



Kauno technologijos universitetas
Mechanikos inžinerijos ir dizaino fakultetas

Funkcinių veido kaukių iš bioskaidžių nanomikrogijų kūrimas

Baigiamasis magistro projektas

Ugnė Zasčiurinskaitė

Projekto autorė

Prof. dr. Virginija Jankauskaitė

Vadovė

Kaunas, 2026



Kauno technologijos universitetas
Mechanikos inžinerijos ir dizaino fakultetas

Funkcinių veido kaukių iš bioskaidžių nanomikrogijų kūrimas

Baigiamasis magistro projektas
Gamybos inžinerija (6211EX015)

Ugnė Zasčiurinskaitė

Projekto autorė

Prof. dr. Virginija Jankauskaitė

Vadovė

Doc. dr. Erika Adomavičiūtė

Konsultantė

Prof. dr. Janušas Giedrius

Recenzentas

Kaunas, 2026



Kauno technologijos universitetas
Mechanikos inžinerijos ir dizaino fakultetas
Ugnė Zasčiurinskaitė

Funkcinių veido kaukių iš bioskaidžių nanomikrogijų kūrimas

Akademinių sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad:

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

Ugnė Zasčiurinskaitė

Patvirtinta elektroniniu būdu



Kaunas technologijos universitetas

Mechanikos inžinerijos ir dizaino fakultetas

Baigiamojo magistro projekto užduotis

Studentui (-ei) – Ugnėi Zasčiurinskaitei

1. Projekto tema –

Funkcinių veido kaukių iš bioskaidžių nanomikrogijų kūrimas

(Lietuviškai)

Development of Functional Facial Masks from Biodegradable Nano-Microfibers

(Angliškai)

2. Projekto tikslas ir uždaviniai

Tikslas: sukurti daugiakomponentes neaustines medžiagas, tinkamas kosmetinių kaukių gamybai ir ištirti jų savybes.

Uždaviniai:

1. atlikti mokslinės literatūros analizę apie biosuderinamų polimerų ir kolageno naudojimą elektriniame verpime bei įvertinti esamą problematiką ir taikymo galimybes;
2. suformuoti bioskaidžių polimerų nanomikropluoštus ir ištirti jų struktūrą;
3. ištirti kompozicijų modifikavimo vaistinių augalų ekstraktais galimybes;
4. įvertinti hibridinių lakštinių kaukių funkcines savybes;
5. įvertinti sukurto produkto tvarumo ir žiedinės ekonomikos vertės aspektus.

3. Pagrindiniai reikalavimai ir sąlygos

Lakštinių kaukių aktyvus sluoksnis turi būti formuojamas naudojant biosuderinamą polimerą ir triušio kolageną, užtikrinant jų tinkamumą koaksialiniam elektriniam verpimui bei galimybę gauti pluoštinę struktūrą.

4. Papildomi reikalavimai projektui, ataskaitai ir jos priedams

Netaikoma.

Projekto autorė

Ugnė Zasčiurinskaitė

2025-09-30

(Vardas, Pavardė)

(Parašas)

(Data)

Vadovė

Virginija Jankauskaitė

2025-09-30

(Vardas, Pavardė)

(Parašas)

(Data)

Krypties studijų

programų vadovė

Regita Bendikienė

2025-09-30

(Vardas, Pavardė)

(Parašas)

(Data)

Zasčiurinskaitė, Ugnė. Funkcinių veido kaukių iš bioskaidžių nanomikrogijų kūrimas. Magistro baigiamasis projektas, vadovė prof. dr. Virginija Jankauskaitė; Kauno technologijos universitetas, Mechanikos inžinerijos ir dizaino fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų krypties grupė): Gamybės inžinerija (E10), Inžinerijos mokslai (E).

Reikšminiai žodžiai: *acne vulgaris*; elektrinis verpimas; kosmetinės kaukės; bioskaidumas; nanomikrogijos.

Kaunas, 2026. 59 p.

Santrauka

Acne vulgaris – lėtinė uždegiminė odos liga, kuri išsivysto dėl sebumo pertekliaus, folikulo hiperkeratinizacijos ir odos liaukų užsikimšimo. Pacientai susiduria su įvairiais bėrimais, odos uždegimu, o sunkiais atvejais – dermos pažeidimais ar randais. *Acne vulgaris* gydymas dažniausiai gydomas medikamentais ir preparatais, kurie sukelia šalutinį poveikį – odos dirginimą, išsausėjimą ir barjero disbalansą. Dėl prastos odos būklės pacientai patiria socialinį diskomfortą, nerimą ar net depresiją. Pastaraisiais metais kosmetikos pramonėje pastebimas ryškus vartotojų susidomėjimas ekologiškais ir funkcionaliais produktais. Todėl gamintojai kuria naujo tipo kosmetikos priemones, praturtintas natūralios ar augalinės kilmės funkcinėmis medžiagomis, renkasi tvaresnius gamybos metodus bei technologijas. Šio tyrimo tikslas – sukurti bioskaidžias lakštines sausas veido kaukes, skirtas kompleksiskam *acne vulgaris* gydymui ir įvertinti šių dangų efektyvumą. Koaksialinio elektrinio verpimo technologija suformuotos neaustinės dangos iš triušio kolageno ir polivinilpirolidono polimerų bei bioaktyvių priedų (natrio hialuronatas, vaistažolių ekstraktų), kurios pasižymi ne tik biologiniu suderinamumu, bet ir priešuždegiminėmis, raminančiomis ir drėkinančiomis savybėmis. Darbe analizuoti moksliniai tyrimai, susiję su sausų veido kaukių išgavimu, parinktos tirpalų kompozicijos ir verpimo parametrai. Tirta dangų struktūros ir cheminių savybių priklausomybė nuo kompozicijos sudėties bei elektrinio verpimo proceso parametrų. Dangu savybių vertinimui taikyti fizikiniai, cheminiai ir morfologiniai tyrimo metodai, degradacijos tyrimai, dangos elgsenos ant odos įvertinimas. Taip pat įvertintas kuriamų veido kaukių socialinis poveikis pacientams gydymo metu ir bioskaidžių kosmetinių veido kaukių indėlis į tvarią dermatologijos pramonę ir žiedinės ekonomikos pritaikymą. Nustatyta, kad suformuotos sausos dangos tirpsta vandenyje, prisitaiko prie odos, yra vientisos ir porėtos struktūros ir potencialiai ateityje gali būti taikomos dermatologinių problemų mažinimui.

Zasčiurinskaitė, Ugnė. Development of Functional Facial Masks from Biodegradable Nano-Microfibers. Master's Final Degree Project, supervisor prof. dr. Virginija Jankauskaitė; Faculty of Mechanical Engineering and Design, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Production and Manufacturing Engineering (E10), Engineering Sciences (E).

Keywords: acne vulgaris; electrospinning; facial mask; biodegradable; nanofibers.

Kaunas, 2026. 59 p.

Summary

Acne vulgaris is a chronic inflammatory disease that develops due to sebum overproduction, follicular hyperkeratinization, and obstruction of skin glands. Patients experience various lesions and skin inflammation, and in severe cases dermal damage or scarring. Treatment of *acne vulgaris* is mostly based on systemic and topical medications, which often leads to side effects such as skin dryness, irritation and barrier imbalance. Due to poor skin condition, patients may also suffer from social discomfort, anxiety, or even depression. In recent years, a clear increase in consumer interest in sustainable and functional products has been observed in the cosmetics industry. Consequently, manufacturers are developing new types of cosmetic products enriched with natural or plant-derived functional ingredients and are choosing more sustainable production methods and technologies. The object of this study is biodegradable nano/microfiber mats formed by electrospinning, intended for cosmetic applications. The aim of the research is to develop degradable dry sheet face masks for the complex management of *acne vulgaris* and to evaluate the suitability of these electrospun mats. Using coaxial electrospinning technology, nonwoven mats were fabricated from rabbit collagen and polyvinylpyrrolidone, incorporating bioactive additives (sodium hyaluronate and herbal extracts), selected for their biocompatibility as well as anti-inflammatory, soothing, and moisturizing properties. The work includes analysis of scientific studies related to dry sheet mask fabrication, selection of solution compositions and electrospinning parameters. The influence of composition and process conditions on the structure and chemical properties of the mats was investigated. To evaluate mat properties, physical, chemical, and morphological characterization methods were applied, degradation test and a qualitative assessment of mask behavior on the skin. The social impact of the developed face masks on patients during treatment and the contribution of biodegradable cosmetic face masks to a more sustainable dermatology sector and circular economy were also assessed. It was found that the fabricated dry mats dissolve in water, adapt well to the skin, exhibit a continuous and porous structure, and may potentially be applied in the future to support the management of dermatological problems.

Turinys

Lentelių sąrašas	8
Paveikslų sąrašas	9
Santrumpų sąrašas	11
Įvadas.....	12
1. Literatūros apžvalga	13
1.1. Oda ir jos funkcijos	13
1.2. Kosmetinių veido kaukių tipai.....	16
1.3. Nanogijų gavimo elektrinio verpimo būdu ypatumai.....	19
1.4. Funkcinės medžiagos naudojamos kosmetikoje.....	22
1.4.1. Polimerų ir biopolimerų pritaikomumas elektrinio verpimo būdu formuojamoms kosmetikos kaukėms	22
1.4.2. Bioaktyvių komponentų panaudojimas funkcinį kosmetikos kaukių efektyvumui didinti.....	24
1.5. Skyriaus apibendrinimas	28
2. Tyrimų metodologija.....	29
2.1. Naudotos medžiagos.....	29
2.2. Vaistinių augalų ekstraktų gavimas.....	30
2.3. Polimerinių tirpalų gavimo metodika	31
2.4. Neaustinių medžiagų gavimas elektrinio verpimo būdu	32
2.5. Struktūriniai tyrimai	37
2.6. Fizikiniai tirpalų ir dangų tyrimai.....	37
2.7. Skyriaus apibendrinimas	38
3. Tiriamoji dalis.....	39
3.1. Tirpalų savybių vertinimas	39
3.2. Nanomikrogijų morfologijos priklausomybė nuo tirpalo sudėties	40
3.2.2. Augalinių ekstraktų įtakos PVP ir triušio kolageno nanomikrogijų struktūrai ir cheminei sudėčiai tyrimas	41
3.3. Koaksialinė struktūros heterogeninių dangų funkcinį savybių vertinimas.....	48
3.4. Skyriaus apibendrinimas	51
4. Aplinkosaugos dalis.....	52
4.1. Bioskaidžių kaukių nauda tvarumo aspektu	52
4.2. Socialinis poveikis.....	54
4.3. Skyriaus apibendrinimas	54
Išvados	55
Literatūros sąrašas	56
Priedai.....	60
1 priedas. Rezultatų sklaida	60

Lentelių sąrašas

1 lentelė. Aknės klasifikavimas [6]	15
2 lentelė. Kaukių klasifikavimas ir savybės [3, 13]	16
3 lentelė. Nanodangų, skirtų kaukėms, tyrimai [15]	18
4 lentelė. Elektrinio verpimo taikymo kosmetinėms kaukėms privalumai ir trūkumai [15, 16]	21
5 lentelė. Kosmetinių kaukių ingredientai [3]	22
6 lentelė. Kraujažolės junginių grupės ir jų poveikis odai	27
7 lentelė. Kraujažolės ekstraktų išgavimo būdai [38]	28
8 lentelė. Sausų medžiagų charakteristika	29
9 lentelė. Na-HA kompozicijos verpimui	31
10 lentelė. Tirpalų kompozicijos verpimui	32
11 lentelė. Bandinių vertės elektrinio verpimo metu	33
12 lentelė. PVP/ <i>HypPer</i> (2 %) kompozicijos bandiniai	34
13 lentelė. Na-HA kompozicijos verpimo parametrai	37
14 lentelė. Tirpalų klampos ir elektrinio laidumo rezultatai	39
15 lentelė. Nanomikrogijų su triušio kolageno šerdimi ir PVP apvalkalu elektrinio verpimo parametrai	43
16 lentelė. Nanomikrogijų su triušio kolageno apvalkalu ir PVP šerdimi elektrinio verpimo parametrai	44

Paveikslų sąrašas

1 pav. Odos sluoksniai [1].....	13
2 pav. Aknės vystymosi stadijos [5]	14
3 pav. Bioceliuliozinė kaukė ir jos struktūra [14]	17
4 pav. Elektrinio verpimo schemas: a – švirkštinio, b – rotacinio	19
5 pav. Koaksialinio elektrinio verpimo schema.....	20
6 pav. Nanogijų struktūra: a – lašelinė, b – vientisa struktūra	20
7 pav. Kolageno struktūra [26]	23
8 pav. Jonažolė [34]	25
9 pav. Kraujažolė [39].....	26
10 pav. Džiovintos vaistažolės: a – <i>HypPer</i> , b – <i>AchMil</i>	30
11 pav. Vaistažolių ekstraktų gavimas: a – vaistažolių brinkinimas, b – filtravimo procesas, c – ekstraktai po filtravimo.....	30
12 pav. PVP tirpalas.....	31
13 pav. Triušio kolageno granulės (T-kol) ištirpdytos acto rūgštyje	32
14 pav. Verpimo įranga, kur: 1 – verpimo antgalis, 2 – surinkimo paviršius (kolektorius), 3 – lanksti šerdies švirkšto žarnelė, 4 – lanksti apvaskalo švirkšto žarnelė, 5 – atstumas iki surinkimo paviršiaus, 6 – švirkštai kompozicijoms, 7 – švirkštų pompos.....	33
15 pav. Polimero lašelio susiformavimas ant antgalio ir surinkimo paviršiaus.....	34
16 pav. Bandinio PVP/ <i>HypPer</i> dangos bendras vaizdas.....	35
17 pav. PVP–T-kol kompozicijos bandinio dangos bendras vaizdas	35
18 pav. Bandinių su kolageno šerdimi ir vaistažolių apvaskalu bendras vaizdas: a – PVP/ <i>HypPer</i> –T-kol, b – PVP/ <i>AchMil</i> –T-kol.....	36
19 pav. T-kol–PVP kompozicijos bandiniai, esant skirtingam srauto greičiui: a – T-kol–PVP1 = 2:1, b – T-kol–PVP2 = 1:2.....	36
20 pav. Danga ant sudrėkintos odos.....	38
21 pav. Dangu, verptų rotaciniu elektrinio verpimo metodu, SEM vaizdai: a – PVP, b – PVP– Na-HA (0,55 %), c – PVP– Na-HA (1,25 %).....	40
22 pav. PVP ir Na-HA kompozicijų gijų pasiskirstymas.....	40
23 pav. Dangu, gautų iš vienaarūšių koaksialinių nanomikrogijų, SEM vaizdai: a – PVP, b – T-kol, c – PVP/ <i>AchMil</i> , d – PVP/ <i>HypPer</i>	41
24 pav. Vienarūšių koaksialinių nanomikrogijų skersmenų pasiskirstymo histograma	42
25 pav. Heterogeninių dangu, gautų iš koaksialinių nanomikrogijų su T-kolageno šerdimi ir skirtingos kompozicijos apvaskalu (a – PVP; b – PVP/ <i>HypPer</i> ; c – PVP/ <i>AchMil</i>), SEM vaizdai....	43
26 pav. Heterogeninių dangu PVP–T-kol nanomikrogijų skersmenų pasiskirstymo histograma	44
27 pav. Heterogeninių dangu, gautų iš koaksialinių nanomikrogijų su T-kolageno apvaskalu ir PVP kompozicijos šerdimi esant skirtingam srautų greičių T-kol:PVP santykiui (a – 2:1; b – 1:2), SEM vaizdai.....	45
28 pav. Tirpalų srautų greičių santykio įtaka gijų skersmenų pasiskirstymui	45
29 pav. Koaksialinės struktūros vienaarūšių dangu (a – PVP, b – T-kol) FTIR spektrai.....	46
30 pav. Koaksialinės struktūros heterogeninės dangos T-kol–PVP (apvaskalas–šerdis) FTIR spektras	47
31 pav. Koaksialinė struktūros heterogeninių dangu FTIR spektrai: a – PVP/ <i>AchMil</i> –T-kol , b – PVP/ <i>HypPer</i> –T-kol	48

