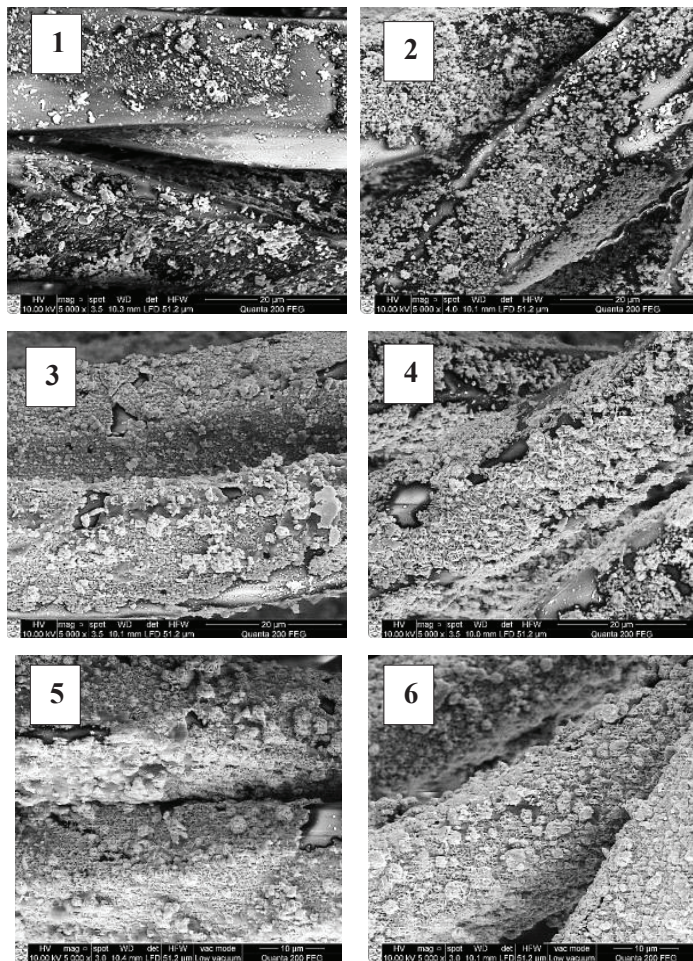
3.31 pav. Modifikuotų vario selenidais PA6 pluošto siūlų SEM vaizdų (didinimas 5000×) pavyzdžiai esant skirtingam modifikavimo ciklų skaičiui (1, 2, 3, 4, 5 ir 6)

Nustatyta, kad po trečiojo modifikavimo ciklo PA6 (3.31 pav., 3), PA6.6 (3.32 pav., 3) pluoštų siūlų ir PAN (3.33 pav., 3) pluošto verpalų daugumos mikrogijelių paviršius jau beveik visiškai padengtas vientisa Cu_xSe danga, tačiau visų šių trijų pluoštų bandiniuose pastebėti ir nedideli nepadengti ploteliai, ką ypač tiksliai iliustruoja pateikti PAN pluošto verpalų vaizdų pavyzdžiai.

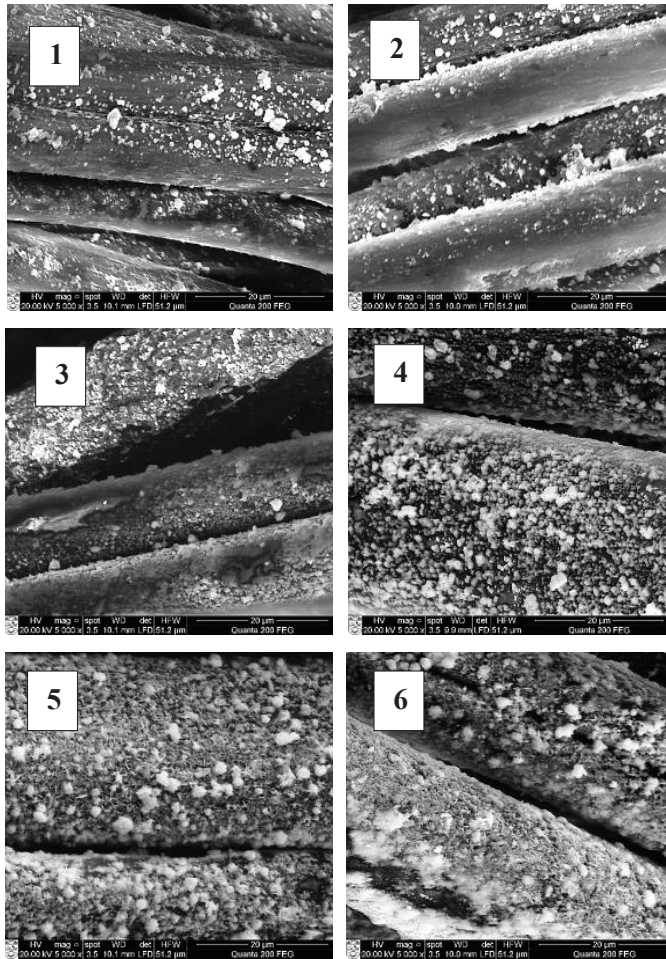
Toliau didinant modifikavimo ciklų skaičių, SEM analizės metu pastebėtas tolimesnis dangos augimas ir tankėjimas, tai sutampa su bandinių masės augimu ir elektrinės varžos mažėjimu (3.6 ir 3.19 pav.).

Iš 3.34 paveiksle pateiktų PES pluošto siūlų SEM analizės vaizdų pavyzdžių galima matyti, kad šių bandinių mikrogijelių paviršiuje taip pat formuojasi vario selenidų kristalai, tačiau gaunamas rezultatas akivaizdžiai skiriasi nuo kitų pluoštų. Dangos formavimosi skirtumas pastebėtas jau po pirmojo modifikavimo ciklo: susiformavę vario selenidų kristalų branduoliai išsidėstę kur kas rečiau, panašiai

kaip natūralių pluoštų verpalų struktūrinių elementų paviršiuje. Didėjant modifikavimo ciklų skaičiui, danga taip pat auga ir tankėja, tačiau, susiformavus storesniam luobui, danga ima lūžinėti ir byrėti nuo mikrogijelių paviršiaus. SEM analizės rezultatai patvirtina tiek spalvos ir masės pokyčio, tiek elektrinės varžos prastesnius nei kitų pluoštų grupių bandinių rezultatus, kurie leido numanyti prastesnę Cu_xSe kristalų dangos kokybę ant modifikuojamų PES pluošto siūlų.

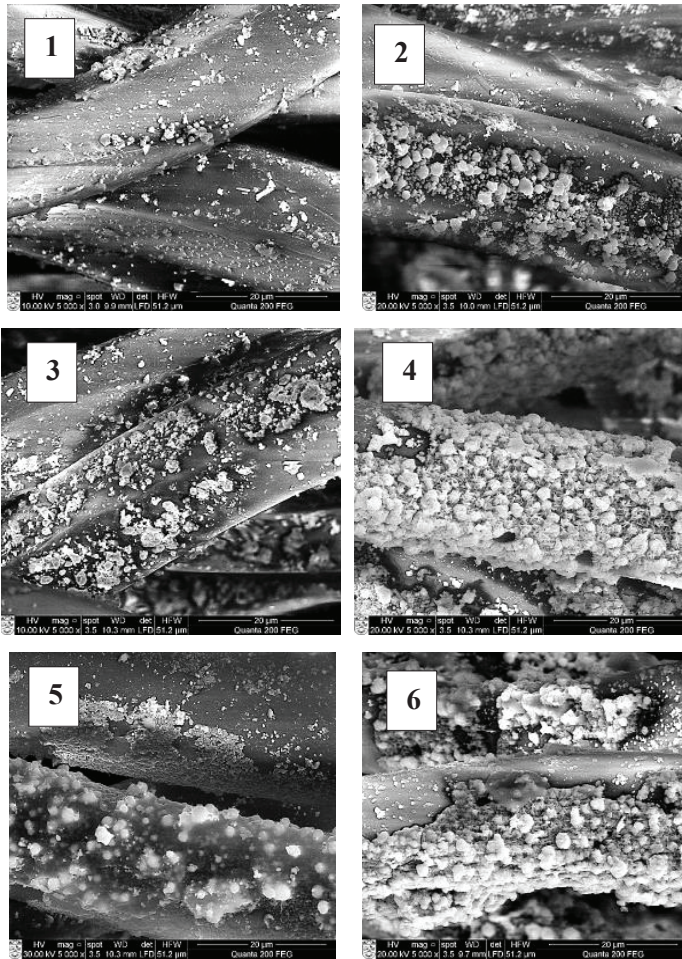


3.32 pav. Modifikuotų vario selenidais PA6.6 pluošto siūlų SEM vaizdų (didinimas 5000×) pavyzdžiai esant skirtingam modifikavimo ciklų skaičiui (1, 2, 3, 4, 5 ir 6)



3.33 pav. Modifikuotų vario selenidais PAN pluošto verpalų SEM vaizdų (didinimas 5000×) pavyzdžiai esant skirtingam modifikavimo ciklų skaičiui (1, 2, 3, 4, 5 ir 6)

Tokių rezultatus gali lemti tai, kad iš tyrime naudotų sintetinių pluoštų grupės siūlų ir verpalų PES pluošto paviršius yra labiausiai hidrofobiškas. Tai lemia mažą tirpalo prasiskverbimą į pluošto paviršių dėl hidrofobinės sąveikos tarp jų. Dėl to sukibimas tarp susidariusių Cu_xSe sluoksnių ir PES mikrogijelių paviršiaus yra silpnas, o tai labai apsunkina kokybiško sluoksnio susidarymą [350].

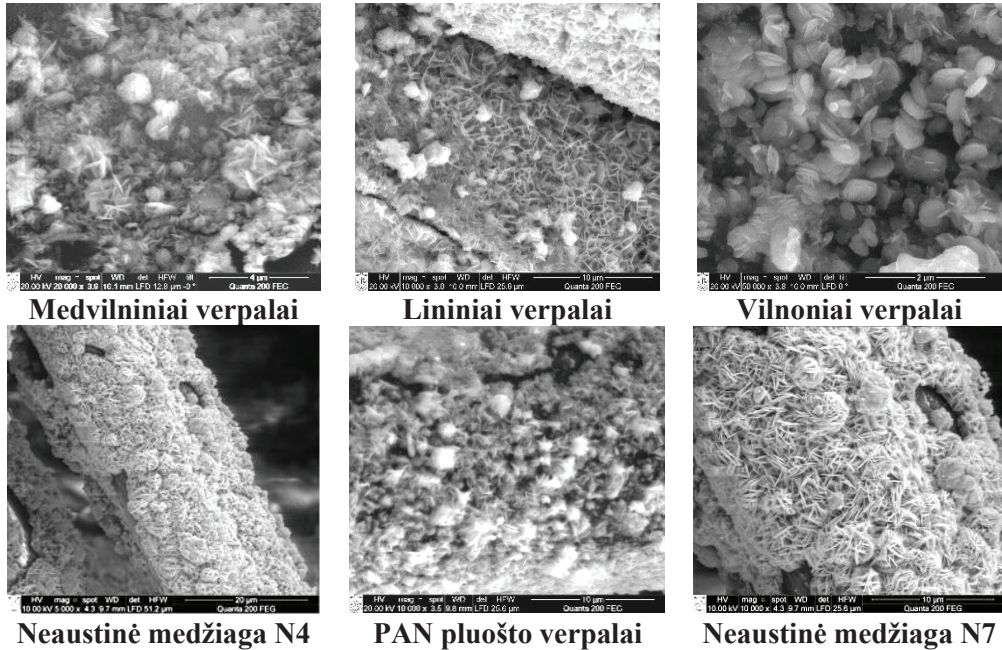


3.34 pav. Modifikuotų vario selenidais PES pluošto siūlų SEM vaizdų (didinimas 5000×) pavyzdžiai esant skirtingam modifikavimo ciklų skaičiui (1, 2, 3, 4, 5 ir 6)

Apibendrinant galima teigti, kad atlikta SEM analizė nagrinėjant skirtingos prigimties pluoštų siūlų ir verpalų paviršiaus morfologiją patvirtino, kad pasirinktas modifikavimo metodas yra tinkamas baltyminiams vilnos, celiulioziniam medvilniniams, lininiams ir ramėms bei sintetiniams PA6, PA6.6 ir PAN pluoštams. Nustatyta, kad, modifikuojant pasirinktomis sąlygomis, tiek celiuliozinio bambukinio pluošto verpalus, tiek sintetinio PES pluošto siūlus, struktūros mikroelementų paviršius prasčiausiai pasidengia vario selenidų danga: pabaigus modifikavimo procesą, abiem šiais atvejais ant mikrogijelių paviršiaus nesusidarė vientisa nenutrūkstama Cu_xSe kristalų danga.

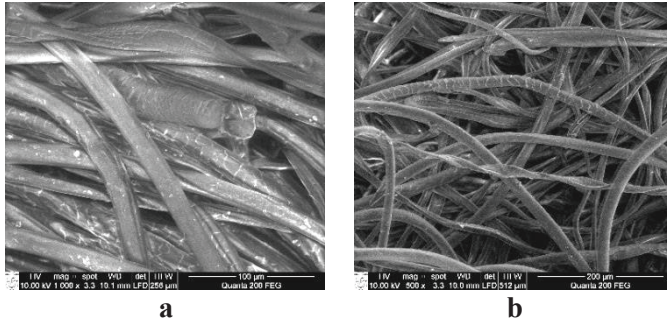
Dangų kristalai, kurie susidaro ant modifikuotų pluoštų paviršiaus, būna skirtingų formų. Tai priklauso nuo daugelio faktorių: modifikavimo proceso sąlygų, naudojamų medžiagų ir jų santykio, modifikavimo proceso trukmės, temperatūros ir t. t. Šiame darbe tirtuose tekstilinių medžiagų paviršiuje susiformavusiose dangose

vyraujančias kristalų formas aiškiai galima matyti 3.35 paveiksle pateiktuose SEM vaizdų pavyzdžiuose. Nustatyta, kad vyrauja plokštelinės / dribsnių struktūros, labai artimos struktūroms, nustatytoms ir kitų tyrėjų darbuose tyrinėjant Cu/Se junginius, gautus skirtingomis modifikavimo sąlygomis [351]. Šios sutrūktos auga tol, kol užpildo modifikuojamą paviršių (3.35 pav.) Didinant modifikavimo ciklų skaičių, danga pereina į sudėtingesnių kristalų struktūrų susidarymą. Pastebėta, kad kai kurie paviršiaus kristalai savaime susigrupuoja į daleles, kurios savo forma panašios į „gėlės“ mikrostruktūras. Šios kristalų struktūros didėja ir plečiasi, kol suformuoja vientisą dangą.



3.35 pav. Vario selenido kristalų formos modifikuotų tekstilės medžiagų dangose (SEM vaizdų didinimas 20000×, 10000×, 50000×, 5000×)

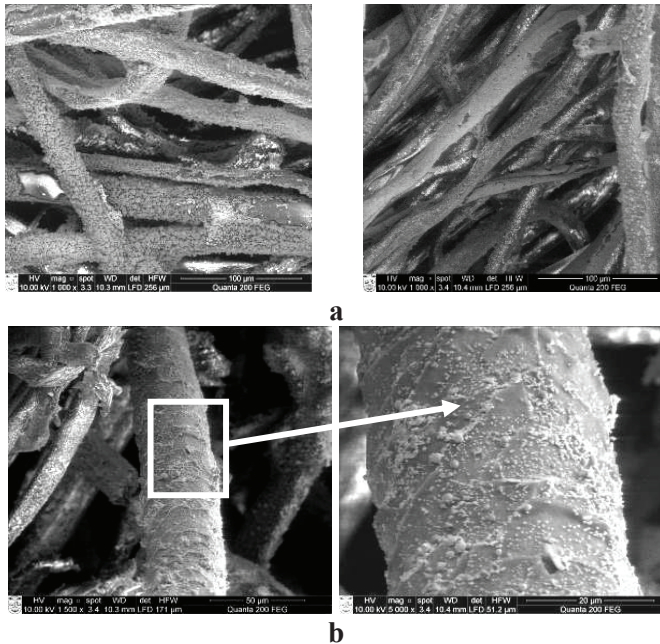
Tarp neaustinių medžiagų su tekstilės atliekomis SEM vaizdams nagrinėti buvo pasirinkti bandiniai, kurių sudėtyje yra pluoštų, kurių rezultatai buvo geresni tyrinėjant skirtingos prigimties pavienių pluoštų bandinius. Neaustinė medžiaga N4 pasižymėjo geresniais elektrinės varžos pokyčio rezultatais, o neaustinės medžiagos N7 sudėtyje nurodomas nemažas kiekis gerai besidengiančio vilnonio pluošto, pasižymėjusio kaip tinkamiausia medžiaga pasirinktomis modifikavimo sąlygomis, atliekų. Šių neaustinių modifikuotų bandinių SEM vaizdų pavyzdžiai parodyti 3.36 ir 3.38 paveiksluose.

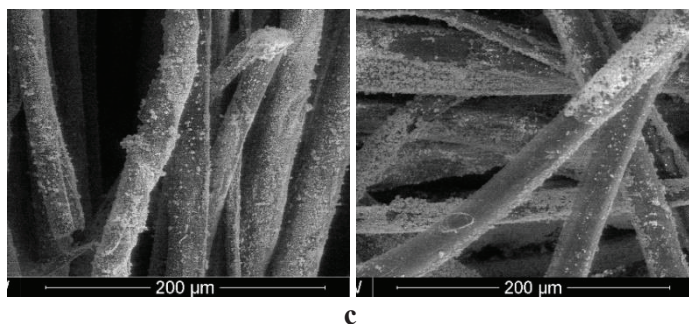


3.36 pav. Neapdorotos neaustinės medžiagos N4 SEM analizės vaizdų pavyzdžiai: a – didinimas 1000×, b – didinimas 500×

Kadangi prieš tai nagrinėtų bandinių pluoštų struktūrinių elementų paviršiuose vientisos dangos formavimasis pastebėtas tik po 4-ojo modifikavimo ciklo, todėl SEM analizei buvo pasirinkti neaustinių medžiagų N4 ir N7 bandiniai po 4, 5 ir 6 modifikavimo ciklų.

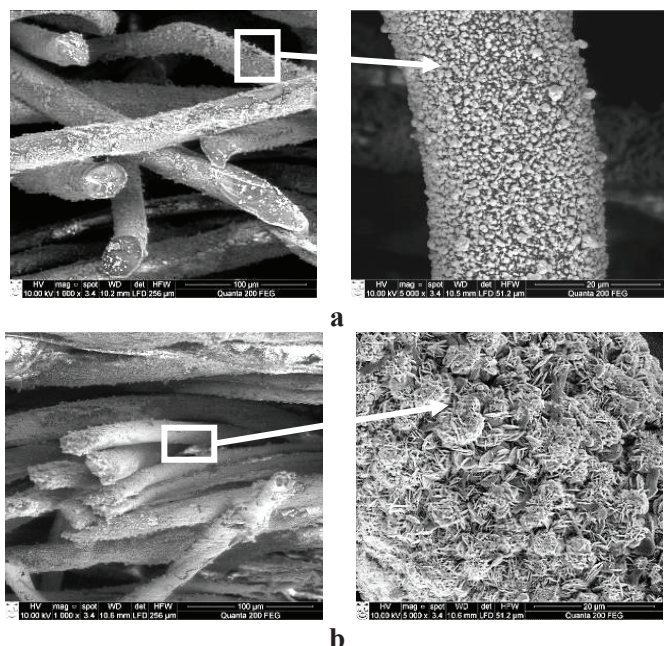
Gamintojas nurodė, kad neaustinės N4 sudėtyje yra apie 15 % natūralių pluoštų. Neapdorotų bandinių SEM analizė parodė, kad šios medžiagos sudėtyje yra nemažai skirtingų baltyminių vilnionių pluoštų atliekų (3.36 pav., a), taip pat medvilninio pluošto gijų (3.36 pav., b), kurioms naudojamas modifikavimo metodas taip pat buvo tinkamas.





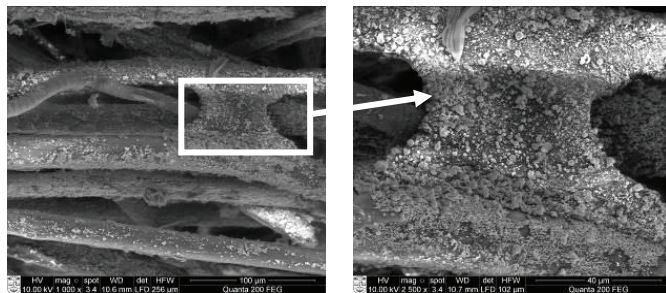
3.37 pav. Modifikuotų neaustinės medžiagos N4 bandinių SEM vaizdų pavyzdžiai po 4-ių modifikavimo ciklų: a, b, c – vaizdų pavyzdžiai

Kaip matyti iš 3.37 paveiksle pateiktų SEM vaizdų, po 4-o modifikavimo ciklo neaustinę medžiagą N4 sudarančių skirtingos prigimties pluoštų paviršiai pasidengia skirtingai (3.37 pav., a). Analizės metu pastebėti vilnos plaukeliai jau po 4 ciklų padengti vientisu ir tankiu Cu_xSe kristalų sluoksniu (3.37 pav., b), o galimai sintetinio pluošto gijelių atskiri plotai padengti retais smulkiais pirminiais kristalų branduoliais (3.37 pav., c). Po 5 ir 6 modifikavimo ciklų dauguma neaustinę medžiagą sudarančių pluoštų paviršių yra pasidengę jau vientisu ir tankiu Cu_xSe kristalų sluoksniu, todėl SEM analizės metu darosi sudėtinga juos identifikuoti (3.38 pav.).



3.38 pav. Modifikuotų neaustinės medžiagos N4 bandinių SEM vaizdų pavyzdžiai esant skirtingam modifikavimo ciklų skaičiui: a – 5, b – 6 modifikavimo ciklai

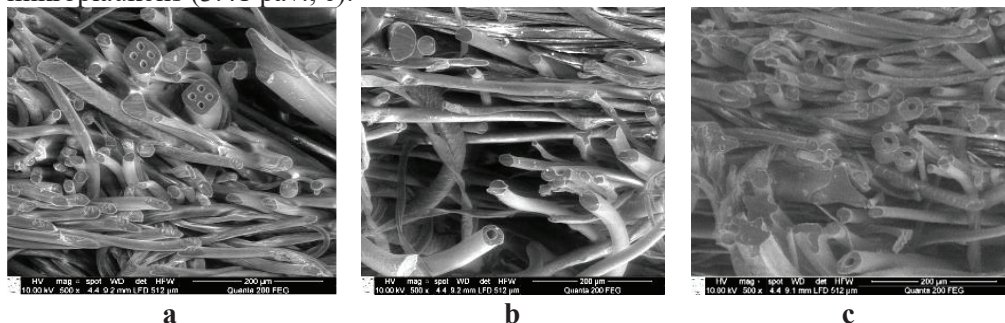
Iš SEM vaizdų buvo nustatyta, kad Cu_xSe kristalų danga susiformuoja ne tik ant neaustinę medžiagą sudarančių tekstilės atliekų dalelių visame N4 tūryje, bet ir ant rišamosios medžiagos sancaupų paviršiaus (3.39 pav.).



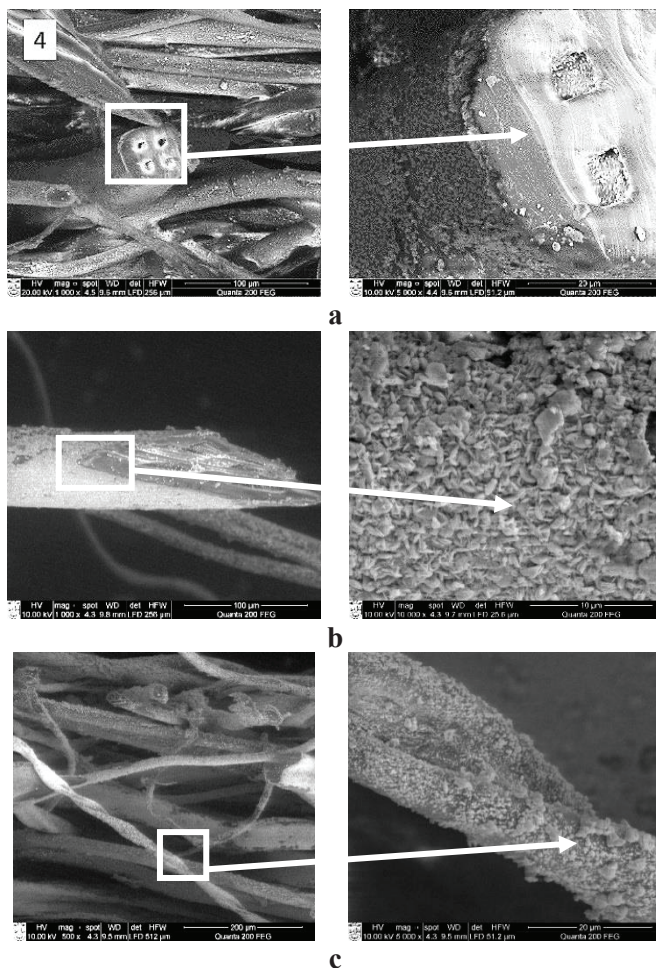
3.39 pav. Modifikuotos neaustinės medžiagos N4 rišamosios medžiagos SEM vaizdas po 6-ių modifikavimo ciklų

Neaustinės medžiagos N7 SEM vaizduose taip pat matomi skirtingos prigimties pluoštai (3.40 pav.). Pagal gamintojo nurodytą šios medžiagos informaciją, sintetiniai pluoštai sudaro apie 70 %, celiulioziniai pluoštai apie 10 %, baltyminiai pluoštai apie 20 % N7 sudėties. Lyginant literatūroje ir darbe gautus SEM vaizdus galima numanyti, kad tarp matomų sintetinių pluoštų atliekų galimai yra ir PA6, PA6.6, PES bei PAN pluoštų gijelių [352-355] (3.40 pav., a, c). SEM analizės metu buvo pastebėta ir medvilninio bei vilnonio pluoštų atliekų (3.40 pav., b, c).

Kaip ir neaustinės N4 atveju, N7 medžiagos SEM vaizduose galima matyti skirtingo vientisumo ir tankumo susiformavusios vario selenido kristalų dangos sluoksnius ant skirtingos prigimties pluoštų struktūros mikroelementų paviršiaus. 3.41 paveiksle a ir b pateiktuose vaizduose matyti, kad po 4-ių modifikavimo ciklų galimai PA6.6 pluošto paviršiuje jau susiformavęs gana vientisas ir tankus vario selenido kristalų sluoksnis. SEM analizės metu taip pat buvo matomi ir formuojama kristalų danga gerai pasidengę natūralių pluoštų elementai, pvz., medvilninio pluošto mikroplaukelis (3.41 pav., c).

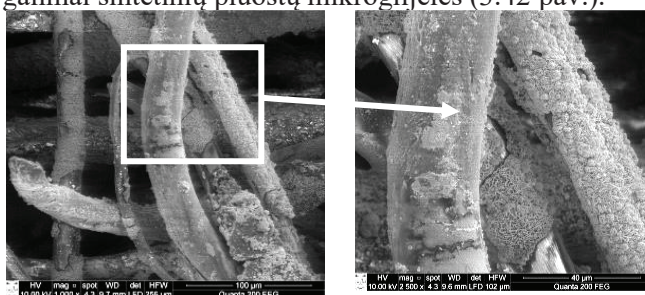


3.40 pav. Neapdorotos neaustinės medžiagos N7 SEM analizės vaizdų pavyzdžiai:
a, b, c – didinimas 500×



3.41 pav. Modifikuotų neaustinės medžiagos N7 bandinių SEM vaizdų pavyzdžiai po 4-ių modifikavimo ciklų: a – didinimas 1000× ir 5000×, b – didinimas 1000× ir 10000×, c – didinimas 500× ir 5000×

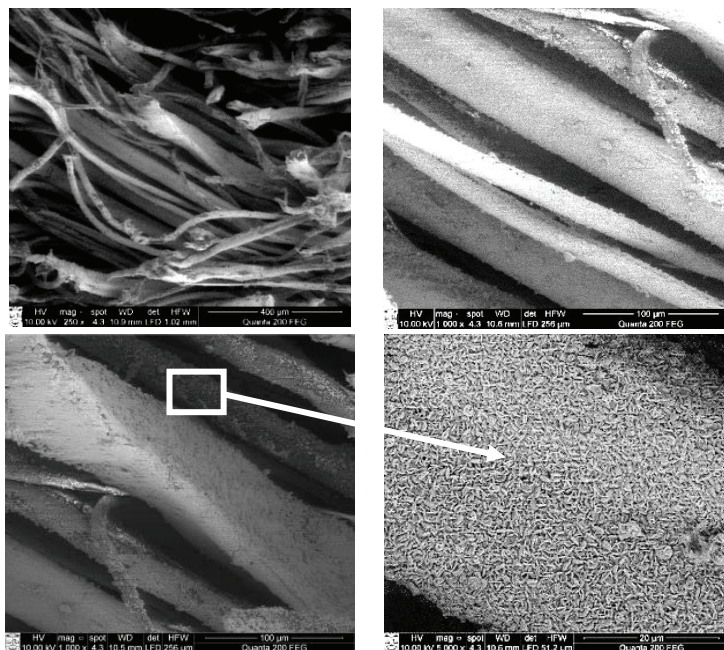
Tačiau net ir po 5 ir 6 modifikavimo ciklų buvo matomos ir prastai pasidengusios galimai sintetinių pluoštų mikrogiljelės (3.42 pav.).



3.42 pav. Modifikuotų neaustinės medžiagos N7 bandinių SEM vaizdų pavyzdžiai po 5-ių modifikavimo ciklų (didinimas 1000× ir 2500×)

Nustatyta, kad po 6-ių modifikavimo ciklų daugumos N7 medžiagos struktūrinių elementų paviršius pasidengęs vientisu ir gana tankiu vario selenidų sluoksniu, todėl tiksliau identifikuoti pluoštų prigimtį buvo gana sudėtinga.

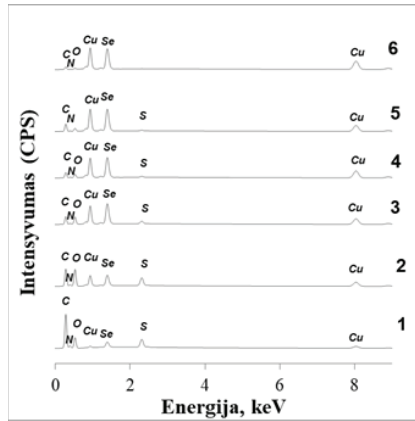
Apibendrinant SEM analizės rezultatus galima teigti, kad gauti vaizdai patvirtino anksčiau aprašytų tyrimų rezultatus.



3.43 pav. Modifikuotų neaustinės medžiagos N7 bandinių SEM vaizdų pavyzdžiai po 6-ių modifikavimo ciklų (eilės tvarka didinimas 250×, 1000×, 1000× ir 5000×)

Siekiant nustatyti tiriamų medžiagų modifikuotų bandinių paviršių padengusio kristalų sluoksnio lokalią elementinę sudėtį, buvo atliktas suformuotų dangų rentgeno spinduliuotės EDS tyrimas. Gauti rezultatai pateikti 3.44–3.49 paveiksluose.

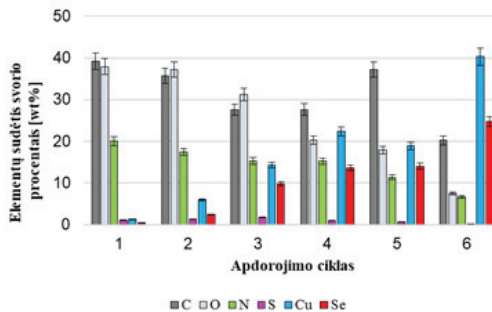
3.44 paveiksle pateiktuose vilnos pluošto EDS spektruose matyti, kad dominuojančios smailės yra susijusios su Cu ir Se rentgeno linijomis, taip pat su stipriais C, O ir S signalais vilnoniame pluošte. Neapdorotos vilnonio pluošto smailės, atitinkančios C, O, N ir S, buvo gautos ir kitų tyrinėtojų darbuose [356–359].



3.44 pav. Modifikuotų vilnių verpalų mėginių EDS spektrai esant skirtingam modifikavimo ciklų skaičiui (I, II, III, IV, V ir VI)

Sieros signalui priskiriamos smailės yra būdingos vilnos baltymo spektrui: tai yra keratinų komponentas, kuriame yra daug aminorūgšties cistino (apie 12 %) [43]. Cu ir Se smailės patvirtina Cu_xSe kristalų dangos sluoksniu susidarymą.

Be to, po kiekvieno tolesnio apdorojimo ciklo C, O ir S smailės, esančios ties 0,276 keV, 0,54 keV ir 2,31 keV, palaipsniui mažėja, o Cu signalų intensyvumas ties 0,56 keV ir 8,04 keV ir Se signalo intensyvumas ties 1,38 eV smarkiai padidėjo (3.42 pav.). Tai atsispindi ir didėjančioje vario bei seleno koncentracijoje augančioje dangoje, o vilniam pluoštui priskiriamų kitų elementų koncentracija nuosekliai mažėja (3.45 pav.). Tai aiškiai rodo, kad, didėjant modifikavimo ciklų skaičiui, Cu_xSe kristalų danga ant vilnonio pluošto mikroplaukelių storėja ir tankėja, ir patvirtina SEM vaizdų analizės rezultatus.

