

**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS**

Vitalija Danienė

**ELEKTRINIO VERPIMO PROCESŲ, SKIRTŲ NANOPLUOŠTŲ GAMYBAI,
PALYGINAMASIS VERTINIMAS**

Baigiamasis magistro projektas

Vadovas
Doc. Inga Stasiulaitienė

KAUNAS, 2017

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

**ELEKTRINIO VERPIMO PROCESŲ, SKIRTŲ
NANOPLUOŠTŲ GAMYBAI, PALYGINAMASIS VERTINIMAS**

Baigiamasis magistro projektas
Aplinkosaugos inžinerija (kodas 621H17001)

Vadovas

Doc. Inga Stasiulaitienė

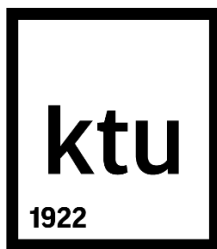
Recenzentas

Doc. dr. D. Martuzevičius

Projektą atliko

Vitalija Daniienė

Kaunas, 2017



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

Cheminės technologijos fakultetas

Vitalija Danienė

Aplinkosaugos inžinerija, 621H17001

„Elektrinio verpimo procesų, skirtų nanopluoštų gamybai, palyginamasis vertinimas“

AKADEMINIO SĄŽININGUMO DEKLARACIJA

2017 m.

Birželio

09 d.

Kaunas

Patvirtinu, kad mano, **Vitalijos Danienės**, baigiamasis projektas tema „Elektrinio verpimo procesų, skirtų nanopluoštų gamybai, palyginamasis vertinimas“ yra parašytas visiškai savarankiškai ir visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs. Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

(vardas, pavardė)

(parašas)

TURINYS

SANTRAUKA.....	6
SUMMARY	7
SANTRUMPOS.....	8
ĮVADAS.....	11
1. LITERATŪROS APŽVALGA	13
1.1. NANOMEDŽIAGOS	13
1.2. NANOPLUOŠTAI	14
1.2.1. Polimerai nanopluoštų gamybai	15
1.3. ELEKTRINIO VERPIMO METODAS	18
1.3.1. Elektrinio verpimo procesas	18
1.3.2. Tirpiklinio ir betirpiklio elektrinio verpimo procesų palyginimas	20
1.4. NANOMEDŽIAGŲ GAMYBOS POVEIKIO APLINKAI VERTINIMAS	22
1.4.1. Poveikio aplinkai vertinimas	22
1.4.2. Nanomedžiagų poveikio aplinkai vertinimas	22
1.4.3. Nanopluoštų gamybos tirpiklinio elektrinio verpimo būdu poveikio aplinkai vertinimas .	23
1.4.4. Bio – pagrindo ir petropolimerų gamybos poveikis aplinkai	24
2. METODIKA	26
2.1. BŪVIO CIKLO VERTINIMAS.....	27
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	30
3.1. ELEKTRINIO VERPIMO PROCESŲ INVENTORINĖ ANALIZĖ	30
3.2. A1, A2 IR A3 PROCESŲ PASEKMIŲ POVEIKIO KATEGORIJOMS PALYGINAMASIS VERTINIMAS	31
3.3. A11 ir A22 PROCESŲ PASEKMIŲ POVEIKIO KATEGORIJOMS PALYGINAMASIS VERTINIMAS	36
3.4. A1 ir A11 PROCESŲ PASEKMIŲ POVEIKIO KATEGORIJOMS PALYGINAMASIS VERTINIMAS	38
3.5. B1 ir B2 PROCESŲ PASEKMIŲ POVEIKIO KATEGORIJOMS PALYGINAMASIS VERTINIMAS	41
3.6. A1 ir B1 PROCESŲ PASEKMIŲ POVEIKIO KATEGORIJOMS PALYGINAMASIS VERTINIMAS	44
IŠVADOS	46
LITERATŪRA.....	48

LENTELĖS

1.1 lentelė. BEV ir TEV procesų palyginimas	21
1.2 lentelė. Bio-pagrindo polimerų ir petropolimerų specifinės energijos sunaudojimas ir išskiriamų šiltnamio efektą sukeliančių dujų kiekis.....	25
2.1 lentelė. Procesų ir apalinkos sąlygos.....	26
2.2 lentelė. ReCiPe baigties/pasekmių (H) V1.11/Europa ReCiPe H/A metodo normalizavimo ir svertiniai koeficientai poveikio kategorijoms	29
3.1 lentelė. A1, A2 ir A3 procesų įvediniai ir išvediniai.....	30
3.2 lentelė. A11 ir A22 procesų įvediniai ir išvediniai.....	31
3.3 lentelė. B1 ir B2 procesų įvediniai ir išvediniai	31
3.4 lentelė. Tirpiklių žalumo indeksai	35

PAVEIKSLAI

1.1 pav. Nanomedžiagų klasifikacija: (a) 0 dimensijos, (b) 1 dimensijos, (c) 2 dimensijų, (d) 3 dimensijų	13
1.2 pav. Globali nanomedžiagų rinka (2010 – 2020 m.).....	14
1.3 pav. JAV nanopluoštų rinkos pajamos pagal produktus, 2014 – 2024 m. (mln. JAV dolerių).....	15
1.4 pav. Biopolimerų klasifikacija	16
1.5 pav. Tipiškos BEV sistemos schema (A) ir TEV sistemos schema (B)	18
1.6 pav. Įkrauto skysčio lašo išeinančio iš verptuvo evoliucija (A) ir (B) TEV procese.....	19
1.7 pav. Ličio geležies fosfato – anglies nanopluošto gamybos indėlio analizė pagal CML-IA medianos indikatorius. Neigiamos vertės rodo santykinį potencialiai išvengiamą poveikio aplinkai potencialą dėl medžiagos arba šilumos atgavimo.	23
2.1 pav. Santykiai tarp būvio ciklo inventorinių duomenų (kairėje), vidurinio taško indikatoriaus (viduryje) ir baigties/pasekmių indikatoriaus (dešinėje) ReCiPe metodikoje	28
3.1 pav. TEV (a) ir BEV (b) sistemos ribos.....	30
3.2 pav. A1, A2, A3 procesų pasekmių kiekvienai poveikio kategorijai atskirai su elektros energijos įvediniais (a) ir be (b) normalizuotas palyginamasis vertinimas.....	32
3.3 pav. A1, A2, A3 procesų pasekmių kiekvienai poveikio kategorijai atskirai su elektros energijos įvediniais (a) ir be (b) svertinis palyginamasis vertinimas.....	33
3.4 pav. A1, A2, A3 procesų poveikio visoms poveikio kategorijoms su elektros energijos įvediniais (a) ir be (b) svertinis palyginamasis vertinimas	34
3.5 pav. A11 ir A22 procesų pasekmių kiekvienai poveikio kategorijai atskirai su elektros energijos įvediniais (a) ir be (b) normalizuotas palyginamasis vertinimas.....	36
3.6 pav. A11 ir A22 procesų pasekmių kiekvienai poveikio kategorijai atskirai su elektros energijos įvediniais (a) ir be (b) svertinis palyginamasis vertinimas.....	37
3.7 pav. A11 ir A22 procesų poveikio visoms poveikio kategorijoms su elektros energijos įvediniais (a) ir be (b) svertinio vertinimo metodu	38
3.8 pav. A11 ir A22 procesų pasekmių kiekvienai poveikio kategorijai atskirai su elektros energijos įvediniais (a) ir be (b) normalizuotas palyginamasis vertinimas.....	39
3.9 pav. A1 ir A11 procesų pasekmių kiekvienai poveikio kategorijai atskirai su elektros energijos įvediniais (a) ir be (b) svertinis palyginamasis vertinimas	40
3.10 pav. A1 ir A11 procesų poveikio ^F visoms poveikio kategorijoms su elektros energijos įvediniais (a) ir be (b) svertinis palyginamasis vertinimas	41

3.11 pav. B1 ir B2 procesų pasekmių kiekvienai poveikio kategorijai atskirai normalizuotas palyginamasis vertinimas	42
3.12 pav. B1 ir B2 procesų pasekmių kiekvienai poveikio kategorijai atskirai svertinis palyginamasis vertinimas	42
3.13 pav. B1 ir B2 procesų pasekmių visoms poveikio kategorijoms svertinis palyginamasis vertinimas.....	43
3.14 pav. A1 ir B1 procesų pasekmių kiekvienai poveikio kategorijai atskirai normalizuotas palyginamasis vertinimas	44
3.15 pav. A1 ir B1 procesų pasekmių kiekvienai poveikio kategorijai atskirai svertinis palyginamasis vertinimas	45
3.16 pav. A1 ir B1 procesų pasekmių visoms poveikio kategorijoms svertinis palyginamasis vertinimas.....	45

Danienė, Vitalija. Elektrinio verpimo procesų, skirtų nanopluoštų gamybai, palyginamasis vertinimas. *Magistro* baigiamasis projektas / vadovas doc. Inga Stasiulaitienė; Kauno technologijos universitetas, cheminės technologijos fakultetas.

Mokslo kryptis ir sritis: Bendroji inžinerija, technologijos mokslai

Reikšminiai žodžiai: *elektrinis verpimas, polikaprolaktonas, būvio ciklo vertinimas, nailonas 6, bio – polimerai, tirpikliai*

Kaunas, 2017. 53 p.

SANTRAUKA

Elektrinis verpimas pripažintas kaip efektyvus būdas polimerų nanopluoštų gamybai. Elektrinio verpimo metodas yra išskirtas į du tipus: tirpiklinį elektrinį verpimą ir betirpiklį elektrinį verpimą. Literatūroje yra daug informacijos apie tirpiklinį elektrinį verpimą nanopluoštų gamybai, tačiau apie naujesnį – betirpiklį elektrinį verpimą, informacijos stinga. Aplinkosauginiu požiūriu – pastarasis metodas yra draugiškesnis aplinkai, tačiau yra energetiškai intensyvesnis nei tirpiklinis elektrinis verpimas. Nanomedžiagų rinka nuolat auga ir elektrinio verpimo metodas yra dažniausiai naudojamas nanopluoštų gamybos būdas. Šio darbo tikslas yra atlikti betirpiklio ir tirpiklinio elektrinio verpimo gamybos būdais pagamintų nanopluoštų palyginamąjį vertinimą būvio ciklo vertinimo metodu.

Tyrimas atliktas laboratorinėje skalėje lyginant tirpiklinio ir betirpiklio elektrinio verpimo procesų poveikį žmogaus sveikatai, ekosistemoms ir resursams gaminant polikaprolaktono ir nailono 6 polimerų nanopluoštus. Polikaprolaktono ir nailono 6 nanopluoštams gaminti tirpiklinio elektrinio verpimo būdu buvo parinkti skirtingi polimerų tirpikliai. Darbe siekiama įvertinti kaip polimero bei tirpiklio pasirinkimas lemia nanopluoštų gamybos poveikį aplinkai. Analizė buvo atliekama SimaPro 8.3 programine įranga. Rezultatai analizuojami normalizuoto ir svertinio vertinimo būdais. Procesų funkcinis vienetas – 1 kg pagaminto nanopluošto.

Atlikus normalizuotą poveikio aplinkai vertinimą – didžiausias visų procesų poveikis pasireiškė resursams. Atlikus svertinį poveikio aplinkai vertinimą – didžiausias visų procesų poveikis pasireiškė žmogaus sveikatai. Palyginus nailono 6 ir polikaprolaktono nanopluoštų gamybos procesus – gauta, kad poveikis aplinkai yra didesnis gaminant nailono 6 nanopluoštą, visais atvejais. Palyginus tirpiklinio ir betirpiklio elektrinio verpimo procesus gaminant polikaprolaktono nanopluoštą – gauta, kad betirpiklio elektrinio verpimo proceso poveikis aplinkai yra kur kas mažesnis nei tirpiklinio.

Danienė, Vitalija. *Comparative Assessment Of Electrospinning Processes Used For Nanofiber Production: Master's thesis / supervisor doc.* Inga Stasiulaitienė. The Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Research area and field: General Engineering, Technological Sciences

Keywords: *electrospinning, polycaprolactone, nylon 6, life cycle assessment, biopolymers, petropolymers, solvents*

Kaunas, 2017. 53 p.

SUMMARY

Electrospinning is recognized as an effective way for nanofiber production. Electrospinning method is divided into two types: solution electrospinning and solvent-free electrospinning. The literature is full of information on solvent electrospinning for nanofibers production, but on the more recently developed process – solvent – free electrospinning, there is not much information. From environmental perspective – the latter method is more friendly to the environment, but is more energy intensive than the solvent electrospinning. Nanomaterials market is constantly growing and electrospinning method is the main method for nanofiber production. The aim of this work is to compare solution and solvent – free electrospinning techniques for nanofiber production using life cycle assessment method.

The study was conducted in a laboratory scale. Nylon 6 and polycaprolactone nanofiber production processes were compared based on impact to human health, ecosystems and resources. Different solvents were chosen for polycaprolactone and nylon 6 polymers in solvent electrospinning. The work aims to assess how different polymer and solvent selection impacts environmental impact categories. The analysis was performed using SimaPro 8.3 software. The results were analyzed using normalization and weighting methods. Functional unit of the process – 1 kg of nanofibre.

The results of the normalized environmental impact assessment shows that the most affected environmental impact category was resources. The results of weighted environmental impact assessment shows that the most affected environmental impact category was human health. A comparison of nylon 6 and polycaprolactone nanofibers production processes revealed that the environmental impact was higher of nylon 6 nanofiber production process. A comparison of solution and solvent – free electrospinning processes revealed that environmental impact to impact categories of solution electrospinning was much higher.

SANTRUMPOS

BCV – būvio ciklo vertinimas

BEV – betirpiklis elektrinis verpimas

DCM – dichlormetanas

DMF – dimetilformamidas

EV – elektrinis verpimas

FA – skruzdžių rūgštis

NY6 – nailonas 6

PCL – polikaprolaktonas

TEV – tirpiklinis elektrinis verpimas

TFA – trifluoracto rūgštis

THF – tetrahidrofuranas

IVADAS

Polimerų pluošto diametro sumažinimas nuo mikrometrų (10 – 100 μm) iki nanometrų (10 $\times 10^{-3}$ – 100 $\times 10^{-3}$ μm) pluoštui suteikia nemažai naudingų charakteristikų, tokių kaip: labai didelis paviršiaus ploto ir tūrio santykis (šis nanopluošto santykis gali būti 103 kartus didesnis nei mikropluošto), paviršiaus savybių lankstumas ir pranašesnės mechaninės savybės palyginus su bet kokios kitos formos žinomomis medžiagomis. Pastaraisiais metais polimerų nanopluoštų gamybai dažniausios naudojamos technologijos: piešimas, šablonų sintezė, fazių atskyrimas, savarankiškas susirinkimas, elektrinis verpimas (Huang, Kotaki, Ramakrishna, et al., 2003).

Elektrinis verpimas pripažintas kaip efektyvus būdas polimerų nanopluoštų gamybai (Li, Lyons, Ko, 2004). Elektrinis verpimas yra pluošto formavimo procesas, besiremiantis elektrohidrodinaminiu reiškiniu ir kuris naudoja elektrostatinę energiją pluoštams gaminti iš polimero tirpalo arba lydalo (Brown, Dalton, Hutmacher, 2016). Šis būdas leidžia kontroliuoti pluošto diametrą, morfologiją ir funkcionalumą. Suverpti nanopluoštai pasižymi dideliu specifiniu paviršiaus plotu bei puikiomis porų tarpusavio jungtimis (Fang, Lin, Sutton, et al., 2012). Šios unikalios nanopluoštų savybės suteikia galimybę jų panaudojimui įvairiose srityse, tokiose kaip filtravimas, tekstilė, farmacija, biomedicina, energetika (Li et al., 2004). Tačiau dauguma pluoštų yra sukurta tirpiklinio elektrinio verpimo būdu. Organiniai tirpikliai, naudojami polimerų tirpalui pagaminti, gali užteršti pluoštą bei jų atgavimas didelio masto nanopluoštų gamyboje gerokai padidina gamybos išlaidas bei kelia grėsmę aplinkai (Fang et al., 2012; Li et al., 2004). Tirpiklinio elektrinio verpimo metodas taip pat netinka netirpiems polimerams, tokių kaip polipropilenas (PP) ir polietilenas (PE), apdoroti (Fang et al., 2012).

Pastaruoju metu, vis labiau siekiama švaresnės gamybos, aplinkos saugumo ir didesnio produktyvumo, todėl betirpiklinis elektrinis verpimas tapo susidomėjimo objektu (Li, et al., 2004). Ši technologija yra keliais aspektais pranašesnė už tirpiklinio elektrinio verpimo technologiją: nėra poreikio tirpiklyje tirpinti pluoštą formuojančio polimero; nereikia brangaus tirpalo atgavimo proceso; nerizikuojama tirpiklio sprogimu ar nutekėjimu; išvengiama nanopluošto užteršimo; galima pasiekti 100% našumą. Dėl to šis nanopluoštų gamybos būdas yra ekonomiškesnis bei draugiškesnis aplinkai nei tirpiklinis elektrinis verpimas (Balogh, Dravavolgyi, Ferguson, et al., 2013).

Betirpiklio elektrinio verpimo procesas taip pat susiduria ir su dideliais iššūkiais. Pirmausia, polimero lydalo klampa yra kur kas didesnė nei tirpalo, todėl gaunamas didesnis pluošto skersmuo (dažniausiai pasiekiami tik mikrometrų skalė). Be to, reikalinga technika, dėl temperatūros kontrolės sistemos, yra kur kas sudėtingesnė nei tirpiklinio elektrinio verpimo. Galiausiai, kai

kurie polimerai degraduoja dėl didelių temperatūrų naudojamų šiame apdorojimo procese (Yan, Li, Yang, et al., 2010).

Nepaisant to, nors betirpiklio elektrinio verpimo procesas turi daug pranašumų, šios technologijos galimybė pakeisti tirpiklinį elektrinį verpimą dar nėra visiškai suvokiama, nes per pastaruosius dvidešimt metų atlikta per mažai tyrimų (Fang et al., 2012; Li et al., 2004), todėl šio **darbo tikslas** – atlikti betirpiklio ir tirpiklinio elektrinio verpimo gamybos būdais pagamintų nanopluoštų palyginamąjį vertinimą būvio ciklo vertinimo metodu.

Darbo uždaviniai:

1. atlikti betirpiklio ir tirpiklinio elektrinio verpimo metodų taikymo nanopluoštų gamyboje teorinę apžvalgą;
2. atlikti nailono 6 ir polikaprolaktono gamybos poveikio aplinkai vertinimą;
3. atlikti nailono 6 ir polikaprolaktono gamybos tirpiklinio elektrinio verpimo būdu, naudojant skirtingus tirpiklius, poveikio aplinkai vertinimą;
4. palyginti nailono 6 ir polikaprolaktono nanopluoštų gamybos tirpiklinio ir betirpiklinio elektrinio verpimo būdais poveikį aplinkai laboratorinėmis sąlygomis;
5. suformuluoti išvadas, apibendrinimus ir rekomendacijas.

Tyrimo objektas – nailono 6 ir polikaprolaktono nanopluoštų gamybos procesas tirpiklinio ir betirpiklio elektrinio verpimo būdais.

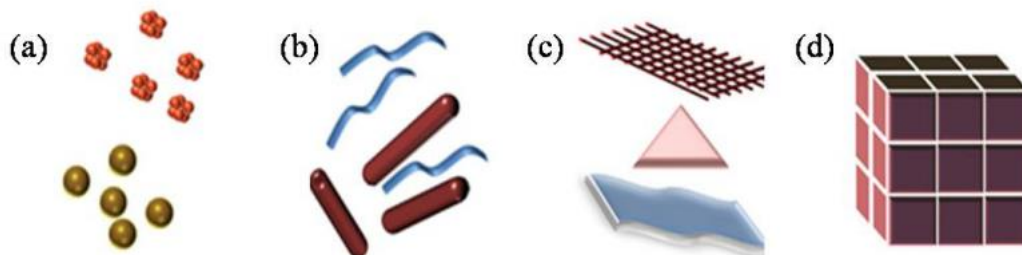
Iškelta hipotezė – betirpiklinio elektrinio verpimo procesas turi mažesnę poveikį aplinkai nei tirpiklinio; nailono 6 nanopluoštų gamybos procesas daro didesnę poveikį aplinkai nei polikaprolaktono.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. NANOMEDŽIAGOS

2011 m. Europos Komisijos rekomendacijoje dėl nanomedžiagų apibrėžties (Komisijos rekomendacija 2011/696/ES) „nanomedžiaga“ apibrėžiama kaip: „gamtinė, šalutinė arba dirbtinė medžiaga, kurioje yra nesusietųjų dalelių, dalelių agregatų arba aglomeratų ir kurios dalelių dydžio skirstinyje yra 50 proc. arba daugiau dalelių, kurių vienas arba keli išorės matmenys yra 1–100 nm. Konkrečiais atvejais, rūpinantis aplinka, sveikata, sauga arba konkurencingumu, dalelių dydžio skirstinio 50 proc. slenkstį galima pakeisti 1–50 proc. slenkščiu. <...>“.