32 pav. Heterogeninių dangų (a – PVP–T-kol; b – PVP/ <i>AchMil</i> –T-kol) SEM vaizdai po mirkymo	48
33 pav. Heterogeninių dangų (4PVP–T-kol ir 4PVP/ <i>AchMil</i> –T-kol) masės pokyčio priklausomybė nuo mirkymo distiliuotame vandenyje trukmės	49
34 pav. Heterogeninės PVP–T-kol dangos elgsena ant sudrėkintos rankos odos.....	50
35 pav. Neaustinių veido kaukių naudojimo žingsniai	50
36 pav. Žiedinės ekonomikos principai	53
37 pav. Triušio odos kolageno panaudojimo schema žiedinės ekonomikos principu	53

Santrumpų sąrašas

Santrumpos:

DVT – darnaus vystymo tikslas

ECM – tarpląstelinė matrica

EtOH – etilo alkoholis

FTIR – Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopija

Na-HA – natrio hialuronatas

PVP – polivinilpirolidonas

ROS – reaktyviosios deguonies formos

SEM – skenuojantis elektroninis mikroskopas

UV – ultravioletiniai spinduliai

Įvadas

Aknė (lot. *acne vulgaris*) yra viena iš dažniausių lėtinių dermatologinių ligų, pasireiškianti odos uždegimu ir įvairiais bėrimais. Kompleksiškas aknės gydymas dažnai užsitęsia, reikalauja ilgalaikio randų ir pigmentinių dėmių gydymo bei sukelia matomus estetinius odos išvaizdos pokyčius. Tai turi reikšmingą neigiamą poveikį paciento psichologinei būklei ir gyvenimo kokybei. Gydymo metu taikomi medikamentai ir išorinės priemonės dažnai sukelia šalutinį poveikį – pažeidžia odos barjerą, skatina išsausėjimą, perštėjimą bei padidina odos jautrumą. Todėl auga poreikis kurti kosmetikos priemones ir įtraukti tokias veikliąsias medžiagas, kurios prisidėtų prie aknės kontrolės, atstatytų pažeistą odos barjerą ir mažintų diskomfortą gydymo metu. Pastaraisiais metais kosmetikos pramonėje vis daugiau dėmesio skiriama ne tik priemonių funkcionalumui ir dermatologinių problemų sprendimui, bet ir produkto tvarumui. Viena iš perspektyviausių krypčių – kombinuotas medikamentinis gydymas ir kosmetologinių bioskaidžių funkcinių veido kaukių kūrimas. Siekiama sukurti aknės gydymui skirtas priemones, kurios ne tik padėtų mažinti nepageidaujamą vaistų poveikį, bet ir pasižymėtų mažesniu neigiamu poveikiu aplinkai. Tokios paskirties kosmetika turėtų nedirginti odos, būti biologiškai suderinama, gebanti palaikyti odos drėgmės balansą ir padedanti atstatyti pažeistą odos matricą. Elektrini verpimas (angl. *electrospinning*) – viena tinkamiausių gamybos technologijų kurti kosmetinės paskirties bioskaidžias dangas. Ši technologija pagrįsta aukštos įtampos sukuriamu elektriniu lauku, kur elektrostatinės jėgos sudaro sąlygas iš polimerinių tirpalų suformuoti nanomikrogijų pluoštus. Dangos, pagamintos elektrinio verpimo technologija, pasižymi struktūriniu porėtumu ir dideliu savituoju paviršiumi. Koaksialinio elektrinio verpimo metu sukuriamos dvisluoksnės nanostruktūros, kurių šerdyje įterpiamos bioaktyvios medžiagos, o išoriniame apvalkale esanti medžiaga atlieka apsauginę funkciją ir sudaro sąlygas kontroliuojamam aktyviųjų komponentų išsiskyrimui. Kelių medžiagų derinimas leidžia sukurti hibridines, mechaniškai stabilias ir biologiškai suderinamas dangas. Tokios sauso tipo kaukės gali būti aktyvuojamos sudrėkinus, todėl nereikalauja didelių konservantų koncentracijų, yra patogios transportuoti, laikyti ir yra biologiškai skaidžios.

Tikslas: sukurti hibridines veido kaukes elektrinio verpimo metodu ir įvertinti jų tinkamumą kosmetinei paskirčiai.

Uždaviniai:

1. atlikti mokslinės literatūros analizę apie biosuderinamų polimerų ir kolageno naudojimą elektriniame verpime bei įvertinti esamą problematiką ir taikymo galimybes;
2. suformuoti bioskaidžių polimerų nanomikropluoštus ir ištirti jų struktūrą;
3. ištirti kompozicijų modifikavimo vaistinių augalų ekstraktais galimybes;
4. įvertinti hibridinių lakštinių kaukių funkcines savybes;
5. įvertinti sukurto produkto tvarumo ir žiedinės ekonomikos vertės aspektus.

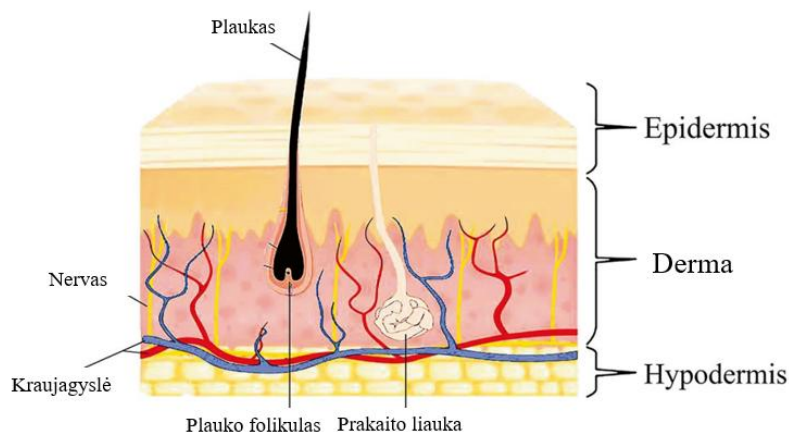
Hipotezė: elektriniu verpimu pagamintos hibridinės kaukės iš triušio kolageno ir funkcinių medžiagų gali būti pritaikomos kosmetikos srityje kaip pažangi odos priežiūros priemonė.

1. Literatūros apžvalga

Šiame skyriuje apžvelgiama kosmetologinių veido kaukių poreikis atstatant odos būklę ir pažangių sprendimų taikymo galimybės bei privalumai. Skyriuje pateikiamos funkcinės medžiagos ir jų savybės bei analizuojama kaip galima pritaikyti pasirinktas medžiagas kosmetologijoje.

1.1. Oda ir jos funkcijos

Oda didžiausias išorinis kompleksiškas žmogaus organas, oda sudaro apie 15–18% viso kūno svorio [1]. Ji atlieka apsauginę funkciją – saugo vidaus organus nuo mechaninio išorės poveikio, cheminių veiksnių ir žalingų UV spindulių bei mikroorganizmų. Oda sudaryta iš trijų sluoksnių (žr. 1 pav.), šiuose sluoksniuose yra Langerhanso ląstelių, melanino, lipidų, nervų, prakaito bei riebalų liaukų [1]. Epidermis yra labiausiai pažeidžiamas aplinkos veiksnių, nes yra išorinis ir viršutinis sluoksnis. Epidermis sudarytas iš keratinocitų, ląstelių, kurios veikia kaip cheminių ir fizinių išorės veiksnių barjeras, apsaugo odą nuo žalingų UV spindulių [1]. Derma – tarpinis odos sluoksnis, kuris sudaro 90% odos storio, dermos storis gali svyruoti nuo 1 iki 5 mm [1]. Pagrindinė šio sluoksnio funkcija – aprūpinti epidermį maistinėmis medžiagomis, deguonimi, vandeniu ir pašalinti medžiagų apykaitos atliekas. Derma yra sudaryta iš kolageno, elastino, kraujagyslių, prakaito ir riebalų liaukų, nervų ir plauko folikulų [1]. Kolagenas odai suteikia stiprumo ir atsparumo mechaniniam poveikiui, o elastinas – tamprumo ir elastingumo [1]. Hipodermis – giliausias apatinis odos sluoksnis, jo storis siekia kelis milimetrus, priklauso nuo dengiamos kūno vietos. Šis sluoksnis sudarytas iš riebalinio audinio, kurį palaiko kolageno skaidulos, hipodermio sluoksnis amortizuoja smūgius, veikia kaip apsauginis barjeras vidaus organams ir izoliuoja šilumą, taip apsaugant kūną nuo temperatūros svyravimų [1].



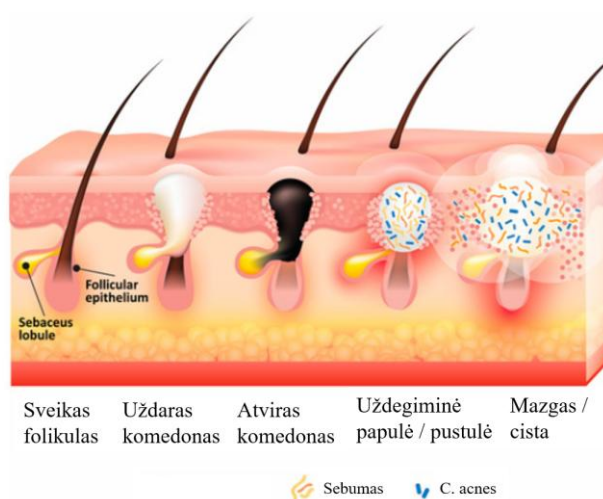
1 pav. Odos sluoksniai [1]

Oda nuolat veikiama išorinių ir vidinių veiksnių: UV spindulių, oksidacinio streso, hormonų, aplinkos užterštumo, netinkamos mitybos ar kosmetikos priemonių. Šie veiksniai stipriai prisideda prie odos senėjimo procesų, odos barjero pažeidimų, alerginių reakcijų, uždegimų, dermatito ir aknės išsivystymo. Žalingi UV spinduliai ir laisvieji radikalai (ROS) mažina kolageno kiekį odoje, kolageno sintezei skatinti taikomos priemonės praturtintos antioksidantais ar fenoliais [1]. Antioksidantai – slopina sukeltą ROS žalą, mažina raukšles, odos pigmentaciją ir senėjimo požymius [1]. Flavonoidai ir kiti fenoliniai junginiai, esantys augaluose, yra stiprūs antioksidantai, šie junginiai turi antimikrobinį ir priešuždegiminį poveikį, apsaugo odą nuo žalingos UV šviesos [2].

Oda atlieka ne vien apsauginę, bet ir estetinę funkciją, todėl siekiant pagerinti odos būklę, išoriškai naudojamos įvairios kosmetikos priemonės. Odos barjero pusiausvyros palaikymui, oda turėtų būti drėkinama naudojant funkcinės kosmetinės priemonės [1]. Natūralios priemonės – kremai ir geliai, praturtinti žolelių ekstraktais, antioksidantais, augaliniais aliejais – padeda nuraminti, drėkinti ir taisyti odą. Ypač svarbu pasirinkti saugias ir kokybiškas kosmetines priemones, nes prastos kokybės kosmetika ar sintetinės medžiagos gali sukelti alergines reakcijas, odos sudirgimus ar net skatinti odos vėžį [1].

Aknė (lot. *acne vulgaris*) – lėtinė odos uždegiminė liga, pasireiškianti spuogais, mazgeliais ir cistiniais dariniais, kurie sukelia stiprų vietinį uždegimą ir sunkiais atvejais pažeidžia dermą [2]. Aknė laikoma kompleksiška liga, kurios eiga priklauso nuo hormoninių, genetinių ir aplinkos veiksnių. Aknės atsiradimas siejamas su keliais sąveikaujančiais veiksniais, vienas iš jų – hormonų disbalansas. Hormoniniai pokyčiai organizme, ypač androgenų padidėjimas, aktyvina riebalų liaukų veiklą ir sebumo sekreciją, oda tampa palanki terpė veistis mikroorganizmams ir formuotis spuogams. Sebumas – riebalinės liaukos sekrecija, sebumas sudarytas iš lipidų mišinio, kuris suteikia odai elastingumo minkštumo, saugo nuo dehidratacijos, palaiko odos barjerą. Riebalinės liaukos odoje yra veido, galvos, krūtinės ir nugaros viršutinėje srityse. Veido srityje sebumas išskiriamas keliose zonose – nosies, skruostų, kaktos ir smakro [3]. Per didelis sebumo kiekis gali užkimšti poras ir sudaryti idealią terpę aknės vystymuisi.

Dar viena aknės atsiradimą skatinanti priežastis – folikulo hiperkeratinizacija, kurios metu plauko folikulas užsikemša ir susiformuoja pirminis aknės pažeidimas – komedonas. Užsikimšusiame folikule sparčiai dauginasi aknės bakterija *Cutibacterium acnes* (*C. Acnes*), skatinamas odos uždegiminis atsakas, dėl to pažeidžiami audiniai, oda parausta ir patinsta [4]. 2 paveiksle pavaizduotos aknės stadijos, nuo sveikos odos iki sunkios uždegiminės formos. Sveikas folikulas pasižymi stabilia ir subalansuota sebumo sekrecija – oda lygi ir be pažeidimų. Kai dėl perteklinės sebumo gamybos folikulas užsikemša, jame pradeda daugintis *C. Acnes* bakterijos ir atsiranda balkšvi iškilimai – uždari komedonai. Atviri komedonai susiformuoja, kai folikulo užsikimšimas iškyla į paviršių, sebumas oksiduojasi ir patamsėja – susiformuoja juodas darinys.



2 pav. Aknės vystymosi stadijos [5]

Uždegiminių papulių ar pustulių stadijoje bakterijų dauginimasis sukelia uždegiminę reakciją, pasireiškiančią paraudimu ir pūlingų darinių susidarymu. Giluminė, stipri uždegiminė fazė – mazgai ir cistos – siekia dermą, dariniai yra paraudę, pūlingi, skausmingi ir dažnai palieka randus [5].

Su akne susiduria apie 90 % paauglių, o apie pusė iš jų simptomus patiria net ir sulaukę pilnametystės [4]. Pastaraisiais metais pastebima tendencija, kad aknė vis dažniau diagnozuojama ir jaunesniems vaikams bei suaugusiems iki 40 metų. Jungtinėje Karalystėje dėl aknės kasmet fiksuojama daugiau nei 3,5 mln. apsilankymų pas šeimos gydytojus [4]. Tai viena dažniausių odos ligų, dėl kurių pacientai kreipiasi į gydytojus dermatologus. Gydytojai privalo ne tik diagnozuoti ligą, bet ir paskirti tinkamą gydymo metodą ar vaistus, nes dažnu atveju *acne vulgaris* reikalauja ilgalaikės priežiūros [4]. Aknė gali būti skirstoma į dvi kategorijas – uždegiminius ir neuždegiminius darinius, detalesnis aknės darinių klasifikavimas pateiktas 1 lentelėje.

1 lentelė. Aknės klasifikavimas [6]

Aknės tipas	Dariniai	Požymiai	Sunkumo lygis
Komedoninė	Atviri ir uždari komedonai	Nėra uždegimo, tik folikulų užsikimšimas	Lengvas
Papulopustulinė	Papulės, pustulės	Uždegimas, paraudimas, odos jautrumas	Vidutinis
Mazginė	Mazgai	Gilesnis uždegimas, odos standėjimas ir randėjimas	Vidutinis/ sunkus
Cistinė	Cistos	Gilūs, skausmingi ir pūlingi dariniai, randėjimas	Sunkus
Konglobatinė	Daugialypiai mazgai ir cistos	Lėtinis, išplitęs uždegimas, ryškus randėjimas	Labai sunkus

Lengvos aknės formos gydomos vietiniais preparatais – retinoidais, benzoilo peroksidu ar jų dariniais. Vidutinio sunkumo aknė gydoma taikant retinoidą kartu su tepalais ar geriamais antibiotikais, o sunkios formos gydomos sisteminiais preparatais – geriant vaistus [4]. Retinoidai yra vitamino A ir jo sintetinių darinių veikliųjų medžiagų grupė [7]. Vietiniai retinoidai gydo odą lokaliai, normalizuoja ląstelių apykaitą ir skatina regeneraciją, šių vaistų šalutinis poveikis – išsausėjusi oda ir jautrumas UV spinduliams [7]. Vietiniai antibiotikai naudojami lengvoms ar vidutinio sudėtingumo aknės formoms gydyti, veikia slopindami bakterijų augimą ir mažindami uždegimą, šalutinis poveikis – vietinis odos sudirgimas. Sudėtingų aknės atvejų metu vietinis gydymas neefektyvus, todėl geriami antibiotikai, kurie slopina uždegiminę reakciją liaukose ir *C. acnes* bakterijos dauginimąsi. Sistemškai naudojant antibiotikus, pacientai susiduria su padidėjusiu jautrumu saulei ir odos barjero disbalansu [7].