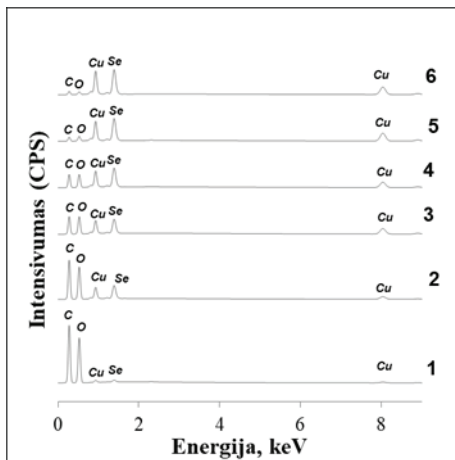


3.45 pav. Modifikuotų vilnių verpalų mikroplaukelių paviršiaus elementinė sudėtis

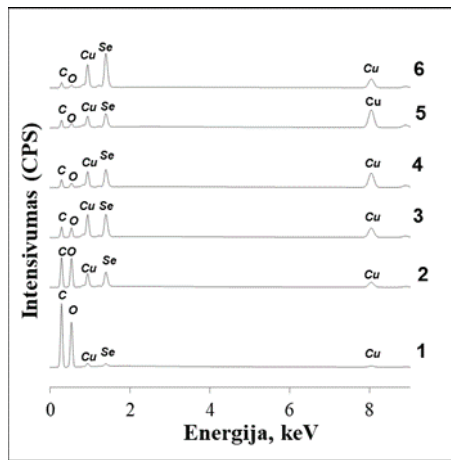
Gautuose celiuliozinių pluoštų grupės verpalų EDS spektruose (3.46 pav.) aiškiai matoma didelė pluošto kilmės ir apdorojimo ciklų skaičiaus įtaka Cu_xSe dangos morfologijai. Bendru atveju nustatytos analogiškos tendencijos: po kiekvieno modifikavimo ciklo pluoštams priskiriamos C ir O signalų smailės palaipsniui mažėja, o Cu ir Se smailių signalų intensyvumas didėja, tačiau bambukinių bandinių spektruose pluoštui priskiriamų smailių intensyvumas pakinta

nedaug (3.46 pav.). C ir O signalų smailės ties 0,276 keV, 0,54 keV gautos ir kitų tyrėjų celiuliozinių pluoštų EDS spektruose [359-361].

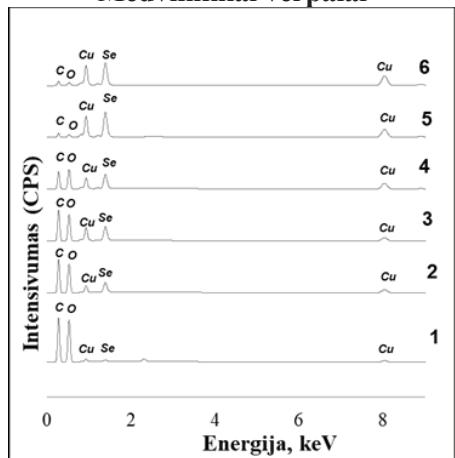
3.47 paveiksle pateikti rezultatai rodo, kad tiek vario, tiek seleno koncentracija tirtose celiuliozinių pluoštų verpalų struktūros mikroelementų paviršiuose suformuotose dangose, kaip ir vilnonio pluošto atveju, didėja didėjant modifikavimo ciklų skaičiui, ir dėl to skenuojamo paviršiaus plote sumažėja kitų elementų koncentracija. Akivaizdu, kad bambukinio pluošto atveju šie pokyčiai yra daug mažesni. Tai sutampa su vientisos tankios dangos nesusiformavimą rodančiais SEM vaizdų pavyzdžiais bei mažesniais masės ir elektrinės varžos pokyčiais.



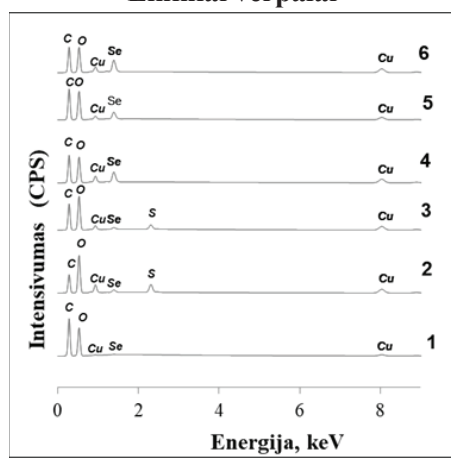
Medvilniniai verpalai



Lininiai verpalai

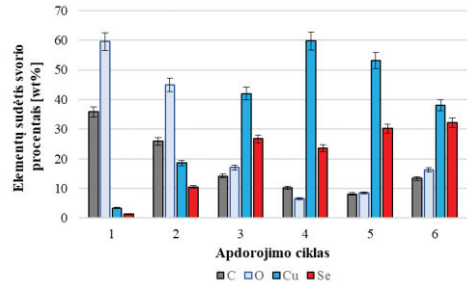
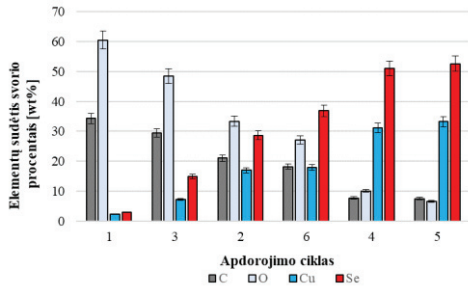


Ramės pluošto verpalai

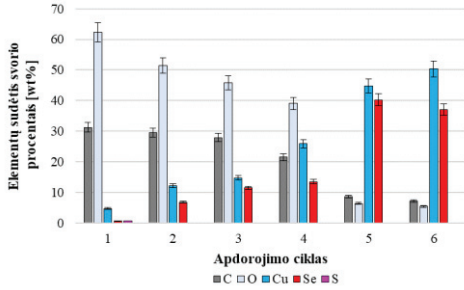


Bambuko viskoziniai verpalai

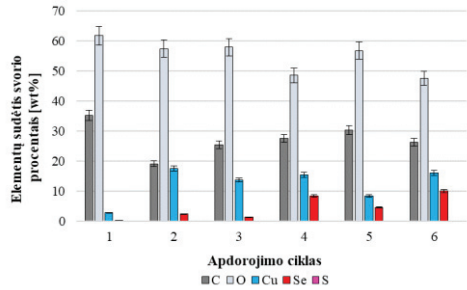
3.46 pav. Modifikuotų celiuliozinių pluoštų verpalų EDS spektrai esant skirtingam modifikavimo ciklų skaičiui



Medvilniniai verpalai



Lininiai verpalai

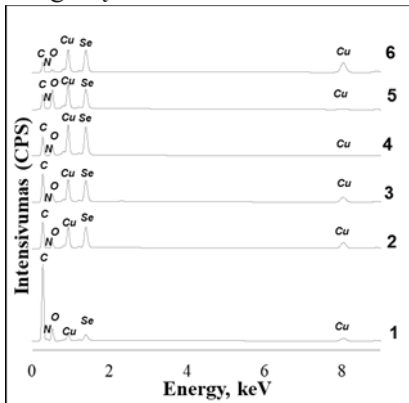


Ramės pluošto verpalai

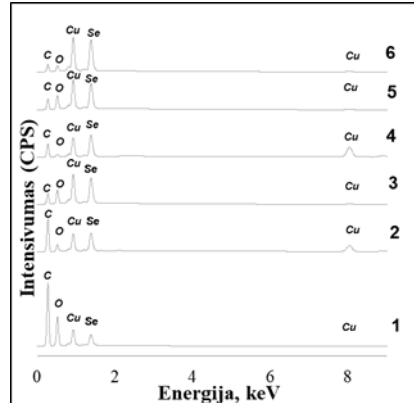
Bambuko viskoziniai verpalai

3.47 pav. Modifikuotų celiuliozinių pluoštų verpalų paviršiaus elementinė sudėtis

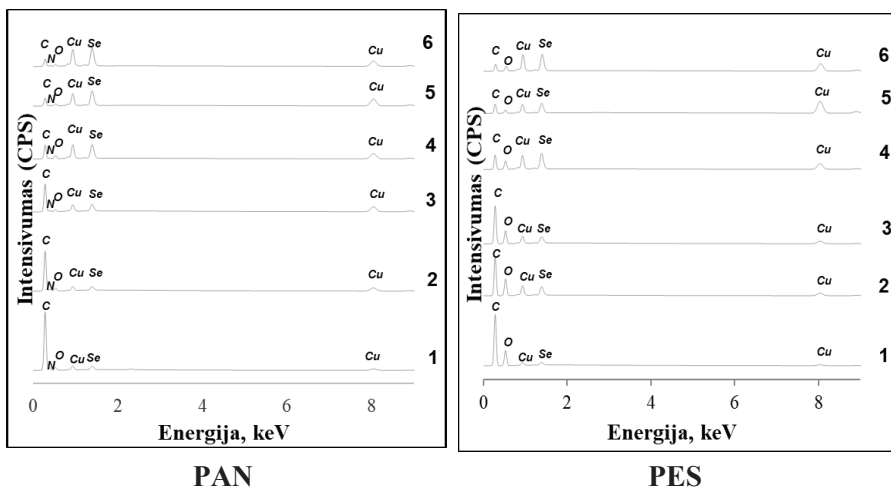
Sintetinių pluoštų EDS tyrimo rezultatai pateikti 3.48 ir 3.49 paveiksluose. Nustatyta, kad dominuojančios smailės susijusios su C, O ir N signalais sintetiniuose pluoštuose (3.48 ir 3.49 pav.). Kiti tyrėjai EDS spektruose taip pat nustatė analogiškas C, O ir N signalus atitinkančias smailes tyrinėdami PAN [362-364], PA6 [365], PA6.6 [366] ir PES [367] pluoštus. Kaip ir natūralių pluoštų atveju, gautuose spektruose esančios Cu ir Se signalų smailės patvirtino Cu_xSe kristalų dangos susidarymą, o jų intensyvumo didėjimas po kiekvieno modifikavimo ciklo – dangos augimą.



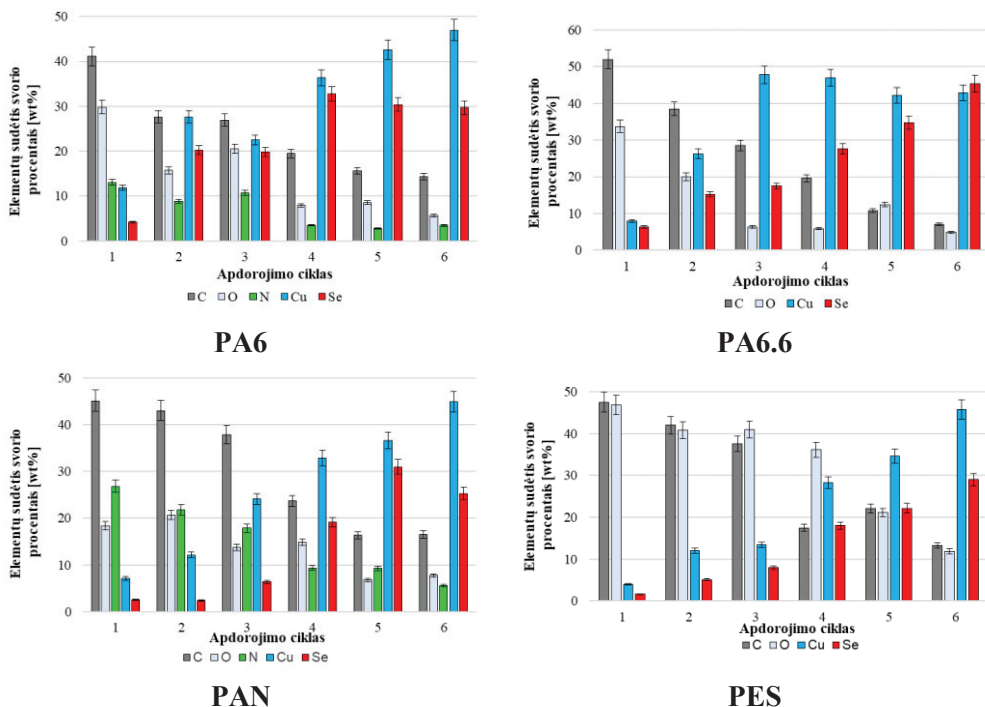
PA6



PA6.6



3.48 pav. Modifikuotų sintetinių pluoštų siūlų mėginių EDS spektrai esant skirtingam modifikavimo ciklų skaičiui

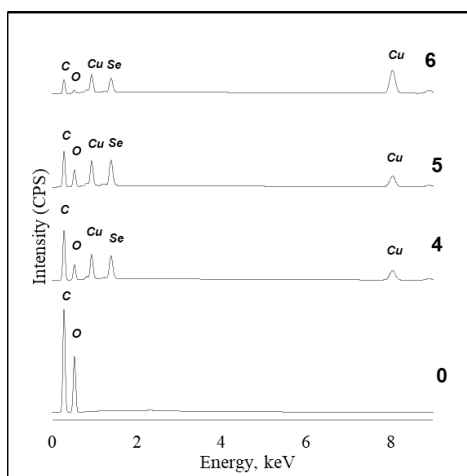


3.49 pav. Modifikuotų sintetinių pluoštų siūlų paviršiaus elementinė sudėtis

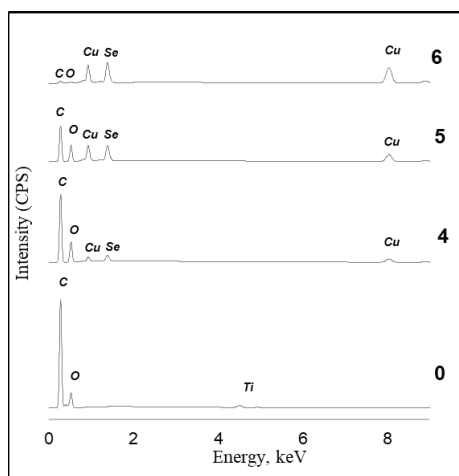
Nuosekli vario ir seleno kiekio padidėjimo, mažėjant kitų elementų koncentracijai, dinamika aiškiai matoma iš histogramų, pateiktų 3.33 paveiksle. Šie

rezultatai parodo, kad po kiekvieno tolesnio modifikavimo ciklo Cu_xSe kristalų sluoksnis tampa storesnis ir tankesnis.

Analogiškos bendrosios tendencijos nustatytos ir neaustinių medžiagų su tekstilės atliekomis EDS tyrimo metu. Kaip matyti iš 3.50 ir 3.51 paveiksluose pateiktų rezultatų, po 4-jo modifikavimo ciklo tiek medžiagoms priskiriamų C ir O smailių intensyvumas, tiek šių elementų koncentracijos rezultatai rodo, kad modifikuojamų neaustinių medžiagų struktūros elementų paviršiai dar nėra iki galo padengti Cu_xSe kristalų danga. Kaip ir pavienių pluoštų rezultatuose, toliau tęsiant modifikavimo procesą, C ir O smailių intensyvumas mažėja, o po 6-jo modifikavimo ciklo sumažėja labai ženkliai, ir tai akivaizdžiai rodo, kad Cu_xSe kristalų danga uždengia tiriamų bandinių struktūros elementų paviršius. Tai patvirtina ir bandinių paviršiaus elementų koncentracijos kitimas (3.51 pav.), aiškiai rodantis Cu_xSe kristalų dangos storėjimą ir tankėjimą.

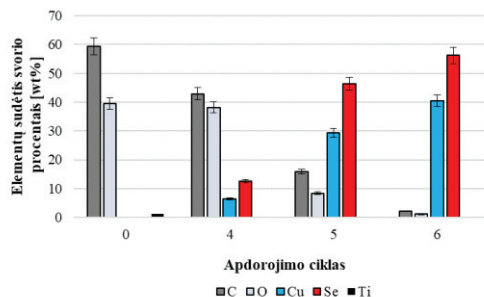
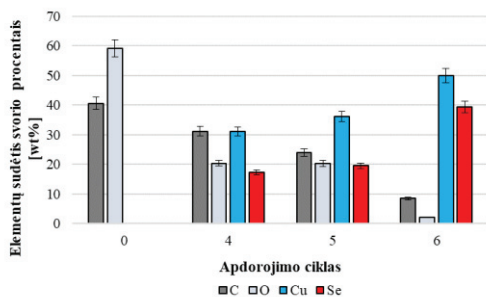


(a) N4



(b) N7

3.50 pav. Modifikuotų neaustinių medžiagų N4 ir N7 EDS spektrai esant skirtingam modifikavimo ciklų skaičiui



3.51 pav. Modifikuotų neaustinių medžiagų paviršiaus elementinė sudėtis: (a) – neaustinė medžiaga N4, (b) – neaustinė medžiaga N7

Apibendrinimas

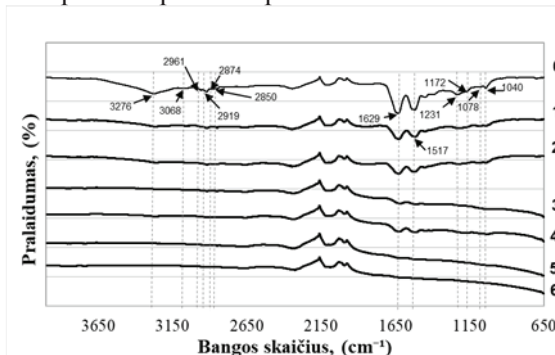
Apibendrinant SEM ir EDS tyrimų rezultatus galima teigti, kad visų tirtų medžiagų struktūros elementų paviršiuose po pirmųjų modifikavimo ciklų nesusiformuoja vientisas vienalytis Cu_xSe kristalų sluoksnis. Šios dangos formavimuisi proceso pradžioje būdingas smulkių kristalų branduolių formavimosi mechanizmas. SEM vaizdų analizė akivaizdžiai parodė, kad, didėjant modifikavimo ciklų skaičiui, pirminiai kristalų branduoliai auga, o laisvuose plotuose susiformuojantys nauji smulkūs branduoliai vis tankiau padengia modifikuojamą paviršių. Šie tyrimai patvirtino ankstesniuose skyriuose aptarus rezultatus, leidusius numanyti, kad pasirinktos modifikavimo sąlygos geriausiai tinka tirtiems vilnoniams verpalams, o bambuko viskozės verpalai ir PES pluošto siūlai prasčiausiai pasidengia formuojama vario selenidų danga. Nustatyta, kad analogiškai Cu_xSe kristalų danga formuojasi ir skirtingos pluoštinės sudėties neaustinių medžiagų su tekstilės atliekomis vidinių struktūros elementų paviršiuose.

3.7. Cu_xSe dengtų pluoštų FTIR analizė

Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopija yra neardomasis medžiagų struktūros pokyčių vertinimo metodas ir yra patogus pluošto mėginių struktūros pokyčiams tirti po jų modifikavimo Cu_xSe . Todėl buvo atlikta modifikuojamų tiriamų pluoštų siūlų ir verpalų mėginių infraraudonųjų spindulių analizė, siekiant sužinoti daugiau informacijos apie galimus Cu_xSe dengtų pluoštų pokyčius.

Vienu metu buvo matuojami tiek neapdoroti, tiek modifikuoti bandiniai po kiekvieno apdorojimo ciklo. Vienu metu atliekama analizė užtikrina labai gerą tikslumą lyginant visų tiriamų mėginių infraraudonųjų spindulių sugerties intensyvumą. FTIR spektrai buvo užfiksuoti bangų skaičių diapazone $4000\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ kompensavimo metodu ir yra pavaizduoti 3.52–3.54 paveiksluose.

Analizuojant 3.52 paveiksle pateiktus vilnonio pluošto verpalų bandinių spektrus matyti, kad jie yra panašūs. Nors FTIR spektrų analizė neparodė jokių šiam pluoštui neįprastų smailių, tačiau, didėjant modifikavimo ciklų skaičiui, kai kurių smailių intensyvumas smarkiai sumažėjo arba visiškai išnyko. Kaip atskaitos taškas buvo pasirinktas neapdoroto pluošto spektras.



3.52 pav. Neapdoroto vilnonio pluošto verpalų (0 ciklų) ir Cu_xSe modifikuotų bandinių FTIR spektrai (1, 2, 3, 4, 5, 6 – apdorojimo ciklų skaičius)

Vilnonio pluošto verpalų FTIR spektrai rodo būdingas sugerties juostas, daugiausia priskirtas peptidinei jungčiai (–CONH–), kuri yra esminė polipeptidinės grandinės struktūra. Kaip matyti iš 3.52 paveikslo, nepadengtų vilnonių pluoštų verpalų spektras parodė plačią sugerties juostą ties 3500–3200 cm^{-1} , susijusią su N–H ir O–H persidengimu [368]. Amido grupių virpesių smailės taip pat matomos ties 1629 cm^{-1} , 1517 cm^{-1} ir 1231 cm^{-1} . Sugerties smailė, atsiradusi ties 1517 cm^{-1} , priskiriama amido II grupės N–H valentiniams virpesiams. Absorbcijos smailės, atitinkamai 1629 cm^{-1} ir 1231 cm^{-1} , yra priskirtos valentiniams virpesiams =C=O iš amido I grupės ir C–N iš amido III grupės. Smailės ties 3276 cm^{-1} ir 3068 cm^{-1} absorbcijos juostoje ties 3500–3200 cm^{-1} išnyksta po antrojo ciklo, o smailės ties 1231 cm^{-1} išnyksta po trečiojo ciklo. Po šešių ciklų išlieka dvi didžiausio aminams priskiriamo intensyvumo smailės ties 1629 cm^{-1} ir 1517 cm^{-1} , tačiau šiek tiek pasilenka į mažesnių bangų skaičių diapazoną, o jų intensyvumas sumažėja iki minimumo (3.26 lentelė). Kadangi prieš tai atliktų tyrimų rezultatai parodė, kad pasirinkto modifikavimo vario selenidais metodo cheminė terpė labiausiai tinkama baltyminiam vilnoniam pluoštui, šio pluošto funkcinių grupių charakteristikos darbe analizuojamos plačiau.

Juostų sugerties smailės 3000–2800 cm^{-1} diapazone ties 2961 cm^{-1} , 2919 cm^{-1} , 2874 cm^{-1} ir 2850 cm^{-1} gali būti susijusios su simetriškais ir asimetriškais CH_2 grupės valentiniais virpesiais [369].

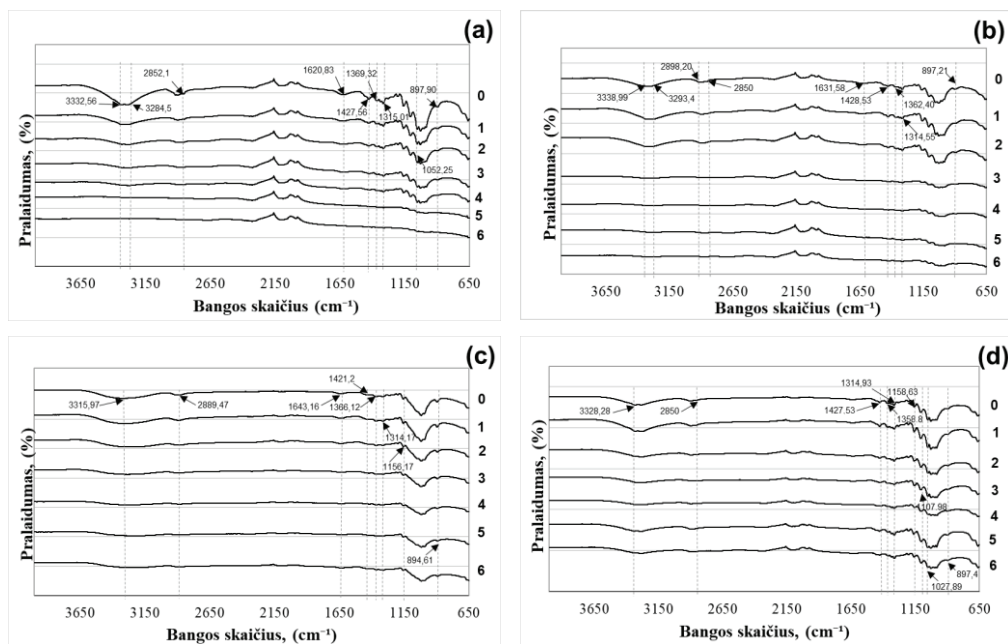
Po keturių apdoravimo ciklų šios smailės modifikuotų vilnonių verpalų FTIR spektruose nebematomos. Intervale 1200–1000 cm^{-1} smailės gali būti susijusios su keratino sieros-deguonies grupių virpesiais [370]. Vilnonių pluoštų spektruose yra trys smailės ties 1172 cm^{-1} , 1140 cm^{-1} ir 1078 cm^{-1} . Tiksliai apibrėžtos smailės ties 1040 cm^{-1} ir 1172 cm^{-1} , priskirtos S=O valentiniams virpesiams, kylantiems iš cisteino rūgšties [371].

Smailių intensyvumo kitimo tendencija yra tokia pati, kaip ir ankstesnių smailių, kaip antrinės amido ir CH_2 grupių. O smailės, esančios 2700–1900 cm^{-1} diapazone, negali būti priskirtos vilnoniam pluoštui, nes neapdorotas vilnonis pluoštas šiame diapazone absorbcijos smailių neturi [372]. Kadangi tyrime buvo naudojami baltai dažyti vilnoniai verpalai, šios smailės tikriausiai priklauso grupėms, įtrauktoms į dažų sudėtį [373]. Be to, kaip parodyta 3.52 paveiksle, smailių intensyvumas ir plotis šiame diapazone nesikeičia per visus modifikavimo ciklus. Remiantis gautais FTIR analizės duomenimis galima teigti, kad, formuojant Cu_xSe sluoksnius, vilnoniai pluoštai dalinai degraduoja ir dėl to kinta vilnonių verpalų savybės tempiant.

3.26 lentelė. Vilnonių verpalų FTIR spektrų funkcinių grupių charakteristikos

Vilnonių verpalų bandiniai	Funkcinė grupė arba ryšys, kuriam priskiriama vibracija ir smailės padėtis									
	N-H, O-H	Antrinis amidas (amido II overtonas)	Metileno simetriški valentiniai virpesiai (C-H)	Metileno asimetriski valentiniai virpesiai (C-H)	Amido I grupė (=C=O)	Antrinio amido N-H valentiniai virpesiai, C-N	Amido III grupė	Cisteino rūgštis (S=O)	Cisteino monoksidas (S=O)	
Neapdoroti	3276	3068	2961	2919	2874	2850	1517	1232	1078	1040
1	3273	–	2959	2918	2874	2850	1515	1224	1076	1040
2	–	–	2961	2918	2874	2850	1516	1226	1080	1039
3	–	–	2921	2921	–	2850	1508	–	–	1039
4	–	–	–	2924	–	2848	1513	–	–	1043
5	–	–	–	–	–	1615	1508	–	–	–
6	–	–	–	–	–	1613	–	–	–	–

3.53 paveiksle pateikti celiuliozinių pluoštų verpalų FTIR spektroskopijos rezultatai. Kaip atskaitos taškai paimti neapdorotų bandinių spektrai. Visų keturių tirtų šios pluoštų grupės verpalų atvejais gauti spektrai yra panašūs ir būdingi celiulioziniais pluoštams. Smailės bangų skaičių diapazone $3335\text{--}3267\text{ cm}^{-1}$ ir $2893\text{--}2853\text{ cm}^{-1}$ gali būti siejamos su atitinkamai O–H ir C–H grupių valentiniais virpesiais celiuliozės polisachariduose [374–376].

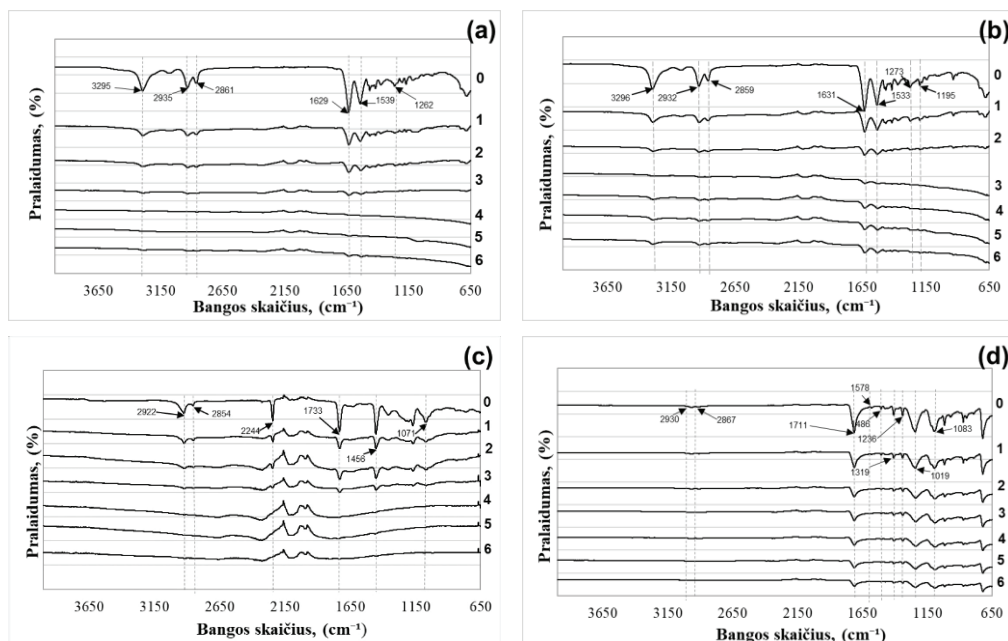


3.53 pav. Neapdorotų celiuliozinių pluoštų verpalų (0 ciklų) ir Cu_xSe modifikuotų jų bandinių FTIR spektrai (1, 2, 3, 4, 5, 6 – apdorojimo ciklų skaičius): a – medvilniniai, b – lininiai, c – bambuko viskozės, d – ramės

Į plačią juostą bangų skaičių diapazone nuo 3335 cm^{-1} iki 3267 cm^{-1} taip pat įeina tarpmolekuliniai ir vidiniai vandenilinių jungčių virpesiai celiuliozėje [377, 378]. Tipiškos smailės, priskiriamos celiuliozei, matomos plačiame sugerties diapazone nuo 1640 cm^{-1} iki 900 cm^{-1} . Ties 1633 cm^{-1} esanti smailė atitinka celiuliozėje sugertų vandens molekulių virpesius, kaip nurodo ir kiti tyrėjai [377]. Smailės ties 1430 cm^{-1} , 1365 cm^{-1} , 1335 cm^{-1} ir 1315 cm^{-1} atitinkamai nurodo CH_2 grupes, CH ryšio deformacijos virpesius, OH ryšio valentinius virpesius ir CH_2 svyravimą [379, 380]. Smailės ties 1158 cm^{-1} , 1108 cm^{-1} , 1034 cm^{-1} , 1027 cm^{-1} ir 895 cm^{-1} likusioje IR spektro sugerties srityje, diapazone nuo 1160 cm^{-1} iki 900 cm^{-1} , gali būti siejamos su valentiniais ir deformaciniais $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}$, $-\text{OH}$ ir CO jungčių virpesiais celiuliozėje [381]. Paskutinė smailė ties 665 cm^{-1} yra susijusi su OH ryšio statmenai celiuliozės žiedo plokštumai vykstančiais virpesiais už plokštumos [381, 382]. Dviejų smailių $2100\text{--}1955\text{ cm}^{-1}$ diapazone negalima priskirti celiuliozinės kilmės pluoštui, nes natūrali medvilnė, linas, bambukas ir ramė šiame diapazone neturi absorbcijos smailių [383–386]. Kadangi tyrime buvo naudojami

balinti celiuliozės pluoštai, šios smailės greičiausiai atsirado po balinimo procedūrų [387].

Analizuojant modifikuotų tiriamų celiuliozinių pluoštų verpalų FTIR spektroskopijos rezultatus, aiškiai matoma celiuliozei priskiriamų smailių intensyvumo mažėjimo tendencija didėjant modifikavimo vario selenidais ciklų skaičiui. Tai ypač pastebima medvilninių ir lininių pluoštų verpalų FTIR spektruose. Kaip matyti iš 3.54 paveiksle, a ir b, pateiktų kreivių, tiksliai apibrėžtos smailės bangų skaičiaus diapazone $3335\text{--}3267\text{ cm}^{-1}$, $2893\text{--}2853\text{ cm}^{-1}$ ir $1165\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ po penktojo ciklo nebematomos, arba jų intensyvumas atitinkamai sumažėja iki minimumo.



3.54 pav. Neapdorotų sintetinių pluoštų siūlų (0 ciklų) ir Cu_xSe modifikuotų jų bandinių FTIR spektrai (1, 2, 3, 4, 5, 6 – apdorojimo ciklų skaičius): a – PA6, b – PA66, c – PAN, d - PES

Sintetinių pluoštų siūlų ir verpalų FTIR spektrai pateikti 3.54 paveiksle. PA6 ir PA66 pluoštų siūlų spektruose matoma smailė ties 1629 cm^{-1} , kuri atitinka literatūroje rastus $\text{C}=\text{O}$ valentinius virpesius, 1539 cm^{-1} smailė priskiriama N-H ryšio deformacijos virpesiams, o 1271 cm^{-1} smailė atitinka PA amido grupę [388, 389]. Matoma aiški tendencija, kad, didėjant apdorojimo ciklų skaičiui, amido grupės smailių intensyvumas mažėja.

Tekstilinio PES pluošto cheminėje struktūroje yra trys svarbios grupės, įskaitant benzeno, eterio ir sulfonilo funkcines grupes. Benzeno grupės turi smailės atkarpoje nuo 1600 cm^{-1} iki 1400 cm^{-1} [390]. Eterio funkcinių grupių buvimą patvirtina dvi smailės, esančios ties 1319 cm^{-1} ir 1236 cm^{-1} , o sulfonilinės grupės buvimas buvo patvirtintas smaile ties 1100 cm^{-1} . Atkarpa $2930\text{--}2867\text{ cm}^{-1}$

charakterizuoja $-C-H$ ryšius [391]. Atkarpoje $1728-1650\text{ cm}^{-1}$ matomi valentiniai grupės $-C=O$ virpesiai, atkarpoje $1578-1486\text{ cm}^{-1}$ randamos smailės, priskiriamos $-C=C$ ryšiams aromatiniam žiede, smailė ties 1083 cm^{-1} atitinka ryšį $-C-O$ [390-392].