Nanomedžiagos apima nanodaleles, nanovamzdelius, nanoplokštes, nanopluoštus, plonas plėveles, nanokristalines ir poringas medžiagas. Nanomedžiagos pagal jų geometriją yra klasifikuojamos į keturias kategorijas (1.1 pav.): 0 dimensijos (nanodalelės), 1 dimensijos (nanopluoštai, nanovamzdeliai), 2 dimensijų (nanoplokštės, plonos plėvelės) ir 3 dimensijų nanostruktūras. Nanomedžiagos yra labai reikšmingos, nes jų savybės priklauso nuo dydžio ir jų elgsena visiškai kitokia nei kitų medžiagų. Savybės priklausančios nuo dydžio, tai – unikalios magnetinės, optinės, terminės ir paviršiaus savybės. Taip pat – jų dydis leidžia nanomedžiagoms būti panaudojamos miniatiūrizuotuose prietaisuose (Algarasi, 2013, Peterson, 2010).



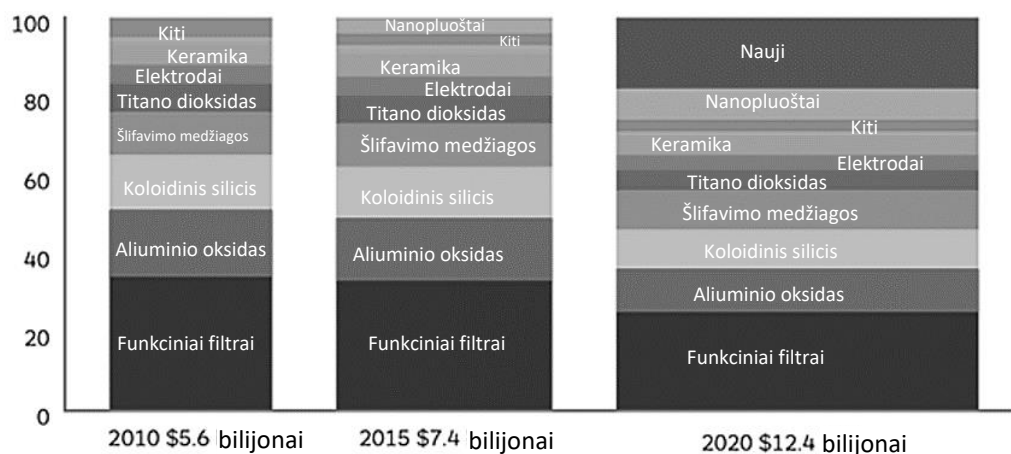
1.1 pav. Nanomedžiagų klasifikacija: (a) 0 dimensijos, (b) 1 dimensijos, (c) 2 dimensijų, (d) 3 dimensijų (Algarasi, 2013)

Nanomedžiagos turi didelį potencialą įvairiose mokslo ir technologijų srityse. Šiuo metu nanomedžiagos naudojamos lengvos sporto įrangos kompozicijoms stiprinti, nanostruktūrinuose katalizatoriuose, farmacijos produktuose, įvairių medžiagų paviršiams apdoroti, dantų implantų gamyboje, biomedicinoje, oro ir vandens filtravimui, daugelyje elektroninių prietaisų ir kitais tikslais (Algarasi, 2013, Peterson, 2010).

1.2. NANOPLUOŠTAI

Nanopluošai yra pluoštai, kurių skersmuo yra 100 nm, arba mažesnis, pasižymintys dideliu paviršiaus ploto ir tūrio santykiu, labai mažomis poromis bei aukštos kokybės mechaninės savybėmis. Nanopluoštai pagal savo geometriją priskiriami 1 dimensijos nanostruktūroms, tačiau dėl savo lanksčios prigimties galėtų lygiuotis su kitomis lanksčiomis nanostruktūromis – globulinėmis molekulėmis (0 dimensijos plastiška medžiaga) bei skystomis ir kietomis nanomedžiagomis (2 dimensijų). Nanopluoštas pagal savo skersmenį yra nanomedžiaga, bet gali būti laikomas ir nanostruktūrine medžiaga jeigu yra sudarytas iš nanodalelių (Nayak et al., 2011, Ramakarishna, 2005).

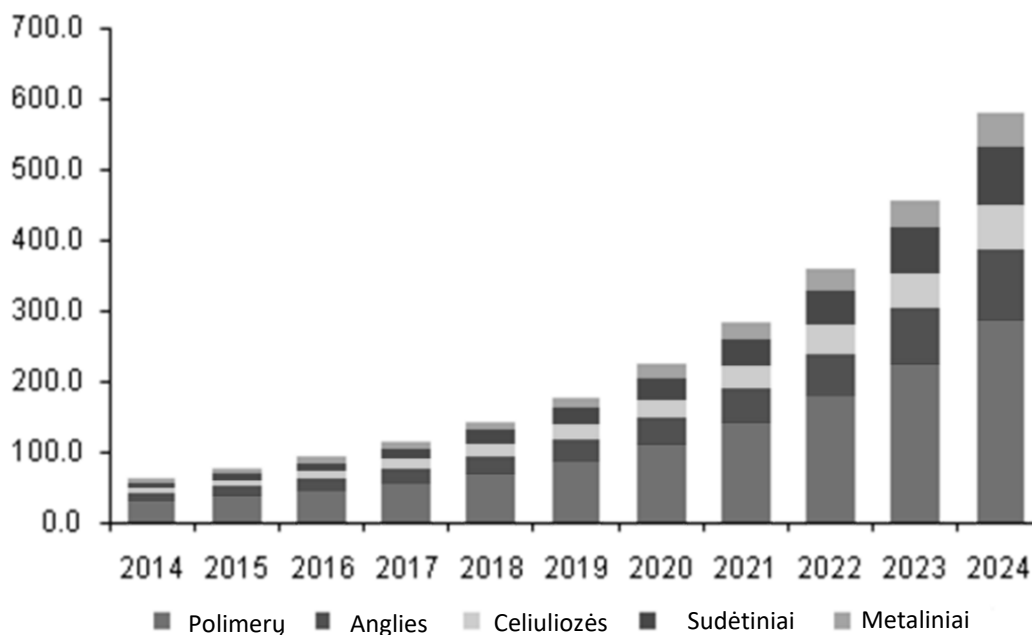
Pasaulinė nanomedžiagų rinka 2015 metais baigė pasiekti 8 mlrd. USD ir prognozuojama, kad 2020 metais ji viršys 20 milijardų USD (1.2 pav.). Prognozuojama, kad nanopluošų rinka 2020 metais išaugs dvigubai palyginus su 2015 metais ir užims nemažą nanomedžiagų rinkos dalį. Spartų augimą lems naujų technologijų ir medžiagų kūrimas. Šiuo metu pagrindinis dėmesys skiriamas „pasyvioms“ nanomedžiagoms, tokioms kaip paviršių dangos. Tačiau antrosios kartos „aktyvūs“ nanotechnologijų produktai, tokie kaip antimikrobiniai apvalkalai medicinoje, jau pradeda patekti į rinką. Per ateinantį dešimtmetį – tikimasi, kad trečiosios ir net ketvirtos kartos nanotechnologijų gaminiai taps paklausia rinkos dalimi (IHS Markit, 2017).



1.2 pav. Globali nanomedžiagų rinka (2010 – 2020 m.) pagal IHS Markit, 2017

JAV nanopluošų rinkoje polimeriniai nanopluoštai išsiskyrė kaip dominuojantis produktas 2015 metais (1.3. pav). Įvairūs natūralūs ir sintetiniai polimerai dėl savo lengvo prieinamumo ir nedidelių kainų yra labai paklausūs. Šių produktų universalus suderinamumas su EV technika yra pagrindinis veiksnys, kuris lėmė didelio masto polimerinių nanopluošų gamybą. Šis segmentas tikėtinai išaugs 25,3% pagal CAGR nuo 2016 iki 2024 m. Tikimasi, kad celiuliozės nanopluoštai

bus sparčiausiai auganti produktų kategorija per prognozuojamą laikotarpį – dėl vartotojų aplinkosaugos prioritetų didėjimo (GRAND VIEW RESEARCH, 2017).



1.3 pav. JAV nanopluoštų rinkos pajamos pagal produktus, 2014 – 2024 m. (mln. JAV dolerių) pagal GRAND VIEW RESEARCH, 2017

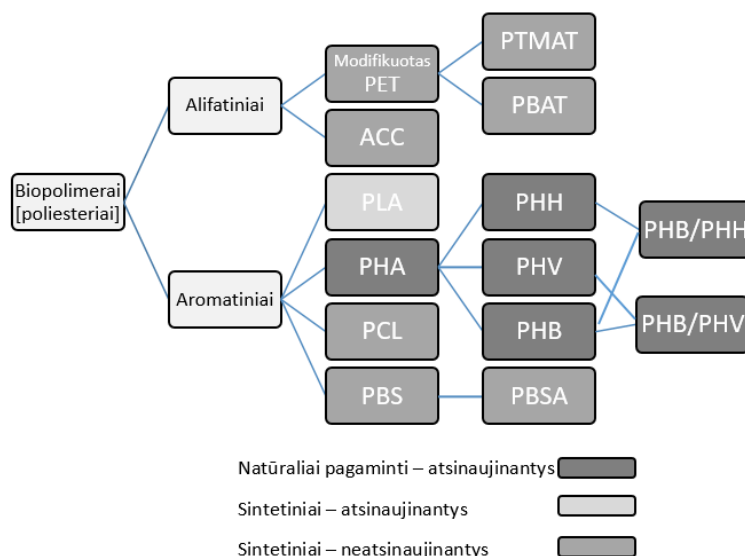
Egzistuoja keletas nanopluoštų gamybos būdų: dvikomponentis verpimas, išlydymo – pūtimo, pliūpsninis verpimas ir EV, tačiau pastarasis yra tinkamiausias gamybos būdas. EV reikia gan nesudėtingos įrangos, tačiau tai yra labai universalus metodas, nes galima dirbti su daugeliu medžiagų (polimerais, polimerų mišiniais, polimerais su įterptinėmis nanomedžiagomis ir t.t.). Be to, EV metodas santykinai pigesnis palyginti su kitais nanoplaušto gamybos metodais (Nayak et al., 2011).

1.2.1. Polimerai nanopluoštų gamybai

1.2.1.1. Polimerų klasifikacija

Gaminant nanoplauštus EV būdu sėkmingai naudojama daugiau nei 200 skirtingų polimerų (Zagho and Elzatahry, 2016), kurie gali būti bioskaidūs arba nebioskaidūs. Dauguma standartinių polimerų: polietilenas, polipropilenas, polistirenas, polivinilchloridas, polietileno tereftalatas nėra biopolimerai ir jų kaupimasis aplinkoje kelia grėsmę aplinkosaugai (Tokiwa et al., 2009). Pirmasis žingsnis norit išvengti šios problemos yra biopolimerų gamyba ir naudojimas. Biopolimerai yra nauja „protingų“ medžiagų karta iš naftos, žemės ūkio ar gyvūlinių šaltinių. Biopolimeru yra vadinami polimerai, kurie yra pagaminti iš augalinių žaliavų ir yra biologiškai skaidomi, arba

apima abi šias savybes. Biologiškai skaidomi polimerai yra gaminami iš labai amorfinių ir lanksčių alifatinių polimerų ir iš dalies kristalinių aromatinių, standžių polimerų (Younes, 2016). 1.4 paveikslėlyje pavaizduota pagrindinių biopolimerų klasifikacija.



1.4 pav. Biopolimerų klasifikacija pagal Younes, 2016

Bio – pagrindo polimerus galima išgauti trimis pagrindiniais būdais: 1) iš natūralių polimerų, kurie gali būti modifikuojami (krakmolo polimerai); 2) gaminant biomonomerus fermentacijos būdu, vėliau juos polimerizuojant (polilaktinė rūgštis); 3) bio – pagrindo polimerus gaminti tiesiogiai mikroorganizmuose ar genetiškai modifikuotose pasėliuose (Crank et al., 2015).

Svarbu paminėti, kad biopolimerai gali būti nebūtinai bioskaidūs (Crank et al., 2015). Pavyzdžiui, PCL yra gaminamas iškastinio kuro pagrindu ir gali būti suskaidomas mikroorganizmų (Younes, 2016). Kita vertus, polietilenas (PE) ir nailonas (NY) taip pat gali būti gaminami iš atsinaujinančių išteklių, tačiau jie nėra bioskaidūs (Tokiwa et al., 2009).

1.2.1.2. Polimerai verpiami elektrinio verpimo metodu

Šiandien – tik nedidelė dalis komerciškai prieinamų polimerų yra gaminami betirpiklio EV būdu. Naudojant tradicinius pluošto apdorojimo metodus, kai kuriuos polimerus yra sunku ištirpinti ir pagaminti plonus pluoštus. Pavyzdžiui, poliolefinai ir poliamidai yra tirpūs tik konkrečiuose tirpikliuose ir jiems apdoroti reikia aukštų temperatūrų (Dalton, Hutmacher, 2011). Patraukli BEV savybė yra ta, kad tinkamomis sąlygomis naudojant vienalytį polimerą, lengvai pasiekiami labai homogeniški pluoštai, kuriuos galima surinkti per ilgą laiko tarpą, ir kurie demonstruoja labai mažai nehomoniškumo ar pluošto skersmens pokyčių (Dalton, Hutmacher, 2011; Dalton, et al., 2007).

Polipropilenas (PP), kuris negali būti lengvai ištirpintas tirpiklyje, buvo vienas iš pirmųjų termoplastikų apdorotų BEV būdu (Brown, et al., 2016). Jis susilaukė didelio susidomėjimo inžinerijoje ir tekstilėje dėl savo tvirtumo, lankstumo ir neįprasto atsparumo daugeliui cheminių tirpiklių, bazių ir rūgščių. PP šiuo metu taikomas daugelyje sričių (Dalton, Hutmacher, 2011). Nepaisant to, PP pluoštų gamyba nanometrų skalėje vis dar išlieka iššūkiu. Fangas et al. (2012) tyrime nanopluoštus iš PP lydalo gamino naudodami beadatinę BEV sistemą su rotaciniu metalo disko verptuvu. Į PP lydala pridėjus mažą kiekį katijoninės paviršių aktyvinančios medžiagos (dodecil trimetil hidrazin amonio bromido), pluošto diametras buvo gerokai sumažintas. Ploniausias pluoštas pagamintas šia sistema siekė 400 ± 290 nm. Ši nauja BEV sistema gali suteikti efektyvų PP nanopluoštų gamybos būdą (Fang et al., 2012).

Poliesteriai yra kita didelė polimerų klasė susilaukusi didelio susidomėjimo. Biologiškai skaidūs alifatiniai esteriai naudojami klinikiniuose tyrimuose kaip implantai ir tiekiant vaistus (Dalton, Hutmacher, 2011). Problema su poliuretano (PU) elastomerais yra ta, kad kietuose segmentuose gali būti biologiškai neskaidžių komponentų, pvz.: aromatiniai junginiai, kurių irimo produktai gali būti toksiški (Abraham, Marcos-Fernández, Román, et al., 2006). Kita vertus, poliuretanai (PU) pasižymi savybėmis pranašesnėmis už daugelio polimerų naudojamų audinių inžinerijoje. PU gali būti apdorotas taip, kad galutinė medžiaga yra termiškai stabili, biologiškai skaidi bei netoksiška. Karchin, Ratner, Sanders, et al. (2011) sukūrė biodegraduojančius, linijinius, segmentinius poliuretano kopolimerus pastolinių baltymų gamybai BEV būdu iš PCL diolio, 1,4-butano diizocianato ir 1,4-butandiolio. Pastoliniai baltymai gauti iš šio polimero turėjo mechaninių savybių analogiškų daugeliui *in vivo* minkštiems audiniams. Ateityje šis polimeras turėtų susilaukti daugiau dėmesio iš mokslininkų audinių inžinerijos srityje (Karchin, et al., 2011).

Hidrolizuojant draugišką aplinkai polilaktidą (PLA) susidaro CO₂ ir H₂O. Ši PLA savybė yra patraukli pakavimo pramonėje bei biomedicinoje. PLA polimerai ypatingai patrauklūs pastolinių baltymų gamyboje (Brown, et al., 2016).

Natūralūs polimerai, tokie, kaip kolagenas, susilaukė didelio susidomėjimo medicinoje, tačiau tokio tipo polimerai nėra plačiai naudojami dėl to, kad jie denatūruoja kaitinant. Išimtis yra polifosfolipidai, kurie lydaluose formuoja eilę aglomeratų (Karchin, Sanders, Wang, 2012).

Kiti pramonėje dažnai naudojami polimerai, kurie dažnai naudojami BEV procese yra NY6 (Cho, et al., 2011), polietilenas (PE) (Deng, Ding, Yang, et al., 2009), polimetilmetakrilatas (PMMA) (Wang, 2010) ir polietileno teraftalatas (PET) (Reneker, Yarin, 2008). Jie dažniausiai naudojami apsaugininės aprangos gamyboje, medžiagų sutvirtinimui, filtracijoje ir atskyrimo (Wang, 2010).

Mokslininkai polimerų lydaluose vis plačiau naudoja priedus struktūros ar funkcijos formavimui. Yangas, Yuanas, Liu, et al. (2012) atrado, jog antioksidantų pridėjimas į PLA BEV

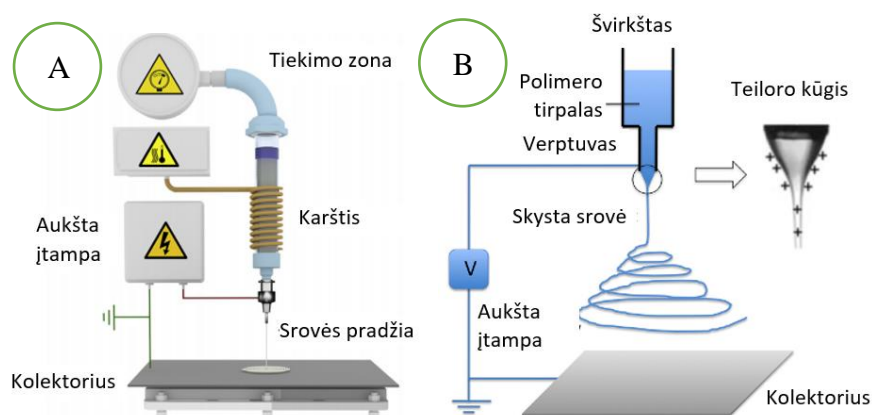
proceso metu, pagerino PLA teminės degradacijos savybes (Yang, et al., 2012). Li C., Li X., Liu, et al. (2012) įrodė, jog hidroksiapatito (HA) nanokristalinės dalelės pagerino poli-L-laktido (PLLA) hidrofiliškumą bandant sujungti teigiamas organinių ir neorganinių medžiagų savybes polimere/keraminiame kompozite (Li, et al. 2012). Stroncio pagrindo neorganinės dalelės buvo sumaišytos su PCL – gauti pluoštai nepertraukiamai teikė maistines medžiagas osteoklastams *in vitro* (2.2 (Q)) (Brown, et al., 2016).

1.3. ELEKTRINIO VERPIMO METODAS

1.3.1. Elektrinio verpimo procesas

EV metodas yra išskiriamas į du tipus: TEV ir BEV (Gora, Sahay, Ramakrishna, et al., 2011). EV procesas yra pagrįstas elektrinio lauko sukūrimu tarp polimero tirpalo arba lydalo ir elektrai laidaus kolektoriaus (Brown, et al., 2016).

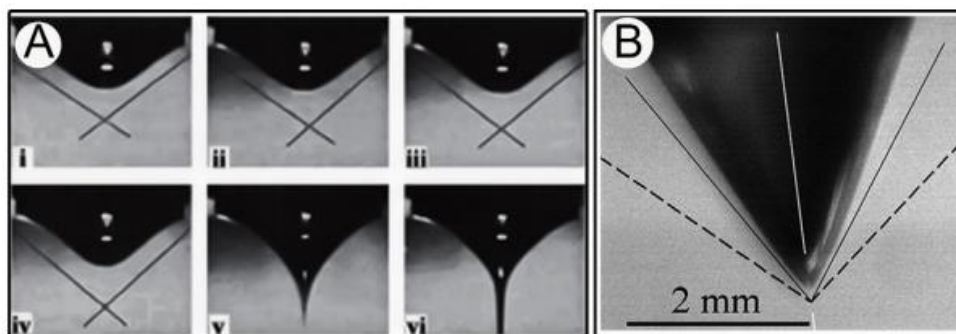
Paprastai polimeras yra tiekiamas iš saugojimo kameros į kapiliarą (verptuvą). Kameroje tam tikra jėga (stūmoklis, oro slėgis) polimero tirpalą arba lydalo stumia į verptuvą (Li, et al., 2004). Išstumtam iš verptuvo skystam polimerui taikant aukštą įtampą, skysčio srovė yra traukiama link įžeminto kolektoriaus. Plona skysčio srovė džiūdama formuoja polimerinį pluoštą (Grafe, Graham, 2003). 5 (A) paveikslėlyje pavaizduota tipinė BEV sistemos schema, 5 (B) paveikslėlyje pavaizduota TEV sistemos schema.