Agresyvūs medikamentai, skirti aknės gydymui, stipriai sausina odą, sukelia paraudimą, pleiskanojimą ir jautrumą UV spinduliams. Todėl svarbu užtikrinti, kad pacientas naudotų kosmetiką, kuri palaiko stiprų drėkinimą ir odos barjero balansą viso gydymo metu. Priemonės, turinčios funkcinį savybių gali padėti, mažinti audinių pažeidimą, randų formavimąsi, paraudimą ir skausmą. Pavyzdžiui, niacinamidas, aktyvus kosmetikos ingredientas, ne tik slopina uždegimą, bet ir padeda mažinti sebumo gamybą ir stiprina odos barjerą [8]. Naudojant kosmetikos priemonės, kurios padeda išlaikyti drėgmę odoje – pastebėtas mažesnis odos jautrumas, pažeidimai ir didesnė tolerancija gydymo priemonėms [9].

Randėjimas – dažna problema su kuria susiduria pacientai, turintys vidutinės ar sudėtingos formos akne. Uždegiminiai procesai pažeidžia gilesnius odos sluoksnius, randėjimas atsiranda dėl odos pažeidimų dar esant aktyviai aknei [10]. Aknės randai skirstomi į dvi kategorijas, priklausomai nuo to ar odoje įvyko kolageno praradimas, ar padidėjimas. Apie 80% pacientų būdingi atrofiniai randai,

kurie atsiranda dėl kolageno netekimo, likusiai daliai išsivysto hipertofiniai randai susiję su kolageno pertekliumi gijimo fazės metu [10]. Aknės randų gydymas yra sudėtingas, skausmingas ir brangus procesas ir ne visada visiškai pavyksta atstatyti odos paviršių. Randų prevencija – ankstyvas ir efektyvus aktyviosios aknės gydymas, uždegimo kontrolė [10].

Aknė ne tik kosmetinė problema, tai odos liga, kuri paveikia pacientą psichologiniu, socialiniu ir ekonominiu aspektu [11]. Tam tikrais atvejais gydymo procesas gali užsitęsti dėl išorinių veiksnių, tokių kaip psichologinis stresas [4]. Pacientai dažnai vengia socialinių situacijų dėl odos būklės ir išvaizdos, dėl to sumažėja savivertė, kyla nerimas ar net depresija. Šie emociniai padariniai gali išlikti net ir po to, kai klinikiniai simptomai išnyksta, aknė tiesiogiai susijusi su pacientų gyvenimo kokybe. Be to, aknės gydymas sukelia didelę ekonominę naštą pacientams. Ankstesnis gydymas ir tinkama odos priežiūra padėtų sumažinti išlaidas vėlesniam aknės padarinių gydymui ir sušvelnintų neigiamą poveikį emocinei būklei [11].

Naujausios aknės gydymo kryptys, pasitelkiant inovatyvius, tvarius ir mažiau agresyvius gydymo metodus, yra orientuotos į nepageidaujamų medikamentų simptomų mažinimą ir į odos barjero atkūrimą dar gydymo metu [4]. Ekspertai rekomenduoja medikamentinį gydymą derinti su dermatologinės kosmetikos produktais, kurių sudėtyje esančios veikliosios medžiagos, padeda mažinti odos pažeidimus, gerina vaistų toleranciją ir palaiko odos homeostazę [12]. Pažangūs aknės gydymo metodai leidžia optimizuoti gydymo eigą, pasiekti efektyvesnių gydymo rezultatų ir apsaugoti odą nuo pažeidimų [12]. Vienas tokių – funkcinių veido kaukių naudojimas.

1.2. Kosmetinių veido kaukių tipai

Veido oda skirstoma į kelis tipus – normali, sausa, riebi ir mišri (kombinuota), kosmetikos priemonės parenkamos pagal odos tipą [3]. Kosmetikos produktai turėtų būti pagaminti iš medžiagų, kurios nekemša porų (yra nekomedogeniškos), nesukelia alerginių reakcijų ir nesudaro palankių sąlygų aknės atsiradimui. Kosmetinės veido kaukės priskiriamos prie populiariausių dermatologinių produktų, nes yra lengvai prieinamos, paprastai naudojamos bei turi momentinį poveikį veido odai. Kaukių klasifikavimas ir jų savybės pateiktos 2 lentelėje. Į kaukes lengvai įtraukiami bioaktyvūs komponentai: drėkikliai, eksfoliantai, skaistinančios ir augalinės medžiagos, vitaminai, mineralai, baltymai ir t.t. [3]. Šios priemonės padeda palaikyti odos drėgmę, skatina odos regeneraciją, pašalina perteklinį sebumą ir palaiko odos balansą.

2 lentelė. Kaukių klasifikavimas ir savybės [3, 13]

Kaukės tipas	Aprašymas	Medžiagos	Privalumai	Trūkumai
Lakštinės	Lakšto tipo danga, įmirkyta serume	Medvilnė, celiuliozė, bioceliuliozė, drėkikliai, vitaminai, augaliniai ekstraktai	Geras kontaktas su oda, ilgesnis veikimo laikas, drėkinimas, paprastas naudojimas	Kvapikliai ir konservantai dirgina odą, susiformuoja mikroplastikai
Hidrogelinės	Gelinės struktūros kaukė prisotinta vandens	Polimerai-hidrogeliai (alginatai, hialurono rūgštis)	Turi vėsinantį pojūtį, tvirtai priglundą prie odos, idealiai tinka intensyviai drėkinančiam efektui pasiekti, jautriai ir dehidratuotai odai	Reikalauja tinkamų laikymo sąlygų, kad neišdžiūtų
Nuplaunamos	Užtepama masė ant odos, veikia tam	Molis, anglis, augaliniai ekstraktai	Skirta detoksikuoti odą ir giliai valyti,	Mažas drėkinimo lygis, sintetiniai

Kaukės tipas	Aprašymas	Medžiagos	Privalumai	Trūkumai
	tikrą laiką, vėliau nuplaunama vandeniu		mažinti riebalų perteklių, gali turėti šveičiamų savybių	priedai gali sukelti sudirginimą
Sausos nanomikrogijų	Sausos žaliavos kaukės sudrėkinamos vartojimo metu toniku ar vandeniu	Sintetiniai ir natūralūs polimerai, aktyviosios medžiagos, augaliniai ekstraktai	Nereikalauja konservantų, išlaikomas aktyvių medžiagų stabilumas, bioskaidžios,	Didesnė gamybos kaina ir mokslinių tyrimų trūkumas

Lakštinės. Plačiausiai rinkoje naudojamos lakštinės kaukės – kaukių pardavimai sudaro 60% visų odos priežiūros priemonių rinkos [3]. Lakštinės kaukės itin patrauklios, nes gali būti gaminamos iš skirtingų medžiagų ir tekstūrų bei praturtintos veikliosiomis medžiagomis [3]. Pagrindinis šių kaukių trūkumas – dažnai naudojami dirbtiniai kvapikiai, dažikliai, konservantai ir parabenai, kurie dirgina odą, tokiomis priemonėmis praturtintos kaukės dar labiau alina pažeistą odą.

Lakštinės bioceliuliozinės kaukės. Bioceliuliozė kosmetikoje veido kaukių pritaikyme tampa vis aktualesnė dėl biologinio suderinamumo, didelio vandens sugėrimo savybių ir dujų skvarbos [14]. Bioceliuliozinės kaukės (žr. 3 pav.), gaminamos iš bakterijų *Gluconacetobacter xylinus* mikrobinės fermentacijos būdu. Dėl gamybos technologijos tokios kaukės yra labai plonos, elastingos, primena antrą odą. Struktūra sudaryta iš gliukano grandinių ir sujungta vandeniliniaisiais ryšiais. Bioceliuliozė turi aukštą polimerizacijos laipsnį, pasižymi dideliu paviršiaus plotu, o dėl struktūros, sugeria iki 100 kartų daugiau vandens už savo sausą svorį [14]. Bakterinės celiuliozės dangos pasižymi dideliu elastingumu ir cheminiu stabilumu. Be to, bioceliuliozė netoksiška ir nesukelia alerginių reakcijų, yra biologiškai suderinama su žmogaus organizmu, o struktūra primena tarpląstelinę odos matricą (ECM).



3 pav. Bioceliuliozinė kaukė ir jos struktūra [14]

Hidrogelinės kaukės. Hidrogelinės veido kaukės ypač tinkamos jautriai ir sudirgusiai odai, nes geba sukurti drėgną aplinką, sudaro minkštą, elastingą matricą, kuri greitai padeda atstatyti dehidratavusią odą. Hidrogeliai sudaryti iš trimačių polimerinių tinklų, kurie pasižymi hidrofiline savybe – sugerti vandens kiekį, kuris kelis kartus viršija hidrogelio masę [13]. Hidrogelinėms veido kaukėms naudojami biologiškai suderinami ir netoksiški natūralūs polimerai: alginatas, želatina, chitozanas arba sintetiniai polimerai. Hidrogelių struktūra leidžia įtraukti skirtingas veikliąsias medžiagas – drėkiklius, antioksidantus ar antimikrobinius junginius [13]. Tačiau drėgnos lakštinės veido kaukės turi trūkumų – dėl didelio drėgmės kiekio jos negali būti ilgai laikomos be konservantų, o aktyviosios medžiagos drėgnoje terpėje degraduoja. Todėl į drėgnų lakštinių kaukių sudėtį įtraukiami sintetiniai antimikrobiniai priedai bei kvapiosios medžiagos, kurios sukelia odos sudirgimo riziką [15].

Hidrogelinės veido kaukės reikalauja hermetiškos laikymo aplinkos – dažniausiai naudojamos daugiakomponentės plastiko pakuotės. Neskaidžios plastiko pakuotės po naudojimo išmetamos į sąvartyną arba sudeginamos, taip didinant kosmetikos pramonės taršą [15].

Nuplaunamos kaukės – seniausia ir universaliausia kosmetikos priemonė. Nuplaunamos kaukės, pagal cheminę sudėtį ir kompoziciją, gali būti drėkinamosios, giliai valančios, šveičiamosios ir tonizuojamosios [13]. Tokio tipo kaukių veikimas pagrįstas aktyviųjų medžiagų sąlyčiu su oda – kaukės užtepamos ant odos ir laikomos nuo 5 iki 20 minučių, vėliau nuplaunamos vandeniu. Taip pašalinami nešvarumai, riebalai, negyvų ląstelių sandaupos [13]. Priklausomai nuo odos tipo ir kaukės paskirties, kaukės gali būti molio, kremo ar gelio pagrindo. Kai kurios sintetinės drėkinamosios medžiagos (parabenai ar propilenglikolis) gali sukelti egzema ar net kontaktinį dermatitą. Vis dažniau taikomos augalinės nuplaunamų veido kaukių formulės, kurios padeda išlaikyti drėgmę, yra natūralios, biologiškai suderinamos ir nekelia alerginių reakcijų [3]. Tačiau nuplaunamų kaukių naudojimas yra mažiau patogus, nes šias kaukes reikia nuplauti, o kai kurios formulės gali perdžiovinti ir dirgina jautrią odą [3, 13].

Nanomikrogijų kaukės. Nanotechnologijos suteikia galimybę kurti naujos kartos lakštines veido kaukes, pasižyminčias efektyvesniu įsiskverbimu į odą, geresniu funkcinio medžiagų stabilumu bei išsiskyrimu. Sistemos, sudarytos iš nanomedžiagų, leidžia efektyviau pernešti veikliąsias medžiagas per epidermį ir sumažinti aktyviųjų komponentų degradaciją dėl aplinkos veiksnių [16]. Elektrinis verpimas, leidžia suformuoti itin plonas, porėtas ir didelio savitojo paviršiaus ploto nanodangas. Kaukėse iš nanogijų gali būti inkapsuliuojamos medžiagos, todėl skirtingos medžiagos išsiskiria palaipsniui, išlieka stabilios iki sąlyčio su oda [16]. Dangos, formuojamos elektriniu verpimu, yra sausos ir naudojimo metu aktyvuojamos drėkikliu (toniku ar vandeniu), todėl kompozicijoje nenaudojami konservantai. Elektriniu verpimu suformuotos kaukės yra tvarios aplinkai, nes gali būti formuojamos iš bioskaidžių medžiagų. Aktyviosios medžiagos išlieka stabilios iki naudojimo, o kaukės gali būti pakuojamos į biologiškai skaidų popierių, taip sumažinant plastiko atliekų kiekį [15]. Siekiant įrodyti nanodangų veido kaukių efektyvumą atliekami keli struktūros ir fizikiniai dangų tyrimai, 3 lentelėje pateikti skirtingi tyrimai bei jų tikslas.

3 lentelė. Nanodangų, skirtų kaukėms, tyrimai [15]

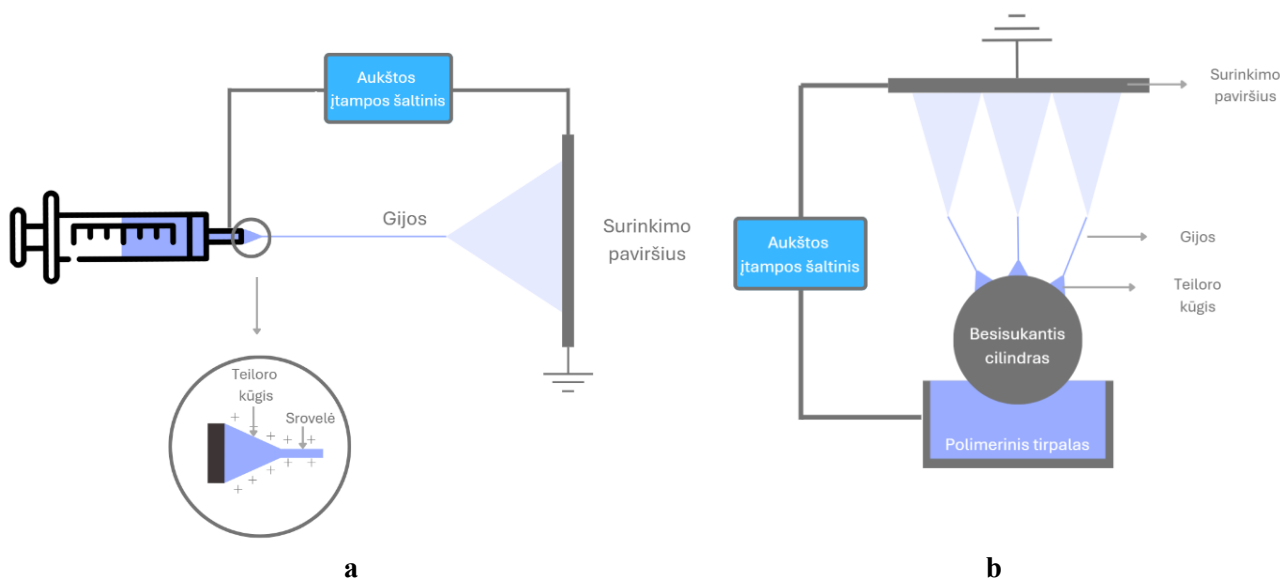
Tyrimas	Tikslas
Mikroskopija (SEM). Dangų morfologiniai tyrimai – vertinami pluoštų gijų skersmenys, vėliau vertinamas pluoštų skersmenų pasiskirstymas.	Įvertinti ar susiformuoja vientisa, tolygi matrica sudaryta iš nanogijų, tinkama veido kaukėms
Spektroskopija (FTIR). Analizės metu vertinami spektrai ir jų charakteristika, funkcinų grupių smailės.	Įvertinti ar po verpimo proceso medžiagose išlikto aktyvūs komponentai ir nepakito cheminė struktūra
Drėgmės ir absorbcijos savybės. Tyrimo metu nanodangos panardinamos į vandenį, stebima hidratacijos eiga ir pluoštų suirimo laikas.	Įvertinti ar dangos efektyviai aktyvuojamos drėkikliu ir kaip greitai išskiria veikliąsias medžiagas.
Antimikrobinės savybės. Diskų difuzijos metu ant agarų terpės dedami mėginiai, po inkubacijos matuojamos bakterijų augimo zonos skersmuo.	Įvertinti dangų antimikrobinį aktyvumą prieš patogeninius mikroorganizmus
Dermatologinis testas ant odos. Bandiniai dedami ant savanorių odos po aktyvavimo drėkikliu, korneometru vertinamas drėgmės kiekis prieš ir po.	Stebima ar neatsiranda alerginių reakcijų ar sudirgimų, vertinamas veido kaukių efektyvumas

Nanotechnologijos suteikia kaukėms didelį funkcinį potencialą – jos pagerina aktyviųjų medžiagų stabilumą, įsisavinimą ir drėkinimo efektyvumą. Dėl taikomų technologijų bioskaidžių kaukių iš nanogijų kūrimas yra svarbi ir aktuali tyrimo kryptis žmonių sveikatos gerinimui bei aplinkosaugai.