Analizuojant gautus PAN pluošto verpalų FTIR tyrimo spektrus (4.53 pav., c), nustatytos šių pluoštų IR spektrams būdingos smailės: smailė ties 2244 cm^{-1} yra priskiriama $C\equiv N$ ryšio valentiniams virpesiams, smailė ties 1733 cm^{-1} priskiriama $C=O$ ryšiui PAN makromolekulinėje grandinėje [392]. Analogiškai PAN pluoštų tyrimo rezultatai gauti ir kitų tyrėjų darbuose [393]. Smailė ties 1456 cm^{-1} ir smailės atkarpoje nuo 2850 cm^{-1} iki 3000 cm^{-1} priskiriamos $-CH$ ryšiams būdingiems virpesiams [392, 394, 395]. Nagrinėjant literatūrą, 1071 cm^{-1} smailė buvo priskirta $C-H$ valentiniams virpesiams [396, 397]. Kaip ir kitų pluoštų atvejais, lyginant neapdorotų PAN pluošto verpalų ir modifikuotų vario selenidais bandinių FTIR analizės spektrus, matyti, kad, didėjant modifikavimo ciklų skaičiui, PAN pluoštui būdingų $C\equiv N$, $C=O$ ir CH ryšių intensyvumas mažėja. Kaip matyti pateiktame spektre (3.54 pav., c), nitrilo smailių intensyvumas ties 2244 cm^{-1} ir $C-H$ valentinių virpesių smailės ties 1456 cm^{-1} ir 2922 cm^{-1} sumažėjo. Pagal gautus FTIR analizės duomenis galima teigti, kad formuojant Cu_xSe sluoksnius sintetiniai pluoštai, didėjant ciklų skaičiui, ypač PA6, PA66 ir PAN, dalinai pažeidžiami. Dėl to galimai suyra dalis kai kurių pagrindinių sintetinių pluoštų grupių, dėl ko kinta ir pluoštų mechaninės savybės. PES pluošto siūlų FTIR tyrimo duomenys patvirtina, kad šis pluoštas mažiausiai reaguoja su modifikavimo proceso metu naudojamomis cheminėmis medžiagomis ir net po 6-ojo apdorojimo ciklo būdingos šiam pluoštui smailės sumažėja, bet neišnyksta kaip kitų pluoštų atvejais.

Smailės, kurios charakterizuoja Cu_xSe virpesius, atsiranda ties 607 cm^{-1} [398]. Eksperimento atlikimo metu turima įranga virpesiai buvo užrašomi bangos skaičių diapazone $4000-650\text{ cm}^{-1}$, dėl to bandymo metu Cu_xSe kristalų dangos virpesiai buvo už naudojamo prietaiso matavimo ribų.

Apibendrinimas

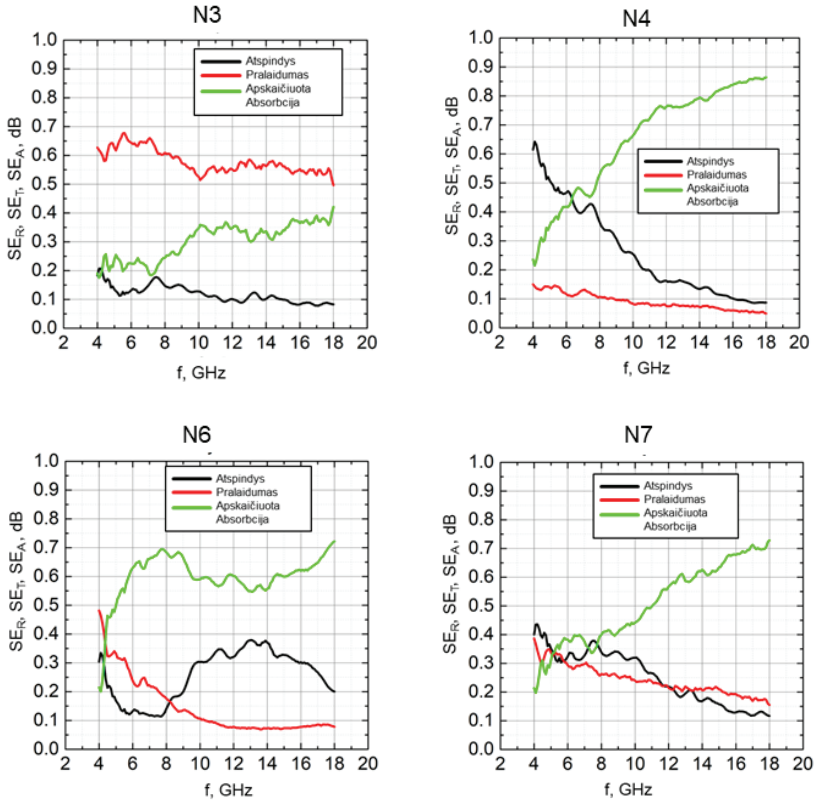
Apibendrinant gautus FTIR analizės rezultatus nustatyta, kad visų tiriamų pluoštų grupių bandinių atvejais, didėjant modifikavimo ciklų skaičiui, konkretų pluoštą apibūdinančios smailės po kiekvieno apdorojimo ciklo mažėja, mažėjant būdingų virpesių intensyvumui. Galima manyti, kad ši mažėjimą gali nulemti dvejopas modifikavimo proceso poveikis: dėl modifikavimo procese naudojamos agresyvios cheminės terpės poveikio vykstantis dalinis pluoštų irimas ir dėl besiformuojančių Cu_xSe kristalų dangos sluoksnių vykstantis pluošto paviršiaus uždengimas, kas savo ruožtu dar kartą patvirtina daugiau ar mažiau sėkmingą modifikavimo procesą.

3.8. Modifikuotų neaustinių medžiagų su tekstilės atliekomis EML ekranavimo savybių tyrimas

Elektromagnetinė (EM) banga susideda iš dviejų komponentų: elektrinio lauko ir magnetinio lauko, kurie yra statmeni vienas kitam ir periodiškai keičiasi. Kaip jau buvo minėta literatūros apžvalgoje, elektromagnetinių trukdžių ekranavimo efektyvumas (EM SE) apibūdinamas kaip perduodamos galios (P_t) ir spinduliuotės

kritimo galios (P_i) logaritminis santykis ir matuojamas dB. EM bangos slopinimo ekranu mechanizmas priklauso nuo trijų veiksnių: (1) atspindžio, atsirandančio ekrano paviršiuje; (2) absorbcijos, kai EM banga sklinda skydo viduje, ir (3) EM bangos pralaidumo kiaurai per skydą.

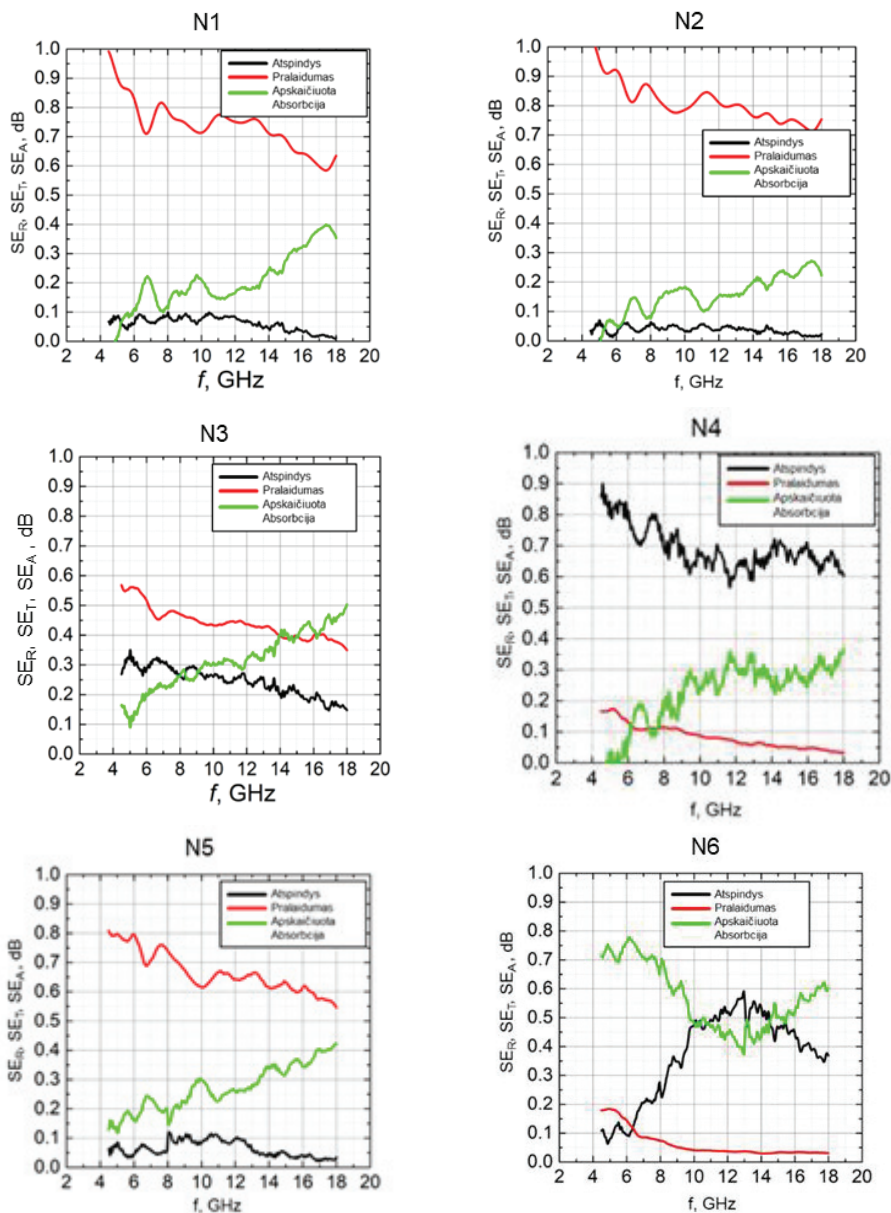
3.55 paveiksle pateikta neaustinių medžiagų modifikuotų bandinių elektromagnetinių bangų ekranavimo dedamųjų priklausomybė nuo į tiriamą ekraną siunčiamų bangų dažnio po 4-ių modifikavimo ciklų.

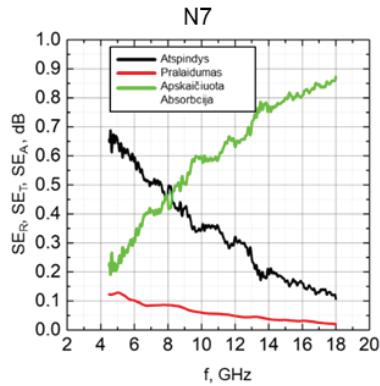


3.55 pav. Modifikuotų neaustinių medžiagų su tekstilės atliekomis EML ekranavimo dedamųjų priklausomybės nuo bangų dažnio po 4 modifikavimo ciklų

Nustatyta, kad po ketvirto modifikavimo ciklo keturios iš septynių tiriamų neaustinių medžiagų (N3, N4, N6 ir N7) turėjo EML slopinimo efektą. Matyti, kad modifikuojamos neaustinės N3 bandinio atspindžio ir pralaidumo dedamosios yra beveik paralelios viena kitai. Atspindžio dedamoji SE_A didinant bangų dažnį mažėja, taip jos vertės pakinta nuo 0,2 dB iki 0,1 dB. Mažėja ir SE_R nuo 0,7 dB iki 0,5 dB. Neaustinės medžiagos N4 ekranavimo dedamųjų kreivės skiriasi nuo N3 medžiagos. Siunčiamų bangų dažniui didėjant, jų pralaidumas per medžiagą sumažėjo nuo 0,65 dB iki 0,1 dB, ir, bangų dažniui pasiekus 14 GHz – 18 GHz diapazoną, pralaidumas kito tik apie 0,5 dB visame šiame intervale. Neaustinės medžiagos N6 siunčiamų bangų pralaidumas, didėjant bangų dažniui, taip pat mažėja, ir, esant

18 GHz dažniui ir diapazone nuo 11 GHz iki 18 GHz, gautas mažesnis nei 0,1 dB. Neaustinės medžiagos N7 tiek pralaidumas, tiek atspindys mažėjo labai panašiai, abi dedamosios didėjant bangų dažniui sumažėjo nuo maždaug 0,4 dB iki 0,15 dB. Kylanti absorbcijos dedamoji rodo, kad, didėjant siunčiamų bangų dažniui, didėja EML spinduliuotės dalis, išsisklaidanti tiriamo ekrano vidinėje struktūroje.

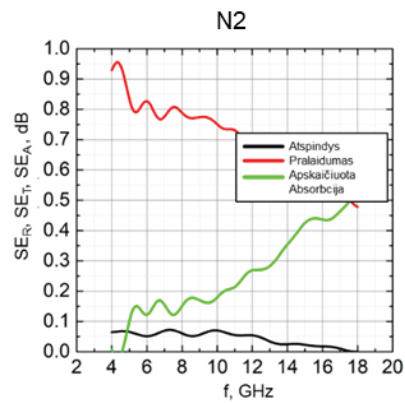
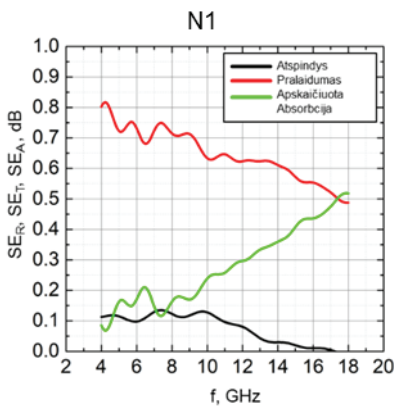


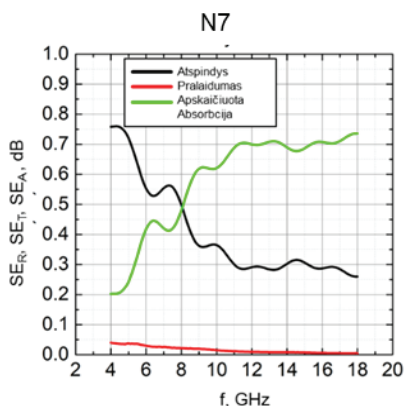
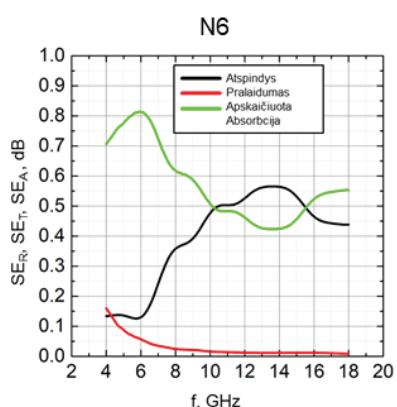
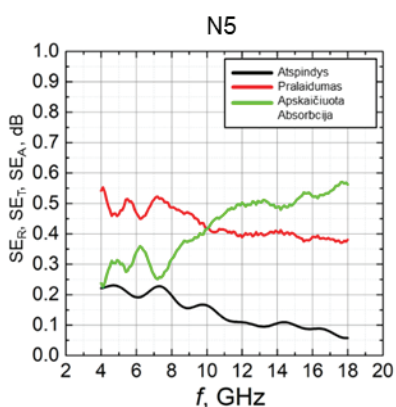
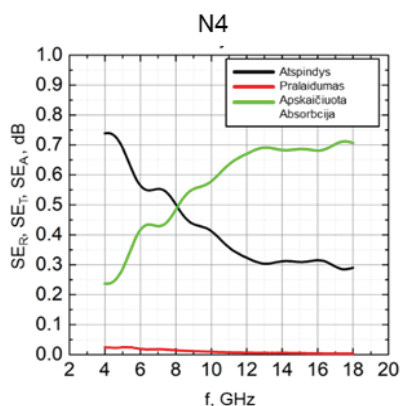
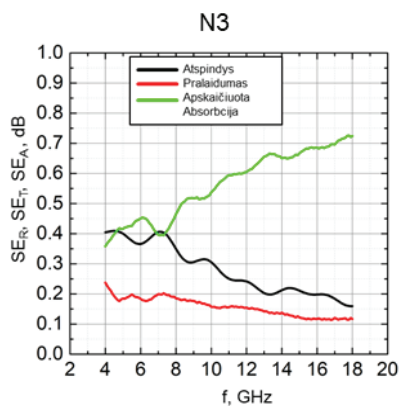


3.56 pav. Modifikuotų neaustinių medžiagų su tekstilės atliekomis EML ekranavimo dedamųjų priklausomybės nuo bangų dažnio po 5 modifikavimo ciklų

Nors po penkto modifikavimo ciklo mažesnių dažnių diapazone fiksuotas akivaizdus neaustinės medžiagos N7 EML bangų atspindžio nuo ekrano padidėjimas, tačiau, bandymo metu generuojant trumpesnes bangas ir didėjant jų dažniui, šis atspindys intensyviai mažėja, o apskaičiuota absorbcija esant 18 GHz dažniui pasiekia didžiausią iš visų tiriamų bandinių – 0,85 dB vertę.

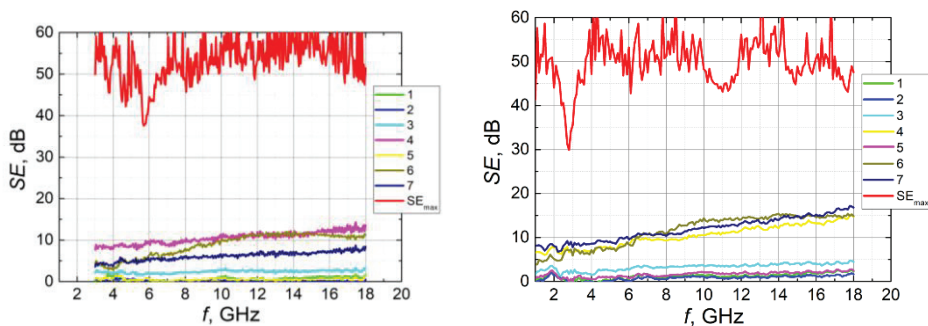
Po šeštojo modifikavimo ciklo nustatytos mažiausios N1 ir N2 medžiagų bandinių EML bangų atspindžio vertės, tačiau net ir sumažėjusios jų pralaidumo dedamųjų vertės liko didesnės nei kitų medžiagų bandinių. Mažiausias pralaidumas buvo modifikuotų neaustinių medžiagų N4, N6 ir N7 bandinių. Padidėjęs bangų atspindys nuo medžiagų N4 ir N7, didėjant bangų dažniui, mažėja, tačiau, pasiekus 18 GHz ribą, išlieka apie 0,3 dB. Dėl šios priežasties apskaičiuotos bangų absorbcijos vertės nepasiekia anksčiau nustatytos 0,85 dB vertės ribos, nors pralaidumo vertės didesnių dažnių diapazone gautos artimos 0.





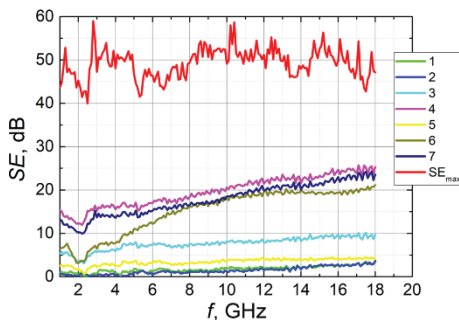
3.57 pav. Modifikuotų neaustinių medžiagų su tekstilės atliekomis EML ekranavimo dedamųjų priklausomybės nuo bangų dažnio po 6 modifikavimo ciklų

Tiriamų modifikuotų neaustinių medžiagų EML bangų ekranavimo efektyvumo priklausomybės nuo bangų dažnio pateiktos 3.58 paveiksle (raudona kreivė – kontrolinio matavimo rezultatai).



Po 4 modifikavimo ciklo

Po 5 modifikavimo ciklo



Po 6 modifikavimo ciklo

3.58 pav. Modifikuotų neaustinių medžiagų su tekstilės atliekomis EML ekranavimo efektyvumo SE priklausomybės nuo bangų dažnio po 6 modifikavimo ciklų

Nustatyta, kad visais atvejais modifikuotų neaustinių medžiagų EML ekranavimo efektyvumas didėja, didėjant bangų dažniui. Galima numanyti, kad tai lemia Cu_xSe kristalų dangos savybės.

Nustatyta, kad jau po 4 ciklo geresni rezultatai buvo modifikuotų neaustinių medžiagų bandinių $-0,85$ dB vertė. Toliau kartojant modifikavimo ciklus, visų vario selenidais modifikuotų neaustinių medžiagų EML bangų ekranavimo efektyvumas didėja, tačiau minėtų trijų medžiagų rezultatai lieka geriausi. Po šešių modifikavimo ciklų šių medžiagų SE vertės, bangų dažniui pasiekus 18 GHz, gautos tarp 20 ir 25 dB.

Kaip teigiama literatūroje, yra pageidautina, kad EMR ekranuojančių tekstilės medžiagų pralaidumas būtų kuo mažesnis, o tai reiškia didelį ekranavimo efektyvumą SE (dB). Pagal bendrojo naudojimo EMR ekranuojančių tekstilės medžiagų reikalavimus [399], laidžiosios tekstilės medžiagos gali būti skirstomos į penkias klases nuo geros iki puikios: gera - $7 \text{ dB} \geq SE > 5 \text{ dB}$; vidutinė - $10 \text{ dB} \geq SE > 7 \text{ dB}$; gera - $20 \text{ dB} \geq SE > 10 \text{ dB}$; labai gera - $30 \text{ dB} \geq SE > 20 \text{ dB}$; puiki - $SE > 30 \text{ dB}$. EMR apsaugai paprastai reikia, kad SE būtų ne mažesnis kaip 20 dB (tai reiškia, kad medžiaga atspindi arba sugeria 99 % elektromagnetinės spinduliuotės energijos). 30 dB SE reiškia, kad 99,9 % EM energijos atspindi arba sugeria medžiaga, o tik 0,1 % išeina kiauurai per ekranuojančią medžiagą [400].

Kaip matyti iš 3.58 paveiksle pateiktų kreivių, gautos šiame darbe tirtų modifikuotų vario selenidais neaustinių medžiagų SE vertės labai priklauso nuo siunčiamų EML bangų dažnio: 20 dB SE vertės pasiekiamos esant 8 GHz (N4) ir 10 GHz (N7) bangų dažniams.

Apibendrinimas

Gauti EML spinduliuotės ekranavimo tyrimo rezultatai parodė, kad, dvipakopiu sorbcijos-difuzijos būdu pasirinktomis sąlygomis modifikuojant neaustines medžiagas su tekstilės atliekomis, galima gauti medžiagas su naujomis funkcinėmis savybėmis – EML slopinimo efektu. Geresni rezultatai buvo medžiagų N4 ir N7, kurių sudėtyje buvo daugiau vilnos atliekų. Medžiagos N7 masės prieaugio rezultatai buvo didžiausi, o medžiagos N4 elektrinė varža sumažėjo daugiausia iš visų tirtų septynių neaustinių medžiagų.

Iš tyrimų duomenų matyti, kad tiek vilnionių siūlų bandiniai, tiek neaustinės medžiagos, turinčios daugiau vilnonio pluošto atliekų, pasižymi didžiausiu sorbavusių / difundavusių vario selenido kiekiu, tai užtikrina daug geresnį jų elektrinį laidumą ir EML slopinimo efektą. Neabejotinai tai lemia sudėtinga vilnos pluošto morfologija, jo apdaila bei specifinis paviršius, bet ypač jo cheminė sudėtis bei polinkis brinkti. Yra žinomas tiesioginis ryšys tarp vilnos pluošto brinkimo vandeniniuose tirpaluose ir šių tirpalų pH vertės. Qing su bendraautoriais minėjo, kad didžiausias vilnos pluošto brinkimas vyksta vandens tirpaluose, kurių pH vertė yra 2,1 [401]. Mūsų tyrimų metu pirmoje stadijoje naudoto selenotritionato tirpalo pH vertė buvo 2,15. Taigi palanki maksimaliam vilnos pluošto brinkimui. Tai, žinoma, labai palengvino savo sudėtyje turinčių Se (II) anijonų difuziją į vilnos pluoštą. Be to, vilnos pluošto sudėtyje dalis esančių amino grupių protonizuojamos H^+ įgauna teigiamą krūvį ($Vilna-NH_2 + H^+ \rightleftharpoons Vilna-NH_3^+$) ir galimai suriša šiuos į vilnos pluoštą prasiskverbusius anijonus. Tai užtikrina sąlyginai didesnę seleno (II) anijonų koncentraciją vilnos pluošte, palyginti su likusiais pluoštais.

Mažesnę kitų tirtų neaustinių medžiagų EML ekranavimo efektyvumą lemia medžiagų skirtinga pluoštinė sudėtis, storis, struktūros tankis ir kt. EML ekranavimo efektyvumo SE rodiklio vertės didėja, didėjant bangų dažniui.

Rekomendacijos tolesniems tyrimams

Atlikti eksperimentai patvirtino, kad pasirinktas dvipakopis sorbcijos-difuzijos metodas yra tinkamas modifikuoti vario selenido kristalais skirtingos prigimties pluoštus ir neaustines medžiagas, kurių tiksli pluoštinė sudėtis nėra žinoma. Pastebėta, kad vario selenido kristalų danga formuojasi ne kaip vientisas sluoksnis, o formuojasi smulkių branduolių pavidalu, todėl ciklinis pakartotinis cheminis poveikis yra reikalingas šiems branduoliams užauginti į vientisą dangos sluoksnį. Po kiekvieno naujo ciklo jau esantys kristalų branduoliai auga, o laisvuose plotuose formuojasi nauji smulkūs branduoliai tol, kol užpildo visą paviršių. Vientisas dangos sluoksnis daugumos tirtų pluoštų paviršiuose formuojasi po ketvirtojo modifikavimo ciklo. Siekiant taikyti šį modifikavimo metodą darbe pristatomomis sąlygomis, verta atsižvelgti į tai, kad naudojama agresyvi cheminė terpė skirtingai veikia modifikuojamus pluoštus. Natūralūs pluoštai gerai pasidengia formuojama vario

selenidų danga, tačiau naudojami cheminiai tirpalai juos paveikia ir susilpnina labiau. Daugiausia chemiškai ardomi ir dėl to nusilpsta natūralūs celiulioziniai pluoštai, o geriausiai iš visų pluoštų pasidengia baltyminis vilnonis pluoštas. Dėl šių priežasčių tolimesniuose darbuose, tikslingai kuriant neaustines EML slopinančias izoliacines medžiagas iš pramoninių tekstilinių atliekų, jų sudėtyje turėtų būti ir gerai pasidengiančių natūralių pluoštų, ir mažiau paveikių, bet taip pat pakankamai gerai pasidengiančių sintetinių pluoštų, ir mažiausiai reaguojančių su modifikavimo terpe pluoštų (kaip PES) karkaso stiprumui palaikyti. Rekomenduojama toliau tirti cheminiu būdu suformuojamos dangos ilgaamžiškumą, EML slopinimo gebos stabilumą. Taip pat reikėtų plačiau pasigilinti į papildomą suformuotos vario selenidų dangos fiksavimą neaustinių EML ekranų ilgaamžiškumui padidinti.

4. IŠVADOS

1. Nustatyta, kad skirtingos prigimties pluoštų verpalai ir siūlai bei neaustinių medžiagų bandiniai modifikavimo ciklo pirmojo etapo metu įgauna seleno turintiems jonams būdingą rausvą atspalvį, ir tai leidžia prognozuoti sėkmingą paviršių prisotinimą šiais jonais, kurie tolimesnio modifikavimo metu lemia vario selenidų susidarymą. Antrame ciklo etape vario jonais paveikti bandiniai įgauna vario selenidams būdingą pilkai juodą spalvą, kas galimai parodo sluoksnių iš vario selenido kristalų susidarymą tiriamų medžiagų struktūrinių elementų paviršiuose.
2. Nustatyta, kad tyrimuose naudotų pluoštų prigimtis turi įtakos vario selenidų sluoksnių susidarymui. Po kiekvieno ciklo didėjo visų tirtų bandinių masė. Dėl savo cheminės sudėties didžiausiu masės prieaugiu pasižymėjo vilnoniai verpalai (180 %), iš celiuliozinių pluoštų grupės – medvilniniai verpalai (88,5 %), o iš sintetinių – poliakrilnitrilo verpalai (73,1 %).
3. Nustatyta, kad neaustinių medžiagų masės padidėjimas gautas daug mažesnis (iki 30 %). Tai lėmė šių medžiagų sudėtyje esantis didelis polietilentereftalato poliesterinio pluošto atliekų kiekis (nuo 50 % iki 85 %), kadangi šio sintetinio chemiškai inertiško pluošto masės padidėjimas buvo mažiausias tarp visų siūlų ir verpalų rezultatų (mažiau nei 30 %).
4. Modifikuotų pluoštų tempimo bandymai bei Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopinė analizė parodė, kad pasirinktai modifikavimo terpei (pH 2,15) buvo atspariausi vilnoniai verpalai dėl savo atsparumo rūgščių poveikiui. Akivaizdų celiuliozinių verpalų trūkimo rodiklių verčių mažėjimą lėmė šių pluoštų struktūros ardymas rūgštinėje proceso terpėje.
5. Tirtų sintetinių pluoštų siūlams ir verpalams terpės įtaka mažesnė, tačiau rezultatai labai priklauso nuo pluošto polimero prigimties: polietilentereftalato poliesterinio pluošto siūlų savitoji trūkimo jėga sumažėjo vidutiniškai tik ~13 %, ištįsa ~4,7 %, poliamido 6 pluošto siūlų modifikuoti bandiniai susilpnėjo net 58 %, o ištįsa sumažėjo apie du kartus.
6. Rentgeno spindulių difrakcinė analizė parodė, kad skirtingos prigimties tekstilinių pluoštų verpalų ir siūlų bei neaustinių medžiagų bandinių paviršiuje suformuotuose vario selenido sluoksniuose dominuoja heksagoninis klockmanitas $\text{Cu}_{0,87}\text{Se}$ (83–1814), kurio kristalitų dydis svyruoja nuo 270 iki 360 nm, ir, didėjant ciklų skaičiui, kristalitų dydis mažėja. Tai susiję su didesniu skaičiumi susiformuojančių pirminių kristalų centrų po kiekvieno ciklo.
7. Atominės absorbcinės spektroskopijos analizė patvirtino, kad, didėjant modifikavimo ciklų skaičiui, vario ir seleno kiekiai didėja visų tirtų bandinių atvejais. Jų molinių santykių vertės kinta nuo 0,29 iki 0,98 ir dėl elementinio seleno buvimo suformuotoje dangoje ne visais atvejais pasiekia klockmanitui būdingą molinį santykį.
8. Modifikuojamų dielektrinių medžiagų paviršiuje suformavus elektrai laidžius vario selenidų sluoksnius, pakeičiamas jų elektrinis laidumas. Geriausią elektrinį laidumą įgijo modifikuoti vilnoniai verpalai. Tai paaiškinama didžiausiu vario

selenido kiekiu šiuose verpaluose po modifikavimo bei tolygiausiu, ištisiniu, be plyšių ir įtrūkimų vario selenidų dangos sluoksniu, susidariusiu vilnos verpalų mikroplaukelių paviršiuje, nustatyti skenuojamosios elektroninės mikroskopijos tyrimais.

9. Elektromagnetinės spinduliuotės ekranavimo efektyvumo tyrimų rezultatai parodė, kad, dvipakopiu sorbcijos-difuzijos būdu pasirinktomis sąlygomis modifikuojant neaustines medžiagas su skirtingos prigimties tekstilės atliekomis, galima gauti medžiagas su naujomis funkcinėmis savybėmis – elektromagnetinės spinduliuotės slopinimo efektu. Neaustinių medžiagų, kurių sudėtyje buvo daugiausia vilnos atliekų (N4 ir N7), esant 18 GHz dažniui elektromagnetinės spinduliuotės slopinimo efektyvumo vertės gautos nuo 20 iki 25 dB.

5. SUMMARY

INTRODUCTION

Millions of textiles are created every year around the world, leading to huge amounts of textile waste. According to the Food and Agriculture Organisation of the United Nations (FAO), the amount of textile fibres used per person in the world tripled from 3.7 to 11.1 kg between 1950 and 2007. The global market for textiles and clothing is expected to grow at an average rate of 3.7% per year, reaching over 100 million tonnes by 2025.

The components of textile waste, like the raw materials for these products, are similarly divided into three main groups: cellulosic fibre, protein fibre, and synthetic fibre. Currently, the production of synthetic fibres is higher than that of natural fibres. While natural fibre waste can eventually decompose in the soil, synthetic fibre waste is a large group of textile waste that needs to be addressed in terms of management, recycling, and reuse. The problem is that most products contain fibres of different natures.

The reuse and recycling of textiles can be seen as a way to generate socio-economic benefits and as a means to stimulate the economy of society. For these reasons, research to identify various possibilities for the reuse of waste textile fibres for the production of new functional materials is becoming increasingly relevant.

Materials science research and its real applications are directly linked to the development of society and the development of manufacturing industries and fields. Traditional fibres and their products can no longer meet the functional, practical, and intelligent consumption needs of modern society. The intensive development of modern technologies is opening new opportunities for material developers, but at the same time placing increasing demands on the properties of new materials. Many of today's composite materials have more than one functional property, e.g., a single material may have antibacterial properties, fire resistance, electromagnetic shielding, etc.

Electromagnetic fields generated by various household appliances, power grids, mobile communication antennas, and other artificial sources significantly increase this radiation in the human environment. Many studies have been published on the potential health effects of microwave ovens, computers, various communication transmitters, and other sources of electromagnetic field (EMF) radiation on humans, especially children. There is now no doubt that EMFs have some impact on biological objects.

With the rapid increase in electromagnetic wave radiation in all areas of human life, various studies are being carried out to provide various textile materials with electromagnetic field (EMF) shielding properties. This problem has made the development of new materials with effective EMF shielding properties an important scientific area.

The use of different types of textile fibres modified with thin semiconducting or electrically conductive coatings of binary inorganic compounds can provide new

special composite materials with various combinations of physicochemical properties. Recently, composite materials with metal chalcogenide layers have attracted interest due to their potential applications in areas such as solar radiation control, photovoltaic devices, sensitive gas sensing elements, photoelectronic devices, as promising candidates for photocatalytic and electrocatalytic applications, etc.

One possible route to impart new functional properties to textile materials is the chemical modification of the surface of the materials by thin coatings of binary chalcogenide, such as copper selenide. The applications of copper chalcogenides are very diverse: solar cells, superconductors, photodetectors, photothermal converters, electrically conductive electrodes, microwave shielding, thermoelectric cooling and optical filters, optical recording material.