1.5 pav. Tipiškos BEV sistemos schema (A) (Brown, et al., 2016) ir TEV sistemos schema (B) pagal Athira, Sanpui, Chatterjee, 2014

Elektros krūviui kaupiantis skystyje, susidariusi atstumianti jėga gali sukelti lašelių deformacijas dėl elektrohidrodinamikos (EHD) dėsnų. Deformacijas lemia dvi konkuruojančios jėgos: skysčio paviršiaus įtempimo jėga (γ) ir Kulono jėga. Kulono jėgai viršijant lašelio paviršiaus įtempimo jėgą, lašas deformuojasi į kūginę figūrą vadinamą Taylor kūgiu (1.6 pav.), kitaip sakant

– Taylor kūgis formuojasi ant skysčio paviršiaus kai elektrostatinis slėgis viršija kapiliarinį slėgį. Kai pasiekama tam tikra įtampas riba iš kūgio galiuko išsiveržia skysčio srovė, kuri elektrostatiųjų jėgų yra traukiama per verpimo zoną link surinkimo paviršiaus su priešingu elektriniu potencialu (Duvail, Yin, Jiang et al., 2014).



1.6 pav. Įkrauto skysčio lašo išeinančio iš verptuvo evoliucija (A) ir (B) TEV procese (Brown, et al., 2016)

Polimero srovės skersmuo monotoniškai mažėja didėjant atstumui nuo kūgio galiuko, srovė tampa labai ilga ir plona, todėl pertekliniam krūviui reikia daugiau laiko pasiskirstyti išilgai srovės. Tada perteklinio krūvio padėtis keičiasi su pailgėjimais, tokiu būdu krūvis lenkia ir kitaip deformuoja srovę. Tai reiškia, kad išaugus svyravimams ilga polimero srovė tampa nestabilia (Duvail, et al., 2014).

Naujausi tyrimai parodė, kad svarbiausią vaidmenį mažinant polimero srovės skersmenį nuo mikrometro iki nanometro turi nesimetriški ašiai arba elektra varomi lenkimo nestabilumai, kurie sukelia dažnai pasikartojančius srovės lenkimus ir tempimą (Duvail et al., 2014). Duvailas et al. (2014) apibūdino srovės kelią kaip tiesių segmentą, po kurio eina eilės mažesniųjų elektra varomų lenkimo ričių serijų, kur kiekvienos lenkimo ritės posūkiai yra vis didesnio spindulio. Kiekvienas segmentas atsikartoja dėl srovės krūvio sukeltų elektrinių jėgų (Duvail et al., 2014).

Barhate ir Ramakrishna (2007) išskiria nepastovumus į tris tipus:

- klasikinį Rayleigh nestabilumą, kuris yra simetriškas ašiai nestabilumas kontroliuojamas paviršiaus įtempimo ir yra slopinamas stipriame elektriniame lauke kai elektrinio lauko dydis ir paviršiaus krūvio tankis viršija slenkstinę ribą;
- simetrišką ašiai nestabilumą, kuris susidaro stipresniame elektriniame lauke nei Rayleigh nestabilumas;
- ašiai nesimetrišką nestabilumą, kuris nusako ilgų spindulių pakitimus skysčio kolonėlėje, varomus elektrinės jėgos ir aerodinaminės sąveikos esant stipriam elektriniam laukui.

Kuris iš šių nestabilumų dominuos priklausys nuo gamybos parametrų ir nuo polimero tirpalo arba lydalo savybių (Brown, et al., 2016). Dėl lenkimo nestabilumo, elektrifikuota polimero srovė

keliauja ilgesnį atstumą iki kolektoriaus, todėl jai yra daugiau laiko išsitempti – tai lemia mažesnės submikroninės skalės pluošto diametro gavimą (Reneker, Yarin, 2008). Tačiau, kur polimero srovė nusėda atsitiktinai, iš sukietėjusio pluošto sukurdamą neaustinį tinklėlį, gaunamos chaotiškos nuosėdos. Krūvis gali likti ant sukietėjusio pluošto ir paveikti likusių polimero gijų nusėdimą (Fujihara, Lim, Ma, et al., 2005).

1.3.2. Tirpiklinio ir betirpiklio elektrinio verpimo procesų palyginimas

Dauguma tyrimų apima TEV naudojimą, tačiau kur kas mažiau tyrimų atlikta su BEV, kadangi šiuo metodu gaminamo pluošto diametras dažniausiai yra didesnis nei 1 μm . TEV metu, polimero srovė gali plonėti vien dėl tirpiklio garavimo. Tirpiklis taip pat labai prisideda prie paviršiaus krūvio tankio, kuris yra atsakingas už lenkimo nepastovumus (Yarin, Kataphinan, Reneker, 2005). Kita vertus, naudojant didelės klampos ir nelaidžius polimero lydalu žymiai sumažėja paviršiaus krūvio tankis, todėl lenkimo nestabilumas yra slopinamas. Kai įelektrintos srovės temperatūra yra žemesnė už polimero stiklėjimo temperatūrą – lydalo srovės greitas kietėjimas toliau slopina lenkimą, kadangi paviršiaus įtempimui įveikti reikia didesnių trikdžių (Dalton, Hutmacher, 2011). Lenkimo nestabilumų slopinimas žymiai sumažina lydalo srovės tempimosi/plonėjimo gebą (Mitchell, Sanders, 2006), todėl polimero lydalo pluoštui paprastai būdingas didesnis skersmuo nei polimero tirpalo pluoštui (Joo, Zhmayev, Zhou, 2008). BEV ir TEV parametų palyginimas pavaizduotas 1.1 lentelėje.

1.1 lentelė. BEV ir TEV procesų palyginimas pagal Gora et al., 2011

Parametrai	TEV	BEV
Tirpalo pirmtakas	Tirpiklyje ištirpęs polimeras	Polimero lydalas (tirpalas nereikalingas)
Atstumas tarp adatos ir kolektoriaus	Gali svyruoti nuo kelių mikronų iki kelių dešimčių centimetrų	Ribojamas polimero lydalo kietėjimo
Taikomas elektrinis laukas	Žemas, palyginus su BEV	Aukštas (tirpiklio nebuvimas sumažina laisvų įkrautų dalelių prieinamumą)
Dominuojanti jėga	Elektrostatinė jėga	Elektrostatinė jėga
Pralaidumas	Mažas (tirpalo garavimas)	Aukštas
Aplinka	Ventiliacija	Ventiliacija nereikalinga, kadangi nėra tirpiklio
Klampa	Maža, palyginus su polimero lydalu (polimero koncentracijos ir vidutinio molekulinio svorio funkcija)	Didelė (temperatūros ir polimero lydalo funkcija)
Tirpalo pirmtako temperatūra	Aplinkos temperatūra	Aukšta (artima polimero lydymosi temperatūrai)
Pluošto skersmuo	Dažniausiai svyruoja nuo nanometrų iki mikronų	Dažniausiai svyruoja nuo 200 nm iki 500 μm

Kruopščiai projektuojant, optimizuojant ir valdant BEV procesą, galima pagaminti submikronų ydžio pluoštą (Cho, Joo, Zhmayev, 2010). Panašiai kaip lydalo ekstruzijos sistemoje – tai gali būti pasiekta reguliuojant lydalo klampą ir gijų stingimo greitį šiluminės aplinkos pagalba (Brown, et al., 2016), tačiau turi būti atsižvelgta į šilumos perdavimo, elektrinio lauko ir krūvio pernašos poveikį lydalo pagreičiui, masei, viskoelastinėms savybėms ir kristalizacijai (Cho, Joo, Zhmayev, 2011). Mokslininkai nustatė, kad prieš apdorojimą papildomai modifikuojant medžiagą, galima pasiekti ir nanoskalės dydžio polimero lydalo pluošto skersmenį (Arnold, Kyratzis, Nayak, et al., 2012).

1.4. NANOMEDŽIAGŲ GAMYBOS POVEIKIO APLINKAI VERTINIMAS

1.4.1. Poveikio aplinkai vertinimas

BCV yra populiarus metodas, siekiant įvertinti produkto ar proceso poveikį aplinkai per visą jo gyvavimo ciklą – pradedant nuo žaliavų gavybos iki galutinio produkto šalinimo. Yra įvairių BCV tipų, tačiau nepriklausomai nuo BVC tipo, atliekant analizę reikia atsižvelgti į keletą pagrindinių gairių (Abbasi, 2014). Gairės yra ISO 14044 dalis ir jų turi būti laikomasi. Keturios pagrindiniai BCV etapai (ISO 14044:2007):

- 1) tikslo ir taikymo srities apibrėžimas;
- 2) būvio ciklo inventorinis vertinimas;
- 3) būvio ciklo poveikio vertinimas;
- 4) rezultatų interpretavimas.

Pirmame etape, suformuluojami aiškūs analizės tikslai, po to apibrėžiamos analizės sistemos ribos bei nustatomas funkcinis vienetas. Funkcinis vienetas kiekybiškai nusako kaip dvi sistemos su panašaus pobūdžio išeiga gali būti tarpusavyje palyginamos poveikio aplinkai atžvilgiu. Antras žingsnis yra identifikuoti ir kiekybiškai aprašyti visas pasirinkto proceso pradines medžiagas, elementus ir emisijas. Trečioje fazėje nustatomas poveikis aplinkai. Paskutinėje dalyje gauti rezultai interpretuojami tikslo ir taikymo srities kontekste ir pateikiamos išvados bei rekomendacijos (ISO 14044:2007, Abbasi, 2014).

1.4.2. Nanomedžiagų poveikio aplinkai vertinimas

Nanotechnologijų šalininkai teigia, kad nanomedžiagos sumažina energijos ir išteklių naudojimą, todėl, kad nanomedžiagų reikia mažesnio kiekio tokiai pačiai paskirčiai įgyvendinti nei įprastinių medžiagų (Khanna et al. 2008).

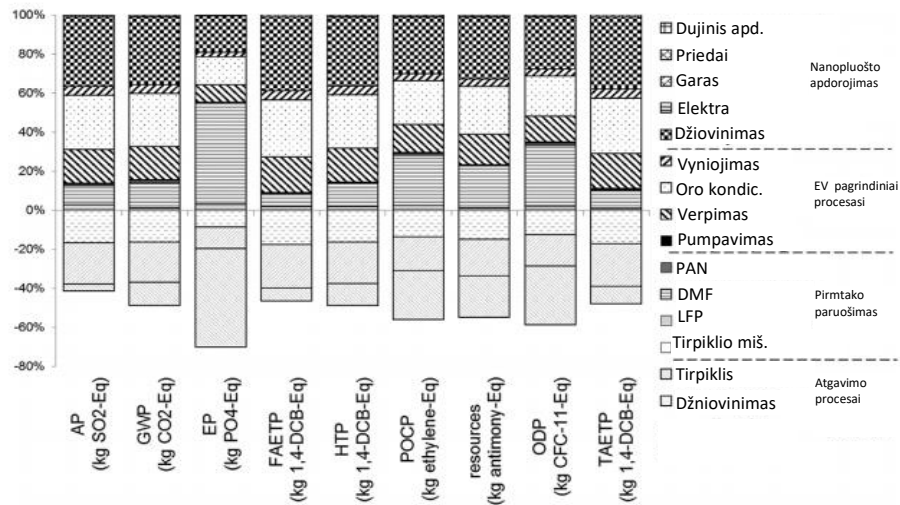
Sengūlas et al. (2008) atliko nanomedžiagų BCV ir išsiaiškino, kad jų gamyba turi netikėtai didelį ekologinį pėdsaką. To priežastys: labai specializuota gamybos aplinka, didelis energijos ir vandens poreikis, maža produkto išeiga, didelis atliekų susidarymas, šiltnamio dujų (metanas) bei toksiškų chemikalų ir tirpiklių (benzenas) naudojimas gamyboje.

Nanomedžiagos yra naudojamos kur kas mažesniais kiekiais nei įprastinės medžiagos, todėl produktų, kuriuose jos naudojamos, BCV suteiktų tikslesnį vaizdą apie energijos suvartojimą ir aplinkosauginį poveikį. Nepaisant to, moksliniai radiniai priveda prie išvados, kad nanomedžiagų aplinkosauginė nauda gali būti mažesnė nei jų gamybos poveikis aplinkai (Khanna et al. 2008).

1.4.3. Nanopluoštų gamybos tirpiklinio elektrinio verpimo būdu poveikio aplinkai vertinimas

Abbasis (2014) atliko TEV proceso, gaminant polivinilidenfluorido nanopluoštą, BCV ir nustatė, kad po elektros energijos suvartojimo – EV metu didžiausią poveikį aplinkai daro pilnas DMF tirpiklio pasišalinimas į aplinką. Tirpiklio emisijų problemos sprendimas yra kritinis siekiant užtikrinti darnų nanopluosto gamybos procesą. Autorius siūlo keturis sprendimo būdus: 1) tirpiklio atgavimo sistemos integravimą į EV procesą. Tokia sistema sparčiai populiarėja kitose pramonės šakose, tačiau nėra žinoma apie galimybes ją integruoti į EV procesą; 2) visišką tirpiklio eliminavimą, naudojant BEV metodą. Šis metodas visiškai panaikina tirpiklio emisijas, tačiau energetiškai yra intensyvesnis nei TEV, kas sukelia kitas problemas; 3) DMF ir kitus tirpiklius pakeisti „žalesniais“ tirpikliais; 4) naudojamo tirpiklio kiekio sumažinimą, tačiau to galimybės nėra aiškios, kadangi sumažinant tirpiklio kiekį – nukenčia nanopluosto kokybė bei gamybos efektyvumas.

1.8 paveikslėlis vaizduoja Simonas et al., (2016) atlikto eksperimento analizės rezultatus. Autoriai tyrė ličio geležies fosfato – anglies nanopluosto gamybos TEV būdu poveikį aplinkai BCV metodu.



1.7 pav. Ličio geležies fosfato – anglies nanopluosto gamybos indėlio analizė pagal CML-IA medianos indikatorius. Neigiamos vertės rodo santykinę potencialiai išvengiamą poveikio aplinkai potencialą dėl medžiagos arba šilumos atgavimo pagal Simon et al., 2016

Paveikslėlyje 1.8: AP = rūgštėjimo potencialas; DMF = dimetilformamidas; EP = eutrofikacijos potencialas; ES = elektrinis verpimas; FAETP = gėlo vandens ekotoksiškumo potencialas; GWP = globalinio atšilimo potencialas; HTP = toksiškumo žmonėms potencialas; LFP = ličio geležies fosfatas; nF = nanopluoštas; PAN = poliakrilonitrilas; POCP = fotocheminės oksidacijos potencialas; ODP = ozono sluoksnis mažėjimo potencialas; TAETP = ekotoksiškumo sausumos ekosistemoms potencialas (Simon et al., 2016). Neigiamos vertės rodo santykinį potencialiai išvengiamą poveikį aplinkai dėl medžiagos arba šilumos atgavimo. Teoriškai, maždaug 60% šilumos iš šilumos emisijų galėtų būti atgaunama ir iki 98% lakiųjų organinių tirpiklių atliekų galėtų būti perdirbama. Jie nustatė, kad aukštos įtampos generavimas EV turėjo nemažą poveikį aplinkai – nuo 9 iki 18 % (priklausomai nuo poveikio kategorijos). Oro kondicionavimo ir džiovavimo procesai taip pat turėjo reikšmingą poveikį – 14 – 29 % ir 18 – 37 %, atitinkamai. Tai yra paprastai daug energijos suvartojantys procesai, todėl su energijos transformavimu susijusios emisijos atlieka svarbų vaidmenį formuojant bendrą poveikio aplinkai vaizdą.

Gaminant nanopluoštus, didelės reikšmės poveikiui aplinkai turi žaliavų gamybos procesas. Yra keletas būdų kaip galima sumažinti šį poveikį: 1) padidinti energijos ir medžiagų efektyvumą visuose gamybos grandinės procesuose; 2) padidinti galutinio produkto efektyvumą, t.y. užtikrinti tą pačią produkto kokybę naudojant mažesnius medžiagų kiekius; 3) patobulinti atliekų valdymą perdirbant medžiagas bei pakartotinai panaudojant produktų komponentus; 4) petrochemines žaliavas pakeičiant biožaliavomis. Šie būdai gali būti pritaikyti ir kitoms pramonės sritims (Crank et al., 2015).

1.4.4. Bio – pagrindo ir petropolimerų gamybos poveikis aplinkai

Cranko et al., (2015) darbe buvo nagrinėjamas bio – pagrindo polimerų gamybos poveikis aplinkai BCV metodu. Atlikus analizę energijos sunaudojimo ir šiltnamio dujų emisijų kiekio sutaupyta (specifiniais dydžiais) palyginus su petropolimerais buvo 20 – 50 GJ/t polimero ir 1 – 4 t CO₂ eq/t polimero, atitinkamai (1.2 lentelė).

1.2 lentelė. Bio – pagrindo polimerų ir petropolimerų specifinės energijos sunaudojimas ir išskiriamų šiltnamio efektą sukeliančių dujų kiekis (Crank et al., 2015)

	Energija MJ/kg			GHG emisijos CO ₂ eq./kg		
	Petrocheminiai polimerai	Bio - pagrindo polimerai	Energijos sutaupumas	Petrocheminiai polimerai	Bio - pagrindo polimerai	Energijos sutaupumas
Kraskmolo polimeras	76	25	51	4,8	1,1	3,7
Kraskmolo polimeras + 15% PVOH	76	25	52	4,8	1,7	3,1
Kraskmolo polimeras + 52,5% PCL	76	48	28	4,8	3,4	1,4
Kraskmolo polimeras + 60% PCL	76	52	24	4,8	3,6	1,2
Kraskmolo polimeras, mišinys trumpalaikis	76	41	35	4,8	2,8	2
Kraskmolo polimeras, ilgalaikis			50			4
PLA - metai	76	54	22	4,8	4	0,8
PLA - išrūgos	76	40	36	4,8	ca. 3,0	ca. 1,8
PLA - ilgalaikis			50			3
PTT - palyginimas su PET	77	65	13	5,5	4,6	1
PTT, ilgalaikis			10			1
PUR - kietas	99,5	77,8	21,7	5,9	5	0,9
PUR - kietas, ilgalaikis			20			1
PUR - lankstus	103	62,9	40	6	4,4	1,6
PUR - lankstus, ilgalaikis			40			1,5

Biologinės kilmės polimerai yra labai patrauklūs norint sumažinti energijos suvartojimo ir šiltnamio dujų emisijų kiekius, tačiau vertinant absoliučius dydžiais, jie yra gana maži: bio – pagrindo polimerus vertinant kaip bendrą ES chemijos pramonės dalį: energijos sutaupyta 0,5 – 1,0% 2010 metais, o 2020 m. tikimasi sutaupyti 2,1% energijos. 2010 metais šiltnamio efektą sukeliančių dujų sumažėjo 1 – 2 %, o 2020 m. – tikimasi apie 5% sumažėjimo. Bio – pagrindo polimerai negali atsverti naštos aplinkai dėl polimerų iš naftos produktų gamybos ir naudojimo augimo. Tačiau per artimiausius du dešimtmečius – bio – pagrindo polimerai turi potencialo kompensuoti petropolimerų poveikį aplinkai dėl numatomo naftos produktų kainų išaugimo (Crank et al., 2015).

2. METODIKA

Tyrimas atliktas laboratorinėje skalėje lyginant dviejų procesų poveikį aplinkai BCV būdu: TEV ir BEV, gaminant PLC ir NY6 polimerų nanopluoštus. TEV procesui buvo parinkti skirtingi PCL ir NY6 polimerų tirpikliai. Darbe siekiama įvertinti kaip polimero bei tirpiklio pasirinkimas lemia nanopluošų gamybos poveikį aplinkai.

Tyrimo naudojami polimerai buvo pasirinkti dėl jų skirtingo bioskaidumo – PCL yra bioskaidus, o NY6 nėra bioskaidus. Procesams naudojami kodai:

A1 – PLC pluošto gamyba TEV būdu kaip tirpiklį naudojant DMF ir acetono tirpalą;

A2 – PLC pluošto gamyba TEV būdu kaip tirpiklį naudojant THF;

A3 - PLC pluošto gamyba TEV būdu kaip tirpiklį naudojant DCM;

A11 – NY6 pluošto gamyba TEV būdu kaip tirpiklį naudojant FA;

A22 – NY6 pluošto gamyba TEV būdu kaip tirpiklį naudojant TFA;

B1 – PLC pluošto gamyba BEV būdu;

B2 – NY6 pluošto gamyba BEV būdu.