1.3. Nanogijų gavimo elektrinio verpimo būdu ypatumai

Elektrinis verpimas – pažangi gamybos technologija, kurios metu polimerinis tirpalas, veikiamas elektrostatinės jėgos, paverčiamas į plonas nanogijas, kurios suformuoja neaustinius pluoštus [17]. Švirkštinio verpimo metu polimeras talpinamas į medicininį švirkštą ir tiekiamas per adatą (4 pav., a), o rotacinio verpimo metodu – į lovelį ir tiekiamas nuo besisukančio rotacinio cilindro paviršiaus (4 pav., b). Aukštos įtampos šaltinis suformuoja stiprų elektrinį lauką tarp verpimo elektrodo ir surinkimo paviršiaus, sukelia elektrostatinę trauką tarp krūvių [17]. Dėl elektrostatinės jėgos polimerinis tirpalas kaupiasi į lašelį ir yra deformuojamas į kūgio formą, kuri vadinama Teiloro kūgiu [17]. Elektrostatinei jėgai viršijus kritinę ribą, iš Teiloro kūgio išstengiama plona srovė, kuri judėdama elektriniame lauke plonėja, tuo pačiu metu garuoja tirpiklis. Išgaravus tirpikliui ant surinkimo paviršiaus susiformuoja kietas pluoštas iš daugybės nanogijų.

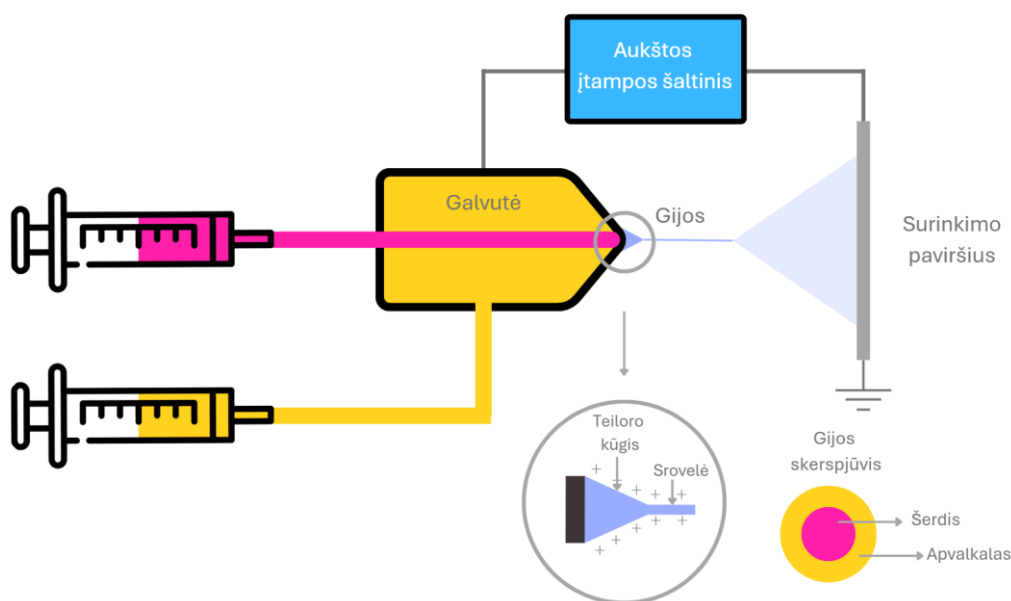
Rotacinis elektrinis verpimas pagrįstas besisukančio cilindro principu, kai dalis cilindro pamerkiama į polimerinį tirpalą. Cilindrui besisukant ant jo paviršiaus susikaupia tirpalas, kuris veikiamas aukštos įtampos įgauna elektrinį krūvį. Pasiekus kritinę elektrostatinės jėgos vertę, ant volelio susidaro daugybė Teiloro kūgių, kurie vienu metu formuoja polimerinio tirpalo srautus. Srautam judant link surinkimo paviršiaus, garuoja tirpiklis ir formuojama vientisa neaustinė danga iš daugybės gijų. Šis verpimo metodas ypač tinkamas didelio ploto dangų formavimui.



4 pav. Elektrinio verpimo schemas: a – švirkštinio, b – rotacinio

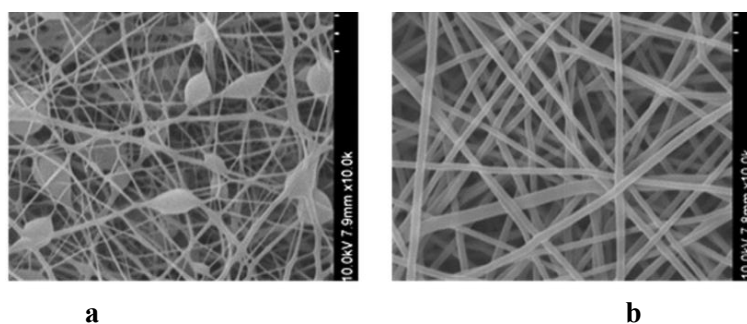
Švirkštinį elektrinio verpimo įrenginį sudaro trys pagrindiniai elementai: aukštos įtampos šaltinis, švirkštas su adata ir kolektorius, schema pateikta 4 (a) paveiksle. Per švirkštą pasirinktu srauto greičiu tiekiamas polimerinis tirpalas, adatos gale susiformuoja deformuotas lašelį – Teiloro kūgis. Kai elektrostatinė jėga viršija kritinę ribą, iš Teiloro kūgio ima formotis plona tirpalo srovėlė, kuri juda link kolektoriaus, elektrostatinės jėgos išstengia šią srovę į kelis šimtus kartų plonesnį siūlą. Kol srovėlė juda, iš tirpalo garuoja tirpiklis, srovė pradeda virsti į pluoštą. Galiausiai pluoštas nusėda ant laidaus įžeminto metalinio kolektoriaus, kuris dažniausiai yra iš aliuminio [17].

Vis dažniau taikomas koaksialinis verpimas, kuris suteikia techninę galimybę išgauti sudėtingesnės struktūros pluoštus. Koaksialinis elektrinis verpimas pirmą kartą pristatytas 2002 metais, šis principas leidžia formuoti įvairesnės morfologijos dangas. Šio verpimo metu galima naudoti daugiau nei vieną polimerinį tirpalą – formuojamos gijos būna sudarytos iš šerdies ir apvalkalo kompozicijos [18]. Tačiau kartu sudėtingėja procesas, nes reikia valdyti daugiau parametrų, vertinti tirpalų suderinamumą ir srautų santykį [18]. 5 paveiksle pateikta koaksialinio elektrinio verpimo schema, kur per verpimo antgalį tuo pačiu metu tiekiami skirtingi tirpalai – šerdies ir apvalkalo [18]. Dažniausiai šerdyje verpiama aktyvioji medžiaga, o išorėje apvalkalas, kuris kontroliuoja funkcinių medžiagų išsiskyrimą ir apsaugo šerdies medžiagas [19].



5 pav. Koaksialinio elektrinio verpimo schema

Formuojant dangas elektrinio verpimo metodu, siekiama suformuoti vientisas gijas be lašelių (*angl. beads*), gumuliukų ar trūkimo žymių (žr. 6 pav. b). 6 paveiksle, a pavaizduotas lašelių susiformavimas, kuris siejamas su netinkamai parinktais elektrinio verpimo parametrais [18].



6 pav. Nanogijų struktūra: a – lašelinė, b – vientisa struktūra

Pagrindiniai elektrinio verpimo procesą ir dangų savybes lemiantys veiksniai – tirpalo savybės, technologiniai parametrai ir aplinkos sąlygos [17]. Tirpalo savybės apima tirpalo klampą, kuri priklauso nuo aktyvių priedų koncentracijos, jei klampa netinkama, nesusiformuoja stabili srovė ir gaunami lašeliai ir skirtingo storio skersmenų gijos. Nuo tirpalo elektrinio laidumo priklauso kiek krūvio bus perduota tirpalui, tai susiję su Teilorio kūgio stabilumu ir srovės formavimosi procesu. Didelis tirpalo elektrinis laidumas lemia plonesnio skersmens gijas, tačiau per daug aukštas tirpalo laidumas gali lemti nestabilumą [17]. Be to, labai svarbu parinkti tinkamą tirpalo sudėtį, nes tirpiklis

turi išgaruoti iki pasiekiant kolektoriaus paviršių. Proceso parametrai apima įtampą, tirpalo srauto greitį, atstumą nuo adatos iki kolektoriaus. Įtampa (kV) – verpimo parametras, suformuojantis elektrinį lauką, kuris lemia Teiloro kūgio formavimąsi. Netinkamai parinkus įtampą formuojasi nestabili srovė, dėl to gaunamos gijos su defektais [17]. Tirpalo srauto greitis (ml/h) nurodo, kiek tirpalo per tam tikrą laiką tiekama į elektrinį lauką, per mažas greitis lemia nestabilią srovę, o per didelis – neišgaravusį tirpiklį [17]. Atstumas nuo adatos iki kolektoriaus padeda suvaldyti tirpiklio garavimo procesą [17]. Aplinkos sąlygos – temperatūra ir oro drėgmė – lemia tirpiklio garavimą ir nanogijų formavimąsi. Aukštesnė temperatūra greitina tirpiklio garavimą, mažina klampą, gijos tampa plonesnės, tačiau greitas tirpiklio garavimas gali lemti nevienodą struktūrą ar gijų defektus. Per didelę drėgmę lėtina garavimo procesą ir skatina lašelių formavimąsi ir porų susidarymą [17]. Kiekvienu atveju parametrai skiriasi nuo naudojamų polimerinių tirpalų, funkcinių medžiagų, todėl optimalios vertės turi būti parenkamos atsižvelgiant į procesą.

Koaksialinio verpimo privalumas palyginus su rotaciniu – šerdyje galima verpti tirpalus, kurie savaime pluoštų nesuformuotų [19]. Lyginant su rotaciniu elektriniu verpimu tokia formavimo technologija ne tik leidžia verpti daugiau medžiagų, bet ir apsaugoti jautrias medžiagas (kolageną, vaistažoles ir t.t.), tiksliau valdyti veikliųjų medžiagų išsiskyrimo kinetiką [18]. Koaksialinės struktūros medžiagos ypač aktualios kuriant hibridines lakštines veido kaukes su bioaktyviais komponentais.

4 lentelėje pateikiami nanotechnologijos metodu suformuotų lakštinių veido kaukių pagrindiniai privalumai ir trūkumai. Elektriniu verpimu suformuotos lakštinės kaukės turi kelis trūkumus, kurie susiję su gamybos procesu ir sąnaudomis. Šiuo metu formuojamos lakštinės kaukės iš nanogijų yra mokslinių tyrimų ir eksperimentinės plėtros etape, todėl technologija nėra pritaikyta masinei gamybai, nėra aiškos kokybės kontrolės sistemos. Be to, funkcinių veikliųjų medžiagų naudojimas didina galutinio produkto kainą ir riboja šių kaukių komercinį prieinamumą.

4 lentelė. Elektrinio verpimo taikymo kosmetinėms kaukėms privalumai ir trūkumai [15, 16]

Privalumai	Trūkumai
Kontroliuojamas medžiagų tiekimas. Dangų struktūra leidžia reguliuoti funkcinių medžiagų išsiskyrimo laiką ir vietą, užtikrinamas kryptingas poveikis.	Gamybos procesas. Tokio tipo lakštinėms kaukėms gaminti reikalinga specializuota įranga.
Bioskaidumas ir tvarumas. Dangos gali būti gaminamos iš biopolimerų, kurie suyra natūraliai, tokio tipo kaukės ekologiškesnės.	Brangesnis produktas. Dėl technologijos sudėtingumo ir naudojamų medžiagų pabrangsta galutinio produkto savikaina.
Medžiagų fizikinis stabilumas. Struktūra apsaugo funkcines veikliąsias medžiagas nuo oksidacijos, šviesos ir temperatūros pokyčių, todėl produktai išlieka aktyvūs ilgesnį laiką.	

Nepaisant šių apribojimų, elektrinio verpimo technologija išlieka perspektyvi ateities kosmetikos produktų gamybos kryptis, nes leidžia kurti biologiškai aktyvias ir aplinkai tvarias dangas. Dangos, pagamintos elektrinio verpimo metodu, sudarytos iš nanomikrogijų, tokia struktūra pasižymi dideliu savituoju paviršiaus plotu, padeda filtruoti daleles arba vykdyti ląstelių adhezijai [18]. Dėl metodo universalumo galima naudoti labai daug skirtingų savybių turinčių medžiagų, dėl to dangų taikymas yra labai universalus [17].

1.4. Funkcinės medžiagos naudojamos kosmetikoje

Aktyvūs kaukių ingredientai priklauso nuo kaukės paskirties, 5 lentelėje pateikti pavyzdžiai ingredientų, kurie yra plačiai naudojami kosmetikos produktų sudėtyje [3]. Kosmetikos priemonėse naudojami drėkikliai, vitaminai, šveitikliai, mineralai ir vitaminai. Drėkikliai ir proteinau padeda atkurti odos barjerą, elastingumą ir drėkina odą. Vitaminai ir augaliniai ekstraktai įtraukiami, nes pasižymi regeneruojančiomis ir antioksidacinėmis savybėmis, o mineralai įtraukiami, nes pasižymi antiseptinėmis ir regeneruojančiomis savybėmis. Šveitikliai ir skaistinantys komponentai skatina odos ląstelių atsinaujinimą, mažina pigmentaciją ir gerina bendrą odos tekstūrą,

5 lentelė. Kosmetinių kaukių ingredientai [3]

Grupė	Medžiagų pavyzdžiai	Poveikis
Drėkikliai	Glicerinas, aliejai, hialurono rūgštis	Minkština ir atstato odos barjerą
Vitaminai	Vitaminas C, vitaminas A, vitaminas E, vitaminas B3	Pasižymi antioksidacinėmis, regeneracinėmis ir skaistinančiomis savybėmis
Augaliniai ingredientai	Alavijas, raudonieji ryžiai, žalioji arbata	Suteikia antioksidacinį, raminantį ir priešuždegiminį poveikį
Šveitikliai	Alfa hidroksirūgštys (AHA), Beta hidroksirūgštys (BHA)	Valo pora, skatina ląstelių atsinaujinimą
Skaistinantys ingredientai	Vitaminas C ir E, AHA, azelaino rūgštis, retinoidai	Mažina pigmentaciją, skatina skaistumą, gerina odos tekstūrą ir vientisumą
Mineralai	Molis, cinko oksidas, siera, sidabras, auksas	Antiseptinės, regeneruojančios savybės
Proteinai	Žuvų kolagenas, galvijų kolagenas	Palaiko odos elastingumą, drėkinimą, regeneraciją

Skirtingų ingredientų derinimas toje pačioje kosmetikos formulėje suteikia skirtingas savybes ir leidžia suformuoti daugiafunkcišką priemonę. Veido kaukė, pasižyminti drėkinančiomis, raminančiomis, antioksidacinėmis savybėmis, gali padėti sumažinti aknės padarinius ir paciento diskomfortą. Kuriant kosmetikos priemones, praturtintas augaliniais ekstraktais, būtina užtikrinti veikliųjų medžiagų stabilumą iki panaudojimo. Todėl svarbu pasirinkti tinkamą kosmetikos formą ir kompoziciją, kuri efektyviai apsaugos augalinės kilmės aktyvius medžiagas.