The purpose of the doctoral dissertation

To investigate the possibility of modifying, by means of the sorption-diffusion method, the production wastes of textile fibres of different chemical nature, their mixtures, and composites with copper selenides, modifying their electrical conductivity properties and extending the limits of their new functional applications.

Objectives of the dissertation

1. To determine the effect of chemical modification with copper selenides by sorption-diffusion on the colour, mass, and electrical resistivity of the materials tested.
2. To evaluate the influence of the modification on the mechanical properties of fibres of different nature.
3. To determine the crystallographic structure of the coating formed on the surface of the modified samples.
4. To investigate the morphology of the surfaces of the modified individual fibres and nonwovens with textile waste structural elements, to determine the elemental composition of the surfaces and the amounts of chemical elements in the coating formed.
5. To investigate the possibility of using copper selenide modified nonwovens with textile waste as insulating materials with EMF suppression function.

Scientific novelty and practical importance

Recently, large amounts of unprocessed textile waste, which have become a growing public concern, have become a major environmental problem on a global level. Managing, recycling, and finding new recycling opportunities is a major challenge for both manufacturing and scientific sectors. The published work of scientists from different countries shows an intensive search for new possibilities for recycling and reuse of textile waste; therefore, in this context, the research presented in this work is also relevant to give new functional properties to fibre waste of different natures and nonwovens with the textile waste of unknown exact fibre composition by chemical modification.

The rapid pace of technological development in the last decades has led to a rapid increase in the number of different electrical devices, which has recently led to a fundamental change in the extent of electromagnetic radiation that affects the human body in the working and domestic environment. The relevance of this problem is reflected in the large number of published scientific papers exploring the development of new materials that partially or fully suppress the effects of EMF. Copper selenide is a p-type semiconductor material. The deposition of copper selenide films on glass surfaces has been extensively studied. A literature review did not find any work on the coating of textile materials with copper selenide, and therefore the research carried out in this work to modify waste textile fibres of different natures and nonwovens of different compositions with waste textile materials with copper selenides is relevant and novel in the field of development of EMF attenuating materials.

In this thesis, nine fibres of different natures and seven nonwovens of different fibre compositions with textile waste were modified with copper selenides using the cyclic sorption-diffusion method under selected uniform conditions, coating the surface of the structural elements of these materials with Cu_xSe crystals throughout the volume of the material.

CONTENT OF THE DOCTORAL DISSERTATION

The introduction presents the relevance of the dissertation, states the objective of the thesis, and describes its novelty and practical value.

Chapter I. Provides a review of scientific literature related to the topic of the dissertation.

Chapter II. Research Methodology describes the object of the research and the methodologies of the experimental investigations.

Chapter II part one. Description of the materials used.

Experimental materials

The work investigated industrial waste knitting and weaving yarns and yarns of different fibre compositions from Lithuanian companies and nonwovens of different compositions made from shredded textile waste. The yarns selected for the studies cover the three most common fibre groups: natural proteins, natural cellulosic fibres, and synthetic fibres.

The other group of samples investigated in this work are nonwoven materials produced by UAB "Neaustima" (Lithuania) from various mixtures of textile waste. Rectangular samples of 180 mm by 90 mm were used for the analysis.

Chapter II Part Two. Modification of test substances with copper selenides

Modification of test substances with copper selenides

A single copper selenide coating cycle consists of two stages: the first stage aims at selenising the surface of the material to be modified and the second at forming the copper selenide crystal layer. In the first step, the samples to be

modified are soaked for 90 minutes in a solution of 0.1 mol/L potassium selenotritionate salt ($K_2SeS_2O_6$) at 60° to 65°C. This solution is prepared by dissolving the said salt in a hydrochloric acid solution at a concentration of 0.1 mol/L. The pH of the solution = 2.15. The samples were then washed with distilled water and dried for at least 24 hours at room temperature. In the second step, the samples of the modifying substances were exposed for 10 minutes at 80° ± 5°C to a solution of 0.4 mol/dm³ Cu (I/II) salts prepared from crystalline copper sulphate pentahydrate ($CuSO_4 \times 5H_2O$), hydroquinone ($C_6H_4(OH)_2$) and distilled water. The samples were then washed again with distilled water and dried at room temperature for at least 24 hours.

The potassium selenotritionate salt $K_2SeS_2O_6$ was synthesised according to the method described previously by Rathke [310]. The following materials were used: selenium pellets (particle size < 5 mm, purity ≥ 99.99%, (Merck Group, Darmstadt, Germany)), selenitic acid H_2SeO_3 (≥98.0%, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA), potassium pyrosulphate ($K_2S_2O_5$) (≥96.0%, Chempur, Karlsruhe, Germany), hydrochloric acid (36%, Fluka, Manchester, UK).

Chapter II Part Three. Describes the methodologies of the experimental investigations.

Determination of Mass Change

The mass of the fibre samples was determined by weighing on a Mettler-Toledo AB104-S Analytical Balance (Switzerland), with a measurement range of 110 g ± 0.1 mg, a scale interval of 0.1 mg, and an error of 0 ± 0.1 mg. The change in the mass of the samples Δm was calculated according to the formula:

$$\Delta m = ((m_n - m_0) / m_0) \times 100\% \quad (1)$$

where m_0 is the mass of an untreated sample (mg); m_n is the mass of the sample after treatment (mg); n is the number of the treatment cycle.

Determination of Electrical Resistance

The electrical resistivity of the materials tested was measured using a PeakTech® 3695 digital multimeter (PeakTech Prüf- und Messtechnik GmbH, Ahrensburg, Germany) with a measurement range of 0.1 μA -10 A and an HY5003 DC power supply (input voltage 220 V, output voltage 0~50 V). A DPM DT9205A digital tester (DPMSolid Limited Sp.k., Kowanowko, Poland) was used as an ammeter. The measured samples of modifiable fibres were clamped with two 20mm spaced fixed toothed clamps connected to the multimeter. Uniform tension was obtained by attaching a weight of 10 g to the end of the sample. For modifiable nonwovens, the measured sample was clamped with square clamps (5 × 5 mm). The electrical resistivity was measured over the area of the clamp plates through the thickness of the sample. Measurements were made with a constant current of 5 A and the resistance was recalculated by using the following formula:

$$R = U / I \quad (2)$$

where U is the difference in potential along the object (calculated in volts); I is the current flowing through the object and calculated in amperes.

Determination of Tensile Properties

The tensile properties of the modified fibre specimens were investigated using a Zwick/Z005 tensile machine with KAP-Z 50N sensor (ZwickRoell GmbH & Co., Ulm, Germany) using the standard method according to EN ISO 2062:2009

X-ray diffraction analysis (XRD)

The Cu_xSe coatings obtained as described above were analyzed by XRD using a D8 Advance diffractometer (Bruker AXS, Karlsruhe, Germany) with the DIFFRAC.SUITE software package (Diffract.EVA.V4.3., Bruker, Karlsruhe, Germany), a tube current of 40 mA, and source power of 40 kV. A silicon strip technology of a fast-counting one-dimensional detector Bruker LynxEye was used to record diffraction patterns and Bragg-Brentano geometry. The samples with Cu_xSe coatings were scanned in steps from 5° to 70° in 2θ mode. The scanning speed was 6° min⁻¹. The X-ray β-radiation of Cu-Kα was filtered with a 0.02 mm Ni filter. The computer programs of the Search Match, Xfit, and ConvX software packages were used to process X-ray diffraction patterns of PA sheets with copper selenide films.

The crystallite size along a specific crystal plane was calculated using Scherrer's formula based on the XRD data:

$$D = k\lambda/\beta\cos\theta \quad (3)$$

where D is the average crystallite size, λ—X-ray wavelength (1.54178), k - shape factor (k = 0.9), β is the full width of the peak at half maximum (FWHM), and θ = Bragg angle.

Atomic Absorption Spectroscopy (AAS) Study of Copper Selenide Crystal Coatings

The total copper and selenium content of the modified samples was determined by atomic absorption spectroscopic analysis. The modified samples were dissolved in a 1:1 mixture of concentrated nitric acid and distilled water. The amounts of selenium and copper in the resulting solution were determined using an AA-7000 Shimadzu atomic absorption spectrometer (Tokyo, Japan). The wavelengths used were λ = 325.1 nm and λ = 196.0 nm. An electrodeless discharge lamp and a mixture of air and acetylene gas were used to produce a flame. The sensitivity of the method is 0.5 µg/ml for selenium and 0.2 µg/ml for copper.

Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy

A Perkin-Elmer FTIR Spectrum GX spectrometer (Thermo Fischer Scientific, Waltham, MA, USA) was used to obtain the infrared spectrum. The scan speed used was 0.2 cm/s, resolution 1 cm⁻¹, and scan rate 16 times. Area peaks in the spectra ΔS A/cm were calculated using Spectrum 5.0.1 software (Perkin-Elmer). For Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy analysis, 2 mg of chopped modifiable fibres and optically pure potassium bromide (KBr) were used to produce samples in tablet form. Short fibre segments, 1–2 mm long, were used. The chopped fibres and KBr are mixed, and the resulting mixture is compressed (pressure ~1,000 MPa). The

samples in the shape of a 10×0.5 mm tablet were then used in a special case. The wavenumbers ν of the spectra range from $4,000 \text{ cm}^{-1}$ to 650 cm^{-1} .

Scanning electron microscopy (SEM)

Morphology was examined using a Quanta 200 FEG (FEI CompantTM, Eindhoven, The Netherlands) equipped with scanning electron microscopy (SEM). A secondary electron signal was used for imaging. Energy dispersion spectroscopy (EDS) imaging was performed using a QUANTAX EDS system with a Bruker XFlash[®] 4030 detector and ESPRIT software (Bruker AXS Microanalysis GmbH, Berlin, Germany).

Determining the shielding effect of electromagnetic waves

An evaluation of the EMR shielding properties has been carried out for nonwoven fabrics with different polymer compositions and textile waste. The tests were carried out in a high-quality anechoic chamber in the Vilnius Physical Sciences and Technology Centre (FTMC) microwave laboratory, with the dimensions of $8.4 \times 4.6 \times 3.7$ m.

Chapter III

The third chapter, Results of Investigations, presents the results of the experimental investigations and their analysis.

Effect of modification with copper selenides on the colour and mass of test materials

Observation of colour changes in chemically processed specimens is often used in studies to identify a successful modification process. To facilitate the monitoring of changes in samples during the treatment process, all samples were selected for the study in white. The visible change in the colour of all types of samples from white to reddish after the first stage of seleniumization showed the successful formation of secondary ions such as SeSO_3^{2-} and $\text{Se}_2\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ on the surface of the investigated samples (Figure 1). This result was an important first sign that the selected treatment conditions are suitable for the investigated samples.

In the second step of the modification cycle, the selenized samples were reacted with a solution of Cu(II/I) ions. The change in colour of the yarn from pink to grey indicates the formation of Cu_xSe crystals on the surface of the samples. The intensity of the grey to black colouration suggests densification and increase in the Cu_xSe crystal layer and the efficiency of the modification process for samples of different natures.

When analysing the colour variation of the modified textile waste nonwovens at all stages of the chemical treatment, it was observed that after the first moulting process, the colour of all the samples changed to reddish shades of different intensities.

The different fibrous compositions of the recyclables and the binder used in the manufacture of the nonwovens also lead to further variations in the colour of the modified samples, but all the samples darken and eventually turn black with the

increase in the number of cycles of modification, suggesting the presence of formed Cu_xSe layers throughout the volume of the nonwoven.

The formation of a crystalline Cu_xSe coating on the surface of the structural elements of the modified materials was confirmed not only by the change in colour, but also by the increase in the mass of the modified samples after each treatment cycle.

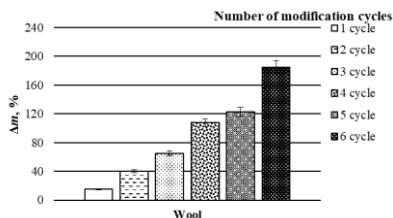


Fig. 1. Influence of the number of modification cycles on the change in the mass of protein wool fibre

It was found that after the weight of the first treatment cycle, the wool fibres of the samples had already increased by 15%, and after the sixth cycle, the weight of the samples had increased by more than 180% after the completion of the modification process.

Analysing the results of the variation in the mass of the cellulosic fibres, it was observed that, for some of the fibres studied, the mass of the samples to be modified decreased after the first treatment cycle (Figure 2).

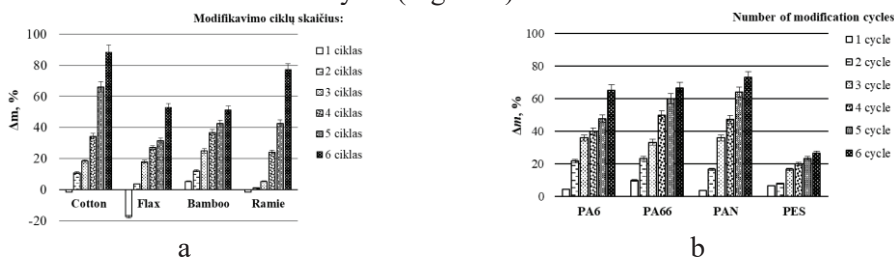


Fig. 2. Influence of the number of modification cycles on the change in mass of the fibres: a – natural fibres, b – synthetic fibres

For cotton and ramie, the decrease in the mass of the samples was on average approximately 1.5%, while for flax, the decrease in the mass of the samples was up to 17.3%. These results can be assumed to be due to the specific structure of the fibres. Since cellulose is susceptible to acid attack and this is particularly the case for fibres of cellulosic origin, it can be assumed that during the first modification process the surface of the fibre is partially degraded due to the effect of the reagents used and that after the destruction of the binder, some of the elementary fibres on the surface of the yarn are detached and fall off by the mechanical action on the samples during stirring or washing.

As the number of conditioning cycles increases further, the weight of the cellulosic fibre samples increases for all fibre grades, and after six cycles, the average increase in the weight of the cotton samples is 88.5%, that of the ramie samples is 77.2%, and that of the flax samples is 52.8%.

Similar trends were observed for synthetic PA6, PA66, and PAN fibres, where the cyclical repetition of the modification process resulted in a consistent increase in the mass of the modified samples of these fibres; however, the lower results obtained for the change in the mass of samples of the PES fibres suggest that the chosen method of modification of copper selenide is less effective for the PES fibre.

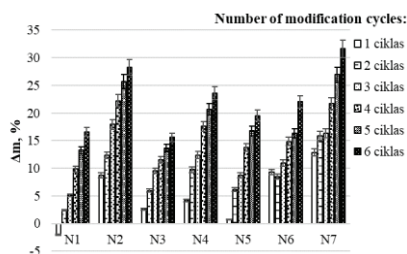


Fig. 3. Influence of the number of modification cycles on the mass change of nonwovens with textile waste

For all nonwovens (Fig. 3) with textile waste tested, the increase in the mass of the samples during the modification process was less than that of the samples of the different fibres yarns tested. This may be because all the nonwovens tested contain a relatively high proportion of PES fibre (50% to 85%), which showed the lowest increase in the weight of the yarn samples during the modification process of all the fibres tested, with an average increase of only $\sim 26.7\%$. On the other hand, the relatively dense structure of the nonwovens may influence the structure of the nonwoven materials, which may make it difficult for the reagents to penetrate the depths of the material and, therefore, may result in a less efficient formation of the copper selenide crystal.

Effect of copper selenide modification on the mechanical tensile properties of the tested fibres

By improving the quality of the copper selenide layer, the duration of aggressive chemical treatment also increases and can cause fibre damage. For this reason, the influence of the modification process on the mechanical properties of different fibres of nature was investigated.

The results obtained confirmed the hypothesis that the acidic medium of the solutions used for the modification is the most suitable for protein wool fibres. The observed increase in the specific breaking strength and elongation of the modified specimens of this fibre after the first cycle could be explained by the binding effect of the successfully formed coating, but the values of the tensile properties decrease with a further increase in the number of modification cycles.

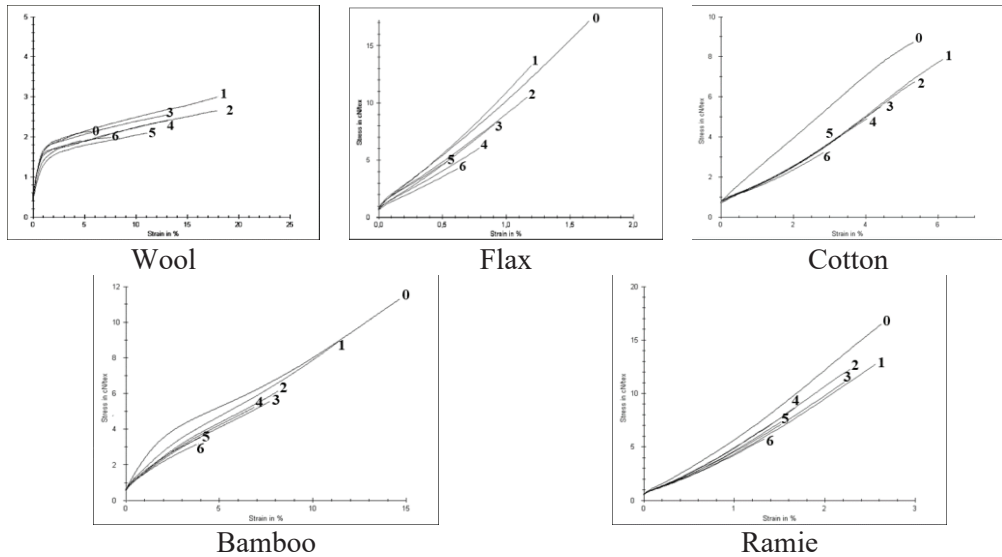
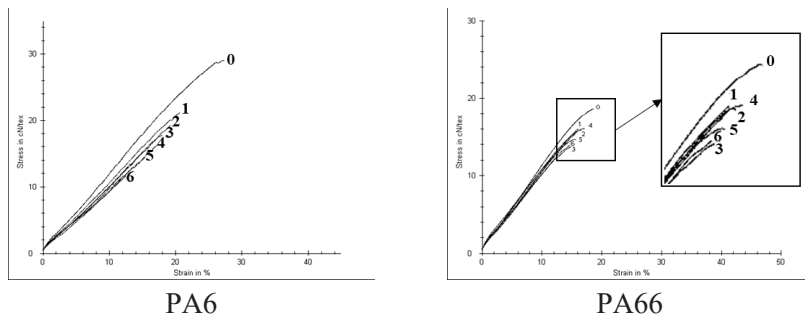


Fig. 4 The load-displacement curves of investigated natural fibres: 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 – number of the treatment cycle

A different effect of the modifying agents was found for the cellulosic fibre samples tested because, unlike wool fibres, cellulosic fibres are not susceptible to the acidic medium of the solutions used. It can be assumed that the apparent decrease in tensile properties is due to the breakdown of the structure of these fibres in the acidic medium of the moulting process (Fig. 4).

The results of the synthetic fibre tensile tests are shown in Fig. 5. The treatment process least replaces the values of breaking tenacity and elongation at the breaking of PES fibres. The influence of the results values of the treatment process on the tensile properties was found to differ in the cases of PA6 and PA66: the average values of the breaking tenacity of PA66 decreased by approximately 27% and elongation at break decreased by approximately 23% while these results of PA6 decrease by approximately 58% and 54%. The corresponding results for PAN fibres are 34% and 38%.



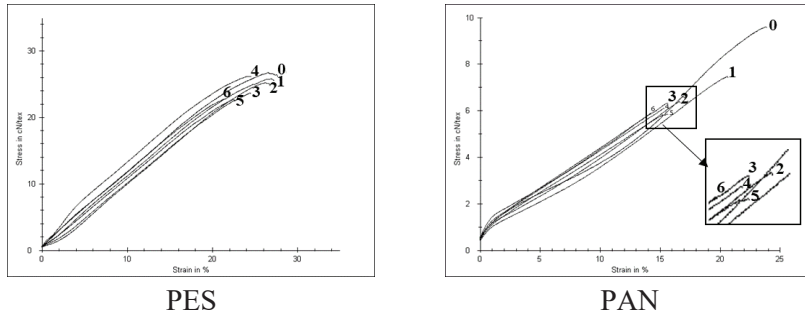


Fig. 5 The load-displacement curves of investigated synthetic fibres: 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 – number of the treatment cycle

Effect of modification with copper selenides on the electrical properties of the test materials

This study aimed to test whether a simple and non-destructive estimate of the variation of the electrical resistivity could be used for an initial assessment of the formation of the fact and quality of copper selenide coating. The equipment used in the work allowed recording of the resistivity of the samples only when the non-measurable resistivity of the dielectric materials decreased to values $\leq 5100 \text{ M}\Omega$.

The results of the study show that, after modification with copper selenides, an electrically conductive coating of Cu_xSe crystals was formed on the surfaces of all structural elements of the natural fibre yarns that were previously dielectric, altering the electrical resistivity of the whole yarn. On the other hand, the protein-fibre wool yarns show the largest reduction in resistivity, with a reduction of about 40 times lower than the lowest results obtained for cellulosic fibre yarns (Table 1).

The dielectric PES fibre yarns did not decrease in resistivity after the modification to the values measurable with the equipment used in this work, suggesting that a continuous and sufficiently dense layer of Cu_xSe crystals is not formed on the surface of the microfibre yarns of this fibre. The change in the resistivity of the other three synthetic fibre samples tested (PA6 and PA66 yarns and PAN yarns) as the number of modification cycles increases suggests successful formation of the Cu_xSe crystal coating, but in all cases the electrical resistivity values remained higher than those of the wool yarn of the modified fibre and were closer to the results of the cellulosic fibre yarn.

Table 1. Influence of the number of modification cycles on the electrical resistance of nature fibres

Cycle	R, M Ω							
	Wool	Cotton	Flax	Bamboo	Ramie	PA6	PA66	PAN
0	5,100	5,100	5,100	5,100	5,100	5,100	5,100	5,100
1	5,100	5,100	5,100	5,100	5,100	5,100	5,100	5,100
2	5,100	5,100	5,100	5,100	5,100	285.58	88.60	311.09
3	0.89307	5,100	5,100	5,100	2.38	12.05	53.74	44.97
4	0.00113	6.52	0.29	6.40	2.24	2.68	0.82	20.98

5	0.00014	4.84	0.008	5.71	1.10	2.11	0.58	1.03
6	0.00010	2.60	0.004	4.37	0.93	0.30	0.43	0.80

The apparent decrease in electrical resistivity at the end of the modification process indicates that the emerging conductive copper selenide coating covers the surface of all the structural elements of the nonwovens studied (both textile waste and polymeric binder particles) throughout the volume, forming an interlocking network of conductive surfaces. The results obtained suggest that the chosen modification method is not only suitable for single yarns and yarns, but also for nonwovens with denser structures of greater thickness, which is essential to provide functional EMF radiation suppression properties to such materials or materials with similar structures.

Table 2. Influence of the number of modification cycles on the electrical resistivity of nonwovens with textile waste

Cycle	R, MΩ				
	N3	N4	N5	N6	N7
0	5,100	5,100	5,100	5,100	5,100
1	5,100	5,100	5,100	5,100	5,100
2	5,100	5,100	5,100	5,100	5,100
3	5,100	0.03	36.79	31.62	45.95
4	20.66	0.00107	12.84	1.67	2.74
5	14.57	0.0003	4.94	0.03	0.29
6	0.24	0.00002	0.02	0.02	0.12

Effect of modification with copper selenides on the electrical properties of the test materials

XRD analysis is a non-destructive method of analysis, making it very suitable for analysing the structure of crystalline materials such as polymers, minerals, corrosion products, or materials of unknown composition. However, the structural analysis of copper selenide coatings formed by the sorption-diffusion method is limited by the polycrystallinity of the substrates to be coated and by the variability in the composition and structure of the copper selenide phases, as pointed out by other investigators.

The results of the WRD analysis show that, under the selected conditions, the cyclic sorption-diffusion modification of the results of the sample in the formation of copper selenide crystal layers on the surfaces of the structural elements of all the materials tested. It was found that an increase in the number of modification cycles was accompanied by an increase in the intensity and, in most cases, in the number of peaks attributed to copper selenides. The XRD studies confirmed the results of the studies described in the previous chapters (change in colour, mass, and electrical resistivity), which only suggested the formation of copper selenide crystal layers during the modification process. The present study also revealed the formation of a $\text{Cu}_{0.87}\text{Se}$ copper selenide phase of the hexagonal klockmannite $\text{Cu}_{0.87}\text{Se}$ during the process, which is reported in the standard database (JCPDS). It was also found that the size of the $\text{Cu}_{0.87}\text{Se}$ crystallites formed during the modification process ranges

from 270 to 360 nm.

Atomic absorption spectroscopy (AAS) study of formed Cu_xSe crystal coatings

The results of the AAS analysis confirmed that the levels of copper and selenium increase with the number of modification cycles in the samples of both the single fibres of different origins and the nonwoven fabrics of different compositions with textile waste. These results indicate that the copper selenide crystal coatings formed on the surfaces of the structural elements of all the materials studied show a consistent increase throughout the modification process. In addition, the highest concentrations of copper and selenium found in the wool fibre samples further confirm that, under the selected process conditions, this protein fibre has the best Cu_xSe crystal coating.

The results of the AAS analysis confirmed that the levels of copper and selenium increase with the number of modification cycles in the samples of both the single fibres of different origins and the nonwoven fabrics of different compositions with textile waste. These results indicate that the copper selenide crystal coatings formed on the surfaces of the structural elements of all the materials studied show a consistent increase throughout the modification process. In addition, the highest concentrations of copper and selenium found in the wool fibre samples further confirm that, under the selected process conditions, this protein fibre has the best Cu_xSe crystal coating.

The values found for the molar ratio of copper to selenium for the modified samples of all the materials tested very widely from 0.29 to 0.98, and do not in all cases reach the $\text{Cu}_{0.87}\text{Se}$ molar ratio of 0.87 characteristic of klockmannite. This may be explained by the presence of unreacted elemental selenium adsorbed on the modified surface during the greening stage.

SEM analysis of Cu_xSe crystal coatings formed on the surfaces of test materials

The results of the studies discussed in the previous chapters have confirmed that the modification of the investigated fibres and nonwovens of different nature with textile waste under the selected conditions results in the formation of a coating of copper selenide crystals on the surfaces of the structural elements of the fibres and nonwovens under investigation, and therefore it was relevant to investigate the influence of the modification conditions and the number of modification cycles on the Cu_xSe coating quality of the fibres formed by scanning electron microscopy (SEM).

As can be seen in Figure 6, there is a clear change in the surface morphology of the wool fibre as the number of modification cycles increases.

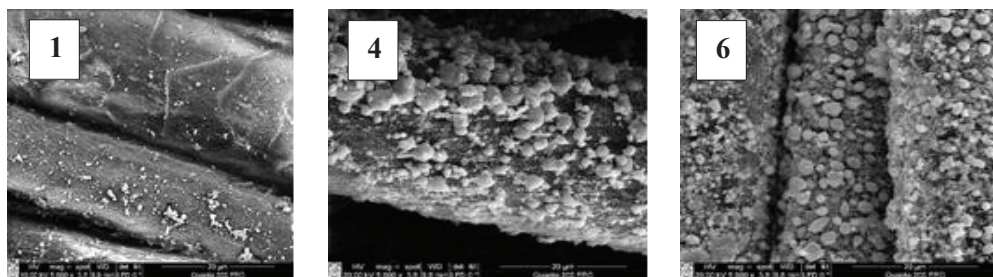


Fig. 6. SEM images (magnification 5000 \times) of wool fibre samples modified with copper selenides at different numbers of modification cycles (1, 4, and 6)

In the case of cellulosic fibres (Figures 7 to 10), the Cu_xSe coating formation mechanism is analogous, but after the first modification cycle, the arrangement of the crystalline nuclei formed on the surface of the fibre microfibrils is less thinner layer than for wool. As the modification cycles continue, the formation of a homogeneous coating can already be observed on the surfaces of cotton and flax fibres after cycle 4.

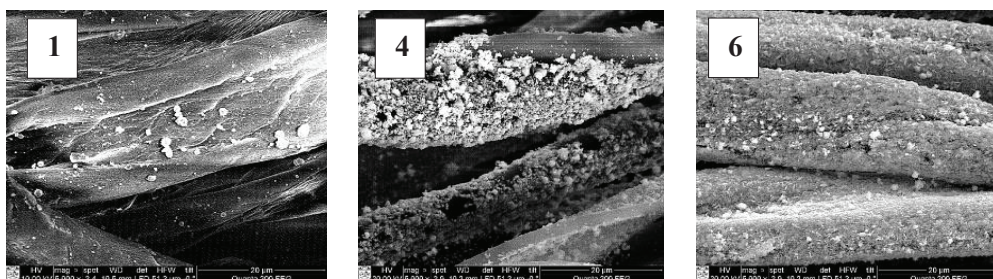


Fig. 7. SEM images (magnification 5000 \times) of cotton fibre samples modified with copper selenides at different numbers of modification cycles (1, 4, and 6)

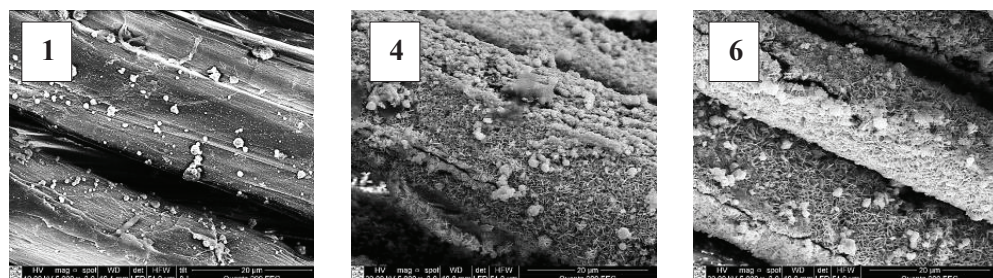


Fig. 8. SEM images (magnification 5000 \times) of flax fibre samples modified with copper selenides at different numbers of modification cycles (1, 4, and 6)

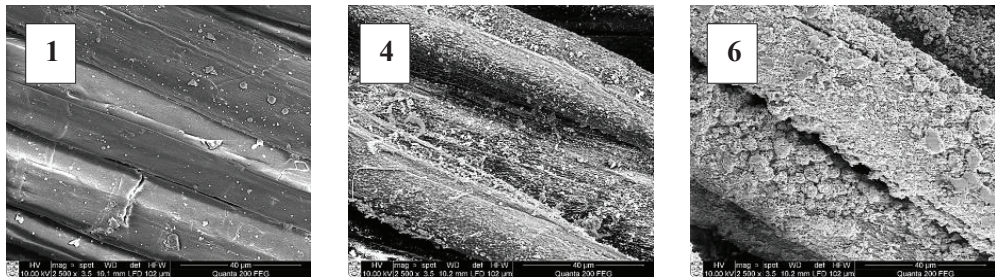


Fig. 9. SEM images (magnification 5000×) of ramie fibre samples modified with copper selenides at different numbers of modification cycles (1, 4, and 6)

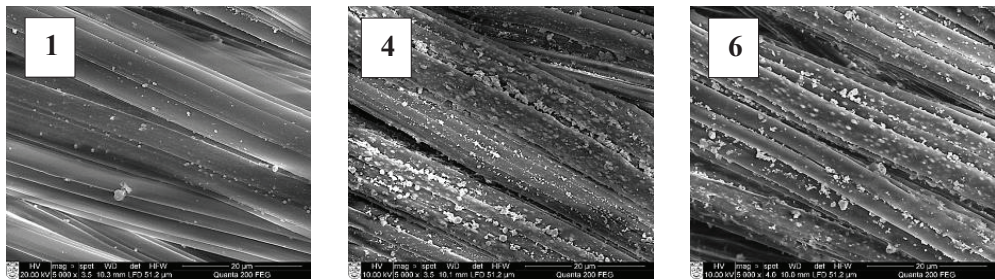


Fig. 10. SEM images (magnification 5000×) of bamboo fibre samples modified with copper selenides at different numbers of modification cycles (1, 4, and 6)

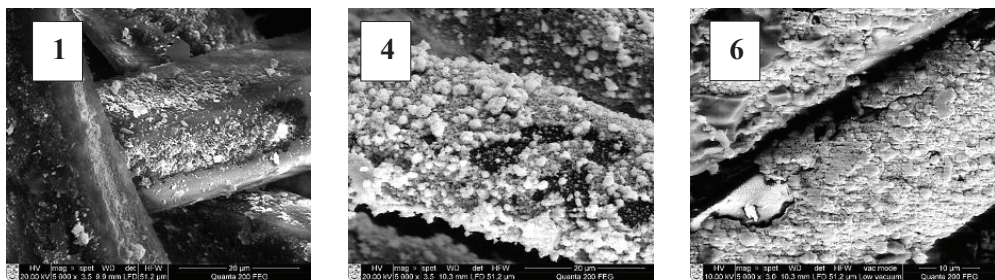


Fig. 11. SEM images (magnification 5000×) of PA6 fibre samples modified with copper selenides at different numbers of modification cycles (1, 4, and 6)

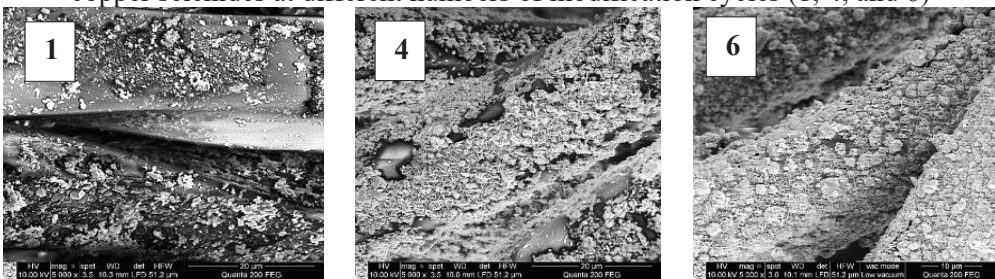


Fig. 12. SEM images (magnification 5000×) of PA66 fibre samples modified with copper selenides at different numbers of modification cycles (1, 4, and 6)

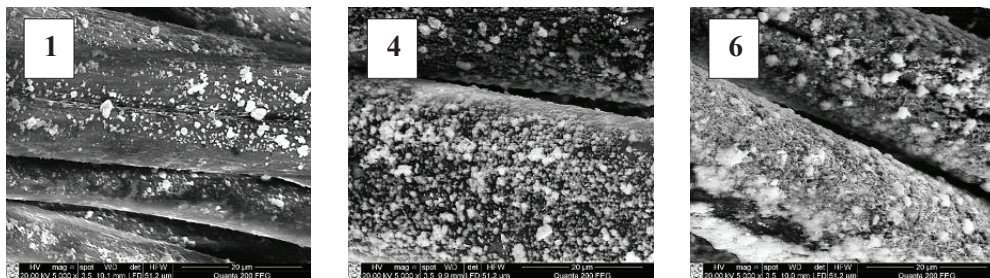


Fig. 13. SEM images (magnification 5000×) of PAN fibre samples modified with copper selenides at different numbers of modification cycles (1, 4, and 6)

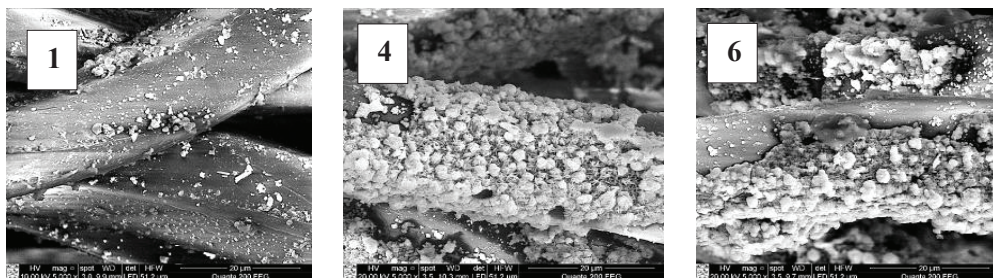


Fig. 14. SEM images (magnification 5000×) of PES fibre samples modified with copper selenides at different numbers of modification cycles (1, 4, and 6)

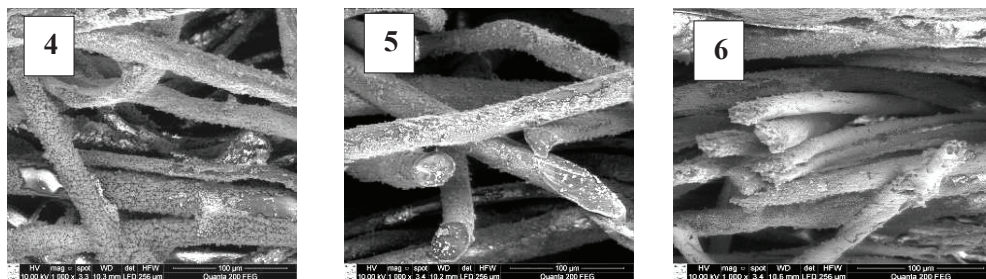


Fig. 15. SEM images of modified N4 samples at different numbers of modification cycles: 4, 5, 6 modification cycles



Fig. 16. SEM images of modified N7 samples at different numbers of modification cycles: 4, 5, and 6 modification cycles

To summarise the results of the SEM studies, it can be stated that a homogeneous Cu_xSe crystal layer does not form on the surfaces of the structural elements of all the investigated materials after the first modification cycles.