Tyrimo TEV procesas vertinamas su elektros įvediniais ir be (prie proceso yra santrupa „b.e.“).

Duomenys ir procesų sąlygos. Nanopluošto gamybos įvediniai ir išvediniai bei informacija apie procesų sąlygas buvo surinkti Kauno Technologijos universito Aplinkosaugos technologijų katedros laboratorijoje. Aplinkos ir proceso sąlygos visiems procesams buvo vienodi (2.1 lentelė).

2.1 lentelė. Procesų ir aplinkos sąlygos

Aplinkos /proceso sąlygos	Matavimo vienetai	Reikšmė
Koncentracija	%	15
Verpimo laikas	val.	3,3
Debitas	ml/val.	4,5
Įtampa	kV	26
Drėgmė	%	39
Temperatūra	°C	35
Atstumas iki kolektoriaus	cm	20

Įversties ir išvesties duomenys buvo konvertuoti į masės (kg) ir energijos (MJ) matavimo vienetus.

2.1. BŪVIO CIKLO VERTINIMAS

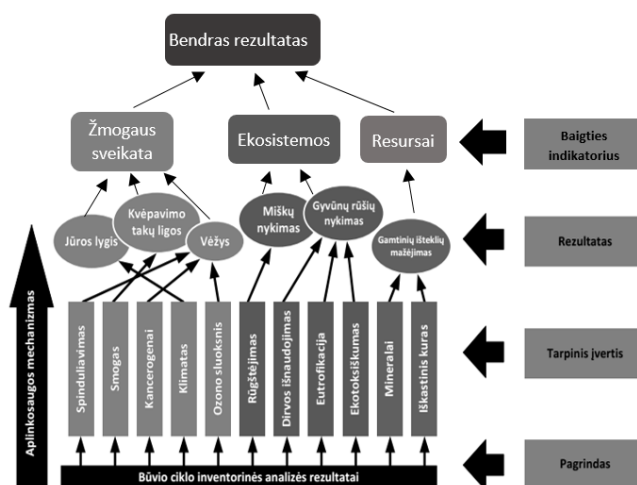
BCV atliekamas vadovaujantis ISO 14044:2007 standarto reikalavimais ir nurodymais. Pagal standartą buvo atlikti būtini BCV etapai: 1) tikslo, taikymo srities apibrėžimas bei funkcinio vieneto nustatymas; 2) būvio ciklo inventorinis vertinimas; 3) būvio ciklo poveikio aplinkai vertinimas; 4) rezultatų interpretavimas. Procesų funkcinis vienetas parinktas 1 kg pagaminto nanopluošto.

Būvio ciklo palyginamoji analizė atlikta naudojant SimaPro 8.3 programinę įrangą. Palyginamajam vertinimui atlikti pasirinktas metodas – ReCiPe baigties/pasekmių (H) V1.11/Europa ReCiPe H/A (eng. *ReCiPe Endpoint (H) V1.11/Europe ReCiPe H/A*). Europa ReCiPe H/A remiasi normalizuotomis Europos duomenų vertėmis su svertiniais vidurkiais pagal hierarchinę perspektyvą (Budavari et al., 2009).

ReCiPe metodas. Pagrindinis ReCiPe metodo tikslas yra transformuoti ilgą sąrašą būvio ciklo inventorinių duomenų į ribotą skaičių indikatorinių balų. Šie indikatoriniai balai išreiškia santykinę svorį/poveikį aplinkos poveikio kategorijoms. ReCiPe metodologijoje išskiriamos dvi indikatorių rūšys:

1. aštuoniolika vidurinio taško kategorijų;
2. trys baigties/pasekmių kategorijos.

Poveikio aplinkai modeliavimui ReCiPe metodas naudoja aplinkos mechanizmą (2.1. paveikslėlis vaizduoja šio metodo struktūrą). Aplinkos mechanizmas gali būti vertinamas kaip tam tikrų susijusių reiškinių ar poveikių eilė, kurie kartu gali sukelti tam tikro lygio žalą, pavyzdžiui, žmogaus sveikatai ar ekosistemoms. Kuo ilgesnė eilė, tuo didesnis yra rezultatų neapibrėžtumas. Šiame tyrime naudojami labiau neapibrėžti baigties indikatoriai: poveikis žmogaus sveikatai, ekosistemoms ir resursams (ReCiPe, 2017).



2.1 pav. Santykiai tarp būvio ciklo inventorinių duomenų ReCiPe metodikoje pagal Budavari et al., 2009, Navickas ir Venslauskas, 2012

ReCiPe metode neapibrėžtumai yra apibūdinami skirtingų perspektyvų forma ir išskiriami į tris galimas perspektyvas: individualistinę (I), hierarchinę (H) ir agalitarinę (E) (Goedkoop et al., 2009):

- Individualistinė perspektyva, vertinant poveikį aplinkai, atsižvelgia į trumpą poveikio laiko tarpą; į poveikio kategorijas, kurios nekelia jokių abejonių bei technologijų gebėjimą išspręsti ateities problemas;
- Hierarchinė perspektyva remiasi pagrindiniais politikos principais atsižvelgiant į laiko tarpą bei kitas problemas;
- Agalitarinė perspektyva yra atsargiausia perspektyva, atsižvelgianti į ilgiausią laiko tarpą.

Šios perspektyvos naudojamos panašaus tipo prielaidoms ir pasirinkimams grupuoti. Tyrimas vadovaujasi hierarchiniu principu.

Normalizuotas ir svertinis rezultatų vertinimas. Tyrimo aplinkosauginio pėdsako vertinimo rezultatai vertinami normalizavimo ir svertiniu būdais:

- 2013 m. Europos Komisijos rekomendacijoje dėl produktų ir organizacijų gyvavimo ciklo aplinkosauginio veiksmingumo matavimo ir pranešimo apie jį bendrų metodų taikymo, normalizavimo procesą apibūdina kaip: „Normalizavimas yra ne privalomas, o rekomenduojamas etapas, kuriuo AP poveikio vertinimo rezultatai dauginami iš normalizavimo koeficientų, siekiant apskaičiuoti ir palyginti jų įnašų į AP poveikio kategorijoms priskirtą poveikį didumą, palyginti su etaloniniu vienetu (paprastai tai yra su šia kategorija susijęs poveikis, kurį padaro visos šalies ar vidutinio piliečio per metus išmetami teršalai). Šitaip nustatomi bemačiai

normalizuotieji AP rezultatai. Šie rezultatai atspindi produktui priskirtiną neigiamą poveikį, palygintą su etaloniniu vienetu, pvz., tai gali būti konkrečių metų rezultatai, apskaičiuoti vienam konkretaus regiono gyventojui. Todėl pavienių procesų įnašų į poveikį svarbą galima palyginti su nagrinėjamų AP poveikio kategorijų etaloniniu vienetu. Pavyzdžiui, konkretaus regiono lygio (pvz., ES-27) AP poveikio vertinimo rezultatai gali būti palyginti su tais pačiais AP poveikio vertinimo rezultatais, apskaičiuotais vienam gyventojui. Šiuo atveju tie rezultatai atspindėtų gyventojo ekvivalentus, susietus su ES-27 išmetamaisiais teršalais. Tačiau normalizuotieji aplinkosauginio pėdsako nustatymo rezultatai neapibūdina atitinkamo poveikio intensyvumo / svarbos <...>.“

- 2013 m. Europos Komisijos rekomendacijoje dėl produktų ir organizacijų gyvavimo ciklo aplinkosauginio veiksmingumo matavimo ir pranešimo apie jį bendrų metodų taikymo svertinio vertinimo procesą apibūdina: „Svertinis vertinimas yra ne privalomas, o pasirenkamas etapas, kuris gali padėti interpretuoti ir platinti analizės rezultatus. Šiame etape AP tyrimo rezultatai, pvz., normalizuotieji rezultatai, dauginami iš nustatytų svorio koeficientų, kurie atspindi numanomą santykinę nagrinėjamų AP poveikio kategorijų svarbą. Tada svertinius AP tyrimo rezultatus galima lyginti ir taip nustatyti jų santykinę svarbą. Juos taip pat galima agreguoti pagal visas AP poveikio kategorijas, kad būtų apskaičiuotos kelios agreguotos vertės arba vienas bendras poveikio rodiklis. Atliekant svertinį vertinimą reikia priimti vertybinius sprendimus dėl atitinkamos nagrinėjamų AP poveikio kategorijų svarbos. Šie sprendimai gali būti grindžiami specialisto nuomone, kultūrinėmis ar politinėmis pažiūromis arba ekonominiais veiksniais.“

ReCiPe baigties/pasekmių (H) V1.11/Europa ReCiPe H/A metodo normalizavimo ir svertiniai koeficientai naudojami šiam tyrimui pavaizduoti 2.2 lentelėje.

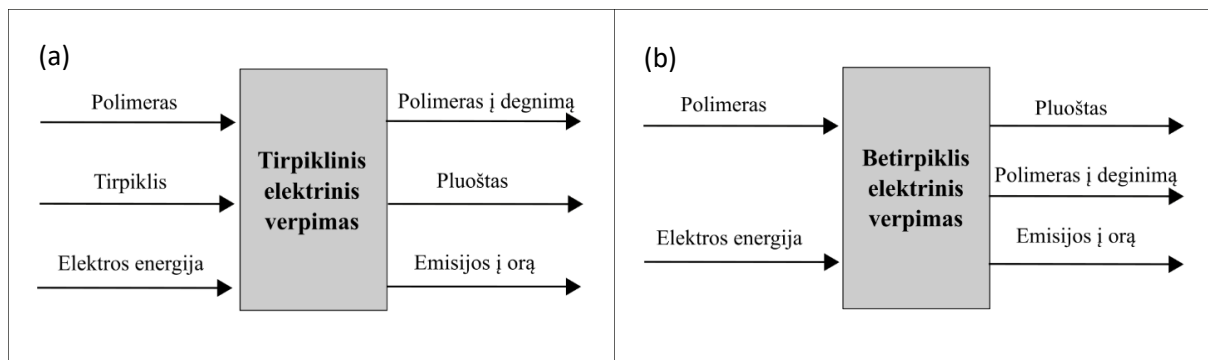
2.2 lentelė. ReCiPe baigties/pasekmių (H) V1.11/Europa ReCiPe H/A metodo normalizavimo ir svertiniai koeficientai poveikio kategorijoms (SimaPro 8.3 duomenų bazė)

Baigties indikatoriai	Matavimo vienetas	Normalizacijos koeficientai	Svertiniai koeficientai
Žmogaus sveikata	DALY	49,5	400
Ekosistemos	Rūšys per metus	5530	400
Resursai	\$	0,00324	200

3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1. ELEKTRINIO VERPIMO PROCESŲ INVENTORINĖ ANALIZĖ

EV procesų BCV vertinimui pagal ISO 14044:2007 reikalavimus ir nurodymus buvo nustatytos procesų sistemos ribos nuo lopšio iki gamybos (ang. *from cradle-to-gate*) (3.1 pav.). Tai reiškia, kad vertinamas produkto gamybos procesas nuo procesui reikalingų resursų išgavimo iki gamyklos vartų – prieš pristatant produktą vartotojui.



3.1 pav. TEV (a) ir BEV (b) sistemos ribos

Duomenų įvedinių ir išvedinių reikšmės buvo apskaičiuotos metodikoje nurodytam funkciniam vienetui. Elektros energijos, sunaudojamos TEV ir BEV procesams, šaltiniai SimaPro 8.3 programinėje įrangoje buvo pasirinkti pagal pagrindinius energijos šaltinius Lietuvoje: gamtinės dujos sudarė 28,5%; hidroenergija – 8,25%; vėjo energija – 30,25 %; kiti šaltiniai – 33% visos sunaudotos energijos vienam procesui (Valstybinė kainų ir energetikos kontrolės komisija, 2016).

3.1 lentelė. A1, A2 ir A3 procesų įvediniai ir išvediniai

A1 procesas			A2 procesas			A3 procesas		
Medžiagų įvediniai	Vienetai	Kiekis	Medžiagų įvediniai	Vienetai	Kiekis	Medžiagų įvediniai	Vienetai	Kiekis
DMF	kg	4,28	THF	kg	6,60	DCM	kg	9,98
Acetonas	kg	2,35	PCL	kg	1,13	PCL	kg	1,13
PCL	kg	1,13						
Energijos įvediniai			Energijos įvediniai			Energijos įvediniai		
HV šaltinis	MJ	195,60	HV šaltinis	MJ	195,60	HV šaltinis	MJ	195,60
Pompa	MJ	34,80	Pompa	MJ	34,80	Pompa	MJ	34,80
Kolekoriaus variklis	MJ	150,00	Kolekoriaus variklis	MJ	150,00	Kolekoriaus variklis	MJ	150,00
Aplinkos sąlygų palaikymo matuoklis	MJ	43,80	Aplinkos sąlygų palaikymo matuoklis	MJ	43,80	Aplinkos sąlygų palaikymo matuoklis	MJ	43,80
Šildytuvas	MJ	6420,00	Šildytuvas	MJ	6420,00	Šildytuvas	MJ	6420,00
Medžiagų išvediniai			Medžiagų išvediniai			Medžiagų išvediniai		
Pluoštas	kg	1	Pluoštas	kg	1	Pluoštas	kg	1
PCL	kg	0,13	PCL	kg	0,13	PCL	kg	0,13
DMF į orą	kg	4,28	THF	kg	6,60	DCM	kg	9,98
Acetonas į orą	kg	2,35						

3.2 lentelė. A11 ir A22 procesų įvediniai ir išvediniai

A11 procesas			A22 procesas		
Medžiagų įvediniai	Vienetai	Kiekis	Medžiagų įvediniai	Vienetai	Kiekis
FA	kg	9,15	TFA	kg	11,17
NY6	kg	1,13	NY6	kg	1,13
Energijos įvediniai			Energijos įvediniai		
HV šaltinis	MJ	195,60	HV šaltinis	MJ	195,60
Pompa	MJ	34,80	Pompa	MJ	34,80
Kolekoriaus variklis	MJ	150,00	Kolekoriaus variklis	MJ	150,00
Aplinkos sąlygų palaikymo matuoklis	MJ	43,80	Aplinkos sąlygų palaikymo matuoklis	MJ	43,80
Šildytuvas	MJ	6420,00	Šildytuvas	MJ	6420,00
Medžiagų išvediniai			Medžiagų išvediniai		
Pluoštas	kg	1	Pluoštas	kg	1
NY6	kg	0,13	NY6	kg	0,13
FA į orą	kg	9,15	TFA	kg	11,17

3.3 lentelė. B1 ir B2 procesų įvediniai ir išvediniai

B1 procesas			B2 procesas		
Medžiagų įvediniai	Vienetai	Kiekis	Medžiagų įvediniai	Vienetai	Kiekis
PCL	kg	1,11	NY6	kg	1,11
Energijos įvediniai			Energijos įvediniai		
Elektros energija	MJ	1290,03	Elektros energija	MJ	1290,03
Medžiagų išvediniai			Medžiagų išvediniai		
Pluoštas	kg	1	Pluoštas	kg	1
PCL	kg	0,11	NY6	kg	0,11

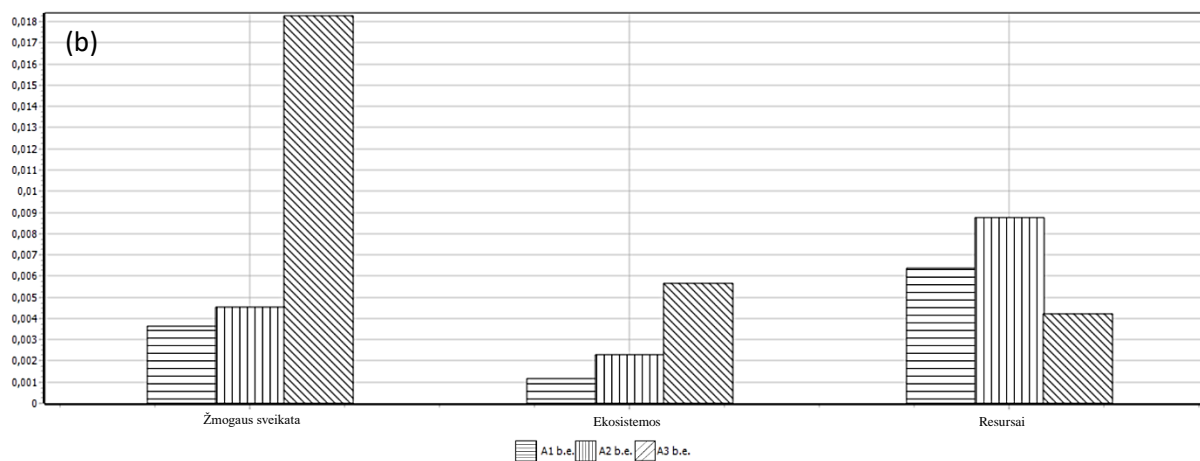
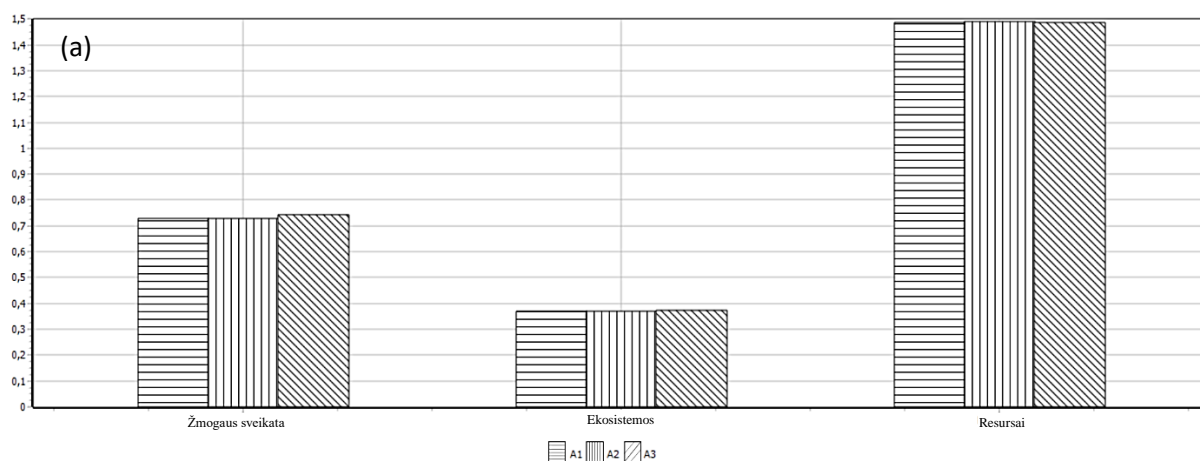
Iš inventorinių duomenų 3.1, 3.2, 3.3 lentelių matoma, kad didžiausią TEV proceso elektros energijos sąnaudų dalį sudaro tinkamas aplinkos temperatūros palaikymas (šildytuvas). Bendras elektros energijos kiekis sunaudojamas TEV procesui yra 68443,37 MJ – net 98,12 % didesnis nei BEV procesui. TEV proceso pagrindinės emisijos yra tirpiklio išgaravimas į orą, todėl tyrime ieškoma palankiausio aplinkai tirpiklio.

3.2. A1, A2 IR A3 PROCESŲ PASEKMIŲ POVEIKIO KATEGORIJOMS PALYGINAMASIS VERTINIMAS

Normalizuoti A1, A2, A3 procesų poveikio žmogaus sveikatai, ekosistemoms ir resursams, įvertinus elektros energijos sąnaudas, rezultatai rodo, kad didžiausias visų procesų poveikis yra resursams (1,49), mažiausias – ekosistemoms (A1 – 0,369; A2 – 0,37; A3 – 0,373) (3.2 (a) pav.). Visų procesų poveikis žmogaus sveikatai yra 50,81 % mažesnis nei resursams ir 48,88 % didesnis nei ekosistemoms. Ekosistemos ir žmogaus sveikatai didžiausias poveikis pasireiškia gaminant

PCL nanopluoštą naudojant DCM tirpiklį (A3 procesas.), mažiausias – naudojant DMF ir acetono tirpalą (A1 procesas). A3 proceso poveikis žmogaus sveikatai yra 1,98 % didesnis nei A1 proceso, poveikis ekosistemoms didesnis 1,07 %.