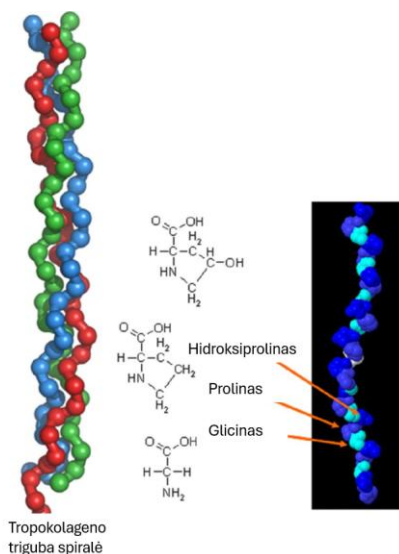
1.4.1. Polimerų ir biopolimerų pritaikomumas elektrinio verpimo būdu formuojamoms kosmetikos kaukėms

Polimerai – pagrindinė kosmetikos produktų sudedamoji dalis, polimerų gausu odos priežiūros priemonėse, losjonuose, drėkinamosiose kaukėse ir t.t. Polimerai įtraukiami į kosmetikos kompozicijas, nes veikia kaip modifikatoriai, kurie sutirština aktyvias medžiagas, stabilizatoriai ir plėveles formuojantys komponentai [20]. Pagal gamybos būdą ir struktūrą, polimerai skirstomi į sintetinius ir natūralius polimerus. Plačiausiai naudojami sintetiniai polimerai – silikonai, poliakrilamidai, akrilo rūgšties polimerai, homopolimerai ir kopolimerai. Sintetiniai biologiškai suderinami polimerai naudojami, nes yra stabilios struktūros, dėl to gali būti įtraukiami į formules kaip nešikliai, kurie pagerina veikliųjų medžiagų stabilumą, prailgina veikimo laiką ir leidžia valdyti funkcinių medžiagų išsiskyrimą [20]. Polivinilpirolidonas (PVP) – vandenyje tirpus, biologiškai suderinamas sintetinis polimeras, gebantis formuoti plėvelę. Dėl šių savybių jis yra plačiai taikomas farmacijos, biomedicinos ir kosmetikos pramonėje. PVP pasižymi geromis rišančiomis ir

stabilizuojančiomis savybėmis, todėl gali būti naudojamas kaip aktyvių funkcinių medžiagų sintetinis polimerinis nešiklis [21]. PVP efektyviai sąveikauja su kitomis medžiagomis ir pasižymi geru suderinamumu su organiniais tirpikliais, yra tinkamas naudoti net su mažai tirpiomis medžiagomis [22]. PVP struktūra leidžia suformuoti plėveles ir pluoštus, dėl šios savybės yra įtraukiamas į kompozicijas, skirtas formuoti nanodangas elektrinio verpimo metodu. Moksliniuose tyrimuose analizuojama PVP pritaikymas kuriant pažangias gydymo dangas su vaistų pernešimo sistemomis, kurios išskiria antioksidantus ir mažina oksidacinį stresą. PVP pagrindo nanodangos yra perspektyvi kosmetinių veido kaukių rišančioji medžiaga. Literatūroje analizuojami pavyzdžiai, kur PVP kompozicija naudojamas kaip kompozicijos pagrindas į kurią įtraukiami funkciniai komponentai. Elektrinio verpimo technologija suformuotos PVP, celiuliozės ir alijošiaus kompozicijos pasižymi porėta struktūra, didele drėgmės absorbcija ir mechaniniu stabilumu [23]. Suformuotos celiuliozės ir PVP pagrindo nanodangos su kofeinu, kurios skirtos naudoti kaip kosmetines paakių kaukes. Tyrimo metu įvertinta, kad PVP įterpimas užtikrino gerą pluoštų struktūrą, mechaninį stabilumą, PVP naudotas kaip hidrofilinis nešiklis, kuris padėjo užtikrinti vienodą gijų struktūrą [13]. Taigi, kompozicijos iš PVP, kuris veikia kaip nešiklis, ir aktyvių medžiagų yra perspektyvi sritis kuriant kosmetines veido kaukes.

Kosmetikoje plačiai naudojami natūralūs polimerai – kolagenas, želatina, krakmolai, šilkas, alginatai ir t.t. [20]. Natūralūs polimerai įtraukiami į kosmetikos priemonių kompoziciją, nes yra biologiškai suderinami, ekologiški, pasižymi funkcinėmis savybėmis ir yra patrauklūs vartotojams. Kolagenas įtraukiamas kaip drėkiklis kremuose, geliuose ar veido kaukėse, nes skatina fibroblastų sintezę – padeda sumažinti raukšlelių gylį ir atstatyti odos drėgmę [3, 13, 20].

Kolagenas pagrindinis jungiamo audinio struktūrizuojantis baltymas, kurio gausu odoje, kauluose bei sausgyslėse [24]. Su amžiumi kolageno kiekis odos struktūroje mažėja ir oda tampa sausa, neelastinga bei susiformuoja raukšlės [24]. Kolagenas yra naudojamas dermatologijoje, medicinoje bei maisto pramonėje dėl savo išskirtinės molekulinės struktūros [25]. Kolageno molekulė sudaryta iš trijų, tarpusavyje susijusių α -polipeptidinių grandinių, kurios sudaro trigubą spiralę (žr. 7 pav.) [26]. Tropokolageno grandinės yra sudarytos iš amino rūgščių – glicino, prolino ir hidroksiprolino, grandinės ilgis ~280 nm, o skersmuo apie 1,5 nm [26]. 1 nm skersmens kolageno skaidula geba atlaikyti 10 kg apkrovą, dėl trigubos spiralės struktūros, kuri ir suteikia audiniams stiprumo bei elastingumo [26].



7 pav. Kolageno struktūra [26]

Kolagenas pasižymi aukšta šilumine stabilizacija, klampumu bei artimu pH odai, todėl yra plačiai taikomas kosmetikos pramonėje bei kuriant biomedicininis produktus. Kolageno klampumo savybė leidžia molekulėms išsiplėsti vandenyje ir sudaryti gelines struktūras, kurias lengva inkorporuoti į kosmetikos priemones [25]. Kolagenas pasižymi stipriu drėkinimo poveikiu – gebėjimu pritraukti bei išlaikyti vandenį, padeda odai greičiau atsistatyti, nes skatina fibroblastų proliferaciją [24]. Be to, šis biopolimeras pasižymi senėjimo stabdymu, todėl yra taikomas raukšlių mažinimui ir odos elastingumo atstatymui invaziniu ir neinvaziniu būdu [24].

Pagrindinis kolageno išgavimo šaltinis – galvijų ir kiaulių oda bei kaulai [25]. Šie gavybos būdai kelia sveikatos saugumo riziką kosmetikos vartotojui – sudėtinga sukontroliuoti gyvūnų sveikatos būklę, dažnai galvijai suserga galvijų songiformine encefalopacija, snukio ar kanopų ligomis [25]. Viena alternatyva – triušio kolagenas, kuris gerai tirpsta rūgščioje terpėje ($\text{pH} < 5$), tai siejama su kolageno išorinių aminorūgščių struktūra, kuri lemia molekulių poliarumą. Tai ypač aktualu kuriant produktus, kurie panaudojami kosmetikos pramonėje, kad kolagenas išliktų funkcionalus serumuose ar geliuose [27]. Vieno tyrimo metu vertintas triušio kolageno, išgauto iš mėsos, odos ir ausų, emulsifikavimo aktyvumas, šis parametras parodė, kad toks kolagenas gali būti naudojamas kosmetikos produktuose. Užfiksuotas aukštas tokio kolageno putų stabilumas ir lėtas irimas, kuris leidžia taikyti triušio kolageną tiems produktams, kur svarbi ilgalaikė struktūra, pavyzdžiui, plėvelių formavimui [27]. Šios savybės, kartu su gera šilumine stabilizacija, leidžia triušio kolageną vertinti kaip potencialiai konkurencingą alternatyvą galvijų ar žuvų kolagenui, ypač kosmetikos ir biomedicininis produktų pramonėje [27]. Be to, triušio oda, kailis ir kitos atliekos yra mėsos gamintojų šalutinis produktas, kurios gali tapti vertinga antrine žaliava.

Nors kolagenas yra vienas efektyviausių komponentų kosmetikos pramonėje, grynas kolagenas pasižymi prastomis mechaninėmis savybėmis – žemu atsparumu temperatūrai bei fermentinei degradacijai, todėl yra kryžminamas fizikiniais, cheminiais ar biologiniais metodais. Eksperimentiniuose ir moksliniuose tyrimuose kolagenas dažnai jungiamas su kitomis medžiagomis – polimerais ar biopolimerais (PVP, PVA, chitosanas, keratinas, šilko fibroinas, hialurono rūgštis ir t.t.), siekiant pagerinti mechaninį stabilumą [24, 28]. Kolageno molekulės per didelės – sunkiai prasiskverbia pro odos sluoksnius [3]. Šią problemą galima spręsti pritaikant elektrinio verpimo gamybos technologiją, kurios dėka suformuojamos didelio paviršiaus ploto dangos. Mokslininkai analizuoja galimybę pritaikyti elektrinio verpimo technologiją, formuojant bioskaidžias, daugiasluoksnes ir itin plonas veido kaukes iš baltymų – kolageno ar želatinos. Dėl formavimo technologijos baltymai gali būti praturtinti aktyviosiomis medžiagomis, pavyzdžiui, hialurono rūgštimi [13]. Kaukė iš žuvų kolageno peptido pasižymėjo tirpumu vandenyje, geru drėkinamuoju poveikiu, stabilia gijų struktūra ir biologiniu suderinamumu. Tyrimo metu nustatyta, kad optimali kolageno koncentracija tirpale 20% [13]. Taigi, kolagenas gali būti panaudotas efektyviau, formuojant elektriniu verpimu.

1.4.2. Bioaktyvių komponentų panaudojimas funkcinis kosmetikos kaukių efektyvumui didinti

Bioaktyvūs komponentai kosmetikoje įtraukiami siekiant sukurti tikslinį poveikį pagal odos problemą – mažinti oksidacinį stresą, uždegimą, hiperpigmentaciją ar gydant aknę. Mokslinės apžvalgos, nagrinėjančios natūralius polifenolius ir kitus bioaktyvius junginius odos priežiūroje, pabrėžia, kad tiek augaliniai ekstraktai, tiek hialuronatas veikia kaip aktyvūs komponentai, kurie gali padėti atstatyti odos barjerą ir gerinti odos būklę [29]. Hialuronas (HA) arba natrio hialuronatas (hialurono

rūgšties natrio druska) – vienas veiksmingiausių ir saugiausių kosmetikoje naudojamų biologiškai aktyvių komponentų [30]. Hialuronas yra svarbus odos tarpląstelinės matricos komponentas, kuris yra biologiškai suderinamas su žmogaus organizmu. Padeda palaikyti odos tarpląstelinę matricą, apsupa kolageno ir elastino skaidulas, dėl to yra naudojamas kaip drėkiklis kosmetikos produktuose. Hialuronas yra hidrofilinis polimeras ir geba sugerti didelį vandens kiekį, dėl to yra ypač tinkamas naudoti drėkinimui. HA padeda sumažinti odos šiurkštumą, randus ir padeda atstatyti barjerą [31]. Hialuronas plačiai taikomas atstatant didinant odos elastingumą ir mažinant raukšles, kartu formuoja ploną plėvelę, kuri apsaugo nuo drėgmės praradimo [31]. HA įtraukiamas kaip aktyvus komponentas į kremus, serumus, tonikus ar veido kaukes, hialurono koncentracija kosmetikos priemonių kompozicijose dažniausiai 0,05–0,2% [31]. Dėl savo unikalių savybių natrio hialuronas gali būti pritaikytas formuojant neaustines sausas veido kaukes iš nanogijų elektrinio verpimo metodu. Suformuotos dangos pasižymi plonomis gijomis <260 nm ir didele vandens absorbcija [32].

Augaliniai polifenoliai įtraukiami į dermatologijos priemones, nes pasižymi priešuždegiminiu, antioksidaciniu ir antimikrobiniu aktyvumu. Vaistažolėse gausu polifenolių, todėl šios medžiagos ypač aktualios kuriant kosmetiką jautriai ir aknės pažeistai odai gydyti [29]. Klinikiniai tyrimai rodo, kad kosmetikos priemonės su augaliniais ekstraktais yra perspektyvus aknės gydymo metodas, nes padeda sumažinti odos pažeidimus, reguliuoja sebumo išsiskyrimą ir gerina odos būklę [33]. Žalioji arbata pasižymi stipriu antioksidaciniu aktyvumu, viršijančiu vitamino C ar E poveikį [3].

Jonažolė (lot. *Hypericum perforatum*) – žolinis vaistinis augalas, kurio žiedai yra dvilyčiai ir susitelkę į šluoteles, vainiklapiai dažniausiai geltonos ar oranžinės spalvos (žr. 8 paveikslą). Lietuvoje aptinkamos 5 jonažolės rūšys, labiausiai paplitusi paprastoji jonažolė, kuri auga pievose, pamiškėse, šlaituose ir dirvonuose. Jonažolė dėl savo savybių plačiai naudojama žaizdoms, inkstų, skrandžio ar odos ligoms gydyti [34].



8 pav. Jonažolė [34]

Jonažolė pasižymi itin plačiu pritaikymu – ekstraktai naudojami mažinant nerimą ar nemigą, taip pat virškinimo sutrikimams. Išoriškai jonažolė naudojama žaizdoms, nudegimams ir randams gydyti, odos įtrūkimams bei odos ligoms – egzemai, aknei [35]. Šio augalo žieduose yra daugybė aktyvių medžiagų, dėl kurių jonažolė turi stiprų poveikį odai [35]. Kosmetologijoje jonažolė naudojama kaip aktyvus komponentas kremuose, tonikuose, regeneruojančiuose serumuose dėl savo antioksidacinių ir raminamųjų savybių. Jonažolėje gausu hipericino, kuris yra fotosensibilizatorius ir gali padidinti odos jautrumą UV spinduliams. Todėl naudojant kosmetikos produktus su šia vaistažole svarbu naudoti apsaugą nuo UV spinduliuotės [35].

Jonažolė turi stiprų antimikrobinį poveikį, kurį sukuria hiperforinas, šis junginys pažeidžia mikroorganizmų membranas, slopina jų fermentinę veiklą ir užkerta kelią bakterijų dauginimuisi. Hipericinas, pasižyminti fotodinaminėmis savybėmis, veikiamas šviesos generuoja ROS, dėl to naikinami mikroorganizmai. Šie junginiai turi poveikį Gram+ bakterijoms (*Staphylococcus aureus*), grybams ir virusams (*herpes simplex*). Dėl savybių, jonažolė ypač tinka taikyti, siekiant dezinfekuoti žaizdas bei užkirsti kelią infekcijoms [35]. Be antimikrobinio poveikio, jonažolė pasižymi ir priešuždegiminėmis savybėmis. Tyrimų duomenimis, jonažolėje gausiu lipofilinių ekstraktų, kuriuose yra didelė hiperforino koncentracija, tai padeda reikšmingai mažinti uždegimines reakcijas. Hiperforinas slopina citokinų išsiskyrimą bei fermentų (COX-1 ir 5-lipoksigenazė) aktyvumą. Dėl to jonažolė kosmetikoje tai gali būti pritaikoma mažinant odos sudirgimus ir paraudimus [35]. Kita svarbi junginių grupė – flavanoidai, kurie suteikia jonažolei antioksidacinį aktyvumą. Šie junginiai neutralizuoja ROS, mažina oksidacinį stresą fibroblastuose ir keratinocituose, taip apsaugant odą nuo ankstyvo senėjimo ir UV spinduliuotės sukeltų pažeidimų.