The formation of this coating is characterised by the formation of fine crystal nuclei early in the process. The analysis of the SEM images clearly shows that as the number of modification cycles increases, the original crystal nuclei grow larger and the new, small nuclei that form in the vacant areas cover the surface to be modified more densely. These studies confirmed the results discussed in the previous chapters, suggesting that the selected modification conditions are best suited to protein wool fibres, whereas bamboo and PES fibres are the worst performers in the coating to be formed. It was found that a similar Cu_xSe crystal coating is formed on the surfaces of the internal structural elements of non-automatic materials with textile waste of different fibre compositions.

FTIR analysis of Cu_xSe -coated fibres

Fourier transform infrared spectroscopy is a non-destructive method to assess changes in the structure of materials and is a convenient method to study the structural changes in fibre samples after modification with Cu_xSe .

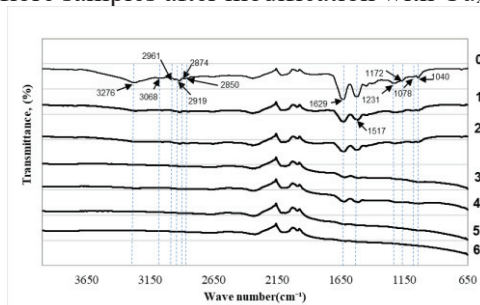
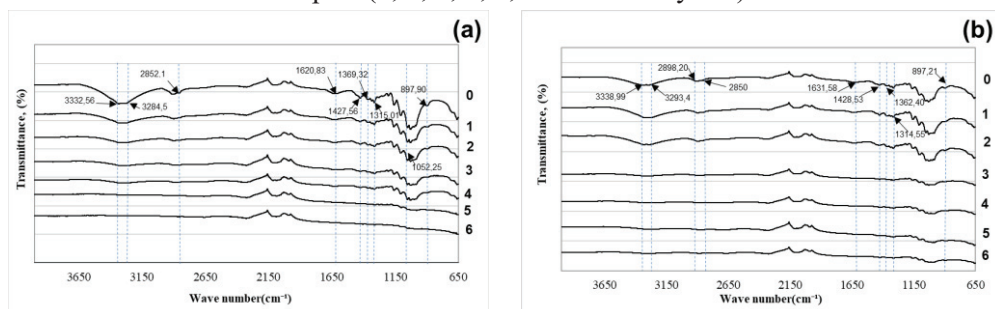


Fig. 17. FTIR spectra of untreated wool fibre (0 cycles) and Cu_xSe modified samples (1, 2, 3, 4, 5, 6 treatment cycles)



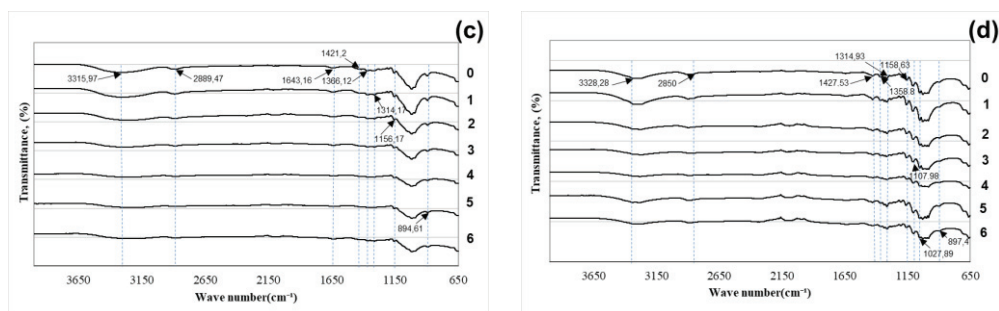


Fig. 18. FTIR spectra of untreated cellulosic fibres (0 cycles) and their Cu_xSe -modified samples (1, 2, 3, 4, 5, 6 - number of treatment cycles): a - cotton, b - flax, c - bamboo, d - ramie

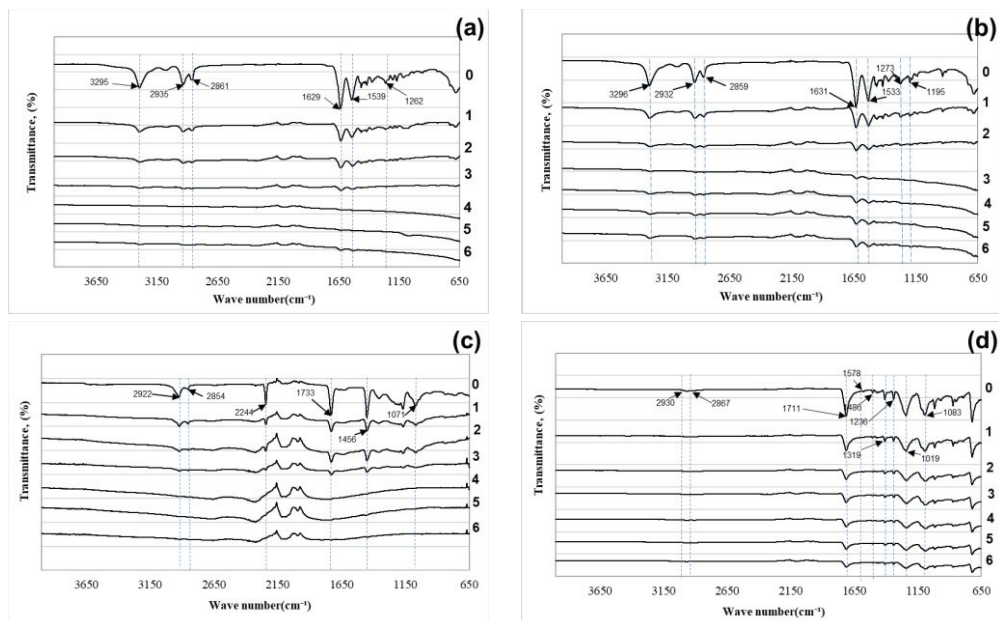


Fig. 19. FTIR spectra of untreated synthetic fibres (0 cycles) and their Cu_xSe -modified samples (1, 2, 3, 4, 5, 6 - number of treatment cycles): a - PA6, b - PA66, c - PAN, d - PES

In summary of the results obtained from the FTIR analysis, it was found that, for all the fibres studied, with an increasing number of modification cycles, the fibre-specific peaks decrease after each treatment cycle, with a decrease in the intensity of the characteristic oscillation. It can be assumed that this decrease may be due to a twofold effect of the modification process: the partial degradation of the fibres due to the aggressive chemical media used in the modification process and the covering of the fibre surface by the Cu_xSe crystal coating layers that are formed, which in turn confirms the relatively successful modification process.

Investigation of the EMF shielding properties of modified nonwovens with textile waste

The EMF shielding performance of the modified nonwovens tested is shown in Figure 20 as a function of wave frequency (the red curve represents the results of the control measurement).

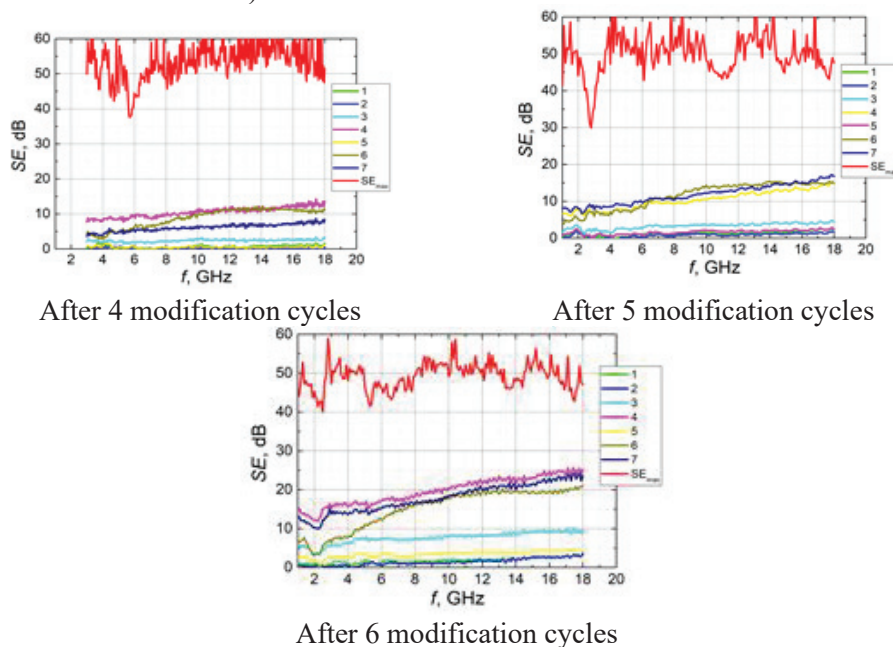


Fig. 20. Wave frequency dependence of the EMF shielding performance SE of modified nonwovens with textile waste after 6 modification cycles

In all cases, the EMF shielding performance of the modified nonwovens was found to increase with increasing wave frequency. It can be assumed that this is due to the properties of the Cu_xSe crystal coating.

As can be seen from the curves in Figure 20, the SE values obtained for the copper selenide modified nonwovens investigated in this work are highly dependent on the frequency of the transmitted EM waves and after six modification cycles, the SE values for these materials at 18 GHz were between 20 and 25 dB. The results obtained from the EMF radiation shielding study showed that the modification of nonwoven materials with textile waste under selected conditions by a two-step sorption-diffusion method can provide materials with new functional properties EMF attenuation effect. Better results were obtained with materials N4 and N7 containing more wool waste. Material N7 showed the highest weight gain, while material N4 showed the highest decrease in electrical resistivity of the seven nonwoven materials tested. The data show that both the wool slug samples and the nonwovens with more waste wool fibre have the highest content of sorbed/diffused copper selenide, which results in significantly better electrical conductivity and EMF suppression effects. This is undoubtedly due to the complex morphology of the wool fibre, its finish and specific surface, but especially its chemical composition and its tendency to swell. The lower EMF shielding performance of the other nonwovens studied is due to differences in fibre composition, thickness, structural

density, etc. The values of the SE index of the EMF shielding efficiency increase with increasing wave frequency.

CONCLUSIONS

1. It has been found that fibre yarns and yarns of different fibre natures, as well as samples of nonwovens, acquire a reddish hue characteristic of selenium-containing ions during the first stage of the modification cycle, which is predictive of the successful saturation of the surfaces by these ions, which, as they continue to saturate during the course of the modification, lead to the formation of cupric selenides. In the second stage of the cycle, the samples treated with copper ions take on the grey-black colour characteristic of copper selenides, indicating the formation of layers of copper selenide crystals on the surfaces of the structural elements of the materials tested.
2. The nature of the fibres used in the investigations was found to have an influence on the formation of copper selenide layers. The weight of all the samples tested increased after each cycle. Due to their chemical composition, woollen yarns showed the highest weight gain (180%), followed by cotton yarns (88.5%) from the cellulosic group and polyacrylonitrile yarns (73.1%) from the synthetic group.
3. The increase in the weight of nonwovens was found to be significantly lower (up to 30%). This is due to the high content of waste polyethylene terephthalate polyester fibre in these materials (50% to 85%), since this synthetic chemically inert fibre showed the lowest increase in mass among all the results for yarns and fiber (less than 30%).
4. The tensile tests on the modified fibres and the Fourier transform infrared spectroscopic analysis showed that the woollen yarns were the most resistant to the chosen modification medium (pH 2.15), due to their resistance to the effects of acids. The apparent decrease in the breakage values of cellulosic yarns was due to the breakdown of the structure of these fibres in the acidic process medium.
5. For the synthetic fibre yarns and yarns studied, the influence of the medium is less, but the results are highly dependent on the nature of the fibre polymer: the specific breaking strength of the polyethylene terephthalate polyester yarns decreased on average by only ~13% and the elongation by ~4.7%, while the modified samples of the polyamide 6 yarns showed a weakening by as much as 58% and a reduction of the elongation of the yarns of about two times.
6. X-ray diffraction analysis showed that the copper selenide layers formed on the surface of textile fibre yarn and nonwoven samples of different nature are dominated by the hexagonal klockmannite $\text{Cu}_{0.87}\text{Se}$ (83-1814), with crystallite size in the range 270–360 nm and a decrease in crystallite size with the increasing number of cycles. This is due to the higher number of primary crystal centres formed after each cycle.
7. Atomic absorption spectroscopy analysis confirmed that the amounts of copper and selenium increase with the number of modification cycles for all samples tested. Their molar ratios vary over a wide range from 0.29 to 0,98 and, due to the presence of elemental selenium in the formed coating, do not in all cases reach the molar ratios characteristic of klockmannite.

8. The electrical conductivity of the modified dielectric materials is altered by the formation of electrically conductive copper selenide layers on the surface. The best electrical conductivity was obtained with modified wool yarns. This is due to the highest copper selenide content in these yarns after modification and to the most uniform, continuous, and crack-free copper selenide coating on the surface of the wool yarn microparticles as determined by scanning electron microscopy.

9. The results of the studies on the electromagnetic radiation shielding efficiency have shown that the modification of nonwoven materials with textile waste of different nature by two-stage sorption-diffusion under selected conditions can yield materials with new functional properties – the electromagnetic radiation shielding effect. For the nonwovens containing mainly wool waste (N4 and N7) at 18 GHz, values of electromagnetic radiation attenuation efficiency between 20 and 25 dB were obtained.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. THIRUMAVALAVAN, S., MANI, K., SAGADEVAN, S. Investigation of the structural, optical and electrical properties of copper selenide thin films. *Material Research*. 2015, 18, 1000–1007. doi: 10.1590/1516-1439.039215.
2. BARTL, A. Textile Waste. In Waste; Vallero, D.A., Ed.; *Academic Press: Boston, MA, USA*, 2011, 10, 167–179. doi: 10.1016/B978-0-12-381475-3.10012-9.
3. Lenzing. The Global Fibre Market. 2016. [žiūrėta 2021-10-27]. Prieiga per internetą: <http://www.lenzing.com/en/fibers/the-global-fiber-market.html>
4. European Commission Circular Economy in Practice-Reducing Textile Waste. 2017. [žiūrėta 2021-10-28]. Prieiga per internetą: <https://ec.europa.eu/easme/en/news/circular-economy-practice-reducing-textile-waste> (accessed on 13 January 2018).
5. GHALY, A., ANANTHASHANKAR, R., ALHATTAB, M., RAMAKRISHNAN, V. Production, characterization and treatment of textile effluents: A critical review. *Journal Chemical Engineering and Process Technology*. 2014, 5, 1–18. doi: 10.4172/2157-7048.1000182;
6. KARTHIK, T., RATHINAMOORTY, R. 8–Sustainable synthetic fiber production. In The Textile Institute Book Series, Elsevier: Amsterdam, The Netherlands. 2017, 191–240. ISBN 978-0-08-102041-8
7. CUC, S., VIDOVIC, M. Environmental sustainability through clothing recycling. *Oper. Supply Chain. Manag.* 2011, 4, 108–115. doi:10.31387/oscm0100064.
8. SHISHOO, R. Introduction: Trends in the global textile industry. In The Global Textile and Clothing Industry; Shishoo, R., Ed.; Woodhead Publishing: Sawston, UK, 2012, 1–7. doi: 10.1533/9780857095626.1.
9. PRITCHARD, C., SILK, A., HANSEN, L. Are rises in Electro-Magnetic Field in the human environment, interacting with multiple environmental pollutions, the tripping point for increases in neurological deaths in the Western World. *Med. Hypotheses*. 2019, 127, 76–83. doi: 10.1016/j.mehy.2019.03.018.
10. HABASH, R., W., Y. Environmental and Human Impact of Electromagnetic Energy: Views toward Technology and Risk. *Energy Environ.* 2010, 21, 107–113. <https://www.jstor.org/stable/43734901>.
11. ZACHARIAH, S.M., GROHENS, Y., KALARIKKAL, N., THOMAS, S. Hybrid materials for electromagnetic shielding: A review. *Polym. Compos.* 2022, 43, 2507–2544. doi: 10.1002/pc.26595.
12. THIRUMAVALAVAN, S., MANI, K., SAGADEVAN, S. Investigation of the structural, optical and electrical properties of copper selenide thin films. *Mater. Res.* 2015, 18, 1000–1007. doi: <http://dx.doi.org/10.1590/1516-1439.039215>.
13. CAO, W.T., CHEN, F.F., ZHU, Y.J., ZHANG, Y.G., JIANG, Y.Y., MA, M.G., CHEN, F. Binary Strengthening and Toughening of MXene/Cellulose Nanofiber Composite Paper with Nacre-Inspired Structure and Superior Electromagnetic Interference Shielding Properties. *ACS Nano*, 2018, 12, 4583–4593. doi: <https://doi.org/10.1021/acs.nano.8b00997>

14. FIRAT, Y.E., PEKSOZ, A. Efficiently two-stage synthesis and characterization of CuSe/Polypyrrole composite thin films. *J. Alloys Compd.* 2017, 727, 177–184. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.08.095>.
15. MANESH, F.,Y., HASANI, H., MORTAZAVI, S.,M. Analyzing the effect of yarn and fabrics parameters on electromagnetic shielding of metalized fabrics coated with polyaniline. *J. Ind. Text.* 2014, 44, 434–446. doi: 10.1177/15280837 13495252.
16. RYBICKI, T., KARBOWNIK, I. EMI shielding textile materials based on conducting polymers. In *Materials for Potential EMI Shielding Applications*; Elsevier: Amsterdam, *The Netherlands*, 2020, 267–285. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817590-3.00017-8>.
17. BENETTI, D., CUI, D., ZHAO, H., ROSEI, F., VOMIERO, A. Direct Measurement of Electronic Band Structure in Single Quantum Dots of Metal Chalcogenide Composites. *Small*, 2018, 14, 1801668. doi: <https://doi.org/10.1002/sml.201801668>.
18. HAZRA, M., JANA, A., DATTA, J. Self-controlled photo-degradation in coupled chalcogenide Bi-S-Se film for solar cell applications. *Electrochim. Acta*, 2020, 329, 135168. doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135168>.
19. KUMAR, S., PAVELYEV, V., MISHRA, P., TRIPATHI, N., SHARMA, P., CALLE, F. A review on 2D transition metal di-chalcogenides and metal oxide nanostructures based NO₂ gas sensors. *Mater. Sci. Semicond. Process*, 2020, 107, 104865. doi: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.104865>.
20. GLOBE, M.K., HUSSAIN, S.A. Study of the structural and Optical Properties of Composite (PbS/CuS) Thin Films prepared by Thermal Evaporation Method. *In Proceedings of the Journal of Physics: Conference Series*, 2020, 1664, 12012. doi: [doi:10.1088/1742-6596/1664/1/012012](https://doi.org/10.1088/1742-6596/1664/1/012012).
21. JALALI, M., MOAKHAR, R.S., ABDELFATTAH, T., FILINE, E., MAHSHID, S.S., MAHSHID, S. Nanopattern-Assisted Direct Growth of Peony-like 3D MoS₂/Au Composite for Nonenzymatic Photoelectrochemical Sensing. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12, 7411–7422. doi: <https://doi.org/10.1021/acsami.9b17449>.
22. TRIFILETTI, V., TSEBERLIDIS, G., COLOMBO, M., SPINARDI, A., LUONG, S., DANILSON, M., GROSSBERG, M., FENWICK, O., BINETTI, S. Growth and Characterization of Cu₂Zn_{1-x}Fe_xSnS₄ Thin Films for Photovoltaic Applications. *Materials*, 2020, 13, 1471. doi: [10.3390/ma13061471](https://doi.org/10.3390/ma13061471).
23. QIN, Y., YANG, L., WEI, J., YANG, S., ZHANG, M., WANG, X., YANG, F. Doping Effect on Cu₂Se Thermoelectric Performance: A Review. *Materials*, 2020, 13, 5704. doi: <https://doi.org/10.3390/ma13245704>.
24. ZHANG, X., CHANG, C., ZHOU, Y., ZHAO, L.D. BiCuSeO Thermoelectrics: An Update on Recent Progress and Perspective. *Materials*, 2017, 10, 198. doi: <https://doi.org/10.3390/ma10020198>.
25. HUSSAIN, R.A., HUSSAIN, I. Copper selenide thin films from growth to applications. *Solid State Sci.* 2020, 100, 106101. doi: <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.106101>.
26. ZHANG, H., WANG, C., PENG, W., YANG, C., ZHONG, X. Quantum dot sensitized solar cells with efficiency up to 8.7 % based on heavily copper-deficient

- copper selenide counter electrode. *Nano Energy*, 2016, 23, 60–69. doi: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.03.009>.
27. UDDIN, F. Introductory chapter: textile manufacturing processes, *Textile Manufacturing Processes*, 2019, I, 13. doi: 10.5772/intechopen.87968.
28. Statista (2016) Worldwide production volume of chemical and fibers from 1975 to 2014 The statistics portal. [žiūrėta 2021-10-27]. Prieiga per internetą: <http://www.statista.com/statistics/263154/worldwide-production-volume-of-textilefibers-since-1975/>
29. Tot BV (2004) Textile & apparel industry report. Available via FPT Securities. [žiūrėta 2021-10-27]. Prieiga per internetą: [http://fpts.com.vn/FileStore2/File/2014/07/01/Textile %20and %20Apparel %20Industry %20Report %20 \(latest\).pdf](http://fpts.com.vn/FileStore2/File/2014/07/01/Textile%20and%20Apparel%20Industry%20Report%20(latest).pdf)
30. Lenzing (2016) The global fibre market. [žiūrėta 2021-10-27]. Prieiga per internetą: <http://www.lenzing.com/en/fibers/the-global-fiber-market.html>.
31. STEWART, H. 6 The Ecological Life of Industrial Waste, *Archaeological Papers Of The American Anthropological Association*, 2022, 33, 91–105. doi: <https://doi.org/10.1111/apaa.12159>.
32. Close US Environmental Protection Agency Textiles: material-specific data Retrieved from. [žiūrėta 2022-03-27]. Prieiga per internetą: <https://www.epa.gov/facts-and-figures-about-materials-waste-and-recycling/textiles-material-specific-data> (2018)
33. European Commission Circular economy in practice - reducing textile waste. [žiūrėta 2020-01-10]. Prieiga per internetą: <https://ec.europa.eu/easme/en/news/circular-economy-practice-reducing-textile-waste> (2017)
34. MARINO, C., NUCARA, A., NUCERA, G., PIETRAFESA. M. Economic, energetic and environmental analysis of the waste management system of Reggio Calabria. *International Journal of Heat and Technology*, 2017, 35 (1) , S108-S116. doi: 10.18280/ijht.35Sp0115.
35. CUC, S., VIDOVIĆ, M. Environmental sustainability through clothing recycling. *Operations and Supply Chain Management*, 2011, 4 (2/3), 108-115. doi: 10.31387/oscm0100064.
36. ANGELIS-DIMAKIS, A., ALEXANDRATOU, A., BALZARINI A. Value chain upgrading in a textile dyeing industry. *J. Clean. Prod.*, 2016, 138, 237-247. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.02.137>.
37. GEYER, R., KUCZENSKI, B., ZINK, T., HENDERSON. A. Common misconceptions about recycling. *Journal of Industrial Ecology*, 2016, 20 (5), 1010-1017. doi: <https://doi.org/10.1111/jiec.12355>.
38. ZINK, T., GEYER, R. Material recycling and the myth of landfill diversion. *Journal of Industrial Ecology*, 2019, 23 (3), 541-548. doi: <https://doi.org/10.1111/jiec.12808>.
39. FILHO, W.L., ELLAMS, D., HAN, S., TYLER, D., BOITEN, V. J., PACO, A. , MOORA, H., BALOGUN, A.,L. A review of the socio - economic advantages of textile recycling. *Journal of Cleaner Production*. 2019, 218, 10-20. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.01.210>.

40. CLOSE, G., COŞKUN, F.N., BAŞARAN, J. Post-Consumer Textile Waste Minimization: A Review. *Strategic Research in Social Science*, 2019, 5(1), 1-18. doi: 10.26579/josress-5.1.1.
41. GHALY A. E., ANANTHASHANKAR R, ALHATTAB, M, RAMAKRISHNAN V.V. Production, characterization and treatment of textile effluents: a critical review. *Journal of Chemical Engineering and Process Technology*. 2014, 5, 1–18. doi: 10.4172/2157-7048.1000182.
42. ECOSIGN Textile recycling as a contribution to circular economy and production waste enhancement. [žiūrėta 2019-03-17]. Prieiga per internetą: <http://www.ecosign-project.eu/news/textile-recycling-as-a-contribution-to-circular-economy-and-production-waste-enhancement/> (2017).
43. CHEN, M., MA, Y.J., SONG, J., LAI, C.F., HU, B. Smart clothing: connecting human with clouds and big data for sustainable health monitoring. *Mobile Netw Appl*. 2016, 21, 825-845. doi: <https://doi.org/10.1007/s11036-016-0745-1>.
44. HWANG, C., CHUNG, T.L., SANDERS, E.A. Attitudes and purchase intentions for smart clothing. *Clothing and Textile Research Journal*. 2016, 34, 207-222. doi: <https://doi.org/10.1177/0887302X16646447>.
45. LOSS, C., GONCALVES, R., LOPES, C., PINHO, P., SALVADO, R. Smart coat with a fully-embedded textile antenna for IoT applications. *Sensors*, 2016, 16 (6), 938. doi: <https://doi.org/10.3390/s16060938>.
46. CHEN, M., MA, Y., LI, Y., WU, D., ZHANG, Y., YOUNG, C.H. Wearable 2.0: enabling human-cloud integration in next generation healthcare systems. *IEEE Commun Magazine*. 2017, 55, 54. doi: 10.1109/MCOM.2017.1600410CM.
47. HONARVAR, M.G., LATIFI, M. Overview of wearable electronics and smart textiles. *Journal of The Textile Institute*. 2017, 108 (4), 631-652. doi: <https://doi.org/10.1080/00405000.2016.1177870>.
48. LI, L., FREY, M. Preparation and characterization of cellulose nitrate-acetate mixed ester fibers. *Polymer*. 2010, 51, 3774. doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.06.013>.
49. LI, X., TABIL, L.G., PANIGRAHI, S. Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: a review. *Journal of Polymers and Environment*. 2007, 15, 25-33. doi: <https://doi.org/10.1007/s10924-006-0042-3>.
50. JOHN, M.J., ANANDJIWALA, R.D. Recent developments in chemical modification and characterization of natural fiber-reinforced composites. *Polymer Composites*. 2008, 29(2), 187-207. doi: <https://doi.org/10.1002/pc.20461>.
51. SHI, Q., SUN, J., HOU, C., LI, Y., ZHANG, Q., WANG, H. Advanced Functional Fiber and Smart Textile. *Advanced Fiber Material*, 2019, 1(18), 3-31. doi: <https://doi.org/10.1007/s42765-019-0002-z>.
52. BHAT, G., KANDAGOR, V. Synthetic polymer fibers and their processing requirements, *Advances in Filament Yarn Spinning of Textiles and Polymers*, 2014, 3-30. doi: 10.1533/9780857099174.1.3.
53. SIMIONESCU, B.C., IVANOV, D. Natural and Synthetic Polymers for Designing Composite Materials. In: Antoniac, I. (eds) *Handbook of Bioceramics*

and Biocomposites. Springer, Cham. 233-286. doi: https://doi.org/10.1007/978-3-319-12460-5_11.

54. CHANDRAMOHAN, D., MURALI, B., VASANTHA-SRINIVASAN, P., DANESH KUMAR, S. Mechanical, Moisture Absorption, and Abrasion Resistance Properties of Bamboo–Jute–Glass Fiber Composites. *Journal of Bio and Tribo Corrosion*, 2019, 5:66, 1-8. doi: <https://doi.org/10.1007/s40735-019-0259-z>.

55. MAO, K., GREENWOOD, D., RAMAKRISHNAN, R., GOODSHIP, V., SHROUTI, C., CHETWYND, D., LANGLOIS, P. The wear resistance improvement of fibre reinforced polymer composite gears, *Wear*, 2019, 426–427(Part B) 1033-1039. doi: <https://doi.org/10.1016/j.wear.2018.12.043>.

56. RAJAK, D.K., PAGAR, D.D., MENEZES, P.L., LINUL, E. Fiber-Reinforced Polymer Composites: Manufacturing, Properties, and Applications. *Polymers*, 2019, 11 (10), 1667. doi: <https://doi.org/10.3390/polym11101667>.

57. GUPTA, M. K., SRIVASTAVA. R. K. Mechanical Properties of Hybrid Fibers-Reinforced Polymer Composite: A Review, *Polymer-Plastics Technology And Engineering*, 2016, 55(6), 626–642. doi: <https://doi.org/10.1080/03602559.2015.1098694>.

58. XIAOWEI, L.I., QI, C.A.O. Research progress on mechanical properties of FRP reinforced seawater coral aggregate concrete materials and structural components. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022, 39(3): 926-941. doi: [10.13801/j.cnki.fhclxb.20210902.004](https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210902.004).

59. AZAB, M.Y., HAMEED, M.F.O., OBAYYA, S.S.A. Multi-functional optical sensor based on plasmonic photonic liquid crystal fibers. *Optical and Quantum Electronics*. 2017, 49, 49:1-17. doi: <https://doi.org/10.1007/s11082-016-0849-7>.

60. CHANG, H., LUO, J., GULGUNJE, P.V., KUMAR, S. Structural and functional fibers. *Annual Review of Materials Research*. 2017, 47(1), 331-359. doi: <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-120116-114326>.

61. PARK, S., GUO, Y., JIS, X., CHOE, H.K., GRENA, B., KANG, J., PARK, J., LU, C., CANALES, A., CHEN, R., YIM, Y.S., CHOI, G.B., FINK, Y., ANIKEEVA, P. One-step optogenetics with multifunctional flexible polymer fibers. *Nature Neuroscience*. 2017, 20, 612-619. doi: <https://doi.org/10.1038/nn.4510>.

62. GOWRI, S., ALMEIDA, L., AMORIM, T., CARNEIRO, N., SOUTO, A. P., ESTEVES, M. F. Polymer Nanocomposites for Multifunctional Finishing of Textiles – a Review. *Textile Research Journal*, 2010, 80(13), 1290–1306. doi: <https://doi.org/10.1177/0040517509357652>.

63. OUADIL, B., CHERKAoui, O., SAFI, M., ZAHOUILY, M. Surface modification of knit polyester fabric for mechanical, electrical and UV protection properties by coating with graphene oxide, graphene and graphene/ silver nanocomposites, *Applied Surface Science*, 2017, 414,292-302. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.04.068>.