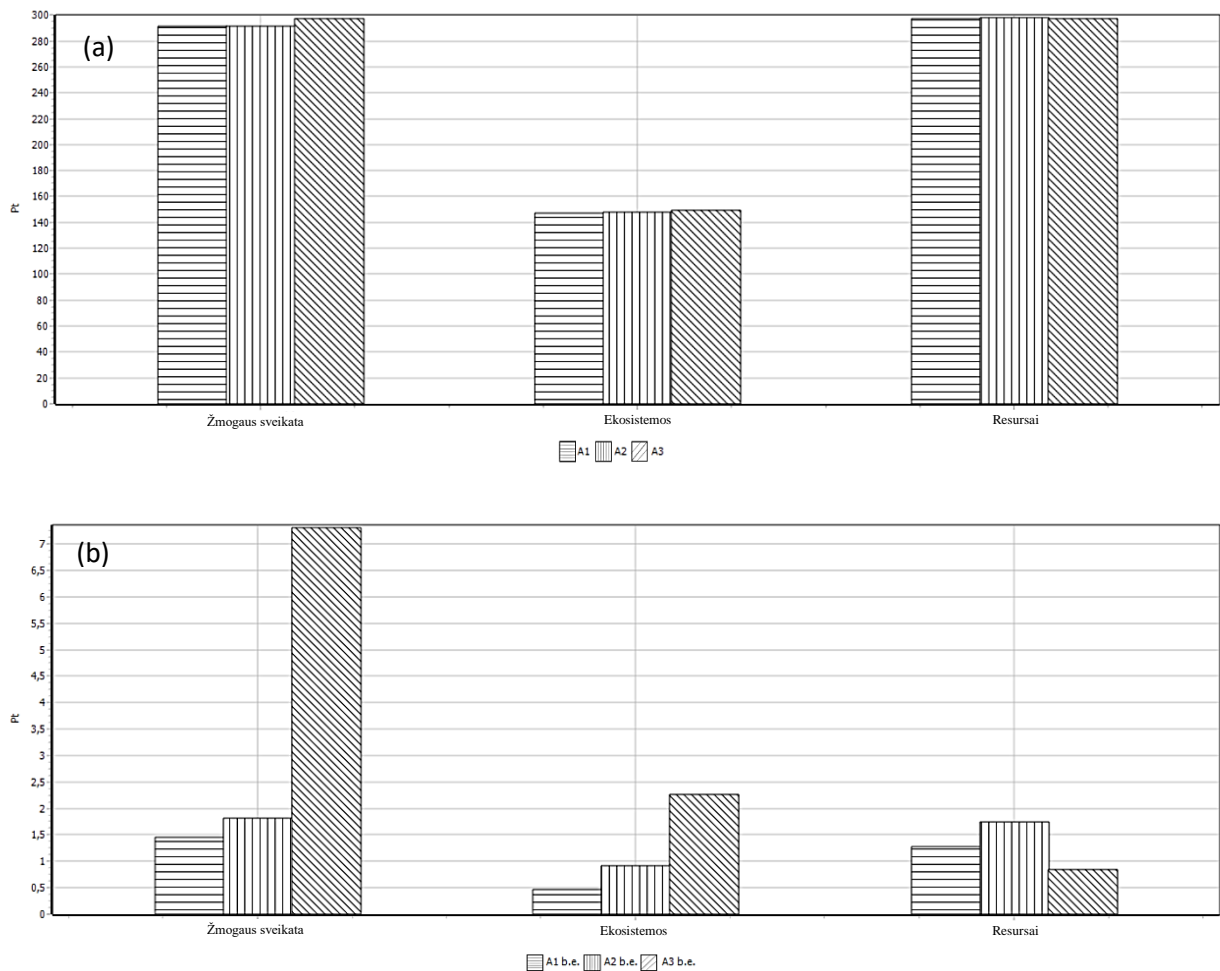
Neįvertinus A1, A2 ir A3 procesams reikalingų elektros energijos sąnaudų (3.2 (b) pav.), geriau matomi procesų skirtumai. Šiuo atveju, bendras visų procesų poveikis yra didžiausias žmogaus sveikatai (0,02644), mažiausias – ekosistemoms (0,00913). Visų procesų poveikis resursams yra 26,74 % mažesnis nei žmogaus sveikatai ir 52,87 % didesnis nei ekosistemoms. Atskirų procesų įtaka kiekvienai poveikio kategorijai labai išsiskiria: matoma, kad A3 procesas, kurio metu naudojamas DCM didžiausia poveikį daro tiek žmogaus sveikatai (0,0183), tiek ekosistemoms (0,00567), o mažiausią poveikį šioms kategorijoms daro A1 procesas – 80,22 % ir 79,01 % atitinkamai mažesnis poveikis nei A3 proceso. Resursams didžiausią poveikį daro A2 procesas (26,89 % didesnę nei A1 procesas ir 51,49 % didesnę nei A3 procesas). Apibendrinus, gauname, kad A3 procesas daro didžiausią bendrą poveikį visoms poveikio kategorijoms (0,02821), mažiausią – A1 procesas (0,0112).



3.2 pav. A1, A2, A3 procesų pasekmių kiekvienai poveikio kategorijai atskirai su elektros energijos įvediniais (a) ir be (b) normalizuotas palyginamasis vertinimas

Svertiniai A1, A2, A3 procesų poveikio aplinkai, įvertinus elektros energijos sąnaudas, rezultatai rodo, kad didžiausias poveikis daromas resursams, tačiau tik 1,57 % didesnis nei žmogaus sveikatai, mažiausias – ekosistemoms (50,28 % mažesnis nei resursams) (3.3 (a) pav.). A3 procesas labiausiai paveikia žmogaus sveikatą ir ekosistemas. A1 ir A2 procesų poveikis poveikio kategorijoms yra beveik vienodas – išsiskiria tik poveikis ekosistemoms (147 Pt ir 148 Pt, atitinkamai).

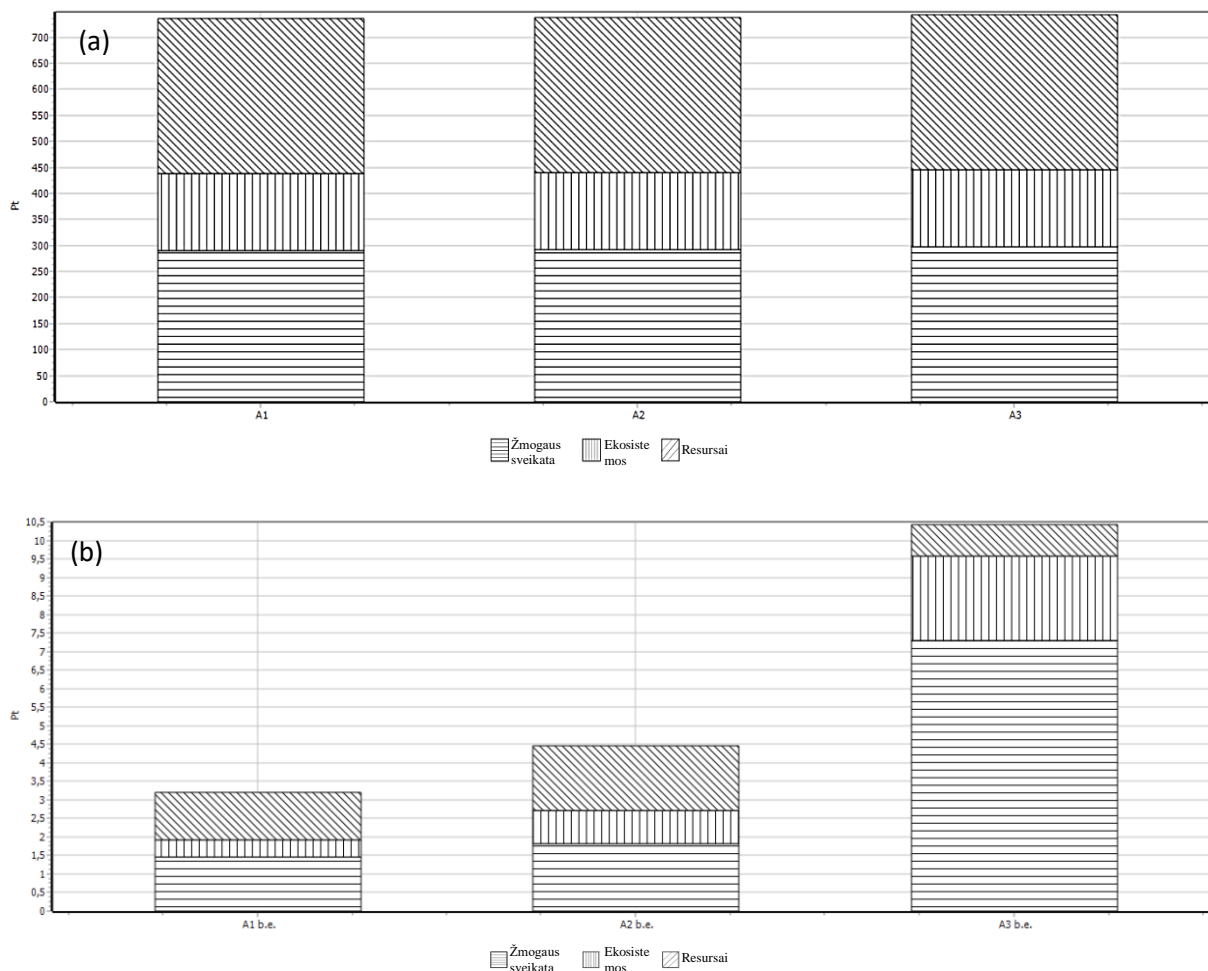
Svertiniai A1, A2, A3 procesų rezultatai be elektros energijos (3.3 (b) pav.) vizualiai yra labai panašūs į normalizuotus duomenis, tačiau svertinis metodas vertina ekosistemas ir žmogaus sveikatą kaip reikšmingesnes poveikio kategorijas nei resursus, todėl rezultatai matematiškai skiriasi. Žmogaus sveikatai visų procesų daromas bendras poveikis yra 63,31 % didesnis, o ekosistemoms – 5,85 % mažesnis nei resursams. Didžiausią poveikį žmogaus sveikatai ir ekosistemoms daro A3 procesas, mažiausią – A1; resursams didžiausią poveikį daro A2 procesas, mažiausią – A3 procesas.



3.3 pav. A1, A2, A3 procesų pasekmių kiekvienai poveikio kategorijai atskirai su elektros energijos įvediniais (a) ir be (b) svertinis palyginamasis vertinimas

3.4 (a) paveikslėlyje matoma, jog A1, A2 ir A3 procesų (įvertinant elektros energijos sąnaudas) bendras poveikis visoms poveikio kategorijoms yra labai panašus: A1 proceso poveikis mažiausias (736 Pt), A2 – šiek tiek didesnis (737 Pt), A3 – didžiausias (743 Pt).

3.4 (b) paveikslėlyje matoma, kad tendencija yra tokia pati kaip ir (a) dalyje: A1 proceso poveikis poveikio kategorijoms yra mažiausias (3,2 Pt), A2 – šiek tiek didesnis (4,46 Pt), A3 – didžiausias (10,4 Pt), tačiau procesų poveikio mastas yra kur kas didesnis.



3.4 pav. A1, A2, A3 procesų poveikio visoms poveikio kategorijoms su elektros energijos įvediniais (a) ir be (b) svartinis palyginamasis vertinimas

Normalizuotas A1, A2 ir A3 procesų poveikis yra didžiausias resursams, o svartinis – žmogaus sveikatai. Šį skirtumą lemia didesnis žmogaus sveikatos kategorijos svartinis koeficientas nei resursų kategorijos. Tiek normalizuoti, tiek svartiniai rezultatai rodo, kad bendras A3 proceso poveikis visoms poveikio kategorijoms yra didžiausias, o A1 proceso – mažiausias. A3 procesas, kurio metu naudojamas DCM tirpiklis – didžiausią poveikį daro žmogaus sveikatai.

Pagal „žalumo“ indeksą – žaliausias tirpiklis yra DMF, mažiausiai žalias – DCM (3.4 lentelė) (Dunn, Wells, Williams, 2010). Kuo didesnis indeksas – tuo mažiau „žalias“ yra tirpiklis.

3.4 lentelė. Tirpiklių žalumo indeksai

Tirpiklis	Aplinkosauginis poveikis – Tirpiklio „žalumo“ indeksas
DMF	4,4
THF	4,5
DCM	5,4

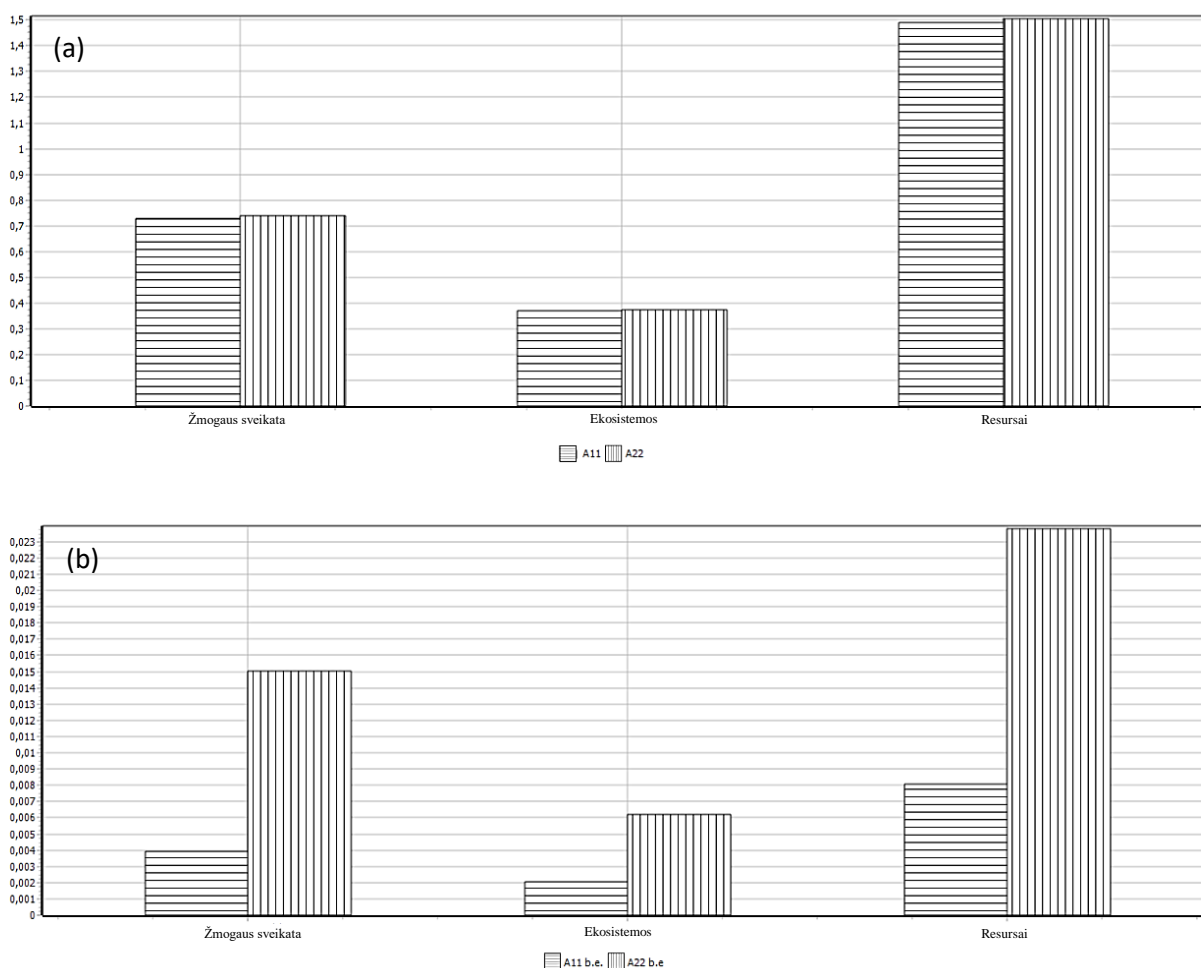
Tyrimo gauti rezultatai atspindi 3.4 lentelėje pavaizduotą tendenciją. Acetono „žalumo“ indeksas nėra žinomas. Didelis poveikis žmogaus sveikatai taip pat gali būti paaiškinamas dideliu DCM toksiškumu: DMF ir acetono keturių valandų ekspozicijos LC50 žiurkėms yra mažesnė nei DCM (6269 mg/m³, 81,82 mg/m³ ir 76000 mg/m³, atitinkamai) (Material Safety Data Sheet: N,N-Dimethylformamide MSDS, 2013; Material Safety Data Sheet: Dichloromethane MSDS, 2013). Iš aplinkosaugos pusės – THF nėra rekomenduojamas tirpiklis. DMF tirpiklis, nors šiame tyrime yra labiausiai palankus aplinkai, taip pat yra mažiau rekomenduojamas naudoti (Guardia, Garrigues, Clark, 2011).

Resursams didžiausią poveikį daro elektros energijos suvartojimas – tai matoma iš rezultatų įvertinus ir neįvertinus elektros energijos sąnaudas. Elektros energija taip pat daug prisidėjo prie poveikio ekosistemoms ir žmogaus sveikatai. Günkaya et al. 2016, elektros gamybos Turkijoje iš skirtingų energijos šaltinių BCV tyrime gauta, kad 2012 metais elektros energijos gamyba iš gamtinių dujų didžiausią poveikį darė abiotinių resursų išekvojimui, ozono sluoksnio nykimui, fotocheminei oksidacijai ir eutrofikacijai; iš vėjo energijos – abiotinių resursų eikvojimui, žmonių sveikatai, sausumos ekotoksiškumui; iš hidroenergijos – abiotinių resursų išekvojimui, žmonių sveikatai, sausumos ekotoksiškumui. Iš šių elektros energijos resursų – didžiausią poveikį aplinkai darė elektros energijos gamyba iš gamtinių dujų. Prie resursų eikvojimo labiausiai prisidėjo bromchlordifluormetanas (halonas 1211) (96% 2012 m.) dėl gamtinių dujų tiekimo ilgu atstumu per vamzdyną. Sausumos ekotoksiškumą labiausiai lėmė chromo (IV), nikelio ir gyvsidabrio emisijos. Pagrindinis šių emisijų šaltinis buvo iš gamtinės dujos. Seleno, chromo (IV), molibdeno, azoto oksidų ir arseno emisijos labiausiai prisidėjo prie bendro poveikio žmogaus sveikatai, statant vėjo ir hidro elektrines. Günkaya et al. 2016, turimo rezultatai atitinka šio darbo rezultatus – elektros energija didžiausią poveikį daro resursams, mažesnę žmogaus sveikatai ir mažiausią ekosistemoms.

3.3. A11 ir A22 PROCESŲ PASEKMIŲ POVEIKIO KATEGORIJOMS PALYGINAMASIS VERTINIMAS

A11 ir A22 procesų, įvertinant elektros energijos sunaudojimą, didžiausias bendras poveikis pastebimas resursams – net 51,1 % didesnis nei žmogaus sveikatai ir 75,2 % didesnis nei ekosistemoms (3.5 (a) pav.). A22 proceso poveikis kiekvienai poveikio kategorijai yra didesnis nei A11 proceso: žmogaus sveikatai – 1,49 %, ekosistemoms – 1,07 % ir resursams – 1,32 %.