Kaukės praturtintos su jonažole gali būti potenciali medžiaga, kuriant paprastas, saugias ir veiksmingas kosmetikos priemones, skirtas gydyti aknę ir mažinti pacientų diskomfortą. Jonažolė gali būti įtraukiama į kosmetikos kompozicijas ekstrakto pavidalu. Pastebėta, kad daugiausiai hipericino išsiskyrė saulėgrąžų ir alyvuogių aliejuje. Siekiant konservuoti, užtikrinti stabilumą ir palaikyti veikliąsias tirpalų savybes, ekstraktai buvo praturtinti kalio sorbatu [36]. Dar vienas ekstrakto paruošimo metodas, kuomet jonažolės ekstraktas ruošiamas naudojant etanolį. Ekstraktas paruoštas iš sudžiovintų ir susmulkintų jonažolės stiebų viršūnių, maceruojant juos 70 % etanoliu [37].

Kraujažolė (lot. *Achillea millefolium*) (žr. 9 paveikslą) nuo seno naudojama trandinėje medicinoje kaip natūralus gydymo preparatas – žaizdoms, kraujavimo stabdymui, uždegimams ir opų gydymui, įvairių skausmų mažinimui žaizdoms [38]. Dėl šių savo savybių kraujažolė – potenciali augalinė žaliava kuriant funkcines veido kaukes aknės gydymui. Kraujažolė – vaistinis augalas, augantis pievose, šlaituose, pamiškėse.



9 pav. Kraujažolė [39]

Žinoma apie 115 rūšių, paplitusių Europoje, Azijoje ir Viduržemio jūros regione [39]. Kraujažolė turi storą požeminį šakniastiebį, kuris išaugą į žolę, žiedai balti arba geltoni, lapai priešiniai arba suskaldyti. Šviežių lapų sultys naudotos kraujavimui stabdyti ir žaizdų gydymui, taip pat naudoti augalinio aliejaus maceratai, kurie mažina odos skausmą po nudegimo saulėje. Nors ekstraktas

naudojamas kaip aktyvus ingredientas gydant odą medicinos tikslams, kosmetinis kraujazolės pritaikymas yra visai nauja mokslinių tyrimų kryptis. Tradicinėje kinų medicinoje kraujazolė naudojama kosmetikoje – gydant odos ligas, po gyvatės įkandimų ar išsiplėtusių venų gydymui. Indijoje kraujazolės ekstraktai naudojami losjonuose ir tepaluose, kaip skausmą mažinanti priemonė žaizdoms, įpjovimams ar nudegimams. [38].

Pagrindiniai cheminiai komponentai kraujazolėje – flavonoidai, fenolio rūgštys, eteriniai aliejai ir fitosteroliai. 6 lentelėje pateikta kraujazolėje esančių cheminių junginių grupės ir jų poveikis veido odai. Dėl aktyviųjų junginių kraujazolės ekstraktai pasižymi savybe mažinti odos uždegimą, paraudimą ir deginimo pojūtį. Priešuždegiminis poveikis siejamas su flavanoidais (luteolinu, kvercetinu ir apigeninu), fenolio rūgštimis ir fitosteroliais, šios junginių grupės užtikrina raminamąjį poveikį, nes slopina uždegiminių citokinų išsiskyrimą [38]. Aktyvūs kraujazolės junginiai – chlorogeno rūgštis, schaftozidas ir kiti flavonoidai – prisideda prie kolageno sintezės, fibroblastų proliferacijos, bei epitelio regeneracijos, o todėl žaizdos gyja efektyviau ir greičiau [38]. Šių junginių veikimas taip pat padeda apsaugoti odą nuo randėjimo bei skatina odos atsistatymą po pažeidimų [38], kurie gali atsirasti trūkų cistoms ar mazgams. Vaistažolė taip pat pasižymi antimikrobinėmis savybėmis (žr. 6 lentelėje), kraujazolėje gausu fenolių, eterinių aliejų ir flavonoidų, kurie slopina bakterijų (*Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginos*) ir grybelių (*Candida spp*) augimą [38]. Dėl šio poveikio kraujazolė veikia kaip natūralus antiseptikas, tai ypač naudinga aknės ir riebios odos priežiūrai. Fenolio rūgštys, fitosteroliai ir flavonoidai prisideda prie odos stangrinimo ir regeneracijos, nes neutralizuoja ROS, apsaugo odos ląsteles nuo oksidacinio streso bei priešlaikinio senėjimo. Tyrimo duomenimis, naudojant kraujazolės ekstraktus, pastebėtas efektyvesnis raukšlių ir porų susitraukimas, lyginant su glikolio rūgšties poveikiu [38]. Luteolinas ir apigeninas, esantys kraujazolės ekstraktuose, padeda suvienodinti odos toną ir šviesina hiperpigmentuotas sritis. Ekstraktai su kraujazole slopina tirozinozės fermento aktyvumą, kuris susijęs su melanino sinteze, dėl to mažinama odos pigmentacija bei nelygumai [38].

6 lentelė. Kraujazolės junginių grupės ir jų poveikis odai

Savybės	Junginių grupės	Kosmetinis poveikis odai
Priešuždegiminis ir raminamasis poveikis	Flavonoidai (luteolinas, kvercetinas, apigeninas), fenolio rūgštys, fitosteroliai	Slopina uždegiminių citokinų išsiskyrimą, paraudimą, niežėjimą, jautrumą, ramina odos sudirgimą
Odos regeneracija	Flavonoidai (schaftozidas, apigenino glikozidai), fenolio rūgštys (chlorogeno rūgštis)	Skatina fibroblastų regeneraciją, kolageno sintezę, epidermio regeneraciją, skatina žaizdų gijimą, mažina randų susidarymą
Antimikrobiškumas	Eteriniai aliejai (1,8-cineolis, borneolis, kamparas, tujonas), fenolio junginiai, flavonoidai	Slopina grybelių ir bakterijų dauginimąsi, veikia kaip natūralus antiseptikas
Antioksidacinis poveikis	Fenolio rūgštys (chlorogeno, ferulo), flavonoidai, fitosteroliai	Neutralizuoja ROS, apsaugo odos ląsteles nuo oksidacinio streso, palaiko odos elastingumą, mažina raukšles bei poras
Skaistinantys poveikis	Flavonoidai (luteolinas, apigeninas)	Suvienodina odos toną, mažina melanino sintezę, skatina pigmentuotas odos sritis

Tyrimai parodė, kad kraujazolės ekstraktai ženkliai mažina uždegimo požymius, odos ragėjimą ir padidina odos hidrataciją [38]. Atlikus odos testą su savanoriais įvertinta, kad kraujazolės ekstraktai nesukėlė atmetimo ar alerginės reakcijos, nei sveikiems žmonėms, nei sergantiems atopiniu dermatitu. Kraujazolės taikymas kaip aktyvaus komponento *aknės* gydyme gali būti labai

veiksmingas, nes skatintų kolageno regeneraciją ir leistų greičiau gyti žaizdoms. Kraujažolės ekstraktai ne tik padeda apsaugoti odą, bet ir gali būti vertinami kaip potencialūs natūralūs konservantai, gebantys slopinti mikroorganizmų dauginimąsi kosmetiniuose produktuose. 7 lentelėje pateikta skirtingų kraujažolės dalių ir jų ekstrakto kosmetinis poveikis. Ekstraktai iš žiedų, lapų ir stiebų pasižymi raminančiu, minkštinančiu ir regeneraciniu poveikiu, todėl yra idealūs komponentai kosmetikos pramonėje.

7 lentelė. Kraujažolės ekstraktų išgavimo būdai [38]

Išgavimo būdas	Kosmetinis poveikis
Ekstraktas iš lapų ir žiedų	Valomasis, neutralizuojantis kvapus, minkštinantis, drėkinantis, raminantis, tonizuojantis
Ekstraktas iš žiedų	Antioksidacinis ir drėkinantis
Vandens tirpalas, gautas distiliuojant žiedus	Aromatinis, neutralizuojantis kvapus
Ekstraktas iš žiedų, lapų ir stiebų	Odos minkštinimas, ramimas, atstatantis pažeistą barjerą
Eterinis aliejus iš žiedų	Valomasis, tonizuojantis, neutralizuojantis kvapus, gaivinantis

Tradicionis kraujažolės ekstraktų išgavimo būdas – džiovinta kraujažolės žolė (lapai, stiebai ir žiedai) užpilama vandeniu arba alkoholiu. Šis metodas leidžia išgauti hidrofilinius ir lipofilinius junginius [38].

1.5. Skyriaus apibendrinimas

Literatūros apžvalga parodė, kad aknės gydymas yra opi problema – didžiausią iššūkį kelia pažeistas odos barjeras, nuolatinis sudirgimas ir šalutinis medikamentų poveikis. Natūralių biopolimerų ir augalinių ekstraktų taikymas kosmetikos priemonėms tampa vis aktualesnis ne tik dėl efektyvumo, bet ir dėl aplinkosaugos aspekto – bioskaidumo ir tvarumo. Augaliniai ekstraktai iš jonažolės ir kraujažolės pasižymi antioksidacinėmis, priešuždegiminėmis ir raminančiomis savybėmis. Hialuronas ir kolagenas, komponentai randami odoje, pasižymi drėkinančiomis savybėmis. Elektrinio verpimo technologija leidžia visas šias medžiagas sujungti ir sukurti daugiakomponentes dangas su kontroliuojamu aktyvių medžiagų išsiskyrimu. Hibridinės struktūros kosmetinės kaukės gali veiksmingai padėti mažinti uždegimą, skatinti odos regeneraciją ir atkurti drėgmės balansą, todėl jos ypač perspektyvios jautrios ar aknės paveiktos odos priežiūrai.

2. Tyrimų metodologija

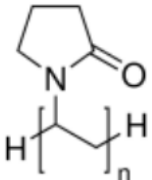
Skyriuje pateikiama tyrimo metu naudotos medžiagos ir tirpikliai, tirpalų paruošimo eiga, dangų savybių nustatymo metodikos, dangų formavimo procesas ir parametrai.

2.1. Naudotos medžiagos

Kraujažolės žolė (*AchMil*) ir jonažolės žolė (*HypPer*) pagamintos UAB „Švenčionių vaistažolės“ fabrike (Švenčionys, Lietuva). Sintetinių ir natūralių polimerų, naudotų tyrimuose, pagrindinės fizikinės ir cheminės charakteristikos pateiktos 8 lentelėje. Sausų medžiagų tirpinimui naudotas žemės ūkio kilmės etilo alkoholis 96% (EtOH) gautas iš AB „MV GROUP Production“ (Kaunas, Lietuva). Natrio hialuronatas (Na-HA) (M_w 1200-1800 kDa) gautas iš Sapolita.

PVP granulės ($M_w \sim 1,300,000$) pirkto iš Sigma Aldrich. Triušio kolagenas išgautas iš pikeliuotos triušių odos pagal Research and Development National Institute for Textiles and Leather-Division Leather and Footwear Research Institute (Bucharest, Romania) ir Politehnica University of Bucharest (Bucharest, Romania) sukurtą technologiją [40]. Jo tirpinimui naudota amino acto rūgštis (CH_3COOH).

8 lentelė. Sausų medžiagų charakteristika

Medžiaga	Charakteristika	Išvaizda
Triušio odos kolagenas	Lakios medžiagos, % – 11,78 Pelenų kiekis, % – 1,61 Bendras azoto kiekis, % – 17,32 Baltymų kiekis, % – 97,28 Amininio azoto kiekis, % – 0,87 Molekulinė masė, Da – 15 000 pH – 7,50 Elektrinis laidis, $\mu\text{S}/\text{cm}$ – 820 Klampa, cP – 18 670 Vidutinis dalelių dydis, nm – 858,2 Polidispersiškumas – 0,79	 Gintaro spalvos granulės
Polivinilpirolidonas (PVP)	Molekulinė masė $M_w \sim 1\,300\,000$ Lydymosi temperatūra– 300 °C pH – 3-7 Linijinė formulė – $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}$ 	 Baltos spalvos granulės
Natrio hialuronatas (Na-HA)	Molekulinė masė 1200-1800 kDa Grynumas – 99%	 Baltos spalvos milteliai

2.2. Vaistinių augalų ekstraktų gavimas

Vaistinių ekstraktų paruošimui naudotos sausos žaliavos, *HypPer* šviesiai rudos spalvos žolė (10 pav., a), pasižymėjo švelniu ir salstelėjusiu, šieno kvapu, o *AchMil*– žolė su žiedais aštresniu eterinių aliejų kvapu (10 pav., b).



a



b

10 pav. Džiovintos vaistažolės: a – *HypPer*, b – *AchMil*

Augalų ekstraktams išgauti, džiovinta *HypPer* ir *AchMil* žaliava buvo užpilta iki 70% praskiestu EtOH santykiu 1:10 ir maceruojama 8 paras kambario temperatūroje, tamsioje vietoje. Išbrinkusi žaliava buvo nukošta per metalinį tinklinį samtelį, taip pašalinant stambias vaistažolių daleles. Mažos dalelės buvo nufiltruotos filtriniu popieriumi (11 pav., b).



a



b



c

11 pav. Vaistažolių ekstraktų gavimas: a – vaistažolių brinkinimas, b – filtravimo procesas, c – ekstraktai po filtravimo

Vaistažolių ekstraktai EtOH įgavo sodrią spalvą (11 pav., c): *AchMil* tirpalas pasižymėjo žalsvai gelsvu atspalviu, o *HypPer* šviesiai ruda spalva.

2.3. Polimerinių tirpalų gavimo metodika

PVP tirpalas (10 % koncentracijos) paruoštas ištirpinus 10 g granulių 90 g EtOH (70%). Mišinys maišytas kambario temperatūroje magnetine maišykle „MSH BASIC Heat Stirrer“ iki homogeniškos struktūros, kol gautas skaidrus PVP tirpalas (žr. 12 pav.).



12 pav. PVP tirpalas

PVP ir vaistinių augalų ekstraktų tirpalai buvo gauti į vaistažolių ekstraktus įmaišant PVP granules. PVP/*HypPer* (2%) kompozicija paruošta 90 g *HypPer* ekstrakto ištirpinus 10 g PVP granulių. Mišinys homogenizuotas 1 val. magnetine maišykle „MSH BASIC Heat Stirrer“ iki visiško granulių ištirpimo. Tuomet PVP/*HypPer* (2%) kompozicija buvo praskiesta tirpikliu ir suformuota kompozicija PVP/ *HypPer*, analogišku principu buvo paruošta ir PVP/*AchMil* kompozicija, tikslios tirpalų sudėtys pateiktos 10 lentelėje.

9 lentelė. Na-HA kompozicijos verpimui

Tirpalas	Kompozicija
PVP	10 g PVP + 90 EtOH
PVP-Na-HA (0,55 wt%)	9g PVP + 81g EtOH + 0,05g Na-HA 9,95g H ₂ O
PVP-Na-HA (1,25 wt%)	8g PVP + 72g EtOH + 0,1g Na-HA + 19,9g H ₂ O

Na-HA tirpalas paruoštas ištirpinus 0,05 g miltelių 9,95 g distiliuotame vandenyje. Mišinys 2 val. maišytas magnetine maišykle „MSH BASIC Heat Stirrer“ kambario temperatūroje. Vandeninis Na-HA tirpalas buvo įmaišytas į spiritinį PVP (10 % masės) tirpalą. Naudotos kompozicijos pateiktos 9 lentelėje.

Triušio kolageno tirpalo paruošimo metodika. Triušio kolagenas buvo išgautas taikant triušio odos ir kailio cheminį ir terminį apdorojimą. Pirmiausiai kailis pašalintas 4 % m/m kalcio oksidu (CaO) tirpale, odos nurūgštinimui naudojant 3 % m/m amonio sulfatą (NH₄)₂SO₄. Po cheminio apdorojimo susmulkinta masė užpilta vandeniu, brinkinta 90 °C temperatūroje 4 val., kad susidarytų kolageno klijų dispersija. Gautas vandeninis kolageno tirpalas perfiltruotas per metalinį filtrą, supiltas į Petri lėkštutes ir džiovintas 2–5 °C temperatūroje iki sausos struktūros. Gauta sausa kolageno masė mechaniškai susmulkinta iki granulių, kurios buvo naudotos kolageno tirpalo paruošimui [40].