64. ALLISON, M., PEKKANEN, MONDSCHHEIN, R. J., GUENETTE, D., MOHAPTRA, N., LONG, T. E. Characterization of peptide coatings adhered to synthetic fibers: A versatile model for peptide nucleic acids, *International Journal*

- of *Adhesion and Adhesives*, 2017, 75, 17-22. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2017.01.015>.
65. JIA, F., YIN, S., CHEN, L., CHEN, X. The circular economy in the textile and apparel industry: A systematic literature review, *Journal of Cleaner Production*, 2020, 259, 120728. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120728>.
66. Aqua Chuan-yu Chen, Designing for the daily-life applications with functional textiles. [žiūrēta 2019-07-04]. Prieiga per internetą: <http://design-cu.jp/iasdr2013/papers/1730-1b.pdf>
67. SRIVASTAVA. S., K., MANNA. K. Recent advancements in the electromagnetic interference shielding performance of nanostructured materials and their nanocomposites: a review. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10, 7431–7496. doi: <https://doi.org/10.1039/D1TA09522F>.
68. ROH, J.S., CHI, Y.S., KANG, T.J. Electromagnetic shielding effectiveness of multifunctional metal composite fabrics. *Textile Research Journal*. 2008; 78, 825–835. doi: <https://doi.org/10.1177/0040517507089748>.
69. KOVAR, S., VALOUCH, J., URBANCOKOVA, H. Calculation of Shielding Effectiveness of Materials for Security Devices, *MATEC Web of Conference*, 2017, 125, 02036. doi: <https://doi.org/10.1051/mateconf/201712502036>.
70. ÖZKAN, İ. Investigation on antimicrobial activity and electromagnetic shielding effectiveness of metal composite single jersey fabrics, *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 2019, 14, 1-11 . doi: 10.1177/1558925019895984
71. NAIR, A. M., ZACHARIAH, S. M., THOMAS. S. A mini-review on Mxene Based Textile For Electromagnetic Interference Shielding Application, *Qeios*, CC-BY 4.0, 2022, 1-21. doi: <https://doi.org/10.32388/6WR0R5>.
72. MUNALLI, D., DIMITRAKIS, G., CHRONOPOULOS, D., GREEDY, S., LONG, A. Electromagnetic shielding effectiveness of carbon fibre reinforced composites, *Composites Part B: Engineering*, 2019, 173, 106906. doi: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.106906>
73. MIKINKA, E., SIWAK, M. Recent advances in electromagnetic interference shielding properties of carbon-fibre-reinforced polymer composites—a topical review. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2012, 32, 24585–24643. doi: <https://doi.org/10.1007/s10854-021-06900-8>.
74. BALTRENAS, P., BUCKUS, R., SAULIUS, V. Research and evaluation of the intensity parameters of electromagnetic fields produced by mobile communication antennas. *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*, 2012, 20(4), 273-284. doi: <https://doi.org/10.3846/16486897.2012.738680>.
75. World Health Organization. [žiūrēta 2022-06-01]. Prieiga per internetą: <https://www.who.int/news-room/questions-and-answers/item/radiation-electromagnetic-fields>.
76. World Health Organization. [žiūrēta 2020-10-14]. Prieiga per internetą: <https://www.who.int/initiatives/the-international-emf-project>.
77. JIANG, D., MURUGADOSS, V., WANG, Y., LIN, J., DING, T., WANG, Z., SHAO, Q., WANG, C., LIU, H., LU, N., WEI, SUBRAMANIA. R., A., GUO. Z. Electromagnetic interference shielding polymers and nanocomposites – a review,

- Polymer Reviews*, 2019, 59, 280-337. doi: <https://doi.org/10.1080/15583724.2018.1546737>.
78. SHENG, A., REN, W., YANG, Y., YAN, D., DUAN, H., ZHAO, G., LIU, Y., LI, Z. Multilayer WPU conductive composites with controllable electro-magnetic gradient for absorption-dominated electromagnetic interference shielding. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2020, 129, 105692. doi: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2019.105692>.
79. HSIAO, S., MA, C.M., TIEN, H., LIAO, W., WANG, Y., LI, S., YANG, C., LIN, S., YANG, R. Effect of covalent modification of graphene nanosheets on the electrical property and electromagnetic interference shielding performance of a water-borne polyurethane composite. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2015, 7, 2817-2826. doi: <https://doi.org/10.1021/am508069v>.
80. ZENG, Z., CHEN, M., JIN, H., LI, W., XUE, X., ZHOU, L., PEI, Y., ZHANG, H., ZHANG, Z. Thin and flexible multi-walled carbon nanotube/waterborne polyurethane composites with high-performance electromagnetic interference shielding. *Carbon*, 2016, 96, 768-777. doi: [10.1016/j.carbon.2015.10.004](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.10.004).
81. ALON, L., DENIZ, C. M., CARLUCCIO, G., BROWN, R., SODICKSON, D. K., COLLINS, C. M. Effects of anatomical differences on electromagnetic fields, SAR, and temperature change. *Concepts in Magnetic Resonance Part B: Magnetic Resonance Engineering*, 2016, 46(1), 8–18. doi: <https://doi.org/10.1002/cmrb.21317>.
82. FIEDLER, T. M., LADD, M. E., BITZ, A. K., SAR Simulations & Safety, *Neuro Image*, 2018, 168, 33-58. doi: [doi:10.1016/j.neuroimage.2017.03.035](https://doi.org/10.1016/j.neuroimage.2017.03.035).
83. INTERNATIONAL COMMISSION ON NON-IONIZING RADIATION PROTECTION (ICNIRP), Guidelines For Limiting Exposure To Electromagnetic Fields (100 Khz To 300 Ghz). *Health phys*, 2020, 118 (5), 483-524 , doi: [10.1097/HP.0000000000001210](https://doi.org/10.1097/HP.0000000000001210).
84. MARINO, C., GALLONI, P., MERLA, C. Biological effects of electromagnetic fields. *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, 2016, 1–9.
85. ZHANG, M., WANG, J., SUN, Q., ZHANG, H., CHEN, P., LI, Q., WANG, Y., QIAO, G. Immune response of mollusk *Onchidium struma* to extremely low-frequency electromagnetic fields (ELF-EMF, 50 Hz) exposure based on immune-related enzyme activity and De novo transcriptome analysis, *Fish & Shellfish Immunology*, 2020, 98, 574-584. doi: [doi:10.1016/j.fsi.2020.01.062](https://doi.org/10.1016/j.fsi.2020.01.062).
86. CHEN, C.H., HUANG, H. P., JANG, L. S., WANG, M. H. An electrical model with microtubules, impedance measurements and COMSOL simulations for single MDA-MB-231 cells under extremely low frequency electromagnetic fields, *Electrochimica Acta*, 2021, 392,139009. doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.139009>.
87. KOZIOROWSKA, A., DEPCIUCH, J., KOZIOŁ, K., NOWAK, S., LACH, K. In vitro study of effects of ELF-EMF on testicular tissues of roe deer (*Capreolus capreolus*) - FTIR and FT-Raman spectroscopic investigation, *Animal Reproduction Science*, 2020, 213, 106258. doi: [10.1016/j.anireprosci.2019.106258](https://doi.org/10.1016/j.anireprosci.2019.106258).

88. ZHANG, Y., ZHANG, D., ZHU, B., ZHANG, H., SUN, Y., SUN, C. Effects of dietary green tea polyphenol supplementation on the health of workers exposed to high-voltage power lines, *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2016, 46, 183-187. doi: 10.1016/j.etap.2016.07.016.
89. HOPKINS, P. F. ET AL., RF Waveform Synthesizers With Quantum-Based Voltage Accuracy for Communications Metrology, *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 2019, 29(5), 1-5. doi: 10.1109/TASC.2019.2898407.
90. WDOWIAK, A., MAZUREK, P. A., WDOWIAK, A., BOJAR, I. Effect of electromagnetic waves on human reproduction. *Ann of Agricultural and Environmental Medicine*, 2017, 24(1), 13–18. doi: 10.5604/12321966.1228394.
91. KIM, J. H., LEE, J. K., KIM, H. G., KIM, K. B., KIM, H. R. Possible Effects of Radiofrequency Electromagnetic Field Exposure on Central Nerve System. *Biomolecules and Therapeutics*, 2019, 27(3), 265-275. doi: 10.4062/biomolther.2018.152.
92. WANG, Q., ZHU, S., HE, H., DU, J., LI, W., KANG, Z., CHEN, D. Conductive and superhydrophobic Ag/PDMS films with high stability for passive de-icing and electromagnetic shielding, *Progress in Organic Coatings*, 2022, 169, 106919. doi: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2022.106919>.
93. WANG, L., CHEN, S., SUN, X., CHEN, J., LIANG, J., WANG, M. Effects of Y_2O_3 on the microstructure evolution and electromagnetic interference shielding mechanism of soft magnetic FeCoSiMoNiBCu alloys by laser cladding. *Additive Manufacturing*, 2022, 55, 102811. doi: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2022.102811>.
94. WANG, H., LIU, M., LI, S., ZHENG, X., ZHOU, X. A self-healing and flexible Ag@carbon fiber/polyurethane composite based on disulfide bonds and application in electromagnetic interference shielding, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 646, 128956. doi: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.128956>.
95. TANG, J., ZHONG, L., YANG, R., YAN, H., SONG, T., ZHOU, T., JIANG, L. Optimizing low-frequency electromagnetic parameters by controlling the distribution of boron in FeSiAl alloy, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2022, 558, 169535. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2022.169535>.
96. LU, Z., WANG, Y., DI, X., CHENG, R., WANG, N., WU, X. Tunable design of $ZnFe_2O_4@C@BPC$ hybrid with rich heterogeneous interfaces as a hydrophobic electromagnetic wave absorber, *Ceramics International*, 2022, 48(17), 24877-24887. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.05.141>.
97. DURAN, D., KADOGLU, H. Electromagnetic shielding characterization of conductive woven fabrics produced with silver-containing yarns. *Textile Research Journal*, 2015, 85, 1009–1021. doi: <https://doi.org/10.1177/0040517512468811>.
98. CHEN, Y., LI, J., LI, T., ZHANG, L., MENG, F. Recent advances in graphene-based films for electromagnetic interference shielding: Review and future prospects, *Carbon*, 2021, 180, 163-184. doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.04.091>.
99. LU, X., ZHENG, Y., YANG, J., QU, J. Multifunctional paraffin wax/carbon nanotube sponge composites with simultaneous high-efficient thermal management

- and electromagnetic interference shielding efficiencies for electronic devices, *Composites Part B: Engineering*, 2020, 199,108308. doi: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108308>.
100. WANG, Z., CHENG, Z., FANG, C., HOU, X., XIE, L. Recent advances in MXenes composites for electromagnetic interference shielding and microwave absorption, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2020, 136, 105956. doi: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2020.105956>.
101. LIU, C., WANG, L., LIU, S., TONG, L., LIU, X. Fabrication strategies of polymer-based electromagnetic interference shielding materials, *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 2020, 3(4), 149-159. doi: <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2020.10.002>.
102. LUO, Z., CHEN, XH., SONG, K. ET AL. Effect of Alloying Element on Electromagnetic Interference Shielding Effectiveness of Binary Magnesium Alloys. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2019, 32, 817–824. doi: <https://doi.org/10.1007/s40195-019-00887-2>.
103. CHUNG, D. D. L. Materials for electromagnetic interference shielding, *Materials Chemistry and Physics*, 2020, 255, 123587. doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123587>.
104. PAN, Y., WANG, W., LIU, L., GE, H., SONG, L., HU, Y. Influences of metal ions crosslinked alginate based coatings on thermal stability and fire resistance of cotton fabrics, *Carbohydrate Polymers*, 2017, 170, 133-139. doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.04.065>.
105. OUNIFI, I., GUESMI, Y., URSINO, C. ET AL. Synthesis and Characterization of a Thin-Film Composite Nanofiltration Membrane Based on Polyamide-Cellulose Acetate: Application for Water Purification. *Journal of Polymers and the Environment*, 2022, 30, 707–718. doi: <https://doi.org/10.1007/s10924-021-02233-z>.
106. ALI, A., BAHETI, V., VIK, M., MILITKY, J. Copper electroless plating of cotton fabrics after surface activation with deposition of silver and copper nanoparticles, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2020, 137, 109181. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2019.109181>.
107. KIM, K., HUH, J., Y., HONG, Y., C. Direct coating of copper nanoparticles on flexible substrates from copper precursors using underwater plasma and their EMI performance, *Materials Science and Engineering: B*, 2021, 265, 114995. doi: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114995>.
108. WANG, Y., WANG, W., DING, X., YU, D. Multilayer-structured Ni-Co-Fe-P/polyaniline/polyimide composite fabric for robust electromagnetic shielding with low reflection characteristic. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 380, 122553. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122553>.
109. CHENG, C., JIANG, Y., SUN, X., SHEN, J., WANG, T., FAN, G., FAN, R. Tunable negative permittivity behavior and electromagnetic shielding performance of silver/silicon nitride metacomposites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2020, 130, 105753. doi: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2019.105753>.

110. WANG, L., QIU, H., LIANG, C., SONG, P., HAN, Y., HAN, Y. ET AL. Electromagnetic interference shielding MWCNT-Fe₃O₄@Ag/epoxy nanocomposites with satisfactory thermal conductivity and high thermal stability. *Carbon*, 2019, 141, 506-514. doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.10.003>.
111. RAJAVEL, K., HU, Y., ZHU, P., SUN, R., WONG, C. MXene/metal oxides-Ag ternary nanostructures for electromagnetic interference shielding. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 399, 125791. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125791>.
112. ZHANG, J., LI, H., XU, T., WU, J., ZHOU, S., HANG, Z. H., ZHANG, X., YANG, Z. Homogeneous silver nanoparticles decorating 3D carbon nanotube sponges as flexible high-performance electromagnetic shielding composite materials, *Carbon*, 2020, 165, 404-411. doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.04.043>.
113. GUO, Z., REN, P., FU, B., REN, F., JIN, Y., SUN, Z. Multi-layered graphene-Fe₃O₄/poly (vinylidene fluoride) hybrid composite films for high-efficient electromagnetic shielding, *Polymer Testing*, 2020, 89, 106652. doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106652>.
114. IQBAL, A., KWON, J., KIM, M.K., KOO, C.M. MXenes for electromagnetic interference shielding: Experimental and theoretical perspectives, *Materials Today Advances*, 2021, 9, 100124. doi: <https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2020.100124>.
115. IQBAL, A., SAMBYAL, P., KOO, C.M. 2D MXenes for electromagnetic shielding: a review. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(47), 2000883. doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.202000883>.
116. JIA, H., KONG, Q.Q., LIU, Z., WEI, X.X., LI, X.M., CHEN, J.P., LI, F., YANG, X., SUN, G.H., CHEN, C.M. 3D graphene/ carbon nanotubes/ polydimethylsiloxane composites as high-performance electromagnetic shielding material in X-band, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2020, 129, 105712. doi: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2019.105712>.
117. JIA, L.C., YAN, D.X., YANG, Y., ZHOU, D., CUI, C.H., BIANCO, E., LOU, J., VAJTAI, R., LI, B., AJAYAN, P. M., LI, Z.M. High Strain Tolerant EMI Shielding Using Carbon Nanotube Network Stabilized Rubber Composite. *Advanced Materials Technologies*. 2017, 2, 1700078. doi: <https://doi.org/10.1002/admt.201700078>.
118. KOTSILKOVA, R., IVANOV, E., BYCHANOK, D., PADDUBSKAYA, A., DEMIDENKO, M., MACUTKEVIC, J., MAKSIMENKO, S., KUZHIR, P. Effects of sonochemical modification of carbon nanotubes on electrical and electromagnetic shielding properties of epoxy composites, *Composites Science and Technology*, 2015, 106, 85-92. doi: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2014.11.004>.
119. AYUB, S., GUAN, B.H., AHMAD, F., OLUWATOBI, Y.A., NISA, Z.U., JAVED, M.F., MOSAVI, A. Graphene and Iron Reinforced Polymer Composite Electromagnetic Shielding Applications: A Review. *Polymers*. 2021, 13, 2580. doi: <https://doi.org/10.3390/polym13152580>.
120. KUMAR, R., SAHOO, S., JOANN, E., SINGH, R. K., TAN, W. K., MOSHKALEV, S. A., MATSUDA, A., KAR, K. K. Heteroatom doping of 2D graphene materials for electromagnetic interference shielding: a review of recent

- progress, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2022, 47(4), 570-619. doi: <https://doi.org/10.1080/10408436.2021.1965954>.
121. LIANG, J., WANG, Y., HUANG, Y., MA, Y., LIU, Z., CAI, J., ZHANG, C., GAO, H., CHEN, Y. Electromagnetic interference shielding of graphene/epoxy composites, *Carbon*, 2009, 47(3), 922-925. doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.12.038>.
122. JIS, L.C., SUN, W.J., ZHOU, C.G., YAN, D.X., ZHANG, Q.C., LI, Z.M. Integrated strength and toughness in graphene/calcium alginate films for highly efficient electromagnetic interference shielding. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6, 9166-9174. doi: <https://doi.org/10.1039/C8TC03151G>.
123. GAHLOUT, P., CHOUDHARY, V. EMI shielding response of polypyrrole-MWCNT/polyurethane composites, *Synthetic Metals*, 2020, 266, 116414. doi: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2020.116414>.
124. ZHANG, Y., PAN, T., YANG, Z. Flexible polyethylene terephthalate/polyaniline composite paper with bending durability and effective electromagnetic shielding performance, *Chemical Engineering Journal*, 2020, 389, 124433. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124433>.
125. AGNIHOTRI, N., CHAKRABARTI, K., DE, A. Highly efficient electromagnetic interference shielding using graphite nanoplatelet/poly(3,4-ethylenedioxythio phene)-poly(styrenesulfonate) composites with enhanced thermal conductivity, *RSC Advances*, 2015, 5, 43765-43771. doi: 10.1039/C4RA15674A.
126. CHENG, L., ZHANG, T., GUO, M., LI, J., WANG, S., TANG, H. Electromagnetic shielding effectiveness and mathematical model of stainless steel composite fabric. *The Journal of Textile Institute*, 2015, 106(6), 577-586. <https://doi.org/10.1080/00405000.2014.929275>.
127. PALANISAMY, S., TUNAKOVA, V., MILITKY, J. Fiber-based structures for electromagnetic shielding – comparison of different materials and textile structures. *Textile Research Journal*, 2018, 88(17), 1992-2012. <https://doi.org/10.1177/0040517517715085>.
128. BARANI, Z., KARGAR, F., GHAFOURI, Y., GHOSH, S., GODZISZEWSKI, K., BARAGHANI, S., YASHCHYSHYN, Y., CYWIŃSKI, G., RUMYANTSEV, S., SALGUERO, T. T., BALANDIN, A. A. Electrically Insulating Flexible Films with Quasi-1D van der Waals Fillers as Efficient Electromagnetic Shields in the GHz and Sub-THz Frequency Bands. *Advanced Materials*. 2021, 33, 2007286. <https://doi.org/10.1002/adma.202007286>.
129. JIA, L.C., NIE, R.P., XU, L., YAN, D.X., LEI, J., LI, Z.M. Carbonized cotton textile with hierarchical structure for superhydrophobicity and efficient electromagnetic interference shielding, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2021, 149, 106555. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2021.106555>.
130. JOSHI, M., BUTOLA, B.S. 14 - Application technologies for coating, lamination and finishing of technical textiles. *Textiles for Functional Applications*, 2013, 355-411. doi: 10.5772/intechopen.95956.

131. WANG, Y., SHEN, R., WANG, Q., VASQUEZ, Y. ZnO microstructures as flame-retardant coatings on cotton fabrics. *ACS Omega*, 2018, 3(6), 6330-6338. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b00371>.
132. JEON, H., LEE, J., PARK, J., KANG, C. Eco-friendly, less toxic, and washing-durable flame-retardant finishing for cotton fabrics using a blocked isocyanate and 3-(dimethylphosphono)-N-methylolpropionamide. *Materials Chemistry and Physics*, 2021, 273, 125149. doi: 10.1016/j.matchemphys.2021.125149
133. CHEN, Y., WANG, D., LIU, S., LU, Y., ZHANG, G., ZHANG, F. A novel P–N-based flame retardant with multi-reactive groups for treatment of cotton fabrics, *Cellulose*, 2020, 27, 9075-9089. doi: 10.1007/s10570-020-03387-0.
134. CHEN, Y., WAN, C., LIU, S., WANG, P., ZHANG, G. A novel flame retardant based on polyhydric alcohols and P–N synergy for treatment of cotton fabrics, *Cellulose*, 2021, 28, 1781-1793. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03615-7>.
135. NABIPOUR, H., WANG, X., RAHMAN, M.Z., SONG, L., HU, Y. An environmentally friendly approach to fabricating flame retardant, antibacterial and antifungal cotton fabrics via self-assembly of guanazole-metal complex. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 273, 122832. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122832>.
136. ZHU, W.J., YANG, M.Y., HUANG, H., DAI, Z., CHENG, B.W., HAO, S.S. A phytic acid-based chelating coordination embedding structure of phosphorus-boron-nitride synergistic flame retardant to enhance durability and flame retardancy of cotton, *Cellulose*, 2020, 27, 4817-4829. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03063-3>.
137. EICHHORN, S.J., ETALE, A., WANG, J. ET AL. Current international research into cellulose as a functional nanomaterial for advanced applications. *Journal of Materials Science*, 2022, 57, 5697–5767. <https://doi.org/10.1007/s10853-022-06903-8>.
138. ZENG, Z.H., JIN, H., CHEN, M.J., LI, W.W., ZHOU, L.C., ZHANG, Z. Lightweight and anisotropic porous MWCNT/WPU composites for ultrahigh performance electromagnetic interference shielding. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26, 303-310. <https://doi.org/10.1002/adfm.201503579>.
139. KUANG, T.R., CHANG, L.Q., CHEN, F., SHENG, Y., FU, D.J., PENG, X.F. Facile preparation of lightweight high-strength biodegradable polymer/multi-walled carbon nanotubes nanocomposite foams for electromagnetic interference shielding, *Carbon*, 2016, 105, 305-313. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.04.052>.
140. ZHANG, K., LI, G.H., FENG, L.M., WANG, N., GUO, J., SUN, K., YU, K.X., ZENG, J.B., LI, T.X., GUO, Z.H., WANG, M. Ultralow percolation threshold and enhanced electromagnetic interference shielding in poly (l-lactide)/multi-walled carbon nanotube nanocomposites with electrically conductive segregated networks. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5, 9359-9369. <https://doi.org/10.1039/C7TC02948A>.

141. LEE, S.H., YU, S., SHAHZAD, F., HONG, J.P., KIM, W.N., PARK, C., HONG, S.M., KOO, C.M. Highly anisotropic Cu oblate ellipsoids incorporated polymer composites with excellent performance for broadband electromagnetic interference shielding. *Composites Science and Technology*, 2017, 144, 57-62. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2017.03.016>.
142. LI, L.Y., LI, S.L., SHAO, Y., DOU, R., YIN, B., YANG, M.B. PVDF/PS/HDPE/MWCNTs/Fe₃O₄ nanocomposites: effective and lightweight electromagnetic interference shielding material through the synergetic effect of MWCNTs and Fe₃O₄ nanoparticles. *Current Applied Physics*, 2018, 18, 388-396. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2018.01.014>.
143. SAINI, P., CHOUDHARY, V., VIJAYAN, N., KOTNALA, R.K. Improved electromagnetic interference shielding response of poly(aniline)-coated fabrics containing dielectric and magnetic nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2012, 116, 13403-13412. <https://doi.org/10.1021/jp302131w>.
144. ZENG, H., CHEN, M.J., JIN, H., LI, W.W., XUE, X., ZHOU, L.C., PEI, Y.M., ZHANG, H., ZHANG, Z. Thin and flexible multi-walled carbon nanotube/waterborne polyurethane composites with high-performance electromagnetic interference shielding. *Carbon*, 2016, 96, 768-777. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.10.004>.
145. CUI, C.H., YAN, D.X., PANG, H., JIA, L.C., XU, X., YANG S., , XU J.Z., , LI, Z.M. A high heat-resistance bioplastic foam with efficient electromagnetic interference shielding. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 323, 29-36. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.050>.
146. REN, F., SONG, D., LI, Z., JIA, L.C., ZHAO, Y., YAN, D.X., REN, P.G. Synergistic effect of graphene nanosheets and carbonyl iron nickel alloy hybrid fillers on electromagnetic interference shielding and thermal conductivity of cyanate ester composites. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6, 1476-1486. <https://doi.org/10.1039/C7TC05213H>.
147. WANG, X.Z., ZENG, X.F., CAO, D.P. Biomass-derived nitrogen-doped porous carbons (NPC) and NPC/polyaniline composites as high performance supercapacitor materials. *Engineered Science*, 2018, 1, 55-63. doi: 10.30919/es.180325.
148. LIU, H., DONG, M.Y., HUANG, W.J., GAO, J.C., DAI, K., GUO, J., ZHENG, G.Q., LIU, C.T., SHEN, C.Y., GUO, Z.H. Lightweight conductive graphene/thermoplastic polyurethane foams with ultrahigh compressibility for piezoresistive sensing. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5, 73-83. doi: 10.1039/C6TC03713E.
149. SUN, K., XIE, P.T., WANG, Z.Y., SU, T.M., SHAO, Q., RYU, J.E., ZHANG, X.H., GUO, J., SHANKAR, A., LI, J.F., FAN, R.H., CAO, D.P., GUO, Z.H. Flexible polydimethylsiloxane/multi-walled carbon nanotubes membranous metacomposites with negative ermittivity. *Polymer*, 2017, 125, 50-57. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.07.083>.
150. WU, N.N., QIAO, J., LIU, J.R., DU, W.J., XU, D.M., LIU, W. Strengthened electromagnetic absorption performance derived from synergistic effect of carbon

- nanotube hybrid with Co@C beads. *Adv. Compos. Hybrid Materials*, 2018, 1, 149-159. <https://doi.org/10.1007/s42114-017-0008-z>.
151. WANG, C.F., ZHAO, M., LI, J., YU, J.L., SUN, S.F., GE, S.S., GUO, X.K., XIE, F., JIANG, B., WUJCIK, E.K., HUANG, Y.D., WANG, N., GUO, Z.H. Silver nanoparticles/graphene oxide decorated carbon fiber synergistic reinforcement in epoxy-based composites. *Polymer*, 2017, 131, 263-271. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.10.049>.
152. ZHAO, J.B., WU, L.L., ZHAN, C.X., SHAO, Q., GUO, Z.H., ZHANG, L.Q. Overview of polymer nanocomposites: computer simulation understanding of physical properties. *Polymer*, 2017, 133, 272-287. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.10.035>.
153. YIM, Y.J., RHEE, K.Y., PARK, S.J. Electromagnetic interference shielding effectiveness of nickel-plated MWCNTs/high-density polyethylene composites. *Composites, Part B*, 2016, 98, 120-125. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.04.061>.
154. ZHANG, K., PENG, J.K., SHI, Y.D., CHEN, Y.F., ZENG, J.B., WANG, M. Control of the crystalline morphology of poly(l-lactide) by addition of high-melting-point poly(l-lactide) and its effect on the distribution of multiwalled carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2016, 120, 7423-7437. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b05524>.
155. CHEN, Y.F., TAN, Y.J., LI, J., HAO, Y.B., SHI, Y.D., WANG, M. Graphene oxide-assisted dispersion of multi-walled carbon nanotubes in biodegradable Poly(ϵ -caprolactone) for mechanical and electrically conductive enhancement. *Polymer Testing*, 2018, 65, 387-397. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.12.019>.
156. TAN, Y. J., LI, J., GAO, Y., LI, J., GUO, WANG, M. A facile approach to fabricating silver-coated cotton fiber non-woven fabrics for ultrahigh electromagnetic interference shielding, *Applied Surface Science*, 2018, 458, 236-244. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.07.107>.
157. GHOSH, S., GANGULY, S., DAS, P. ET AL. Fabrication of Reduced Graphene Oxide/Silver Nanoparticles Decorated Conductive Cotton Fabric for High Performing Electromagnetic Interference Shielding and Antibacterial Application. *Fibers Polymers*, 2019, 20, 1161-1171. <https://doi.org/10.1007/s12221-019-1001-7>.
158. CHENG, W., ZHANG, Y., TIAN, W., LIU, J., LU, J., WANG, B., XING, W., HU, Y. Highly Efficient MXene-Coated Flame Retardant Cotton Fabric for Electromagnetic Interference Shielding, *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2020, 59(31), 14025-14036. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c02618>.
159. OSORIO, A. F., MIZUTANI, K., FERNANDEZ-PELLO, C., FUJITA, O. Microgravity flammability limits of ETFE insulated wires exposed to external radiation, *Proceedings of the Combustion Institute*, 2015, 35(3), 2683-2689. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2014.09.003>.
160. ZHANG, Y., TIAN, W., LIU, L., CHENG, W., WANG, W., LIEW, K. M., WANG, B., HU, Y. Eco-friendly flame retardant and electromagnetic interference shielding cotton fabrics with multi-layered coatings, *Chemical Engineering Journal*, 2019, 372, 1077-1090. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.05.012>.

161. Ali, A., Baheti, V., Vik, M., Militky, J. Copper electroless plating of cotton fabrics after surface activation with deposition of silver and copper nanoparticles, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2020, 137,109181. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2019.109181>.
162. HASSAN, Z., ATALAY, O., KALAOGLU, F. Conductive cotton fabric using laser pre-treatment and electroless plating, *The Journal of The Textile Institute*, 2022, 113 (5), 737-747. doi: 10.1080/00405000.2021.1903238.
163. MA, J., ZHAO, Q., ZHOU, Y., HE, P., PU, H., SONG, B., PAN, S., WANG, Y., WANG, C. Hydrophobic wrapped carbon nanotubes coated cotton fabric for electrical heating and electromagnetic interference shielding, *Polymer Testing*, 2021, 100, 107240. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2021.107240>.
164. LI, H., TANG, R., DAI, J. ET AL. Recent Progress in Flax Fiber-Based Functional Composites. *Advanced Fiber Materials*. 2022, 4, 171–184. <https://doi.org/10.1007/s42765-021-00115-6>.
165. MORIN, S., LECART, B., ISTASSE, T., GRAND, C.B.M., RICHEL, A. Effect of a low melting temperature mixture on the surface properties of lignocellulosic flax bast fibers. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 148, 851–856. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.01.232>.
166. HACHEM, Z.E., CÉLINO, A., CHALLITA, G., BRANCHU, S., FRÉOUR, S. Dimensional variation and evolution of mechanical properties of wet aged composites reinforced with flax fibers. *Journal of Composite Materials*, 2020, 55, 1131–1148. <https://doi.org/10.1177/0021998320966045>.
167. MOKSHINA, N., GORSHKOV, O., GALINOUSKY, D., GORSHKOVA, T. Genes with bast fiber-specific expression in flax plants - molecular keys for targeted fiber crop improvement. *Industrial Crops and Products*, 2020, 152, 1112549. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112549>.
168. MEGAHEM, M., ABO-BAKR, R.M., MOHAMED, S.A. Optimization of hybrid natural laminated composite beams for a minimum weight and cost design. *Composite Structures*, 2020, 239, 111984. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2020.111984>.
169. SAVA, C., ICHIM, M. Yarns and woven fabrics made from cotton and cottonised flax blends for upholstery applications. *Fibres Textiles in Eastern Europe*, 2015, 5(113), 30–44. doi: 10.5604/12303666.1161753.
170. LAZKO, J., LANDERCY, N., LAOUTID, F., DANGREAU, L., HUGUET, M.H., TALON, O. Flame retardant treatments of insulating agro-materials from flax short fibres. *Polymer Degradation and Stability*, 2013, 98(5), 1043–1051. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.02.002>.
171. WERF, H., TURUNEN, L.P. The environmental impacts of the production of hemp and flax textile yarn. *Industrial Crops and Products*, 2007, 27, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2007.05.003>.
172. DILLON, B., PEDRAM, S., AMIR, F. Post-impact residual strength and resilience of sandwich panels with natural fiber composite faces. *Journal of Building Engineering*, 2021, 38, 102184. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2021.102184>.