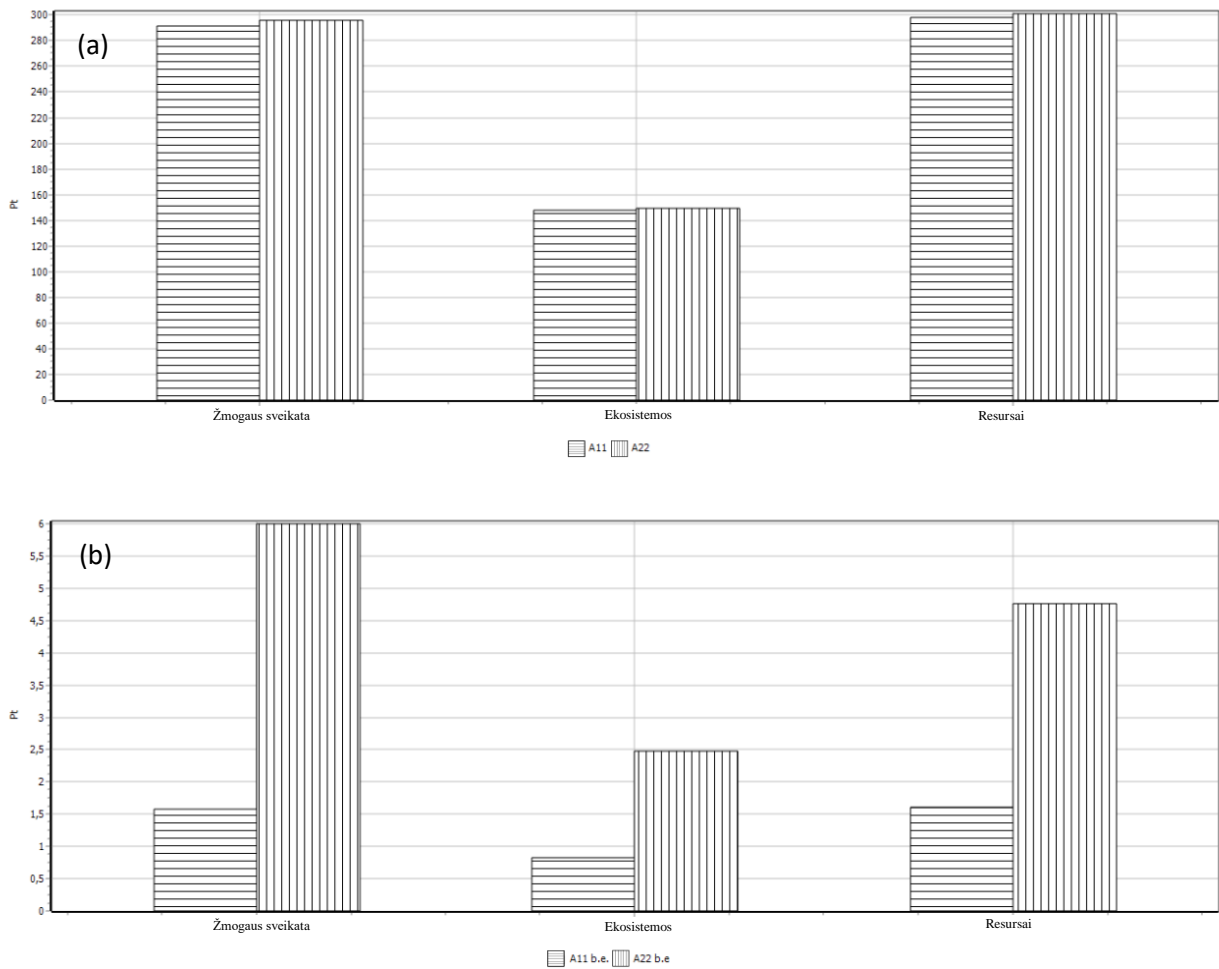
A11 ir A22 procesų, neįvertinant elektros energijos sunaudojimo, didžiausias bendras poveikis yra taip pat resursams – 40,48 % didesnis nei žmogaus sveikatai ir 74,06 % didesnis nei ekosistemoms (3.5 (b) pav.). A22 proceso poveikis kiekvienai poveikio kategorijai yra didesnis nei A11 proceso: žmogaus sveikatai – 73,67 %, ekosistemoms – 66,77 % ir resursams – 66,22 %.



3.5 pav. A11 ir A22 procesų pasekmių kiekvienai poveikio kategorijai atskirai su elektros energijos įvediniais (a) ir be (b) normalizuotas palyginamasis vertinimas

A11 ir A22 procesų, įskaitant elektros energijos sunaudojimą, didžiausias bendras poveikis jaučiamas resursams – 2 % didesnis nei žmogaus sveikatai ir 50,42 % didesnis nei ekosistemoms (3.6 (a) pav.). A22 proceso poveikis kiekvienai poveikio kategorijai yra didesnis nei A11 proceso: žmogaus sveikatai – 1,69 %, ekosistemoms – 0,67 % ir resursams – 1 %.

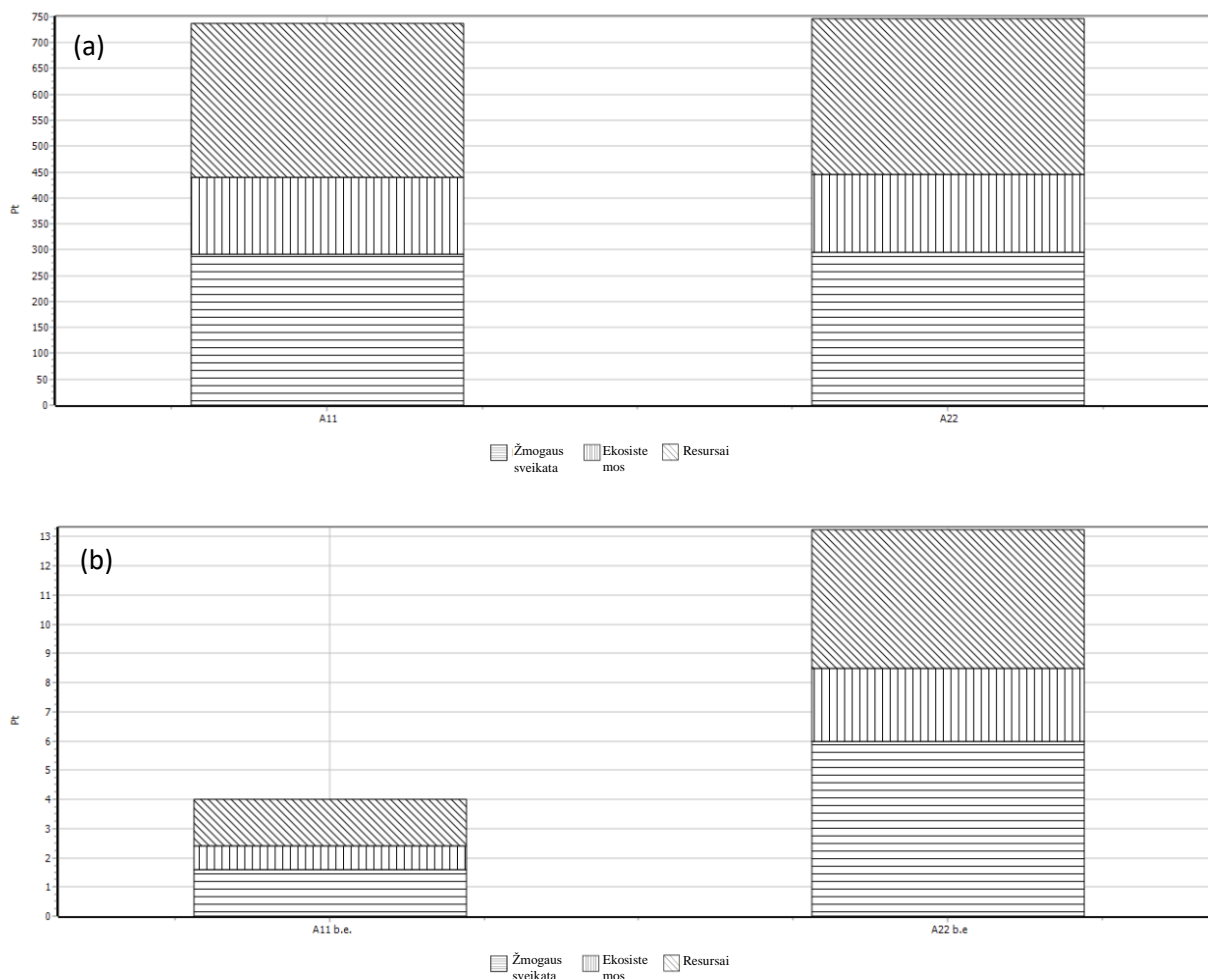
A11 ir A22 procesų, neįvertinant elektros energijos sunaudojimo, didžiausias bendras poveikis taip pat yra žmogaus sveikatai – 15,96 % didesnis nei resursams ir 56,4 % didesnis nei ekosistemoms (3.6 (b) pav.). A22 proceso poveikis kiekvienai poveikio kategorijai yra didesnis nei A11 proceso: žmogaus sveikatai – 73,67 %, ekosistemoms – 66,73 % ir resursams – 66,18 %.



3.6 pav. A11 ir A22 procesų pasekmių kiekvienai poveikio kategorijai atskirai su elektros energijos įvediniais (a) ir be (b) svartinis palyginamasis vertinimas

Paveikslėlyje 3.7 (a) matoma, jog bendras A22 proceso (įvertinus elektros energijos sąnaudas) poveikis visoms kategorijoms yra 1,21 % didesnis nei A11 proceso.

Paveikslėlyje 3.7 (b) matoma, jog bendras A22 proceso (nevertinant elektros energijos sąnaudų) poveikis visoms kategorijoms yra 69,62 % didesnis nei A11 proceso.



3.7 pav. A11 ir A22 procesų poveikio palyginimas visoms poveikio kategorijoms su elektros energijos įvediniais (a) ir be (b) svartinio vertinimo metodu

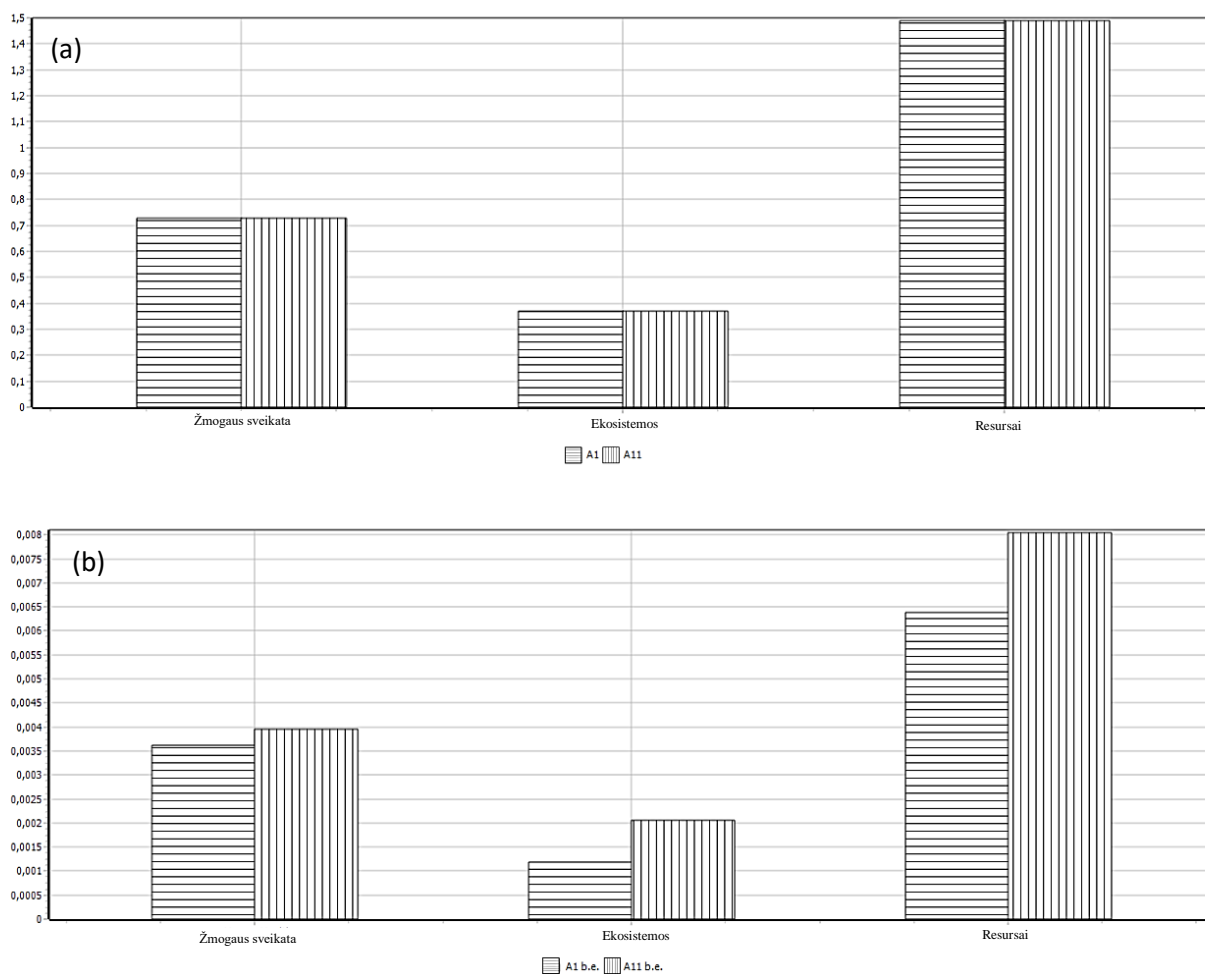
Iš normalizuotų ir svertinių rezultatų, matoma, kad A22 proceso, kurio metu naudojamas TFA tirpiklis, poveikis aplinkai yra didesnis nei A11 proceso (naudojamas FA tirpiklis). Kadangi visi kiti abiejų procesų parametrai yra vienodi – tarp jų skirtumas yra tik naudojamas tirpiklis. Todėl, gaminant NY6 pluošta TEV būdu rekomenduojama naudoti FA tirpiklį. Poveikis resursams taip pat kaip 3.3. poskyryje.

3.4. A1 ir A11 PROCESŲ PASEKMIŲ POVEIKIO KATEGORIJOMS PALYGINAMASIS VERTINIMAS

Lyginami A1 ir A11 procesai, kadangi jų poveikis aplinkai palyginus su kitais PCL ir NY6 pluoštų gamybos procesais yra mažiausias. A1 ir A11 procesų, įvertinant elektros energijos sunaudojimą, didžiausias bendras poveikis pastebimas resursams – net 51,14 % didesnis nei žmogaus sveikatai ir 75,2 % didesnis nei ekosistemoms (3.8 (a) pav.). A11 proceso poveikis žmogaus sveikatai ir resursams yra toks pats kaip ir A1 proceso, A11 proceso poveikis

ekosistemoms yra 0,3% didesnis nei A1 proceso. Bendras A11 proceso poveikis visoms kategorijoms yra 0,04 % didesnis nei A1 proceso.

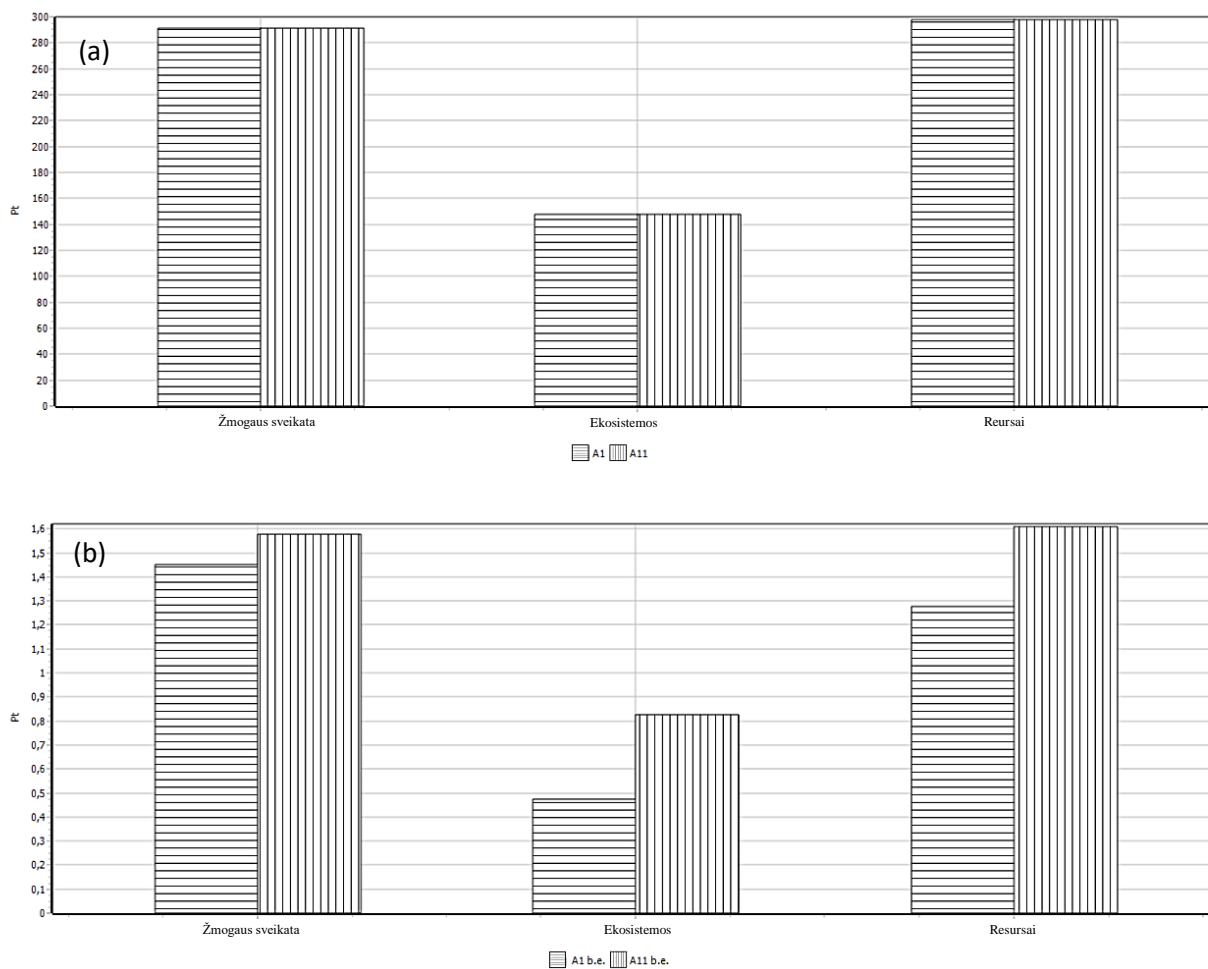
A1 ir A11 procesų, neįvertinant elektros energijos sunaudojimo, didžiausias bendras poveikis yra taip pat resursams – 47,54 % didesnis nei žmogaus sveikatai ir 77,48 % didesnis nei ekosistemoms (3.8 (b) pav.). A11 proceso poveikis kiekvienai poveikio kategorijai yra didesnis nei A1 proceso: žmogaus sveikatai – 8,35 %, ekosistemoms – 42,23 % ir resursams – 20,52 %. Bendras A11 proceso poveikis visoms kategorijoms yra 20,28 % didesnis nei A1 proceso.



3.8 pav. A1 ir A11 procesų pasekmių kiekvienai poveikio kategorijai atskirai su elektros energijos įvediniais (a) ir be (b) normalizuotas palyginamasis vertinimas

A1 ir A11 procesų, įskaitant elektros energijos sunaudojimą, didžiausias bendras poveikis jaučiamas resursams – 1,35 % didesnis nei žmogaus sveikatai ir 50,5 % didesnis nei ekosistemoms (3.9 (a) pav.). A11 proceso poveikis žmogaus sveikatai ir resursams yra toks pats kaip ir A1 proceso, A11 proceso poveikis ekosistemoms yra 0,7% didesnis nei A1 proceso.

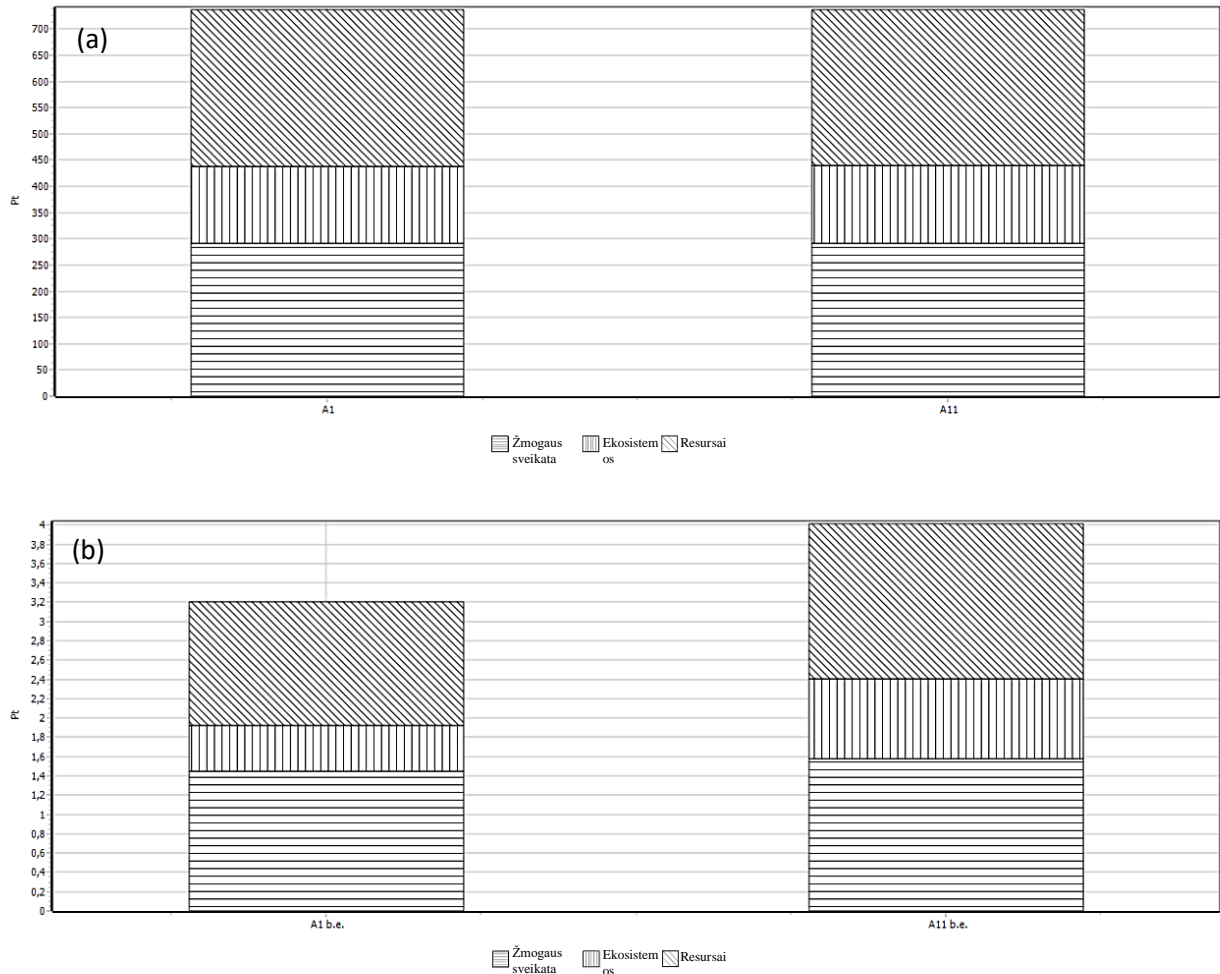
A1 ir A11 procesų, neįvertinant elektros energijos sunaudojimo, didžiausias bendras poveikis yra žmogaus sveikatai – 2,89 % didesnis nei resursams ir 57,13 % didesnis nei ekosistemoms (3.9 (b) pav.). A11 proceso poveikis kiekvienai poveikio kategorijai yra didesnis nei A1 proceso: žmogaus sveikatai – 8,23 %, ekosistemoms – 42,55 % ir resursams – 20,5 %.