Triušio kolageno tirpalas paruoštas ištirpinus triušio odos kolageno granules distiliuotame vandenyje, palaikant masių santykį 2:1 (granulės : distiliuotas vanduo). Mišinys maišytas magnetine maišykle (120 aps./min) 24 val. kaitinant 40 °C temperatūroje, kol granulės visiškai dispergavo ir susiformavo vienalytė masė. 60 g gautos kolageno masės buvo praskiesta 40 g CH₃COOH, tirpalas maišytas 24 val. 40 °C temperatūroje iki susiformavo didelės klampos tirpalas, kuris kambario temperatūroje pavirsta į standžią masę. Remiantis šia pradine kompozicija, buvo suformuoti du kolageno tirpalai su

skirtinga kolageno koncentracija – 38% ir 24%. Kiekvienu atveju pirminis kolageno tirpalas buvo praskiestas CH_3COOH tirpikliu pagal 10 lentelėje pateiktas kompozicijas. Prieš įmaišant CH_3COOH , kolageno masė kaitinama $40\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje iki skysto būvio (žr. 13 pav.), tuomet atsitinkamomis porcijomis įmaišytas 40 % CH_3COOH tirpalas ir mišinys homogenizuotas 2 val. magnetine maišykle. Gauto triušio kolageno tirpalo žymėjimas T-kol.



13 pav. Triušio kolageno granulės (T-kol) ištirpdytos acto rūgštyje

Koaksialinio verpimo metodu formuojamoms dangoms, buvo paruoštos skirtingos tirpalų kompozicijos, kurios buvo optimizuotos, siekiant užtikrinti stabilų elektrinio verpimo procesą ir vienalyčių dangų susidarymą. 10 lentelėje pateiktos polimerinių tirpalų ir aktyvių priedų dalys kompozicijose, iš kurių buvo formuojamos nanodangos.

10 lentelė. Tirpalų kompozicijos verpimui

Tirpalas	Kompozicija
PVP	10 g PVP + 90 g EtOH (70 %)
PVP/ <i>HypPer</i> (2 %)	1,8 g <i>HypPer</i> + 88,2 g EtOH (70%) + 10 g PVP
PVP/ <i>HypPer</i>	1,5 g <i>HypPer</i> + 90,5 g EtOH (70%) + 8 g PVP
PVP/ <i>AchMil</i>	1,2 g <i>AchMil</i> + 90,8 g EtOH (70%) + 8 g PVP
T-kol (38 %)	38,1 g triušio kolagenas + 19 g H_2O + 42,9 g CH_3COOH
T-kol	23,8 g triušio kolagenas + 11,9 g H_2O + 64,3 g CH_3COOH

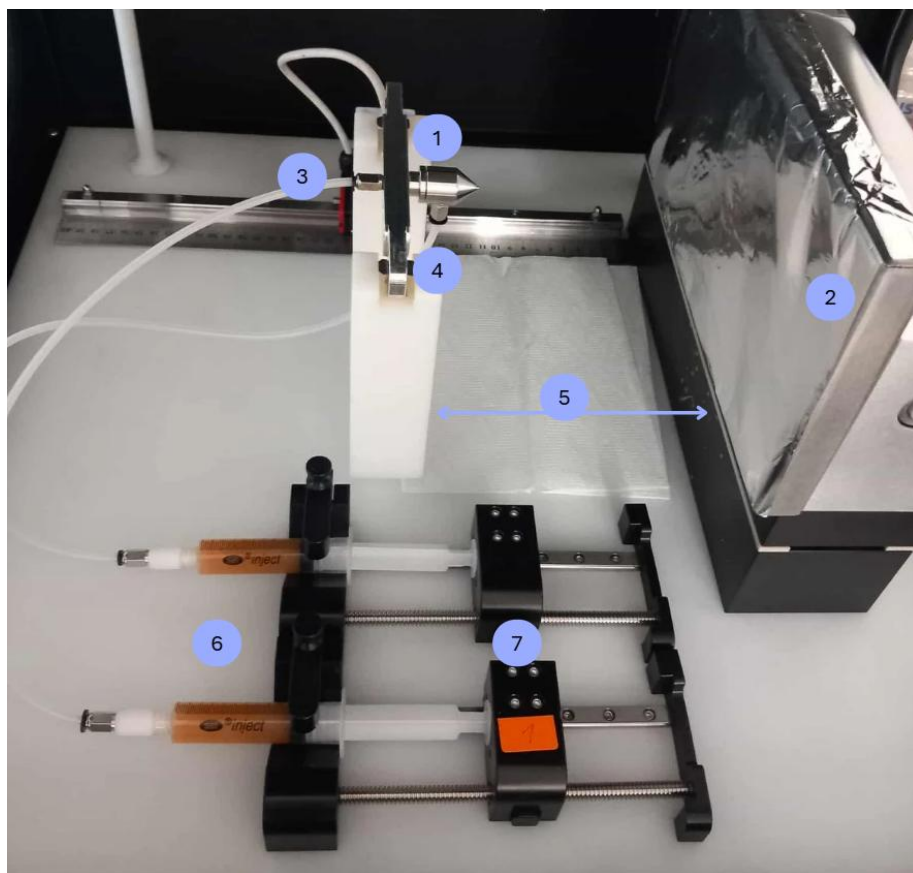
PVP tirpalai skyrėsi koncentracija bei įtrauktų aktyviųjų augalinių ekstraktų kiekiu (*HypPer* ir *AchMil* koncentracijomis). Pasirinktos tirpalų koncentracijos sudarė sąlygas derinti kompozicijas, homogeniškas struktūras ir verpimo proceso efektyvumą.

2.4. Neaustinių medžiagų gavimas elektrinio verpimo būdu

Neaustinės dangos, kuriamos kosmetinėms veido kaukėms, buvo formuojamos koaksialine švirkštinio elektrinio verpimo mašina „Inovenso NS + NanoSpinner Plus“. Pagrindiniai įrangos komponentai pavaizduoti 14 paveiksle.

Šerdies ir apvalkalo kompozicijų tirpalai buvo supilti į 5 ir 10 ml talpos medicininius švirkštus. Švirkštai įtvirtinami ir verpimo metu pompų pagalba spaudžiami – taip užtikrinamas stabilus ir tiksliai valdomas abiejų tirpalų srauto greitis į elektrinį lauką. Švirkštai prijungiami prie lanksčių žarnelių ir

koaksialinio antgalio sistemos, antgalio pagalba suformuojamas šerdies–apvalkalo srautas ir nanogijos.



14 pav. Verpimo įranga, kur: 1 – verpimo antgalis, 2 – surinkimo paviršius (kolektorius), 3 – lanksti šerdies švirkšto žarnelė, 4 – lanksti apvalkalo švirkšto žarnelė, 5 – atstumas iki surinkimo paviršiaus, 6 – švirkštai kompozicijoms, 7 – švirkštų pompos

Tarp antgalio ir surinkimo paviršiaus išlaikytas pastovus atstumas – 15 cm. Dangos formuotos 25 °C temperatūroje, sukuriant 20 kV įtampą. Kiekvienai formuojamai dangai buvo parinkti konkretūs šerdies ir apvalkalo tirpalų srauto greičiai (0,5–5 ml/h) bei pagal formavimosi galimybę parinkta verpimo trukmė. Tikslūs kiekvieno bandinio kompozicijos parametrai pateikti 11 lentelėje.

11 lentelė. Bandinių vertės elektrinio verpimo metu

Trumpinys	Išorė	Srauto greitis (ml/h)	Šerdis	Srauto greitis (ml/h)	Trukmė (min)
-	PVP/ <i>HypPer</i> (2 %)	1	PVP/ <i>HypPer</i> (2 %)	1	15
-	PVP/ <i>HypPer</i> (2 %)	0,5	PVP/ <i>HypPer</i> (2 %)	0,5	5
-	PVP/ <i>HypPer</i> (2 %)	5	PVP/ <i>HypPer</i> (2 %)	5	3
PVP–T-kol (38 %)	PVP	1	T-kol (38 %)	0,5	15
PVP	PVP	1	PVP	1	60
PVP/ <i>HypPer</i>	PVP/ <i>HypPer</i>	1	PVP/ <i>HypPer</i>	1	60
PVP/ <i>AchMil</i>	PVP/ <i>AchMil</i>	1	PVP/ <i>AchMil</i>	1	60
T-kol	T-kol	0,5	T-kol	0,5	60

Trumpinys	Išorė	Srauto greitis (ml/h)	Šerdis	Srauto greitis (ml/h)	Trukmė (min)
PVP–T-kol	PVP	1	T-kol	0,5	60
PVP/ <i>AchMil</i> –T-kol	PVP/ <i>AchMil</i>	1	T-kol	0,5	60
PVP/ <i>HypPer</i> –T-kol	PVP/ <i>HypPer</i>	1	T-kol	0,5	60
T-kol–PVP1 = 2:1	T-kol	1	PVP	0,5	60
T-kol–PVP2 = 1:2	T-kol	0,5	PVP	1	60
4PVP/ <i>AchMil</i> –T-kol	PVP/ <i>AchMil</i>	1	T-kol	0,5	240
4PVP–T-kol	PVP	1	T-kol	0,5	240

Formuojant dangas iš PVP/*HypPer* (2 %) tirpalo pirmiausiai atlikti bandymai, kai kompozicija homogeninė – sudaryta iš to paties šerdies ir apvalkalo tirpalo. Bandymų metu dangos formuotos pasirinkus 0,5, 1 ir 5 ml/h srauto greičius, stebėta kaip formuojasi medžiagos, 12 lentelėje pateikti parametrai ir aprašytas formavimosi procesas.

12 lentelė. PVP/*HypPer* (2 %) kompozicijos bandiniai

Verpimo parametrai	Aprašymas
Srauto greitis: 1 ml/h	po kelių minučių tirpalas ėmė kauptis į lašelius, nevyko stabilus elektrinio verpimo procesas, užsikimšo antgalis, nes sustingo tirpalas. Be to, pastebėta, kad formuojasi nevienalytis ir šiek tiek lipnus paviršius, vietomis pastebimi susikaupę tirpalo lašeliai.
Formavimo trukmė: 15	
Srauto greitis: 0,5 ml/h	dėl per mažo srauto greičio, sustingo tirpalas ir verpimo metu užsikimšo antgalis, procesas sustabdytas
Formavimo trukmė: 5 min	
Srauto greitis: 5 ml/h	verpiant užsikimšo antgalis, procesas sustabdytas, vienalytė danga nesusiformavo, nes srautas buvo per didelis ir tirpiklis nespėjo išgaruoti, todėl susiformavo lipnus paviršius
Formavimo trukmė: 3 min	

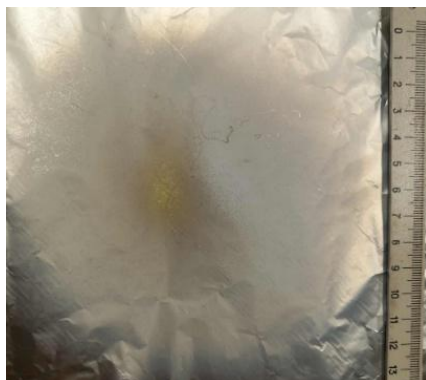
Visiems trimis bandiniams būdingas lašelių formavimasis (15 pav.) stingstantis tirpalas ir nevienalytė dangos paviršiaus struktūra, kas gali būti siejama su per didele vaistažolės ir PVP koncentracija PVP/*HypPer* (2 %) tirpale.



15 pav. Polimero lašelio susiformavimas ant antgalio ir surinkimo paviršiaus

Sumažinus *HypPer* vaistažolės koncentraciją iki 1,5%, o PVP iki 8 %, pavyko suformuoti vientisą neaustinę dangą, kas pagrindė hipotezę dėl per netinkamai parinktos tirpalo koncentracijos. Bandinys

PVP/ *HypPer* verptas 60 minučių, suformuota baltos spalvos, 11 cm skersmens danga (žr. 16 pav.), kurios centre susiformavo šviesiai rudos spalvos dėmelė. Formuojant dangą iš PVP/*AchMil* tirpalo, kompozicija iš karto pasižymėjo tinkamomis verpimo savybėmis – procesas buvo stabilus. Susiformuota vienalytė 13 cm skersmens danga su tamsesne dėmele per centrą. Ši dėmė galėjo susiformuoti dėl didesnio užpurškiamo ploto, toje vietoje suformuojama tankesnė danga, nes nusėda daugiau gijų. Gradiento efektas galimai susiformuoja ir dėl pigmento, esančio vaistažolių tirpaluose.



16 pav. Bandinio PVP/*HypPer* dangos bendras vaizdas

Nepavyko suverpti homogeniškos dangos iš PVP–T-kol (38%) apvalkalo–šerdies kompozicijos. Verpimo metu ant antgalio greitai pradėjo kauptis matomi lašeliai, po kelių minučių tirpalas sustingo ir pavirto į tirštą masę. Dėl pernelyg didelės kompozicijos klampos, švirkštinė pompa nebegalėjo užtikrinti pastovaus tirpalo tiekimo, todėl procesas buvo nutrauktas. Siekiant sumažinti kolageno (38 %) klampą, tirpalas buvo praskiestas iki 24% koncentracijos, kaip ir rekomenduojama mokslinėje literatūroje [13]. Vizualiai pastebėta, kad tirpalo klampa sumažėjo, formuojant dangą T-kol iš kolageno šerdies–apvalkalo kompozicijos, verpimo procesas tapo stabilesnis. Nors tirpalo koncentracijos sumažinimas iki 24% sudarė palankias sąlygas elektrinio verpimo procesui, tačiau vienalytė danga nesusiformavo. Formuojant T-kol dangą tirpalas labai lašėjo, todėl srovė trūkinėjo proceso metu, nesusiformavo Teiloro kūgis. Po valandos verpimo susiformavo du atskiri ~5 cm diametro apskritimai. Bandymo metu buvo pagrįsta hipotezė, kad grynas kolageno tirpalas turi prastas elektrinio verpimo savybes [28].

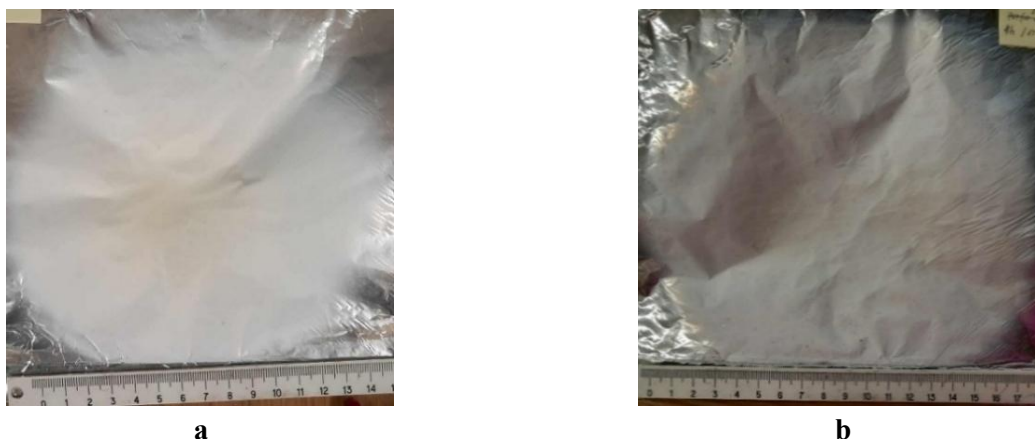


17 pav. PVP–T-kol kompozicijos bandinio dangos bendras vaizdas

Analizuota kaip keičiasi verpimo procesas ir dangų struktūra, kuomet formuojama heterogeninė danga iš kolageno šerdies ir gryno PVP, PVP/*AchMil* ir PVP/*HypPer* apvalkalo. Po valandos verpimo iš PVP–T-kol kompozicijos suformuota baltos spalvos vientisa 15 cm diametro danga, kurios centre

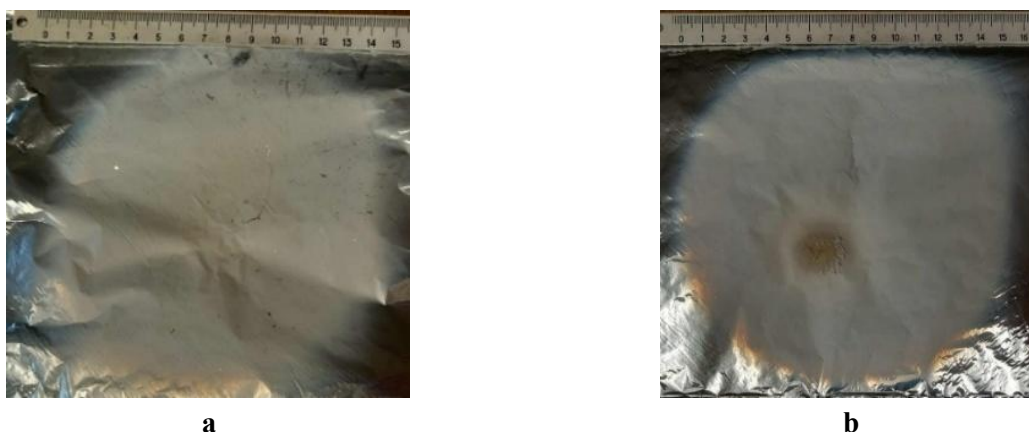
(žr. 17 pav.) matomos smulkios sankaupos. Tai gali būti siejama su kolageno tirpiklio – acto rūgšties lėtesniu išgaravimu palyginti su etanoliniu PVP tirpalu. Šerdies tirpalas galėjo iš dalies migruoti į paviršių, sukeldamas netolygumus.