173. MARTIN, N., DAVIES, P., BALEY, C. Comparison of the properties of scutched flax and flax tow for composite material reinforcement. *Industrial Crops and Products*, 2014, 61, 284–292. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.07.015>.
174. JEYAPRAGASH, R., SRINIVASAN, V., SATHIYAMURTHY, S. Mechanical properties of natural fiber/particulate reinforced epoxy composites-a review of the literature. *Maters Today*, 2020, 22(3), 1223-1227. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.12.146>.
175. MRAJJI, O., WAZNA, M.E., BOUARI, A.E., CHERKAOUI, O. The properties of feather fiber-reinforced polymer composites: a review. *Journal of Natural Fibers*, 2021, 1-18. <https://doi.org/10.1080/15440478.2020.1870633>.
176. ZHU, L., ZHAO, H., LAN, B. ET AL. Bio-inspired Fabrication of Cu-Ni Coatings onto Mercerized Flax Fabric by Electroless Plating. *Fibers Polymers*, 2020, 21, 324–333. <https://doi.org/10.1007/s12221-020-9223-2>.
177. BALTUŠNIKAITĖ, J., VARNAITĖ-ŽURAVLIOVA, S., RUBEŽIENĖ, V., RIMKUTĖ, R., VERBIENĖ, R. Influence of Silver Coated Yarn Distribution on Electrical and Shielding Properties of Flax Woven Fabrics, *FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe*, 2014, 22,2(104), 84-90.
178. HUNG, F.S. Material Application of a Transformer Box: A Study on the Electromagnetic Shielding Characteristics of Al-Ta Coating Film with Plasma-Spray Process. *Coatings*, 2019, 9(8), 495. <https://doi.org/10.3390/coatings9080495>.
179. UZUN, S., HAN, M., STROBEL, C. J., HANTANASIRISAKUL, K., GOAD, A., DION, G., GOGOTSI, Y. Highly conductive and scalable Ti_3C_2Tx -coated fabrics for efficient electromagnetic interference shielding, *Carbon*, 2021, 174, 382-389. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.12.021>.
180. PENG, Z. ET AL. The draft genome of the fast-growing non-timber forest species moso bamboo (*Phyllostachys heterocycla*). *Nature Genetics*, 2013, 45, 456–461. <https://doi.org/10.1038/ng.2569>.
181. PRAKASH, C. 7 - Bamboo fibre, In Woodhead Publishing Series in Textiles, Handbook of Natural Fibres (Second Edition), *Woodhead Publishing*, 2020, 219-229. Doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818398-4.00009-8>.
182. WAITE, M. Sustainable textiles: the role of bamboo and a comparison of bamboo textile properties-Part 1. *J. Textile Apparel Technol. Manag.*, 2009, 6, 1-21
183. PRAKASH, C., RAMAKRISHNAN, G., KOUSHIK, C.V. A study of the thermal properties of bamboo knitted fabrics. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2013, 111, 101-105. Doi: <https://doi.org/10.1007/s10973-011-2166-5>.
184. WOLTER ELBERSEN, H., C., MONTAÑO, M. D. 6 - Bamboo Production for Industrial Utilization, *Perennial Grasses for Bioenergy and Bioproducts*, *Academic Press*, 2018, 175-216. Doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812900-5.00006-0>.
185. LU, Y., XUE, L. Electromagnetic interference shielding, mechanical properties and water absorption of copper/bamboo fabric (Cu/BF) composites. *Composites Science and Technology*, 2012, 72(7), 828-834. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2012.02.012>.
186. YANG, Z., ZHANG, Y., WEN, B. Enhanced electromagnetic interference shielding capability in bamboo fiber@polyaniline composites through microwave

- reflection cavity design, *Composites Science and Technology*, 2019, 178, 41-49. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2019.04.023>.
187. YINGHONG, C., QI, W., WEI, Y., HONGMEI, T. Preparation of flame retardant polyamide 6 composite with melamine cyanurate nanoparticles in situ formed in extrusion process. *Polymer Degradation And Stability*, 2006, 91(11), 2632-2643. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2006.05.002>.
188. HASSANI, A. J., MOHD ISHAK, Z. A., MOHAMED, A. R. Preparation and characterization of polyamide 6 nanocomposites using MWCNTs based on bimetallic Co-Mo/MgO catalyst. *eXPRESS, Polymer Letters*, 2014,8(3), 177–186. doi: 10.3144/expresspolymlett.2014.21.
189. CHENG, H.K. F., SAHOO, N. G., PAN, Y., LI, L., CHAN, S. H., ZHAO, J., CHEN, G. Complementary effects of multiwalled carbon nanotubes and conductive carbon black on polyamide 6, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 2010, 48(11), 1203–1212. <https://doi.org/10.1002/polb.22010>.
190. JANICKIS, V., ŽALENKIENĖ, S. Formation and study of mixed copper sulfide–copper telluride layers on the surface of polyamide 6, *Central European Journal of Chemistry*, 2010, 8(4), 709–724. <https://doi.org/10.2478/s11532-010-0060-9>.
191. XIAO, X., HU, S., ZHAI, J., CHEN, T., MAI, Y. Thermal properties and combustion behaviors of flame-retarded glass fiber-reinforced polyamide 6 with piperazine pyrophosphate and aluminum hypophosphite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2016, 125, 175–185. <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5391-0>.
192. FU, X., YAO, C., YANG, G. Recent advances in graphene/polyamide 6 composites: a review. *Royal Society of Chemistry*, 2015, 5, 61688-61702. doi: 10.1039/C5RA09312K.
193. PAKDEL, E., KASHI, S., BAUM, T., USMAN, K. A. S., RAZAL, J. M., VARLEY, R., WANG, X. Carbon fibre waste recycling into hybrid nonwovens for electromagnetic interference shielding and sound absorption, *Journal of Cleaner Production*, 2021, 315, 128196. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128196>.
194. CHEN, M. A Method of Electroless Silver Plating on the Surface of PA6 Fiber, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 2020, 774, 012045. doi:10.1088/1757-899X/774/1/012045.
195. OZEN, M.S., SANCAK, E., SOIN, N. et al. Unprecedented Electromagnetic Shielding Effectiveness of Lightweight Nonwoven Ag/PA66 Fabrics. *Fibers and Polymers*, 2018, 19, 321–330. <https://doi.org/10.1007/s12221-018-7210-z>.
196. WANG, G., WANG, Z., LEE, B. Polymerization - induced self - assembly of acrylonitrile via ICAR ATRP. *Polymer* ,2017, 129, 57–67. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.09.029>.
197. PAN, X., FANTIN, M., YUAN, F. Externally controlled atom transfer radical polymerization. *Chemistry Society Review*, 2018, 47, 5457–5490. doi: 10.1039/C8CS00259B.
198. LIU, Y., MA, H, LIU, B. High-performance nanofibrous membrane for removal of Cr (VI) from contaminated water. *Journal of Plastic Film Sheet*, 2015, 31, 379–400. <https://doi.org/10.1177/8756087915590645>.

199. ZHANG, L., ABOAGYE, A., KELKAR, A. A review: carbon nanofibers from electrospun polyacrylonitrile and their applications. *Journal of Materials Science*, 2014, 49, 463–480. <https://doi.org/10.1007/s10853-013-7705-y>.
200. WANG, W., LI, W., GAO, C., TIAN, W., SUN, B., YU, D. A novel preparation of silver-plated polyacrylonitrile fibers functionalized with antibacterial and electromagnetic shielding properties, *Applied Surface Science*, 2015, 342, 120-126. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.01.188>.
201. KOCAMAN, R.T., MALIK, S.A., AIBIBU, D., CHERIF, C. In situ determination of pore sizes of high density polyester woven fabrics under biaxial loading. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 2017, 254, 142011. doi:10.1088/1757-899X/254/14/142011
202. KIM, T.N.T., VU THI HONG, K., VU THI, N., VU MANH, H. The Effect of DBD Plasma Activation Time on the Dyeability of Woven Polyester Fabric with Disperse Dye. *Polymers*, 2021, 13, 1434. <https://doi.org/10.3390/polym13091434>
203. RAZVAN, R. I., LILIOARA, S., EMILIA, V., BOGDANA, M., CRISTIAN, S., VERONICA, S., MIHAI, B., MORARI, C. Electromagnetic Shielding Achieved By Plasma Coated Fabrics , AUTEX2019 – 19th World Textile Conference on Textiles at the Crossroads, 11-15 June 2019, Ghent, Belgium.
204. OJSTRŠEK, A., VIRANT, N., FOX, D., KRISHNAN, L., COBLEY, A. The Efficacy of Polymer Coatings for the Protection of Electroless Copper Plated Polyester Fabric. *Polymers*, 2020, 12, 1277. <https://doi.org/10.3390/polym12061277>.
205. OZKAN I. Investigation on antimicrobial activity and electromagnetic shielding effectiveness of metal composite single jersey fabrics. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*. 2019;14. doi:10.1177/1558925019895984 .
206. MONTAZER, M., HARIFI, T. 7 - Nanocoating and lamination, In The Textile Institute Book Series, Nanofinishing of Textile Materials, *Woodhead Publishing*, 2018, 95-107. ISBN: 9780081012147.
207. ALI, A., BAHETI, V., VIK, M., MILITKY, J. Copper electroless plating of cotton fabrics after surface activation with deposition of silver and copper nanoparticles, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2020, 137, 109181. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2019.109181>.
208. HASSAN, Z., ATALAY, O., KALAOGLU, F. Conductive cotton fabric using laser pre-treatment and electroless plating, *The Journal of The Textile Institute*, 2022, 113 (5), 737-747. <https://doi.org/10.1080/00405000.2021.1903238>.
209. SANO, M., TAHARA, Y., CHEN, C.Y., MARK CHANG, T.F., HASHIMOTO, T., KUROSU, H., SATO, T., SONE, M. Application of supercritical carbon dioxide in catalyzation and Ni-P electroless plating of nylon 6,6 textile, *Surface and Coatings Technology*, 2016, 302, 336-343. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.06.037>.
210. WANG, Q. W., ZHANG, H. B., LIU, J., ZHAO, S., XIE, X., LIU, L., YANG, R., KORATKAR, N. Multifunctional and Water-Resistant Mxene-Decorated Polyester Textile with Outstanding Electromagnetic Interface Shielding and Joule Heating Performances. *Advanced Functional Material*, 2019,29(7), 1806819. <https://doi.org/10.1002/adfm.201806819>.

211. TANG, X., YAN, X. Dip-coating for fibrous materials: mechanism, methods and applications. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2017, 81, 378–404. <https://doi.org/10.1007/s10971-016-4197-7>.
212. WENG, G. M., LI, J., ALHABEB, M., KARPOVICH, C., WANG, H., LIPTON, J., MALESKI, K., KONG, J., SHAULSKY, E., ELIMELECH, M., GOGOTSI, Y., TAYLOR, A. D., Layer-by-Layer Assembly of Cross-Functional Semi-transparent MXene-Carbon Nanotubes Composite Films for Next-Generation Electromagnetic Interference Shielding , *Advanced Functional Materials*, 2018, 28, 1803360. <https://doi.org/10.1002/adfm.201803360>.
213. STEVENS, B., DESSIA TOVA, E.; HAGEN, D. A.; TODD, A. D., BIELAWSKI, C. W., GRUNLAN, J. C. Low-Temperature Thermal Reduction of Graphene Oxide Nanobrick Walls: Unique Combination of High Gas Barrier and Low Resistivity in Fully Organic Polyelectrolyte Multilayer Thin Films. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, 6, 9942–9945. <https://doi.org/10.1021/am502889w>.
214. PIERLEONI, D., MINELLI, M., LIGI, S.; CHRISTIAN, M., FUNKE, S., REINEKING, N., MORANDI, V., DOGHIERI, F., PALERMO, V. Selective Gas Permeation in Graphene Oxide-Polymer Self-Assembled Multilayers. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10, 11242–11250. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b01103>.
215. HUNG, F.S. Material Application of a Transformer Box: A Study on the Electromagnetic Shielding Characteristics of Al-Ta Coating Film with Plasma-Spray Process. *Coatings*, 2019, 9, 495. <https://doi.org/10.3390/coatings9080495>.
216. JOSEPH, N., VARGHESE, J., SEBASTIAN, M. T. In situ polymerized polyaniline nanofiber - based functional cotton and nylon fabrics as millimeter-wave absorbers. *Polymer Journal* ,2017, 49, 391-399. <https://doi.org/10.1038/pj.2016.121>.
217. HE, S., CHEN, Z., XIN, B., ZHANG, F., WANG, X., LIU, Y., PENG, A., YANG, Y. Surface functionalization of Ag/polypyrrole-coated cotton fabric by in situ polymerization and magnetron sputtering. *Textile Research Journal*, 2019, 89(23-24), 4884-4895. <https://doi.org/10.1177/0040517519842801>.
218. SHATERI-KHALILABAD, M., YAZDANSHENAS, M. E. Fabricating electroconductive cotton textiles using graphene. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 96, 190–195. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.03.052>.
219. RUFFEN, C., MAHLTIG, B. Basalt fibers as functional additives in coating of textiles. *Journal of Coatings Technology and Research volume* , 2021, 18 (1), 271–281. <https://doi.org/10.1007/s11998-020-00383-8>.
220. SHATERI-KHALILABAD, M., YAZDANSHENAS, M., E., ETEMADIFAR, A. Fabricating multifunctional silver nanoparticles-coated cotton fabric, *Arabian Journal of Chemistry*, 2017, 10, S2355-S2362. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.08.013>.
221. YANG, M., PAN, J., LUO, L., XU, A.,HUANG, J., XIA, Z., CHENG, D., CAI, G., WANG, X. CNT/cotton composite yarn for electro-thermochromic textiles. *Smart Materials and Structures*, 2019, 28, 085003. <https://dx.doi.org/10.1088/1361-665X/ab21ef>.
222. RILDA, Y., MAHARDIKA, G., ALIF, A., AGUSTIEN, A., DJAMAAN, A. Antifungal property of cotton fabric textile: Modification of cotton fiber functions

- by coating compounds of TiO₂-SiO₂/Chitosan. *Der Pharma Chemica*, 2016, 8 (5), 124-131. ISSN 0975-413X.
223. ALI, A., BAHETI, V., JAVAID, M., U., MILITKY, J. Enhancement in ageing and functional properties of copper-coated fabrics by subsequent electroplating. *Applied Physics A*, 2018, 124:651. <https://doi.org/10.1007/s00339-018-2071-x>.
224. KHARE, T., OAK, U., SHRIRAM, V., VERMA, S. K., KUMAR, V. Chapter Ten - Biologically synthesized nanomaterials and their antimicrobial potentials, *Comprehensive Analytical Chemistry*, 2019, 87, 263-289. <https://doi.org/10.1016/bs.coac.2019.09.002>.
225. TAMULEVIČIUS, S., LAUKAITIS, G. "Fizikiniai medžiagų tyrimo metodai.pdf." *Technologija*, 2006, p. 213.
226. Tamulevičius, S., ANDRIULEVIČIUS, M. "Medžiagų analizės metodai.pdf." UAB "Vitae Litera", 2007, p. 168.
227. JIA, L., C., XU, L., REN, F., REN, P., G., YAN, D., W., LI, Z., M. Stretchable and durable conductive fabric for ultrahigh performance electromagnetic interference shielding, *Carbon*, 2019, 144, 101-108. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.12.034>.
228. ALI, A., BAHETI, V., MILITKY, J., KHAN, Z., TUNAKOVA, V., NAEEM, S. Copper coated Multifunctional cotton fabrics. *Journal of Industrial Textiles*, 2017, 48(2), 448-464. <https://doi.org/10.1177/1528083717732076>.
229. ROOT, W., AGUILÓ-AGUAYO, N., PHAM, T., BECHTOLD, T. Conductive layers through electroless deposition of copper on woven cellulose lyocell fabrics. *Surface and Coatings Technology*, 2018, 348, 13-21. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.05.033>.
230. BADER, N., R. Sample Preparation For Flame Atomic Absorption Spectroscopy: An Overview. *Rasayan Journal of Chemistry*, 2011, 4, 49-55. ISSN: 0974-1496.
231. M. A. FARRUKH (ED.) Atomic Absorption Spectroscopy. London, United Kingdom, IntechOpen, 2012 [žiūrėta 2020-10-14]. Prieiga per internetą: https://www.researchgate.net/publication/220000434_AtomicAbsorption_Spectroscopy
232. EL-RAFIE, M., H., AHMED, H., B., ZAHRAN, M., K. Characterization of nanosilver coated cotton fabrics and evaluation of its antibacterial efficacy, *Carbohydrate Polymers*, 2014, 107, 174-181. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.02.024>.
233. BATAGLIOLI, R.A., ROCHA NETO, J.B.M., CALAIS, G.B., LOPES, L.M., TSUKAMOTO, J., DE MORAES, A.P., ARNS, C.W., BEPPU, M.M., Hybrid alginate-copper sulfate textile coating for coronavirus inactivation. *Journal of American Ceramic Society*, 2022, 105, 1748-1752. <https://doi.org/10.1111/jace.17862>.
234. GUERRERO-PÉREZ, M., O., PATIENCE, G., S. Experimental methods in chemical engineering: Fourier transform infrared spectroscopy—FTIR. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 2020, 98, 25-33. <https://doi.org/10.1002/cjce.23664>.

235. ELELLA, M., H., A., GODA, E., S., YOON, K., R., HONG, S., E., MORSY, M., S., SADAK, R., A., GAMAL, H. Novel vapor polymerization for integrating flame retardant textile with multifunctional properties, *Composites Communications*, 2021, 24, 100614. <https://doi.org/10.1016/j.coco.2020.100614>.
236. RAJA, P. B., MUNUSAMY, K. R., PERUMAL, V., IBRAHIM, M. N. M. 5 - Characterization of nanomaterial used in nanobioremediation, In *Micro and Nano Technologies, Nano-Bioremediation : Fundamentals and Applications*, 2022, 57-83. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823962-9.00037-4>.
237. CHAUDHURI, B. Chapter 12 - Biopolymers-graphene oxide nanoplatelets composites with enhanced conductivity and biocompatibility suitable for tissue engineering applications, Fullerenes, *Graphenes and Nanotubes*, 2018, 457-544. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813691-1.00012-9>.
238. EPP, J. 4 - X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization, *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, 2016, 81-124. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100040-3.00004-3>.
239. SHABANI, A., HYLLI, M., KAZANI, I., BERBERI, P. Resistivity behavior of leather after electro-conductive treatment. *Textile & Leather Review*, 2019, 2(1), 15-22. <https://doi.org/10.31881/TLR.2019.15>.
240. LI, L., LIU, S., DING, F., HUA, T., AU, W., M., WONG, K., S. Electromechanical analysis of length-related resistance and contact resistance of conductive knitted fabrics. *Textile Research Journal*. 2012, 82(20), 2062-2070. <https://doi.org/10.1177/0040517512447519>.
241. ZHAO, Q., ZHANG, K., ZHU, S., XU, H., CAO, D., ZHAO, L., ZHANG, R., YIN, W. Review on the Electrical Resistance/Conductivity of Carbon Fiber Reinforced Polymer. *Applied Sciences*. 2019, 9(11), 2390. <https://doi.org/10.3390/app9112390>.
242. LIPOLO, L., S., ISLAM, M., SULTANA, N. The Resistance Measurement Method of the Conducting Textiles. *European Scientific Journal September*, 2016, 12, 1857 – 7881. <https://doi.org/10.19044/esj.2016.v12n27p242>.
243. BAE, J., HONG, K. H. Electrical properties of conductive fabrics for operating capacitive touch screen displays. *Textile Research Journal*. 2013, 83(4), 329–336. DOI: 10.1177/0040517512464298.
244. A. SINGH, M. RAI, R. K. YADAV. Characterization of Shielding Effectiveness of General Metallized Structure. *International Journal of Wireless and Microwave Technologies*, 2014, 4(5), 32-45. doi: 10.5815/ijwmt.2014.05.04.
245. A. M. RAI, R, K, YADAV, Characterization of Shielding Effectiveness of General Metallized Structure, *International Journal of Wireless and Microwave Technologies*, 2014, 4(5). DOI: 10.5815/ijwmt.2014.05.04.
246. BODNAR D. G., DENNY H. W. AND JENKINS B. M., Shielding effectiveness measurements on conductive plastics, IEEE 1979 Int. Symp. on Electromagnetic Compatibility, *Symposium Record*, 1979, 27-33. doi: 10.1109/ISEMC.1979.7568784.
247. IEEE-STD-299, "IEEE Standard Method for Measuring the Effectiveness of Electromagnetic Shielding Enclosures", Dec 09, 1997.

248. VOICU, V., et al. Analyzing the attenuation of electromagnetic shielding materials for frequencies under 1 GHz. In: *2017 10th International Symposium on Advanced Topics in Electrical Engineering (ATEE)*. IEEE, 2017, 336-339. DOI: 10.1109/ATEE.2017.7905057.
249. BERGSMA, H., CLEMENS, C., LEFERINK, F. Shielding Effectiveness of Cabinets using IEEE 299 and IEEE 299.1 and Effect of Loading. In: *2022 International Symposium on Electromagnetic Compatibility-EMC Europe*. IEEE, 2022, 59-63. DOI: 10.1109/EMCEurope51680.2022.9901235.
250. BLACHOWICZ, T., HÜTTEN, A., EHRMANN, A. Electromagnetic Interference Shielding with Electrospun Nanofiber Mats—A Review of Production, Physical Properties and Performance, *Fibers*, 2022, 10, 47. <https://doi.org/10.3390/fib10060047>.
251. MATHUR, P., RAMAN, S. Electromagnetic Interference (EMI): Measurement and Reduction Techniques, *Journal of Electronic Materials*, 2020, 49, 2975-2998. <https://doi.org/10.1007/s11664-020-07979-1>.
252. JUNG, M., LEE, Y., HONG, S.G., MOON, J. Carbon nanotubes (CNTs) in ultra-high performance concrete (UHPC): Dispersion, mechanical properties, and electromagnetic interference (EMI) shielding effectiveness (SE), *Cement and Concrete Research*, 2020, 131, 106017. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106017>.
253. TAVARES, H., MATOS, N., PINTO, M., GUTIÉRREZ, G. G. Measurement and simulation of the shielding effectiveness of materials using the ASTM D4935 flanged coaxial transmission line, *INEGI/FEUP 2018*, 183-192.
254. JANG, J.M., LEE, H.S., SINGH, J.K. Electromagnetic Shielding Performance of Different Metallic Coatings Deposited by Arc Thermal Spray Process. *Materials*, 2020, 13, 5776. <https://doi.org/10.3390/ma13245776>.
255. SAFAROVA, V., TUNAK, M., TRUHLAR, M., MILITKY, J. A new method and apparatus for evaluating the electromagnetic shielding effectiveness of textiles. *Textile Research Journal*, 2016, 86(1), 44-56. <https://doi.org/10.1177/0040517515581587>.
256. ŠAFÁŘOVÁ, V., MILITKÝ, J. Multifunctional metal composite textile shields against electromagnetic radiation—effect of various parameters on electromagnetic shielding effectiveness. *Polymer Composite*, 2017, 309-323. <https://doi.org/10.1002/pc.23588>.
257. SBAGAVATHI, M., PRIYADARSHINI, R. A Review on the Production Methods and Testing of Textiles for Electro Magnetic Interference (EMI) shielding, Bagavathi M Int. *Journal of Engineering Research and Applications*, 2015, 5, 34-40. ISSN : 2248-9622.
258. TUNAKOVA, V., TUNAK, M., BAJZIK, V., OCHERETNA, L., ARABULI, S., KYZYMCHUK, O., VLASENKO, V. Hybrid knitted fabric forelectromagnetic radiation shielding. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics* Volume, 2020, 15, 1–9. doi: 10.1177/1558925020925397.
259. Committee for Conformity Assessment of Accreditation and Certification on Functional and Technical Textiles. Specified requirements of electromagnetic shielding textiles (Taipei; Taiwan, Standard No. FTTS-FA-003, 2005),

- <https://www.ftts.org.tw/images/fa003E.pdf> [interaktyvus]. 2022. [žiūrėta 2022-05-25].
260. MORARI, C., BALAN, I., PINTEA, J., CHITANU, E., IORDACHE, I. Electrical Conductivity and Electromagnetic Shielding Effectiveness of Silicone Rubber Filled with Ferrite and Graphite Powders, *Progress In Electromagnetics Research M*, 2011, 21, 93–104.
261. <https://www.ftmc.lt/elektromagnetiniai-tyrimai> [interaktyvus]. 2022. [žiūrėta 2022-05-27].
262. RAGULIS, P., ÄNGSKOG, P., MEMBER, S., SIMNIŠKIS, R., VALLHAGEN, B., BÄCKSTRÖM, M., MEMBER, S., KANCLERIS, Ž. Shielding Effectiveness of Modern Energy-Saving Glasses and Windows. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, 2017, 65, 4250-4258. doi: 10.1109/TAP.2017.2718223.
263. RUBEZIENE, V., BALTUSNIKAITE-GUZAITIENE, J., ABRAITIENE, A., SANKAUSKAITE, A., RAGULIS, P., SANTOS, G., PIMENTA, J. Development and Investigation of PEDOT:PSS Composition Coated Fabrics Intended for Microwave Shielding and Absorption. *Polymers*, 2021, 13, 1191. Doi: <https://doi.org/10.3390/polym13081191>
264. RUBEŽIENĖ, V., ABRAITIENĖ, A., BALTUŠNIKAITĖ-GUZAITIENĖ, J., VARNAITĖ-ŽURAVLIOVA, S., SANKAUSKAITĖ, A., KANCLERIS, Ž., RAGULIS, P., ŠLEKAS, G. The influence of distribution and deposit of conductive coating on shielding effectiveness of Textiles. *The Journal of The Textile Institute*, 2018, 109(3), 358-367, DOI: 10.1080/00405000.2017.1347229
265. H., G., ORTLEK, T. ALPYILDIZ, G. KILIC. Determination of electromagnetic shielding performance of hybrid yarn knitted fabrics with anechoic chamber method. *Textile Research Journal*, 2013, 83(1), 90–99, DOI: 10.1177/0040517512456758
266. S., TEZEL, Y., KAVUS, G., A., E., VANDENBOSCH, V., VOLSKI. Comparison of electromagnetic shielding effectiveness of conductive single jersey fabrics with coaxial transmission line and free space measurement techniques. *Textile Research Journal*, 2014, 84(5), 461–476. DOI: 10.1177/0040517513503728
267. WILLIAM O'BRIEN, Prehistoric Copper Mining in Europe– 5500-500 BC. Anglija, Oxford University press, 2015.
268. MEGHANA, S., KABRA, P., CHAKRABORTYB, S., PADMAVATHY, N. Understanding the pathway of antibacterial activity of copper oxide nanoparticles. *Royal Society of Chemistry*, 2015, 5, 12293-12299. doi: 10.1039/C4RA12163E.
269. SURYAPRABHA, T., SETHURAMAN, M.G. Fabrication of copper-based superhydrophobic self-cleaning antibacterial coating over cotton fabric. *Cellulose*, 2017, 24, 395–407. <https://doi.org/10.1007/s10570-016-1110-z>.
270. TIGINYANU, I.M., LUPAN, O., URSAKI, V.V., CHOW, L., ENACHI, M. Nanostructures of metal oxides. In *Comprehensive Semiconductor Science and Technology*, Bhattacharya, P., Fornari, R., Kamimura, H., Eds.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2011, 1, 396–479.
271. DHARMADHIKARI, D.V., PHIRANGE, A.S., SABHARWAL, S.G., ATHAWALE, A.A. Precursor-dependent structural properties and antibacterial

- activity of copper oxide. *Bulletin of Materials Science*, 2018, 41, 98. <https://doi.org/10.1007/s12034-018-1613-3>.
272. WELDEGEBRIEAL, G.K. Photocatalytic and antibacterial activity of CuO nanoparticles biosynthesized using *Verbascum thapsus* leaves extract. *Optik*, 2020, 204, 164230. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.164230>.
273. PATEL, R.H., KACHHIA, P.H., SHARMA, S. Studies on the high thermal conduction fluid by incorporating CuO nanoparticles in a liquid coolant. *Materials Today: Proceedings*, 2019, 18, 1291–1296. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.06.591>.
274. SIDDIQUI, H., PARRA, M.R., PANDEY, P., QURESHI, M.S., HAQUE, F.Z. Utility of copper oxide nanoparticles (CuO-NPs) as efficient electron donor material in bulk-heterojunction solar cells with enhanced power conversion efficiency. *Journal of Science. Advanced Materials and Devices*, 2020, 5, 104–110. <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2020.01.004>.
275. NAVEENA, D., LOGU, T., SETHURAMAN, K., BOSE, A.C. Significant enhancement of photo-physicochemical properties of Yb doped copper oxide thin films for efficient solid-state solar cell. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 795, 187–196. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.04.233>.
276. LI, D., TANG, Y., AO, D., XIANG, X., WANG, S., ZU, X. Ultra-highly sensitive and selective H₂S gas sensor based on CuO with sub-ppb detection limit. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44, 3985–3992. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.083>.
277. LI, J., ZHANG, Y., LI, L., WANG, Y., ZHANG, L., ZHANG, B., WANG, F. Formation of dumbbell and sphere-like CuO as high-performance anode materials for lithium ion batteries. *Materials Letters*, 2020, 261, 127058. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.127058>.
278. AZAM, A., AHMED, A.S., OVES, M., KHAN, M.S., MEMIC, A. Size-dependent antimicrobial properties of CuO nanoparticles against Gram-positive and -negative bacterial strains. *International Journal of Nanomedicine*. 2012, 7, 3527–3535. doi: 10.2147/IJN.S29020.
279. TURAKHIA, B., DIVAKARA, M.B., SANTOSH, M.S. ET AL. Green synthesis of copper oxide nanoparticles: a promising approach in the development of antibacterial textiles. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2020, 17, 531–540. <https://doi.org/10.1007/s11998-019-00303-5>.
280. TAVAKOLI, A., HASHEMZADEH, M.S. Inhibition of herpes simplex virus type 1 by copper oxide nanoparticles. *Journal of Virological Methods*, 2020, 275, 113688. DOI: 10.1016/j.jviromet.2019.113688.
281. MINOSHIMA, M., LU, Y., KIMURA, T., NAKANO, R., ISHIGURO, H., KUBOTA, Y., HASHIMOTO, K., SUNADA, K. Comparison of the antiviral effect of solid-state copper and silver compounds. *Journal of Hazardous Materials*. 2016, 312, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.03.023>.
282. DEVIPRIYA, D., ROOPAN, S.M. Cissus quadrangularis mediated ecofriendly synthesis of copper oxide nanoparticles and its antifungal studies against *Aspergillus niger*, *Aspergillus flavus*. *Materials Science and Engineering: C*. 2017, 80, 38–44. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.05.130>.

283. AMIRI, M., ETEMADIFAR, Z., DANESHKAZEMI, A., NATEGHI, M. Antimicrobial effect of copper oxide nanoparticles on some oral bacteria and candida species. *Journal of Dental Biomaterials*. 2017, 4, 347–352.
284. MAGESHWARI, K., SATHYAMOORTHY, R. Flower-shaped CuO nanostructures: Synthesis, characterization and antimicrobial activity. *Journal of Materials Science & Technology*. 2013, 29, 909–914. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2013.04.020>.
285. SHAMRAIZ, U., HUSSAIN, R. A., BADSHAH, A. Fabrication and applications of copper sulfide (CuS) nanostructures, *Journal of Solid State Chemistry*, 2016, 238, 25–40. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.02.046>.
286. LIANG W., WHANGBO M.-H. Conductivity anisotropy and structural phase transition in Covellite CuS. *Solid State Communications*, 1993, 85, 405–408. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(93\)90689-K](https://doi.org/10.1016/0038-1098(93)90689-K).
287. SARANYA, M., SANTHOSH, C., AUGUSTINE, S.P., GRACE, A.N. Synthesis and characterisation of CuS nanomaterials using hydrothermal route, *Journal of Experimental Nanoscience*, 2014, 9, 329–336. <https://doi.org/10.1080/17458080.2012.661471>.
288. KHAN, M.D., MALIK, M.A., REVAPRASADU, N. Progress in selenium based metal-organic precursors for main group and transition metal selenide thin films and nanomaterials. *Coordination Chemistry Reviews*, 2019, 388, 24–47. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.02.026>.
289. HUSSAIN, R.A., HUSSAIN, I. Fabrication and applications of nickel selenide. *Journal of Solid State Chemistry*, 2019, 277, 316–328. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.06.015>.
290. HUSSAIN, R.A., BADSHAH, A., LAL, B. Fabrication, characterization and applications of iron selenide, *Journal of Solid State Chemistry*, 2016, 243, 179–189. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.08.026>.
291. HAMRAIZ, U., HUSSAIN, R.A., BADSHAH, A. Fabrication and applications of copper sulfide (CuS) nanostructures, *Journal of Solid State Chemistry*, 2016, 238, 25–40. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.02.046>.
292. SHAMRAIZ, U., HUSSAIN, R.A., BADSHAH, A., RAZA, B., SABA, S. Functional metal sulfides and selenides for the removal of hazardous dyes from water. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 2016, 159, 33–41. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2016.03.013>.
293. ANDRADE, E., GARCÍA, V.M., NAIR, P.K., NAIR, M.T.S., ZAVALA, E.P., HUERTA, L., ROCHA, M.F. Ion beam analysis of copper selenide thin films prepared by chemical bath deposition. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2000, 161–163, 635–640. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(99\)00994-5](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(99)00994-5).
294. ZHANG, Y., QIAO, Z.P., CHEN, X.M. Microwave-assisted elemental direct reaction route to nanocrystalline copper chalcogenides CuSe and Cu₂Te. Electronic supplementary information (ESI) available: XPS spectra of the products. *Journal of Materials Chemistry*. 2002, 12(9), 2747–2748. <https://doi.org/10.1039/B205558A>.