3.9 pav. A1 ir A11 procesų pasekmių kiekvienai poveikio kategorijai atskirai su elektros energijos įvediniais (a) ir be (b) svertinis palyginamasis vertinimas

Paveikslėlyje 3.10 (a) matoma, jog bendras A11 proceso (įvertinus elektros energijos sąnaudas) poveikis visoms kategorijoms yra 0,14 % didesnis nei A1 proceso.

Paveikslėlyje 3.10 (b) matoma, jog bendras A11 proceso (nevertinant elektros energijos sąnaudų) poveikis visoms kategorijoms yra 20,2 % didesnis nei A1 proceso.

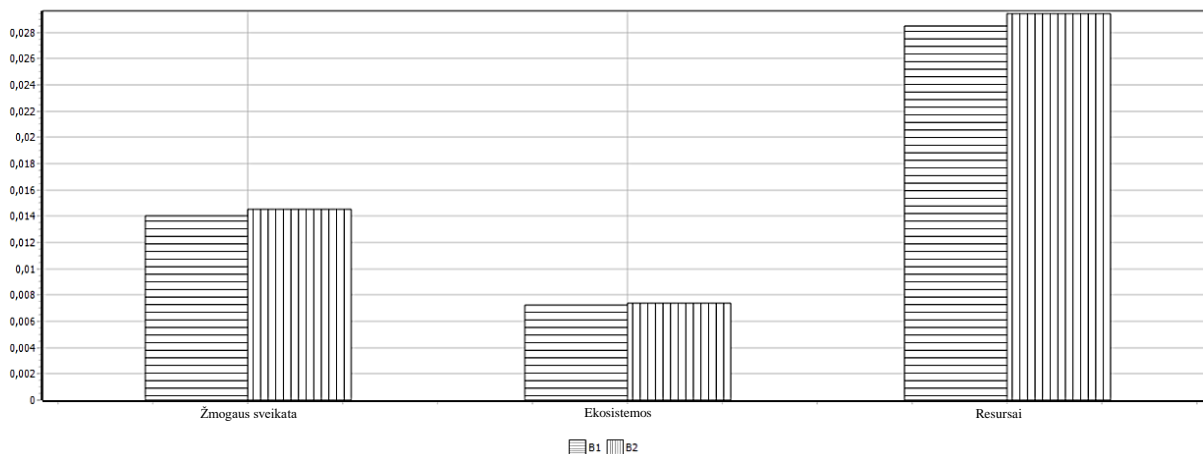


3.10 pav. A1 ir A11 procesų poveikio visoms poveikio kategorijoms su elektros energijos įvediniais (a) ir be (b) svertinis palyginamasis vertinimas

Neįvertinus elektros energijos sąnaudų – matome, kad A11 procesas daro didesnę poveikį aplinkai. To priežastis gali būti nebioskaidaus NY6 polimero bei mažiau palankaus aplinkai FA tirpiklio naudojimo – FA tirpiklis nėra rekomenduojamas naudoti iš aplinkosaugos pusės (Guardia, Garrigues, Clark, 2011).

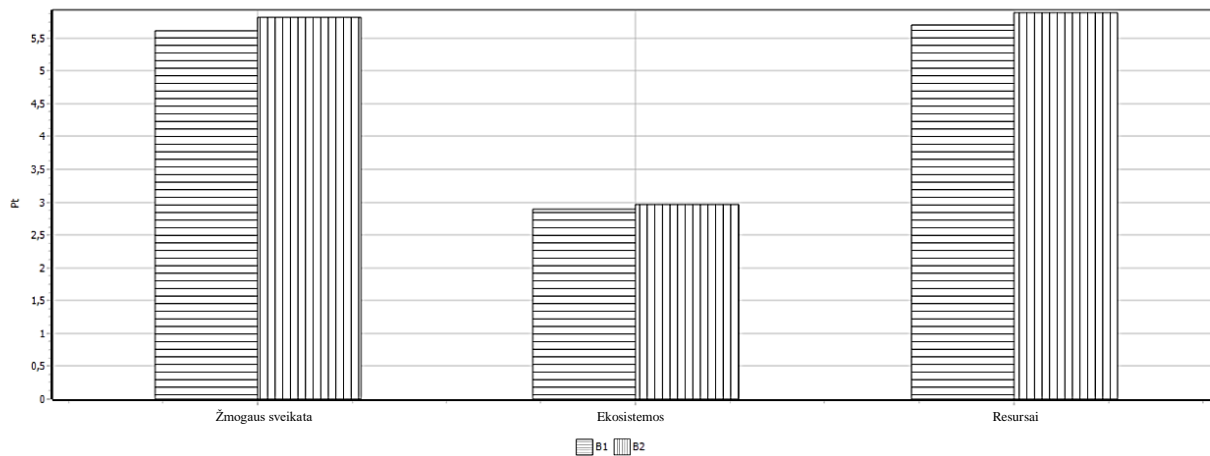
3.5. B1 ir B2 PROCESŲ PASEKMIŲ POVEIKIO KATEGORIJOMS Palyginamasis vertinimas

B1 ir B2 procesų didžiausias bendras poveikis pastebimas resursams – net 50,78 % didesnis nei žmogaus sveikatai ir 74,72 % didesnis nei ekosistemoms (3.11 pav.). B2 proceso poveikis kiekvienai poveikio kategorijai yra didesnis nei B1 proceso: žmogaus sveikatai – 3,45 %, ekosistemoms – 2,16 % ir resursams – 3,06 %. Bendras B2 proceso poveikis visoms kategorijoms yra 3,04 % didesnis nei B1 proceso.



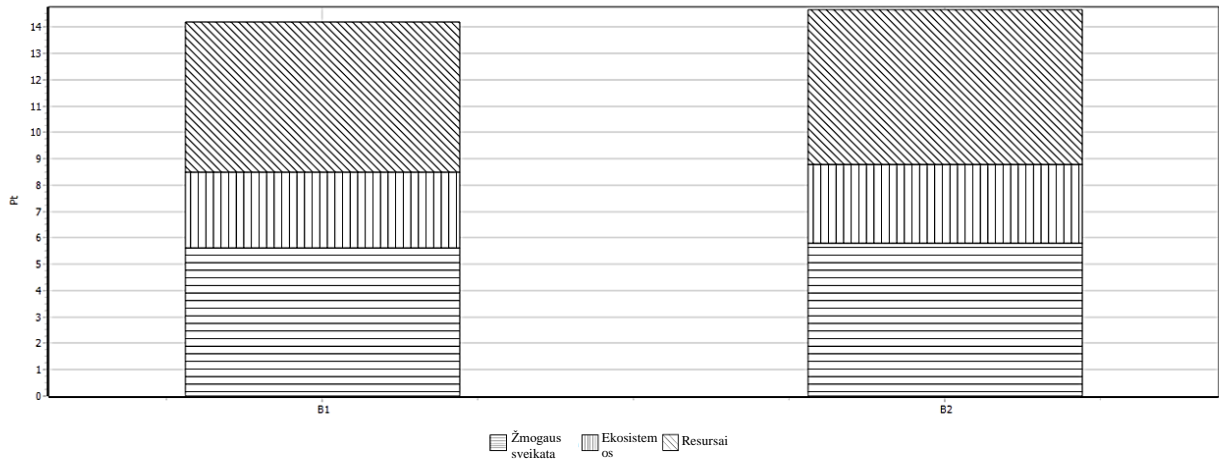
3.11 pav. B1 ir B2 procesų pasekmių kiekvienai poveikio kategorijai atskirai normalizuotas palyginamasis vertinimas

B1 ir B2 procesų, didžiausias bendras poveikis jaučiamas resursams – 1,04 % didesnis nei žmogaus sveikatai ir 49,26 % didesnis nei ekosistemoms (3.12 pav.). B2 proceso poveikis kiekvienai poveikio kategorijai yra didesnis nei B1 proceso: žmogaus sveikatai – 3,27 %, ekosistemoms – 2,03 % ir resursams – 3,4 %.



3.12 pav. B1 ir B2 procesų pasekmių kiekvienai poveikio kategorijai atskirai svertinis palyginamasis vertinimas

Paveikslėlyje 3.13 matoma, jog bendras B2 poveikis visoms kategorijoms yra 3,4 % didesnis nei B1 proceso.



3.13 pav. B1 ir B2 procesų pasekmių visoms poveikio kategorijoms svertinis palyginamasis vertinimas

Iš normalizuotų ir svertinių rezultatų matoma, kad B2 procesas daro didesnę poveikį aplinkai nei B1. Vienintelis skirtumas tarp šių procesų yra polimero pasirinkimas. Taigi, galima teigti, kad PCL yra aplinkai palankesnis polimeras nei NY6.

Garraíno et al., 2017 straipsnyje buvo tiriama bioskaidžios daugiasluoksnės plėvelės pagamintos iš modifikuoto krakmolo ir polipienu rūgšties (PLA) ir paprastos daugiasluoksnės plėvelės pagamintos iš polipropileno (PP) ir NY6 poveikį klimato kaitai, iškastinio kuro eikvojimui, rūgštėjimui ir eutrofikacijai BCV būdu. Daugiasluoksnės plėvelės gamybos iš petrocheminių polimerų poveikis aplinkai buvo didesnis nei bioskaidžios daugiasluoksnės plėvelės gamyba. Klimato kaitos ir iškastinio kuro eikvojimo kategorijos buvo labiau paveiktos plėvelės gamybos iš petrocheminių polimerų, o rūgštėjimas ir eutrofikacija – plėvelės gamybos iš bioskaidžių polimerų.

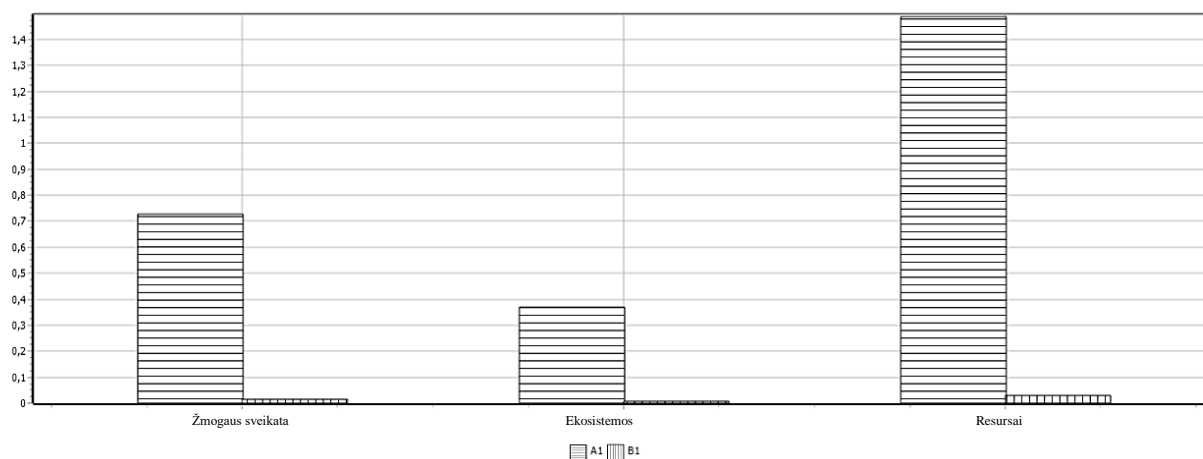
Kitame tyrime, buvo tiriama bioskaidžios polietileno (bio – PE) plėvelės (bio – PE pagamintas iš cukranendrių) ir įprastos PE plėvelės (PE iš iškastinio kuro) poveikis aplinkai BCV metodu. Tyrime gauta, kad bio – PE plėvelė yra pranašesnė už iškastinio kuro PE plėvelę klimato kaitos ir iškastinio kuro eikvojimo kategorijose, tačiau ji turėjo didesnę poveikį rūgštėjimo, eutrofikacijos ir toksiškumo žmogui kategorijose nei iškastinio kuro PE. Tyrimo rezultatai neatskleidė nei bio – PE ekologinio pranašumo, nei nepranašumo palyginus su įprasta PE plėvele. (Detzel, Kauertz, Derreza-Greeven, 2013)

Šio tyrimo rezultatai rodo, kad bioskaidaus polimero naudojimas pluošto gamyboje yra pranašesnis nei nebioskaidus, tačiau tarp šių polimerų poveikio aplinkai nėra labai didelio skirtumo. Atsižvelgus į literatūroje aprašytus rezultatus, galima teigti, kad bioskaidžių polimerų poveikis yra mažesnis tik tam tikroms vidurinio taško poveikio kategorijoms ir galbūt renkanti

polimerą pluošto gamybai labiau reiktų atsižvelgti į pačio polimero savybes ir tinkamumą nei galimą poveikį aplinkai.

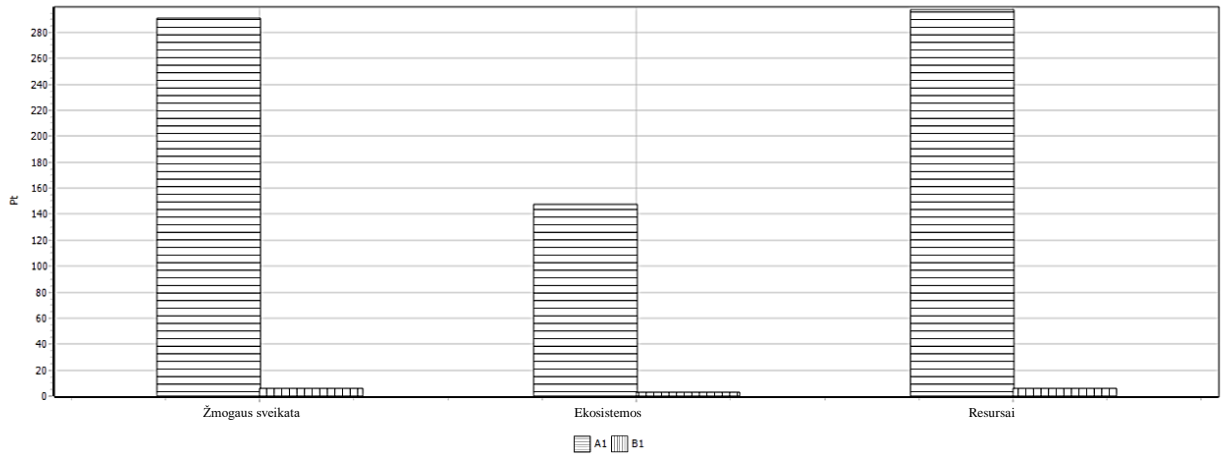
3.6. A1 ir B1 PROCESŲ PASEKMIŲ POVEIKIO KATEGORIJOMS PALYGINAMASIS VERTINIMAS

A1 ir B1 procesų poveikis aplinkai yra mažesnis nei kitų, todėl atliekamas būtent šitų procesų palyginamasis vertinimas. A1 ir B1 procesų didžiausias bendras poveikis pastebimas resursams – net 51,14 % didesnis nei žmogaus sveikatai ir 75,22 % didesnis nei ekosistemoms (3.14 pav.). A1 proceso poveikis kiekvienai poveikio kategorijai yra didesnis nei B1 proceso: žmogaus sveikatai – 98,08 %, ekosistemoms – 98,04 % ir resursams – 98,09 %. Bendras A1 proceso poveikis visoms kategorijoms yra 98,08 % didesnis nei B1 proceso.



3.14 pav. A1 ir B1 procesų pasekmių kiekvienai poveikio kategorijai atskirai normalizuotas palyginamasis vertinimas

A1 ir B1 procesų, įskaitant elektros energijos sunaudojimą, didžiausias bendras poveikis jaučiamas resursams – 2,33 % didesnis nei žmogaus sveikatai ir 50,64 % didesnis nei ekosistemoms (3.15. pav.). A1 proceso poveikis kiekvienai poveikio kategorijai yra didesnis nei B1 proceso: žmogaus sveikatai – 98,07 %, ekosistemoms – 98,03 % ir resursams – 98,09 %.



3.15 pav. A1 ir B1 procesų pasekmių kiekvienai poveikio kategorijai atskirai svertinis palyginamasis vertinimas

Paveikslėlyje 3.16 matoma, jog bendras A1 proceso poveikis visoms kategorijoms yra 98,07 % didesnis nei B1 proceso.



3.16 pav. A1 ir B1 procesų pasekmių visoms poveikio kategorijoms svertinis palyginamasis vertinimas

Iš normalizuotų ir svertinių rezultatų matoma, kad B1 procesas yra kur kas palankesnis aplinkai nei A1, todėl, kad A1 procese naudojamas tirpiklis ir didesnės elektros energijos sąnaudos. Didžiąją dalį A1 elektros energijos sąnaudų sudaro šildytuvas aplinkos temperatūros palaikymui.

IŠVADOS

1. Literatūroje minima, jog betirpiklinio elektrinio verpimo procesas yra ekonomiškesnis ir draugiškesnis aplinkai nei tirpiklinio elektrinio verpimo procesas, kadangi nėra poreikio tirpiklyje tirpinti pluoštą formuojančio polimero; nereikia brangaus tirpalo atgavimo proceso; nerizikuojama tirpiklio sprogimu ar nutekėjimu; išvengiama nanopluosto užteršimo; galima pasiekti 100% našumą, tačiau teigiama, kad jis yra energetiškai intensyvesnis nei tirpiklinis elektrinis verpimas ir tai sukelia papildomų problemų.

2. Atlikus būvio ciklo palyginamąjį vertinimą gauta, kad tiek betirpiklio, tiek tirpiklinio elektrinio verpimo procesų, įvertinus elektros energijos sąnaudas, normalizuotas poveikis yra didžiausias resursams, mažiausias – ekosistemoms; svertinis poveikis didžiausias žmogaus sveikatai, mažiausias – ekosistemoms.

3. Nanopluostų gamybos tirpiklinio elektrinio verpimo būdu poveikis aplinkai: ekosistemos ir žmogaus sveikatai didžiausias poveikis pasireiškė gaminant polikaprolaktono nanopluostą naudojant dichlormetaną kaip tirpiklį, mažiausias – naudojant dimetilformamido ir acetono tirpalą – įvertinus elektros energijos sąnaudas dichlormetano poveikis žmogaus sveikatai buvo 1,98 %, ekosistemoms – 1,07 % didesnis nei dimetilformamido ir acetono tirpalo; nailono 6 nanopluosto gamybos proceso, naudojant trifluoracto rūgštį, poveikis kiekvienai poveikio kategorijai buvo didesnis nei naudojant skruzdžių rūgštį – įvertinus energijos sąnaudas poveikis buvo didesnis 1,49 % žmogaus sveikatai, 1,07 % ekosistemoms ir 1,32 % resursams; nailono 6 nanopluosto gamybos proceso, naudojant skruzdžių rūgštį, poveikis žmogaus sveikatai ir resursams buvo toks pats kaip ir polikaprolaktono gamybos proceso, kuriame naudojamas dimetilformamido ir acetono tirpalas, tačiau nailono 6 gamybos proceso poveikis ekosistemoms buvo 0,3 % didesnis nei polikaprolaktono gamybos proceso. Bendras nailono 6 gamybos proceso poveikis visoms kategorijoms buvo 0,4 % didesnis nei polikaprolaktono.