295. MILMAN, V. Klockmannite, CuSe: structure, properties and phase stability from ab initio modeling. *Acta Crystallographica. Section B, Structural science*. 2002; 58(Pt 3 Pt 2):437-447. PMID: 12037331. DOI: 10.1107/S0108768102003269.
296. MADELUNG, L.B.O., SCHULZ, M. WEISS, H. Landolt-börnstein. Berlin: Springer-Verlag; 2008.
297. NELSON,P., I., ARTHI, R., KANNAN, R., R., SELVAN, T. P., AJITHA, E., ASHINA, A., VIDHYA, B. Influence of heat treatment on the properties of thermally evaporated copper selenide thin films, *Materials Letters*,2018, 223, 14-16. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.03.148>.
298. LAKSHMIKUMAR, S., RASTOGI, A. Selenization of Cu and In thin films for the preparation of selenide photo-absorber layers in solar cells using Se vapour source. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 1994, 32(1), 7-19. [https://doi.org/10.1016/0927-0248\(94\)90251-8](https://doi.org/10.1016/0927-0248(94)90251-8).
299. FADEL, M., FAYEK, S.A., ABOU-HELAL,. MO., IBRAHIM, M.M., SHAKRA, A.M. Structural and optical properties of SeGe and SeGeX (X=In, Sb and Bi) amorphous films. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009, 485(1-2), 604-609. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.06.057>.
300. PATHAN, H., M., PALVE, B., M.,JADKAR, S., R., JOO, O., S. Nanocrystalline Copper Selenide formation by Direct Reaction between Cu-ions and Selenosulfate. *ES Materials and Manufacturing*, 2020, 10, 39-44. doi: <https://dx.doi.org/10.30919/esmm5f905>.
301. HESKE, C., WINKLER, U., NEUREITER, H., SOKOLOWSKI, M., FINK, R., UMBACH, E., et al. Preparation and termination of well-defined CdTe(100) and Cd(Zn)Te(100) surfaces. *Applied Physics Letters*. 1997, 70(8), 1022. <https://doi.org/10.1063/1.118432>.
302. JOSHI, M.P., BHOSALE, P.N. Exploring the microstructural, optoelectronic properties of deposition time dependent Cu₂Sn(S,Se)₃ thin film synthesized by non-vacuum arrested precipitation technique. *Superlattices Microstruct*. 2021, 150, 106785. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2020.106785>.
303. HUA, X., LI, J., LIU, H., ZHANG, C., HAN, Y., GAO, F., HODES, G., WANG, P., YANG, Z., LIU, S. (Frank) Preparation of Cu₂Se thin films by vacuum evaporation and hot-pressing. *Vacuum*, 2021, 185, 109947. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109947>.
304. GONG, J., TIAN, Y., YANG, Z., WANG, Q., HONG, X., DING, Q. High-Performance Flexible All-Solid-State Asymmetric Supercapacitors Based on Vertically Aligned CuSe@Co(OH)₂ Nanosheet Arrays. *J. Phys. Chem. C*, 2018, 122, 2002–2011. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b11125>.
305. HENRY, J., DANIEL, T., BALASUBRAMANIAN, V., MOHANRAJ, K., Sivakumar, G. Temperature dependent electrical and optical properties with higher photosensitivity of Cu₂Se absorber thin films for photo voltaic application. *Inorg. Nano Met. Chem*. 2021, 51, 38–46. <https://doi.org/10.1080/24701556.2020.1751199>.
306. LI,Y.Z., GAO,X.D., YANG,C., HUANG,F.Q. The effects of sputtering power on optical and electrical properties of copper selenide thin films deposited by

- magnetron sputtering. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 505, 2, 623-627. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.06.094>.
307. NELSON, P. I., ARTHI, R., KANNAN, R. R., SELVAN, T. P., AJITHA, E., ASHINA, A., VIDHYA, B. Influence of heat treatment on the properties of thermally evaporated copper selenide thin films, *Materials Letters*, 2018, 223, 14-16. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.03.148>.
308. VIKULOV, S., STASIO, F. D., CESERACCIU, L., SALDANHA, P. L., SCARPELLINI, A., DANG, Z., KRAHNE, R., MANNA, L., LESNYAK, V. Fully Solution-Processed Conductive Films Based on Colloidal Copper Selenide Nanosheets for Flexible Electronics, *Advanced Functional Materials*, 2016, 26, 3670–3677. <https://doi.org/10.1002/adfm.201600124>.
309. GOSAVI, S. R., DESHPANDE, N. G., GUDAGE, Y. G., SHARMA, R. Physical, optical and electrical properties of copper selenide (CuSe) thin films deposited by solution growth technique at room temperature, *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 448, 344-348. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.03.068>.
310. PETROVIĆ, M., GILIĆ, M., ČIRKOVIĆ, JO., ROMČEVIĆ, M., ROMČEVIĆ, N., TRAJIĆ, J., YAHIA, I. Optical Properties of CuSe Thin Films – Band Gap Determination. *Science of Sintering*, 2017, 49, 167-174. doi: 10.2298/SOS1702167P.
311. LEE, J., KIM, D., PARK, J., OH, J. W., KANG, Y. C. Tailoring the Surface Characteristics of CuSe Thin Films by Adjusting the Compositional Ratio. *Physica, Status Solidi A*, 2021, 218, 2100148. <https://doi.org/10.1002/pssa.202100148>.
312. IVANAUSKAS, R., MILASIENĖ, D. Fabrication of Polyamide-Ag₂Se composite films with controllable properties by an adsorption–diffusion method, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2020, 145, 109533. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2020.109533>.
313. MILAŠIENĖ, D., IVANAUSKAS, R. Silver selenide modification of polyamide fabric, *Open Chemistry*, 2013, 11, 1976-1980. <https://doi.org/10.2478/s11532-013-0343-z>.
314. GÜZELDIR, B., SAĞLAM, M., ATEŞ, A., TÜRÜT, A. Determination of the some electronic parameters of nanostructure copper selenide and Cu/Cu₃Se₂/n-GaAs/In structure. *J. Alloys Compd.* 2015, 627, 200–205. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.11.182>.
315. RATHKE, B. J. Zur Kenntnis der Chemischen Aehnlichkeit von Schwefel und Selen; Selenodithionige Saure, Selendtrithionsaure. *Journal für Practische Chemie*, 1865, 95, 1 – 48. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.11.182>.
316. ISO 139:2005/Amd.1:2011. Tekstilė. Standartinė kondicionavimo ir bandymo aplinka. 1 keitinys [interaktyvus]. 2011. [žiūrėta 2021-10-27] <https://www.iso.org/standard/45307.html>
317. ISO 2062:2009. Tekstilė. Siūlai pakuotėse. Pavienio siūlo trūkimo jėgos ir iššos trūkstant nustatymas naudojant bandymo aparatą, tempiantį pastoviu greičiu. [interaktyvus]. 2011. [žiūrėta 2021-10-27]: <https://www.iso.org/standard/45642.html> (accessed on 20 March 2021).

318. JUNG, S.Y., KIM, B.K., HIRATA, S., INADA, M., OH, J.M. Particle size effect of layered double hydroxide on the porosity of calcined metal oxide. *Appl. Clay Sci.* 2020, 195. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105701>.
319. NATH, D., SINGH, F., DAS, R. X-ray diffraction analysis by Williamson-Hall, Halder-Wagner and size-strain plot methods of CdSe nanoparticles—A comparative study. *Mater. Chem. Phys.* 2020, 239, 122021. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122021>.
320. MILAŠIUS, R. Tekstilės eksperimento teorija ir praktika. Kaunas: Technologija, 2011.
321. IVANAUSKAS, R. Studies on application as precursor of selenotriethionate and the mechanism of seleniumization polyamide 6 films. *Materials science (medžiagotyra)*, 2009, 15, 224–249. ISSN 1392–1320.
322. MATUKONIS, A., Palaima, J., Vitkauskas, A. Tekstilės medžiagotyra. Vilnius: Mokslas, 1976.
323. RINALDI, R., SCHÜTH, F. Acid Hydrolysis of Cellulose as the Entry Point into Biorefinery Schemes. *ChemSusChem*, 2009, 2, 1096 – 1107. <https://doi.org/10.1002/cssc.200900188>.
324. ELIMANTING., PU, Y., ZIQIN, W., XIAOLEI, Z., YIPING, L., MING, L. Eliminating the hairiness of ramie fabrics by microdissolution technology in copper ammonia solution. *Cellulose*, 2021, 28, 8177–8185. <https://doi.org/10.1007/s10570-021-04023-1>.
325. KOREN, B., FRIEDMAN, O., MAMAN, N., MAMAN, N., EZERSKY, V., GOLAN, Y. Sample preparation induced phase transitions in solution deposited copper selenide thin films. *Royal Society of Chemistry Advances*. 2022, 12, 277. doi: 10.1039/D1RA07947F.
326. GHERMEZGOLI, Z.M., MOEZZI, M., YEKRANG, J., RAFAT, S.A., SOLTANI, P., BAREZ, F. Sound absorption and thermal insulation characteristics of fabrics made of pure and crossbred sheep waste wool. *J. Build. Eng.* 2021, 35, 102060. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2020.102060>.
327. RAGAŠIENE, A., RUSINAVICIUTE, J., MILAŠIENE, D., IVANAUSKAS, R. Comparison of selected chemical properties of fibres from different breeds of dogs and german blackface sheep. *Fibres Text. East. Eur.* 2016, 24. doi: 10.5604/12303666.1215522.
328. Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) Card No. 83-1814 (1997). [interaktyvus]. 1997. [žiūrėta 2021-10-27]: <https://www.icdd.com/>
329. EFFENBERGER, H., PERTLIK, F. Ein Beitrag zur Kristallstruktur von alpha-CuSe (Klockmannit). *New Yearb. Mineral. Mon. Books* 1981, 197–205.
330. MARSH, R.E., PAULING, L., MCCULLOUGH, J.D. *Acta Crystallogr.* 6, 71 (1953).
331. BHUVANESWARI, P. V., RAMAMURTHI, K., RAMESH BABU, R., MOORTHY BABU S. Structural, morphological, optical and electrical properties of Cu_{0.87}Se thin films coated by electron beam evaporation method. *Applied Physics A Materials Science and Processing*, 2015, 120, 1113–1120. <https://doi.org/10.1007/s00339-015-9286-x>.

332. RONGPIPI, S., YE, D., GOMEZ, E.D., GOMEZ, E.W. Progress and Opportunities in the Characterization of Cellulose – An Important Regulator of Cell Wall Growth and Mechanics. *Frontiers in Plant Science*, 2019, 9, 1894. <https://doi.org/10.3389/fpls.2018.01894>.
333. PARK, S., BAKER, J.O., HIMMEL, M.E. et al. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance. *Biotechnol Biofuels*, 2010, 3, 10. <https://doi.org/10.1186/1754-6834-3-10>.
334. NOMURA, S., KUGO, Y. & ERATA, T. 13C NMR and XRD studies on the enhancement of cellulose II crystallinity with low concentration NaOH post-treatments. *Cellulose*, 2020, 27, 3553–3563. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03036-6>.
335. JIN, E., GUO, J., YANG, F., ZHU, Y., SONG, J., JIN, Y., ROJAS, O. J. On the polymorphic and morphological changes of cellulose nanocrystals (CNC-I) upon mercerization and conversion to CNC-II, *Carbohydrate Polymers*, 2016, 143, 327-335. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.01.048>.
336. PATIL, P.A., WANI, P.A. Growth and Morphology of CdS Crystals by Flux Method. *Cryst. Res. Technol.* 2001, 36, 371–378. [https://doi.org/10.1002/1521-4079\(200106\)36:4/5<371::AID-CRAT371>3.0.CO;2-1](https://doi.org/10.1002/1521-4079(200106)36:4/5<371::AID-CRAT371>3.0.CO;2-1).
337. TASKER, P. W. The stability of ionic crystal surfaces. *Journal of Physics C: Solid State Physics*. 1979, 12, 4977.
338. OHRING, M. Chapter 1 - A Review of Materials Science, *Materials Science of Thin Films (Second Edition)*, *Academic Press*, 2002, 1-56.
339. HUANG, H., YAN, L., GUO, Y., LIN, H.L., CHEN, L., YANG, L.F., XIE, Y.J., BIAN, J. Morphological, mechanical and thermal properties of PA6 nanocomposites Co-Incorporated with Nano-Al₂O₃ and graphene oxide fillers, *Polymer*, 2020, 188, 122119. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.122119>.
340. MAHMUD, M. B., ANSTEY, A., SHAA YEGAN, V., LEE, P. C., PARK, C. B. Enhancing the mechanical performance of PA6 based composites by altering their crystallization and rheological behavior via in-situ generated PPS nanofibrils, *Composites Part B: Engineering*, 2020, 195, 108067. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108067>.
341. CHENG, Z.L., MA, L., LIU, Z. A study on synergistic reinforcing effect of halloysite nanotubes/diatomite mixture-filled polymer (PP and PA6) composites, *Plast. Rubber. Compos.*, 2018, 47 (6), 249-257. <https://doi.org/10.1080/14658011.2018.1471252>.
342. LIU, Y., JIANG, S., YAN, W., QIN, J., HE, M., QIN, S., YU, J. Enhanced mechanical and thermal properties of polyamide 6/p(N-(4-F-Phenylmaleimide)-alt-styrene) composites based on interfacial complexation inducing crystal transformation. *Polymer*, 2021, 214, 123327. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.123327>.
343. KAZEMI, Y., KAKROODI, A.R., MARK, L.H., FILLETTER, T., PARK, C.B. Effects of polymer-filler interactions on controlling the conductive network formation in polyamide 6/multi-Walled carbon nanotube composites. *Polymer*, 2019, 178, 121684. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.121684>.

344. ZHANG, J., GAO, X., YU, W., LIU, H., WANG, X., ZHANG, X. Polyamide 66 fibers synergistically reinforced with functionalized graphene and multi-walled carbon nanotubes, *Materials Chemistry and Physics*, 2021, 271, 124898. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124898>.
345. CHEN, J., XU, H., LIU, C., MI, L., SHEN, C. The effect of double grafted interface layer on the properties of carbon fiber reinforced polyamide 66 composites, *Composites Science and Technology*, 2018, 168, 20-27. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2018.09.007>.
346. MENG MENG, Q., HAIJUAN, K., XIAOMA, D., ZHIFENG, H., LUWEI, Z., YUANZHI, C., MUHUO, Y. Study on the changes of structures and properties of PAN fibers during the cyclic reaction in supercritical carbon dioxide, *Polymers*, 2019, 11, 402. <https://doi.org/10.3390/polym11030402>.
347. KRYLOVA, V., DUKŠTIENĖ, N., LELIS, M., TUČKUTĖ, S. PES/PVC textile surface modification by thermo-chemical treatment for improving its hydrophilicity, *Surfaces and Interfaces*, 2021, 25, 101184. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101184>.
348. IVANAUSKAS, R., BALTRUSAITIS, J. Synthesis and surface properties of polyamide-Cu₂Se composite thin films. *Appl. Surf. Sci.* 2013, 283. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.06.116>.
349. LI, B., LIU, N., LI, Y., JING, W., FAN, J., LI, D., ZHANG, L., ZHANG, X., ZHANG, Z., & WANG, L. Reduction of selenite to red elemental selenium by *Rhodospseudomonas palustris* strain N. *PLoS One*. 2014, 9(4), e95955. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0095955>.
350. AL-GHAFRI, B., BORA, T., SATHE, P., DOBRESTOV, S., ALABRI, M. Photocatalytic microbial removal and degradation of organic contaminants of water using PES fibers, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 233, 136-142. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.03.095>.
351. HUSSAIN, R.A., HUSSAIN, I. Copper selenide thin films from growth to applications, *Solid State Sciences*, 2020, 100, 106101. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.106101>.
352. KARACA, E., KAHRAMAN, N., OMEROGU, S., BECERIR, B. Effects of Fiber Cross Sectional Shape and Weave Pattern on Thermal Comfort Properties of Polyester Woven Fabrics. *FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe*, 2012, 20, 3(92), 67-72. ISSN: 1230-3666.
353. MILITKÝ, J., VENKATARAMAN, M., MISHRA, R. 12 - The chemistry, manufacture, and tensile behavior of polyamide fibers, *In The Textile Institute Book Series, Handbook of Properties of Textile and Technical Fibres (Second Edition)*, Woodhead Publishing, 2018, 367-419. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101272-7.00012-2>.
354. KIM, H., LEE, Y. J., LEE, S., J., CHUNG, Y., S., YOO, Y. Fabrication of carbon papers using polyacrylonitrile fibers as a binder. *Journal of Materials Science*, 2014, 49(10), 3831-3838. <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8096-4>.
355. FARUQUE, A.L., REMADEVI, M.A., GUIRGUIS, R., et al. Graphene oxide incorporated waste wool/PAN hybrid fibres. *Scientific Reports*, 2021, 11, 12068. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-91561-0>.

356. PATIL, P.A., WANI, P.A. Growth and Morphology of CdS Crystals by Flux Method. *Cryst. Res. Technol.* 2001, 36, 371–378. [https://doi.org/10.1002/1521-4079\(200106\)36:4/5<371::AID-CRAT371>3.0.CO;2-1](https://doi.org/10.1002/1521-4079(200106)36:4/5<371::AID-CRAT371>3.0.CO;2-1).
357. LI, W., ZHAO, Y., WANG, X. Effect of surface modification on the dynamic heat and mass transfer of wool fabrics. *J. Therm. Biol.* 2019, 85, 102416. <https://doi.org/10.1016/j.jtherbio.2019.102416>.
358. CHEN, N., LIU, C.K., BROWN, E.M., LATONA, N. Environment-friendly treatment to reduce photoyellowing and improve UV-blocking of wool. *Polym. Degrad. Stab.* 2020, 181, 109319. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109319>.
359. NOMAN, M.T., PETRU, M. Effect of Sonication and Nano TiO₂ on Thermophysiological Comfort Properties of Woven Fabrics. *ACS Omega.* 2020, 5, 11481 – 11490. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c00572>.
360. HASAN, K. M. F., HORVATH, P. G., ALPAR, T. Thermomechanical Behavior of Methylene Diphenyl Diisocyanate- Bonded Flax/Glass Woven Fabric Reinforced Laminated Composites, *ACS Omega*, 2021, 2021, 6, 9, 6124–6133. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c04798>.
361. CHAHROUR, M. K., HOSEN, M. A., GOH, Y., TONG, T. Y., YAP, S. P., KHADIMALLAH, M. A. Failure Mechanisms of Structural Bamboo Using Microstructural Analyses, *Advances in Materials Science and Engineering*, 2021, Article ID 1571905, 10. <https://doi.org/10.1155/2021/1571905>.
362. ZAIDI, S.D.A., WANG, C., GYÖRGY, B.I.; SUN, C., YUAN, H., TIAN, L., CHEN, J. Iron and silicon oxide doped/PAN-based carbon nanofibers as free-standing anode material for Li-ion batteries. *J. Colloid Interface Sci.* 2020, 569, 164–176. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.02.059>.
363. KAISER HAIDER, M., SUN, L., ULLAH, A., ULLAH, S., SUZUKI, Y.; PARK, S., KATO, Y., TAMADA, Y., KIM, I.S. Polyacrylonitrile/Carbon Black nanoparticle/Nano-Hydroxyapatite (PAN/nCB/HA) composite nanofibrous matrix as a potential biomaterial scaffold for bone regenerative applications. *Mater. Today Commun.* 2021, 27, 102259. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102259>.
364. L, M.-Y., GE, H.-Y., CHEN, J. Study on the chemical structure and skin-core structure of polyacrylonitrile-based fibers during stabilization. *J. Polym. Res.* 2009, 16, 513–517. <https://doi.org/10.1007/s10965-008-9254-7>.
365. JIN, L., ZHOU, F., WU, S., CUI, C. Development of novel segmented-pie microfibers from copper-carbon nanoparticles and pol-yamide composite for antimicrobial textiles application. *Text. Res. J.* 2022, 92, 3–14. <https://doi.org/10.1177/0040517521993484>.
366. BELMONTE, E., MONTE, M.D., HOFFMANN, C.J., QUARESIMIN, M. Damage initiation and evolution in short fiber reinforced pol-yamide under fatigue loading: Influence of fiber volume fraction. *Compos. Part B Eng.* 2017, 113, 331–341. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.01.023>.
367. LIU, M., LADEGAARD SKOV, A., LIU, S.H., YU, L.Y., XU, Z.L. A Facile Way to Prepare Hydrophilic Homogeneous PES Hollow Fiber Membrane via Non-Solvent Assisted Reverse Thermally Induced Phase Separation (RTIPS) Method. *Polymers*, 2019, 11, 269. <https://doi.org/10.3390/polym11020269>.

368. MEMIŞ, N.K., KAPLAN, S. Wool fabric having thermal comfort management function via shape memory polyurethane finishing. *J. Text. Inst.* 2020, 111, 734–744. <https://doi.org/10.1080/00405000.2019.1661936>.
369. GHERMEZGOLI, Z.M., MOEZZI, M., YEKRANG, J., RAFAT, S.A., SOLTANI, P., BAREZ, F. Sound absorption and thermal insulation characteristics of fabrics made of pure and crossbred sheep waste wool. *J. Build. Eng.* 2021, 35, 102060. <https://doi.org/10.1016/j.job.2020.102060>.
370. CHANDWANI, N., DAVE, P., JAIN, V., NEMA, S., MUKHERJEE, S. Improving anti-felting characteristics of Merino wool fiber by 2.5 MHz atmosphere pressure air plasma. *J. Phys. Conf. Ser.* 2017, 823, 12010. doi :10.1088/1742-6596/823/1/012010.
371. RAGAIŠIENĖ, A., RUSINAVIČIŪTĖ, J., MILAŠIENĖ, D., IVANAUSKAS, R. Comparison of selected chemical properties of fibres from different breeds of dogs and german blackface sheep. *Fibres Text. East. Eur.* 2016, 24. Doi: 10.5604/12303666.1215522.
372. PEETS, P., KAUPMEES, K., VAHUR, S., LEITO, I. Reflectance FT-IR spectroscopy as a viable option for textile fiber identification. *Herit. Sci.* 2019, 7, 93. <https://doi.org/10.1186/s40494-019-0337-z>.
373. MIRNEZHAD, S., SAFAPOUR, S., SADEGHI-KIAKHANI, M. Dual-mode adsorption of cochineal natural dye on wool fibers: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *Fibers Polym.* 2017, 18, 1134–1145. <https://doi.org/10.1007/s12221-017-6923-3>.
374. HOSPODAROVA, V., SINGOVSKA, N., STEVULOVA, E., Characterization of Cellulosic Fibers by FTIR Spectroscopy for Their Further Implementation to Building Materials. *American Journal of Analytical Chemistry*, 2018, 1.9 No.6. doi: 10.4236/ajac.2018.96023.
375. CICHOSZ, S., MASEK, A. IR Study on Cellulose with the Varied Moisture Contents: Insight into the Supramolecular Structure. *Materials*, 2020, 13, 4573. <https://doi.org/10.3390/ma13204573>.
376. POLETO, M., PISTOR, V., ZENI, M., ZATTERA, A. J. Crystalline properties and decomposition kinetics of cellulose fibers in wood pulp obtained by two pulping processes, *Polymer Degradation and Stability*, 2011, 96(4), 679-685. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.12.007>.
377. CICHOSZ, S., MASEK, A. IR Study on Cellulose with the Varied Moisture Contents: Insight into the Supramolecular Structure. *Materials*, 2020, 13, 4573. <https://doi.org/10.3390/ma13204573>.
378. POPESCU, M.C., POPESCU, C.M., LISA, G. AND SAKATA, Z. Evaluation of Morphological and Chemical Aspects of Different Wood Species by Spectroscopy and Thermal Methods. *Journal of Molecular Structure*, 2011, 988, 65-72. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2010.12.004>.
379. ZHANG, L., LI, X., ZHANG, S. ET AL. Micro-FTIR combined with curve fitting method to study cellulose crystallinity of developing cotton fibers. *Anal Bioanal Chem.* 2021, 413, 1313–1320. <https://doi.org/10.1007/s00216-020-03094-6>.

380. EL-SAKHAWY, M., KAMEL, S., SALAMA A., HEBAT-ALLAH S. PREPARATION T. Preparation And Infrared Study Of Cellulose Based Amphiphilic Materials, *Cellulose Chem. Technol.*, 2018, 52 (3-4), 193-200.
381. LEE, C.M., KUBICKI, J.D., FAN, B., ZHONG, L., JARVIS, M.C., KIM, S.H. Hydrogen-Bonding Network and OH Stretch Vibration of Cellulose: Comparison of Computational Modeling with Polarized IR and SFG Spectra. *J. Phys. Chem. B*, 2015, 119, 15138–15149. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b08015>.
382. POLETTO, M., ORNAGHI, H.L., ZATTERA A. J. Native Cellulose: Structure, Characterization and Thermal Properties. *Materials*, 2014, 7, 6105-6119. <https://doi.org/10.3390/ma7096105>.
383. MONDAL, M. I. H., ISLAM, M. K., FIROZ, A. Effect of Silane Coupling Agents on Cotton Fibre Finishing. *Journal Of Natural Fibers*, 2021, 1-14. <https://doi.org/10.1080/15440478.2021.1875382>.
384. MOAWIA. R.M. et al. Radiation Physics and Chemistry 122 (2016) 35–42. *Radiation Physics and Chemistry - Journal – Elsevier*.
385. SHARMA, B., SHAH, D.U., BEAUGRAND, J. et al. Chemical composition of processed bamboo for structural applications. *Cellulose*, 2018, 25, 3255–3266. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1789-0>.
386. CHOI, H.Y., LEE, J.S. Effects of surface treatment of ramie fibers in a ramie/poly(lactic acid) composite. *Fibers Polym*, 2012, 13, 217–223. <https://doi.org/10.1007/s12221-012-0217-6>.
387. SOUZA, N. F., PINHEIRO, J. A., PRISCILA, S., SARAIVA, et al. MorsyleideDevelopment of Chlorine-Free Pulping Method to Extract Cellulose Nanocrystals from Pressed Oil Palm Mesocarp Fibers. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 2015, 9, 1–8. <https://doi.org/10.1166/jbmb.2015.1525>.
388. SHA, K., HU, Y. L., WANG Y. H., XIAO, R. Preparation of flame retardant polyamide 6/ melamine cyanurate via in situ polymerisation and its characterisation, *Materials Research Innovations*, 2014, 18, 4, S4-843-S4-847. <https://doi.org/10.1179/1432891714Z.000000000804>.
389. TUNA, B., BENKREIRA, H. Chain Extension of Polyamide 6/Organoclay Nanocomposites. *Polymer Engineering And Science*, 2019 , 1234-124. <https://doi.org/10.1002/pen.25106>.
390. ALENAZI, A., HUSSEIN, M. A., ALAMRY, K. A., ASIRI, A. M. Nanocomposite-Based Aminated Polyethersulfoneand Carboxylate Activated Carbon for EnvironmentalApplication. A Real Sample Analysis, *Journal of Carbon Research*, 2018, 4, 30. <https://doi.org/10.3390/c4020030>.
391. HE, Y., MIAO, J., CHEN, S., ZHANG, R., ZHANG, L., TANG, H., YANG, H. Preparation and characterization of a novelpositively charged composite hollow fibernanofiltration membrane based on chitosanlactate. *RSC Advances*, 2019, 9(8), 4361-436. doi: 10.1039/C8RA09855G.
392. MICKEVIČIUS, D. Cheminės analizės metodai: vadovėlis. Vilnius, Žiburio. 1998
393. ELAGIB, T., HASSAN, E. A. M., LIU, B., ELAGIB, T., HASSAN, E. A. M LIU, B., HAN, K., HUO, Y. M. Evaluation of composite PAN fibers incorporatedwith carbon nanotubes and titania and their performance during the

- microwave-induced pre-oxidation, *Carbon Letters*, 2019, 30(3), 1-11. <https://doi.org/10.1007/s42823-019-00092-2>.
394. PAWDE, S., DESHMUKH, K. Influence of γ irradiation on the properties of polyacrylonitrile films. *J Appl Polym Sci*. 2008, 110(5), 2569–25789. <https://doi.org/10.1002/app.28761>.
395. PARK, M., CHOI, Y., LEE, S-Y., KIM, H-Y., PARK, S-J. Influence of electron-beam irradiation on thermal stabilization process of polyacrylonitrile fibers. *J Ind Eng Chem*. 2017, 20(4), 1875–1878. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.09.006>.
396. FU, Z., MA, J., DENG, Y., WU, G., CAO, C., ZHANG, H. Structural evolution of poly (acrylonitrile-co-dimethyl itaconate) copolymer during thermal oxidative stabilization. *Polym Adv Technol*, 2015, 26(4), 322–329. <https://doi.org/10.1002/pat.3455>.
397. KOOZEKONAN, A. G., ESMAEILPOUR, M. R. M., KALANTARY, S., KARIMI, A., AZAM, K., MOSHIRAN, V. A. Fabrication and characterization of PAN/CNT, PAN/TiO₂, and PAN/CNT/TiO₂ nanofibers for UV protection properties. *The Journal Of The Textile Institute*. 2021, 112, 946-954. <https://doi.org/10.1080/00405000.2020.1813408>.
398. SHITUA, I. G., TALIBA, A., CHI, L. Y. Influence of tartaric acid concentration on structural and optical properties of CuSe nanoparticles synthesized via microwave assisted method. *Results in Physics*, 2020, 17, 103041. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2020.103041>.
399. Committee for Conformity Assessment on Accreditation and Certification of Functional and Technical Textiles. Specified Re-Requirements of Electromagnetic Shielding Textiles. 2010. Available online: <http://www.ftts.org.tw/images/fa003E.pdf>
400. KING, J.A., PISANI, W.A., KLIMEK-MCDONALD, D.R., PERGER, W.F., ODEGARD, G.M., TURPEINEN, D.G. Shielding effectiveness of carbon-filled polypropylene composites. *J. Compos. Mater.* 2016, 50, 2177–2189. <https://doi.org/10.1177/0021998315602326>.
401. LI, Q., BRADY, P.R., WANG, X. The Effect of PH on Wool Fiber Diameter and Fabric Dimensions. *Text. Res. J.* 2009, 79, 953–957. DOI: 10.1177/0040517508099390.

Olga Belukhina
olga.belukhina@gmail.com

2010-2014	Kaunas University of Technology Faculty of Mechanical Engineering and Design Biomechanics engineering (Bachelor 's degree)
2015-2017	Kaunas University of Technology Faculty of Mechanical Engineering and Design Polymer and textile technologies (Master 's degree)
2017-2022	Kaunas University of Technology Faculty of Mechanical Engineering and Design Materials Engineering (Doctor 's degree)

**Moksliniai straipsniai disertacijos tema:
Web of Science duomenų bazėje indeksuotuose leidiniuose su cituojamumo
rodikliu (JCR SCIE) Tarptautinėse (užsienio) leidyklose:**

1. Belukhina, O., Milasiene, D., Ivanauskas, R. Investigation of the Possibilities of Wool Fiber Surface Modification with Copper Selenide. *Materials* 2021, 14, 1648. <https://doi.org/10.3390/ma1407164>
2. Milasiene, D., Belukhina, O., Ivanauskas, R. Effect of Copper Selenide Modification on the Conductivity of PA6, PA66, PAN, and PES Fibers. *Materials*, 2022, 15, 4320. <https://doi.org/10.3390/ma15124320>

Konferencijų pranešimų medžiagoje Tarptautinėse (užsienio) leidyklose

1. [P1d; PL; OA] Belukhina, Olga; Milasiene, Daiva; Ivanauskas, Remigijus. Studies of the possibility of estimating the growth of the Cu_xSe layer from the change in the mass of fibres // Autex conference proceedings: 21st World textile conference Autex 2022: Passion for Innovation: June 7-10, 2022, Lodz, Poland. Lodz : Lodz university of technology press, 2022. ISBN 9788366741751. p. 173-177. DOI: 10.34658/9788366741751.36. [M.kr.: N 003, T 008] [Indėlis: 0,334]

Nacionalinėse (Lietuvos) leidyklose:

1. [P1d; LT] Belukhina, Olga; Silėnaitė, Greta; Milašienė, Daiva; Ivanauskas, Remigijus. Studies on the changes in tensile properties of polymeric fibres due to Cu_xSe treatment process // International young researchers conference "Industrial engineering 2020" notification material = Tarptautinės jaunųjų tyrėjų konferencijos „Pramonės inžinerija 2020“ pranešimų medžiaga. Kaunas : Technologija. ISSN 2538-6727. 2020, p. 27-34. DOI: 10.5755/e01.2538-6727.2020. [M.kr.: N 003, T 008] [Indėlis: 0,250]

Mokslinīs konferencijas:

1. [T2; PT] Milasiene, Daiva; Ivanauskas, Remigijus; Belukhina, Olga. Influence of treatment conditions on the Ag₂Se coated natural fibres electrical conductivity // CNF2019: 4th international conference on natural fibers smart sustainable solutions, Porto, Portugal, July 1-3, 2019 / edited by R. Figueiro. Guimarães : TecMinho, 2019. ISBN 9789728600303. p. 366-367. [M.kr.: N 003, T 008]
2. [T2; PT] Belukhina, Olga; Milasiene, Daiva; Ivanauskas, Remigijus. Investigation of possibilities of natural fibre surface modification with copper selenide // ICNF2019: 4th international conference on natural fibers smart sustainable solutions, Porto, Portugal, July 1-3, 2019 / edited by R. Figueiro. Guimarães : TecMinho, 2019. ISBN 9789728600303. p. 368-369. [M.kr.: T 008, N 003]
3. [T3; HR] Milasiene, Daiva; Ivanauskas, Remigijus; Belukhina, Olga. Influence of polyamide fibre treatment conditions on the quality of silver selenide layer // Magic world of textiles: 9th international textile clothing & design conference, October 7-10, 2018, Dubrovnik, Croatia : final programme. Zagreb : University of Zagreb. 2018, BP5, p. 1. [M.kr.: T 008]
4. [T3; LV] Belukhina, O.; Milašienė, D.; Ivanauskas, R. Influence of silver selenide treatment conditions on the behaviour of different natural fibre // Baltic polymer symposium 2018, Jurmala, Latvia, September 12-14: programme and proceedings / organised by Institute of Polymer Materials Riga Technical University, ... [et al.]. [Riga] : [s.n.]. 2018, p. 111. [M.kr.: T 008, N 003]
5. [T2; PT; OA] Milašienė, Daiva; Ivanauskas, Remigijus; Belukhina, Olga. Peculiarities of the silver selenide layers formation on the different nature fibers surface // AuxDefense 2018: 1st world conference on advanced materials for defense, 3-4 September 2018, Lisbon, Portugal: book of abstracts / edited by R. Figueiro. Guimarães : TecMinho, 2018. ISBN 9789892086668. p. 163-164. [M.kr.: N 003, T 008]
6. [T2; LT] Belukhina, Olga; Milašienė, Daiva; Ivanauskas, Remigijus. Influence of waste fibers nature on the quality of silver selenide layer // Advanced materials and technologies: book of abstracts of 20th international conference - school, 27-31 August 2018, Palanga, Lithuania. Kaunas : Kaunas University of Technology. ISSN 1822-7759. 2018, P101, p. 135. [M.kr.: T 008, N 003]
7. [T3; LV] Milašienė, D.; Belukhina, O. Peculiarities of tire textile waste reprocessing to liquid hydrocarbons // Baltic polymer symposium 2018, Jurmala, Latvia, September 12-14: programme and proceedings / organised by Institute of Polymer Materials Riga Technical University, ... [et al.]. [Riga] : [s.n.]. 2018, p. 76. [M.kr.: T 008]

PADEKA

Nuoširdžiai dėkoju savo mokslinio darbo vadovei v. m. d. dr. Daivai Milašienei ir moksliniam konsultantui doc. dr. Remigijui Ivanauskui už pagalbą, didžiulę kantrybę, nuolatinę paskatą studijuojant ir rengiant disertaciją. Dėkoju už nuolatinę pagalbą, o labiausiai už pasitikėjimą ir didžiulį palaikymą. Jų vizijos, idėjos ir komentarai įvairiais aktualiais klausimais prisidėjo prie šios disertacijos kokybės. Dėkoju savo šeimai už didelę kantrybę ir toleranciją disertacijos rašymo metu.

Šį darbą skiriu savo sesei: nenustok svajoti.

UDK 677.08+677.017+661.856+620.284](043.3)

SL 344. 2023-05-05, 24 leidyb. apsk. I. Tiražas 14 egz. Užsakymas 72.
Išleido Kauno technologijos universitetas, K. Donelaičio g. 73, 44249 Kaunas
Spausdino leidyklos „Technologija“ spaustuvė, Studentų g. 54, 51424 Kaunas