4. Nanopluostų gamybos betirpiklinio elektrinio verpimo būdu poveikis aplinkai: plikaprolaktono nanopluosto gamybos proceso poveikis kiekvienai poveikio kategorijai, įvertinus energijos sąnaudas, buvo mažesnis nei nailono 6 nanopluosto gamybos proceso (3,45 % žmogaus sveikatai, 2,16 % ekosistemoms, 3,06% resursams), todėl bendras nailono 6 nanopluosto gamybos proceso poveikis visoms kategorijoms buvo 3,04 % didesnis nei polikaprolaktono nanopluosto gamybos proceso.

5. Polikaprolaktono nanopluosto gamybos proceso atliekamo tirpiklinio elektrinio verpimo būdu poveikis buvo didesnis žmogaus sveikatai 98,08 %, ekosistemoms 98,04 %, resursams 98,09 % nei plikaprolaktono nanopluosto gamybos proceso atliekamo betirpiklio elektrinio verpimo būdu. Bendras tirpiklinio elektrinio verpimo proceso poveikis visoms

kategorijoms buvo 98 % didesnis nei betirpiklio elektrinio verpimo proceso. Gautą rezultatą galėtų paaiškinti tirpiklinio elektrinio verpimo metu naudojamas tirpiklis ir didesnės elektros energijos sąnaudos. Bendras elektros energijos kiekis sunaudojamas tirpiklinio elektrinio verpimo procesui buvo 98,12 % didesnis nei betirpiklio elektrinio verpimo procesui.

6. Nanopluoštų gamybos proceso poveikį aplinkai galima sumažinti: 1) padidinus energijos ir medžiagų efektyvumą visuose gamybos grandinės procesuose; 2) padidinus proceso efektyvumą, 3) patobulinus atliekų valdymą perdirbant medžiagas bei pakartotinai panaudojant produktų komponentus; 4) petrochemines žaliavas pakeičiant biožaliavomis. Tirpiklio emisijų problemą galima išspęsti keliais būdais: 1) į elektrinio verpimo procesą integruojant tirpiklio atgavimo sistemą. 2) visiškai eliminuoti tirpiklį, naudojant betirpiklį elektrinė verpimą. 3) tirpiklius pakeičiant „žalesniais“ tirpikliais; 4) sumažinant naudojamo tirpiklio kiekį.

LITERATŪRA

1. ABRAHAM, G. A., A. Marcos-Fernández, J. S. Román, et al. Synthesis and characterization of biodegradable non-toxic poly(esterurethane-urea)s based on poly(-caprolactone) and amino acid derivatives [interaktyvus]. *Polymer*. 2006, 47, p. 785–98. [žiūrėta 2017-01-25]. Prieiga per DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.12.007>
2. ABBASI, Salman, Ali. *Exergetic Life Cycle Assessment of Electrospun Polyvinylidene Fluoride Nanofibers*. Graduate Theses and Dissertations [interaktyvus]. 2014 [žiūrėta 2017-01-27]. Florida: University of South Florida, 84 pp. Prieiga per: <http://scholarcommons.usf.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=6538&context=etd>
3. ARNOLD, L., I. L. Kyratzis, R. Nayak, et al. Melt – electrospinning of polypropylene with conductive additives [interaktyvus]. *J Mater Sci*. 2012, 47, p. 6387–96. [žiūrėta 2017-01-25]. Prieiga per DOI: 10.1007/s10853-012-6563-3
4. ATHIRA, K. S., P. Sanpui, K. Chatterjee. Fabrication of Poly(Caprolactone) Nanofibers by Electrospinning [interaktyvus]. *Journal of Polymer and Biopolymer Physics Chemistry*. 2014, 2(4), p. 62-66. [žiūrėta 2017-01-25]. Prieiga per DOI: 10.12691/jpbpc-2-4-1
5. ALGARASI, A. Introduction to nanomaterials in: *Introduction to nanomaterials* [interaktyvus]. 2013, pp. 76. [žiūrėta 2017-01-25]. Prieiga per: <https://nccr.iitm.ac.in/2011.pdf>
6. BARHATE R., S. Ramakrishna. Nanofibrous filtering media: filtration problems and solutions from tiny materials [interaktyvus]. *J Membr Sci*. 2007, 296, p. 1–8. [žiūrėta 2017-01-25]. Prieiga per DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.03.038>
7. BALOGH A., G. Dravavolgyi, J. Ferguson, et al. Solvent-Free Melt Electrospinning for Preparation of Fast Dissolving Drug Delivery System and Comparison with Solvent-Based Electrospun and Melt Extruded Systems [interaktyvus]. *Journal of Pharmaceutical Sciences*. 2013, 102 (2), p. 508 – 17. [žiūrėta 2017-01-25]. Prieiga per DOI: 10.1002/jps.23374
8. BROWN T. D., P. D. Dalton, D. W. Hutmacher. Melt electrospinning today: An opportune time for an emerging polymer process [interaktyvus]. *Progress in Polymer Science*. 2016, 56, p. 116–166. [žiūrėta 2017-01-25]. Prieiga per DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2016.01.001
9. BUDAVARI, Zoltan, et al. *Low Resource consumption buildings and constructions by use of LCA in design and decision making*. LoRe-LCA, [interaktyvus]. 2009, 80 pp. [žiūrėta 2017-05-20]. Prieiga per: http://www.sintef.no/globalassets/project/lore-lca/deliverables/lore-lca-wp5-d5.1-emi_final.pdf
10. CHO D., Y. L. Joo, E. Zhmayev. Nanofibers from gas-assisted polymer melt electrospinning [interaktyvus]. *Polymer*. 2010, 51, p. 4140–4. [žiūrėta 2017-05-20]. Prieiga per DOI: 10.1016/j.polymer.2010.06.058

11. CHO D., Y. L. Joo, E. Zhmayev. Electrohydrodynamic quenching in polymer melt electrospinning [interaktyvus]. *Phys Fluids*. 2011, 23 (7), 073102/1-073102/8. [žiūrėta 2017-05-20]. Prieiga per DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3614560>
12. CRANK, Manuela, et al. Techno-economic Feasibility of Large-scale Production of Bio-based Polymers in Europe. *Joint Research Centre (DG JRC), Institute for Prospective Technological Studies* [interaktyvus]. 2015, 260 pp. [žiūrėta 2017-01-30]. Prieiga per: <http://ipts.jrc.ec.europa.eu/publications/pub.cfm?prs=1343>
13. DALTON, P. D., L. J. Calvet, D. Klee. Melt electrospinning of poly-(ethylene glycol-block- ϵ -caprolactone) [interaktyvus]. *Biotechnology Journal*. 2006, 1, p. 998–1006. [žiūrėta 2017-01-30]. Prieiga per DOI: 10.1002/biot.200600064
14. DALTON, P. D., D. Grafahrend, D. Klee, et al. Electrospinning of polymer melts: Phenomenological observations [interaktyvus]. *Polymer*. 2007, 48, p. 6823 – 6833. [žiūrėta 2017-01-30]. Prieiga per DOI: 10.1016/j.polymer.2007.09.037
15. DALTON, P. D., D. W. Hutmacher. Melt electrospinning [interaktyvus]. *Chem Asian J*. 2011, 6, p. 44–56. [žiūrėta 2017-01-30]. Prieiga per DOI: 10.1002/asia.201000436
16. DENG, R., Y. Ding, W. Yang, et al. Melt electrospinning of low-density polyethylene having a low-melt flow index [interaktyvus]. *J Appl Polym Sci*. 2009, 114, p. 166–75. [žiūrėta 2017-01-30]. Prieiga per DOI: 10.1002/app.29864
17. DETZEL, Andreas, Benedikt, KAUERTZ, Cassandra, DERREZA-GREEVEN. Study of the Environmental Impacts of Packagings Made of Biodegradable Plastics. ifeu – Institut für Energie- und Umweltforschung Heidelberg GmbH, Heidelberg (Germany) [interaktyvus]. 2013, 130 p. [žiūrėta 2017-01-27]. Prieiga per: <https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/461/publikationen/4446.pdf>
18. DUNN, Peter J., Andrew, Wells, Michael T. Williams. Green Chemistry in the Pharmaceutical Industry [interaktyvus]. John Wiley & Sons, 2010. 388 p. [žiūrėta 2017-01-27]. ISBN 9783527629695. Prieiga per: https://books.google.lt/books?id=sZP_bQifwc8C&dq=dichloromethane+tetrahydrofuran+and+dimethylformamide+impact+to+environment+lca&hl=lt&source=gs_navlinks_s
19. DUVAIL, J. L., H. L. Yin, X. Y. Jiang, et al. Advances in three-dimensional nanofibrous macrostructures via electrospinning [interaktyvus]. *Progress in Polymer Sciencs*. 2014, 39, p. 862–890. [žiūrėta 2017-01-30]. Prieiga per DOI: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.06.002>
20. EUROPOS KOMISIJA. 2013 m. balandžio 9 d. *Komisijos rekomendacija dėl produktų ir organizacijų gyvavimo ciklo aplinkosauginio veiksmingumo matavimo ir pranešimo apie jį bendrų metodų taikymo (Tekstas svarbus EEE) (2013/179/ES)*, [interaktyvus]. [žiūrėta

2017-05-20]. Prieiga per: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/LT/TXT/?uri=CELEX%3A32013H0179>

21. EUROPOS KOMISIJA. 2011 m. spalio 18 d. Komisijos rekomendacija dėl nanomedžiagos apibrėžties Tekstas svarbus EEE [interaktyvus]. [žiūrėta 2017-01-25]. Prieiga per: [OL L 275, 2011 10 20](http://eur-lex.europa.eu/legal-content/LT/TXT/?uri=CELEX%3A32013H0179)

22. FANG, J., T. Lin, D. Sutton, et al. Needleless Melt-Electrospinning of Polypropylene Nanofibres [interaktyvus]. *Journal of Nanomaterials*. 2012, p. 9. [žiūrėta 2017-01-25]. Prieiga per DOI: 10.1155/2012/382639

23. FUJIHARA, K., T. C. Lim, Z. Ma, et al. *An introduction to electrospinning and nanofibers* [interaktyvus]. Singapore: World Scientific Publishing Co Pte Ltd. 2005. [žiūrėta 2017-01-25]. Prieiga per DOI: 10.1142/9789812567611_0003

24. GARRAÍN, Daniel, et al. LCA of biodegradable multilayer film from biopolymers. Conference paper: LCM, At Zurich [interaktyvus]. 2007, 6 p. [žiūrėta 2017-01-27]. Prieiga per: <http://www.lcm2007.org/paper/169.pdf>

25. GRAND VIEW RESEARCH [interaktyvus]. 2017 [žiūrėta 2017-01-30]. Prieiga per: <http://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/nanofibers-market>

26. GOEDKOOPE, Mark, et al. ReCiPe 2008: A life cycle impact assessment method which comprises harmonised category indicators at the midpoint and the endpoint level; First edition Report I: Characterisation [interaktyvus]. 2009, 132 pp. [žiūrėta 2017-05-20]. Prieiga per: http://www.leidenuniv.nl/cml/ssp/publications/recipe_characterisation.pdf

27. GORA, A., R. Sahay, S. Ramakrishna, et al. Melt-Electrospun Fibers for Advances in Biomedical Engineering, Clean Energy, Filtration, and Separation [interaktyvus]. *Polymer Reviews*. 2011, 51, p. 265–287. [žiūrėta 2017-05-20]. Prieiga per DOI: 10.1080/15583724.2011.594196

28. GUARDIA, Miguel, Salvador, Garrigues, James H. Clark. Challenges in Green Analytical Chemistry [interaktyvus]. Royal Society of Chemistry. 2011, 316 p. [žiūrėta 2017-01-27]. ISBN 9781849731324. Prieiga per: https://books.google.lt/books?id=2QfN2mR9umcC&dq=dimethylformamide+life+cycle+assessment&hl=lt&source=gbs_navlinks_s

29. GÜNKAYA, Zerrin et al. Environmental Performance of Electricity Generation Based on Resources: A Life Cycle Assessment Case Study in Turkey [interaktyvus]. *Sustainability*. 2016, 8(12):1097. [žiūrėta 2017-01-27]. Prieiga per DOI: 10.3390/su8111097

30. HUANG, Z. M., M. Kotaki, S. Ramakrishna S. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites [interaktyvus]. *Composites Science and*

Technology. 2003, 63, p. 2223–2253. [žiūrėta 2017-05-20]. Prieiga per DOI: 10.1016/S0266-3538(03)00178-7

31. *IHS Markit*. 2017 [žiūrėta 2017-01-30]. Prieiga per: <http://blog.ih.com/q14-very-small-particles-with-very-big-implications>

32. YAN, H., H. Li, W. Yang, et al. *Factors affecting melt electrospinning* [interaktyvus]. Beijing: Society of Plastics Engineers (SPE). 2010, 2 p. [žiūrėta 2017-01-30]. Prieiga per: <http://4spepro.org/pdf/003055/003055.pdf>

33. YANG, W., H. Yuan, Y. Liu, et al. Orthogonal design study on factors affecting the degradation of polylactic acid fibers of melt electrospinning [interaktyvus]. *J Appl Polym Sci*. 2012, 125, p. 2652–8. [žiūrėta 2017-01-30]. Prieiga per DOI: 10.1002/app.36426

34. YARIN A., W. Kataphinan, D. Reneker. Branching in electrospinning of nanofibers [interaktyvus]. *J Appl Phys*. 2005, 98(6), 064501 – 064501 – 12. [žiūrėta 2017-01-30]. Prieiga per DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.2060928>

35. YOUNES, Basel. Classification, characterization, and the production processes of biopolymers used in the textiles industry, *The Journal of The Textile Institute* [interaktyvus]. 2016, 10 pp. [žiūrėta 2017-01-27]. Prieiga per DOI: 10.1080/00405000.2016.118073

36. JOO, Y. L., Zhmayev E., Zhou H. Modeling of non-isothermal polymer jets in melt electrospinning [interaktyvus]. *J Nonnewton Fluid Mech*. 2008, 153, p. 95–108. [žiūrėta 2017-01-27]. Prieiga per DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnnfm.2007.11.011>

37. KARCHIN A., B. D. Ratner, J. E. Sanders, et al. Melt electrospinning of biodegradable polyurethane scaffolds [interaktyvus]. *Acta Biomater*. 2011, 7(9), p. 3277–3284. [žiūrėta 2017-01-27]. Prieiga per DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.05.017>

38. KARCHIN, A., J. Sanders, Y. N. Wang. Modulation of gene expression using electrospun scaffolds with templated architecture [interaktyvus]. *J Biomater Sci Mater Res*. 2012, 100, p. 1605–14. [žiūrėta 2017-01-27]. Prieiga per DOI: [10.1002/jbm.a.34102](https://doi.org/10.1002/jbm.a.34102)

39. KHANNA, V., B. BAKSHI and L. LEE. Carbon nanofiber production: Life cycle energy consumption and environmental impact. *J Indust Ecol* [interaktyvus]. 2008, 12(3), pp. 394-410 [žiūrėta: 2017-01-27]. Prieiga per DOI: 10.1111/j.1530-9290.2008.00052.x

40. KO, F., J. Lyons. Melt electrospinning of polymers: a review. *Polym News* [interaktyvus]. 2005, 30, p. 170–8. [žiūrėta: 2017-01-27]. Prieiga per DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/00323910500458666>

41. LI, C., J. Lyons, F. Ko. Melt-electrospinning part I: processing parameters and geometric properties. *Polymer* [interaktyvus]. 2004, 7597–7603 p. [žiūrėta: 2017-01-27]. Prieiga per DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.08.071>

42. LI, C., X. Li, H. Liu, et al. Preparation and characterization of PLLA/nHA nonwoven mats via laser melt electrospinning. *Mater Lett* [interaktyvus]. 2012, 73, p. 103–6. [žiūrėta: 2017-01-27]. Prieiga per DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.12.108>
43. LIETUVOS STANDARTIZACIJOS DEPARTAMENTAS. LST EN ISO 14044:2007. Aplinkos vadyba. Būvio ciklo įvertinimas. Reikalavimai ir nurodymai = *Environmental management - Life cycle assessment – Requirements and guidelines: tarptautinis standartas ISO 14044:2007 turi Lietuvos standarto statusą.*
44. Material Safety Data Sheet: *Dichloromethane MSDS*. Sciencelab.com, Inc [interaktyvus]. 2013, 6p. [žiūrėta 2017-05-26]. Prieiga per: http://www.gelest.com/wp-content/uploads/AKT851.2_TITANIUM-CHLORIDE-TRIISOPROPOXIDE-1.25M-in-tetrahydrofuran_GHS-US_English-US.pdf
45. Material Safety Data Sheet: *N,N-Dimethylformamide MSDS*. Sciencelab.com, Inc [interaktyvus]. 2013, 6p. [žiūrėta: 2017-05-26]. Prieiga per: <https://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9923813>
46. MITCHELL, S., J. Sanders. A unique device for controlled electrospinning. *J Biomater Sci Mater Res* [interaktyvus]. 2006, 78, p. 110–20. [žiūrėta 2017-01-27]. Prieiga per DOI: [10.1002/jbm.a.30673](https://doi.org/10.1002/jbm.a.30673)
47. NAYAK, Rajkishore et al. Recent advances in nanofibre fabrication techniques. *Textile Research Journal* [interaktyvus]. 2011, 82(2) 129–147. Prieiga per: DOI: 10.1177/0040517511424524
48. NAVICKAS, K., K. Venslauskas. Būvio ciklo vertinimo rodikliai. Mokomojoje knygoje: Biomases būvio ciklo analizė [interaktyvus]. Laima Jonikienė (red.), Aleksandro Stulginskio universitetas, 2012. [žiūrėta 2017-01-27]. ISBN 978-. Prieiga per: http://www.esparama.lt/es_parama_pletra/failai/ESFproduktai/2012_Biomases_buvio_ciklo_analize_mokomoji_knyga.pdf
49. PETERSON, Chad T. Hybrid Nanomanufacturing Process for High-Rate Polymer Nanofiber Production. *Engineering Mechanics Dissertations & Theses* [interaktyvus]. University of Nebraska – Lincoln, 2010, pp. 159. [žiūrėta 2017-01-30]. Prieiga per: <http://digitalcommons.unl.edu/engmechdiss/15>
50. RAMAKRISHNA, Seeram et al. *An introduction to electrospinning an nanofibers*. Singapore: World Scientific Publishing, 2005. ISBN: 981-256-415-2
51. *ReCiPe* [interaktyvus]. 2017. [žiūrėta 2017-05-20]. Prieiga per: <http://www.lcia-recipe.net/project-definition>

52. RENEKER, D. H., A. L. Yarin. Electrospinning jets and polymer nanofibers. *Polymer* [interaktyvus]. 2008, 49, p. 2387–425. [žiūrėta 2017-05-20]. Prieiga per DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.02.002>
53. SIMON, Balint, et al. Proposal of a Framework for Scale-Up Life Cycle Inventory: A Case of Nanofibers for Lithium Iron Phosphate Cathode Applications. *Integrated Environmental Assessment and Management* [interaktyvus]. 2016, 12 (3), 465–477 pp., [žiūrėta 2017-01-30]. Prieiga per: DOI: 10.1002/ieam.1788
54. TOKIWA, Yutaka, et al. Biodegradability of Plastics. *Int. J. Mol. Sci* [interaktyvus]. 2009, 10, 3722-3742 [žiūrėta 2017-01-27]. Prieiga per DOI:10.3390/ijms10093722
55. VALSTYBINĖ KAINŲ IR ENERGETIKOS KONTROLĖS KOMISIJA. 2016 m. gegužė. *Elektros energijos rinkos stebėsenos ataskaita už 2015 metų IV ketvirtį*, [interaktyvus]. [žiūrėta 2017-05-20]. Prieiga per: http://www.regula.lt/SiteAssets/naujienu-medziaga/2016/2016-birzelis/elektra-ataskaita-2015_IV-ketv.pdf
56. WANG, X. F. Melt-electrospinning of PMMA. *Chin J Polym Sci* [interaktyvus]. 2010, 28, p. 45–53. [žiūrėta 2017-01-27]. Prieiga per DOI: 10.1007/s10118-010-8208-9
57. ZAGHO, Moustafa M. and A. ELZATAHRY. Recent Trends in Electrospinning of Polymer Nanofibers and their Applications as Templates for Metal Oxide Nanofibers Preparation. In: *Electrospinning - Material, Techniques, and Biomedical Applications* [interaktyvus]. Dr. Sajjad Haider (Ed.), InTech, 2016 [žiūrėta 2017-01-27]. ISBN 978-953-51-2822-9. Prieiga per: DOI: 10.5772/65900