Bandiniai su PVP/vaistažolių ekstraktų apvaskalu ir kolageno šerdimi formuoti 1 val., kuomet kolageno srauto greitis 0,5 ml/h, o apvaskalo 1 ml/h. Formuojant dangas iš kolageno šerdies ir PVP/*HypPer* (18 pav., a) ir PVP/*AchMil* apvaskalų (18 pav., b). kompozicijų, procesas vyko sklandžiai ir suformuota tolygi baltos spalvos danga.



18 pav. Bandinių su kolageno šerdimi ir vaistažolių apvaskalu bendras vaizdas: a – PVP/*HypPer*–T-kol, b – PVP/*AchMil*–T-kol

Įvertinta, kaip keičiasi elektrinio verpimo proceso eiga ir suformuotų dangų struktūra, kai kolageno tirpalas naudojamas kaip apvaskalas, o PVP tirpalas – kaip šerdis. Formuojant dangą pasirinkus 1 ml/h kolageno (apvaskalo) ir 0,5 ml/h PVP (šerdies) tirpalų srauto greičius, verpimo procesas buvo nestabilus: pastebėtas intensyvus kolageno tirpalo taškymasis, aplink verpimo galvutę susikaupė gausus polimerinių siūlelių kiekis, nuosėdų formavimasis ant dangos (19 pav., a). Sumažinus kolageno tirpalo srauto greitį iki 0,5 ml/h ir padidinus PVP šerdies tirpalo srauto greitį iki 1,0 ml/h, verpimo procesas tapo žymiai stabilesnis: kolageno tirpalas nebelašėjo, ant antgalio nebesikaupė matomi siūleliai, o ant kolektoriaus susiformavo vientisa neaustinė danga (19 pav., b).



19 pav. T-kol–PVP kompozicijos bandiniai, esant skirtingam srauto greičiui:
a – T-kol–PVP1 = 2:1, b – T-kol–PVP2 = 1:2

Tirpalai, praturtinti Na-HA ekstraktu, prieš verpimo procesą buvo laikyti šaldytuve 4 °C temperatūroje. Neaustinės dangos su Na-HA kompozicija buvo formuojamos rotaciniu elektrinio

verpimo prietaisu „NanospiderTM“. Visais atvejais pasirinkta 60 kV įtampa, kai atstumas iki elektrodų 15 cm.

13 lentelė. Na-HA kompozicijos verpimo parametrai

Tirpalas	Įtampa, kV	Verpimo trukmė, min
PVP	60	5
PVP– Na-HA (0,55 %)	60	5
PVP– Na-HA (1,25 %)	60	5

Kiekvienas tirpalas verptas 5 minutes, išlaikant vienodus procesų parametrus PVP ir PVP–Na-HA kompozicijoms (13 lentelė). Iš visų pateiktų kompozicijų susiformavo neaustinės medžiagos.

2.5. Struktūriniai tyrimai

Gijų morfologijos, jų išsidėstymo ir dangos porėtumo tyrimai buvo atlikti skenuojančiu elektroniniu mikroskopu (SEM) Hitachi S-3400N SEM (Japonija). Generuojant nuotraukas parinkta 5.00 kV elektronų pagreitinimo įtampa ir SE detektorius. Bendra kiekvienos dangos struktūra, tankis ir gijų išsidėstymas vizualiai vertintas esant $\times 1000$ ir $\times 10\,000$ didinimams.

Gijų skersmenys buvo išmatuoti „ImageJ“ programinės įrangos pagalba. Prieš kiekvieną matavimą įrankis buvo kalibruojamas pagal SEM skalės juostą. Bandinių gijos išmatuotos iš 5 skirtingų SEM nuotraukų ($\times 10\,000$ didinimas), atsitiktinai pasirinkus 30 gijų – iš viso atlikta po $n=150$ matavimų kiekvieno bandinio atveju. Tuomet gautos skersmens reikšmės buvo suskirstytos į 100 nm intervalus (nuo 10 iki >1000 nm) ir apskaičiuota kokia procentinė dalis gijų patenka į tam tikrą intervalą, sukurtos skersmenų pasiskirstymo histogramos.

Siekiant įvertinti dangų cheminę struktūrą, buvo naudotas Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopijos (FTIR) tyrimo metodas. Matavimai atlikti spektrometru „Spectrum GX FTIR“ (Perkin-Elmer, JAV) tiesiogiai ant elektrinio verpimo metodu suformuotų dangų, kambario temperatūroje, spektrai registruoti $4000\text{--}560\text{ cm}^{-1}$ bangų skaičiaus diapazone, kas 1 cm^{-1} žingsnį. Gauti FTIR duomenys buvo eksportuoti į skaitmeninį formatą ir toliau apdoroti ir analizuojami „Spectrum“ (Perkin-Elmer) programine įranga.

2.6. Fizikiniai tirpalų ir dangų tyrimai

Elektrinis tirpalų laidumas matuotas nešiojamu daugiaparametriniu matuokliu „HACH HQ40D“, kambario temperatūroje ($21\text{ }^{\circ}\text{C}$). Matavimai atlikti panardinus jutiklį į tirpalą iki aktyviosios zondo dalies, tuomet laukiama iki duomenų stabilizacijos. Kiekvienas tirpalas matuotas tris kartus, tarp to pačio tirpalo bandymų zondas ištrauktas ir palaikytas ore iki tirpalo nulašėjimo.

Gijų skersmuo ir struktūra priklauso nuo tirpalo klampos, elektrinio laidumo ir formuojamų tirpalų cheminės sudėties. Siekiant optimizuoti verpimo procesus ir pagrįsti dangų formavimo skirtumus, matuota polimerinių tirpalų klampa prietaisu „BrookField DV-II + Pro“ (80 aps/min) kambario temperatūroje ($23\text{ }^{\circ}\text{C}$). Klampai vertinti naudotas velenėlis (LV 3), o kiekvienas mėginys matuotas 3 kartus po, 60 s bėgyje (14 lentelė). Prieš matavimus tirpalai laikyti kambario temperatūroje 2 val., kad susivienodintų visų tirpalų temperatūra.

Atliktas tyrimas, leidžiantis nustatyti sausą augalinio ekstrakto kiekį EtOH (70%) tirpale. Mėginiai buvo supilti į Petri lėkštes ir pasverti svarstyklėmis (0,001 g tikslumu), kiekvienai koncentracijai

paruošta po tris bandinius ($n=3$). Bandiniai džiovinti žemos temperatūros elektrinėje krosnyje „SNOL 58/350“ 60 °C temperatūroje iki pastovios bandinių masės. Sausos medžiagos masės dalis wt (%) ekstraktuose apskaičiuota pagal lygtį (1) [41] :

$$wt = \frac{m_s}{m_t} \times 100\%; \quad (1)$$

čia m_t – pradinė tirpalo vertė prieš džiovinimą, m_s – sauso likučio masė po džiovinimo.

Siekiant įvertinti dangų tirpumą vandenyje ir degradacijos trukmę, atliktas masės pokyčio tyrimas. Dangos 10 × 20 mm matmenų bandiniai pasverti 0,001 g tikslumu. Tada merkami į distiliuotą vandenį ir palikti kambario temperatūroje 30 s, 5 min ir 8 min. Po mirkymo bandiniai džiovinti Petri lėkštelėse žemos temperatūros elektrinėje krosnyje „SNOL 58/350“ 50 °C temperatūroje iki pastovios bandinių masės. Kiekvienam taškui gauti paruošta po tris bandinius ($n=3$). Rezultatai grafiškai pateikti kaip santykinė (likusi) masė ($100\% - M_n$), kur masės netekties (M_n) procentas apskaičiuotas remiantis formule (2) [42]:

$$Mn = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100\%; \quad (2)$$

čia m_0 – pradinė masės vertė prieš mirkymą, m_1 – pastovi masės vertė po mirkymo.

Dangos stabilumas ir elgsena sąlytyje su oda buvo vertinama atliekat praktinį testą (žr. 20 pav.). Rankos oda buvo sudrėkinta distiliuotu vandeniu ir ant jos uždėtas 10 × 20 mm dydžio mėginys. Vizualiai įvertinti dangos struktūros pokyčiai tiesioginio kontakto metu po 1, 15 ir 40 min.



20 pav. Danga ant sudrėkintos odos

2.7. Skyriaus apibendrinimas

Šiame skyriuje detalai pateikta augalinių ekstraktų gavimo metodika ir skirtingų kompozicijų polimerinių tirpalų paruošimo eiga, parenkant tinkamas koncentracijas ir santykius elektriniam verpimui. Aprašyta neaustinių dangų formavimo koaksialinio elektrinio verpimo būdu metodika, nurodant pagrindinius proceso parametrus (srautų greičius, įtampą, atstumą iki kolektoriaus) ir jų keitimo ribas. Vertinta kaip kinta elektrinio verpimo procesas ir formuojamų dangų struktūra priklausomai nuo pasirinktų tirpalų kompozicijų bei parametrų. Paaiškinti struktūros ir savybių tyrimo metodai – tirpalų klampos ir elektrinio laidumo matavimai, gijų morfologijos vertinimas SEM, cheminės struktūros analizė FTIR, dangų brinkimo ir masės pokyčio bandymai bei kokybinis kaukių elgsenos ant odos įvertinimas.

3. Tiriamoji dalis

Tiriamajoje dalyje buvo įvertintos polimerinių kompozicijų su bioaktyvių komponentų priedais verplumo galimybės, siekiant sukurti funkcines nanostruktūrinės dangas. Analizuota tirpalų klampos, elektrinio laidumo ir gautų dangų struktūros bei savybių kitimas nuo kompozicijos sudėties ir nanomikropluoštų struktūros.

3.1. Tirpalų savybių vertinimas

Žinoma, kad tirpalo klampa ir elektrinis laidumas yra esminiai parametrai, tiesiogiai lemiantys elektrinio verpimo procesą bei galutinių dangų morfologiją [17]. Šie rodikliai daro įtaką nanogijų formavimuisi, jų kokybei ir skersmeniui, todėl tinkamas klampos ir laidumo balansas yra būtinas norint gauti vienalytę, defektų neturinčią struktūrą.

Tirtų tirpalų klampos ir elektrinio laidumo rezultatai pateikti 14 lentelėje. Didžiausią klampą turi T-kol tirpalas – ji 4 kartus viršija PVP tirpalo ($C=10\%$) klampos vertę. Didelė T-kol klampa siejama su kolageno aukštu molekulinio svoriu, trigubos spiralės struktūra ir itin dideliu vandenilinių ryšių skaičiumi tarp grandinių [26]. Vaistažolių ekstraktai sumažina PVP tirpalo klampą 20 – 28% (priklausomai nuo ekstrakto prigimties).

14 lentelė. Tirpalų klampos ir elektrinio laidumo rezultatai

Tirpalas	Elektrinis laidumas ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Klampa ($\text{mPa}\cdot\text{S}$)
PVP	$3,18\pm0,05$	$14,70\pm0,10$
PVP/ <i>HypPer</i>	$165,13\pm0,32$	$11,83\pm0,15$
PVP/ <i>AchMil</i>	$370,50\pm0,50$	$10,53\pm0,06$
T-kol	$2,93\pm0,01$	$58,57\pm0,06$

Mažesnė klampa sudaro sąlygas formuoti plonesnio skersmens gijas, o didesnė – storesnes. Tačiau esant per mažai arba pernelyg didelei klampai sudėtinga suformuoti vientisas mikrogijas be defektų [43].

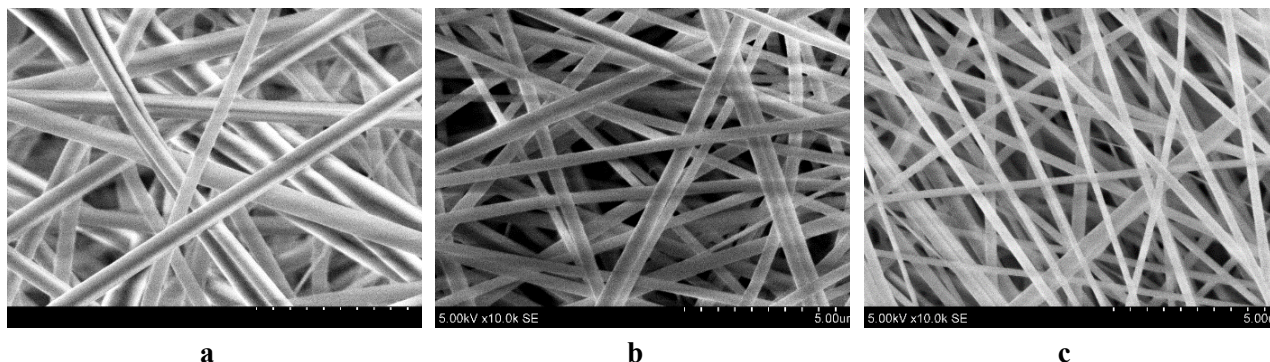
Tirpalų elektrinio laidumo matavimo rezultatai rodo, kad grynų polimerinių tirpalų – T-kol ir PVP – elektrinis laidumas nėra didelis (atitinkamai $2,93\ \mu\text{S}/\text{cm}$ ir $3,18\ \mu\text{S}/\text{cm}$). Tačiau PVP tirpalą praturtinus augaliniais ekstraktais jo laidumas padidėja drastiškai – iki $165\ \mu\text{S}/\text{cm}$ (*HypPer* atveju) ir $370\ \mu\text{S}/\text{cm}$ (*AchMil* atveju).

Vaistažolių kompozicijose PVP koncentracija sudarė 8 %, sausa *HypPer* žaliava – 1,5%, o *AchMil* žaliava sudarė 1,2 % tirpalo masės. Polimerinių tirpalų su vaistažolių ekstraktų priedais laidumas galėjo padidėti dėl juose esančių mineralų ir organinių rūgščių. *AchMil* ir *HypPer* ekstraktuose aptinkami neorganiniai jonai (Na, K, Ca, Mg), kurie didina jonų koncentraciją tirpale [44]. Be to, fenolinės rūgštys tirpaluose disocijuoja į jonines formas arba sudaro druskas, taip dar labiau prisidėdamos elektrinio laidumo padidėjimo [45]. Yra nustatyta, kad didėjant tirpalo elektriniam laidumui, stipresnės elektrostatinės jėgos intensyviau ištempia polimero srovelę, todėl formuojamos plonesnio skersmens gijos [43]. Priešingai, esant nepakankamam laidumui, gijų formavimasis tampa netolygus, dažnai susidaro lašeliai. Taigi, tirpalų klampa ir elektrocheminės savybės yra tiesiogiai susijusios su gijų morfologija, klampa apibrėžia srauto formavimąsi, o elektrinis laidumas lemia elektrostatinį tirpalo srovelės išsitemimą [17].

3.2. Nanomikrogijų morfologijos priklausomybė nuo tirpalo sudėties

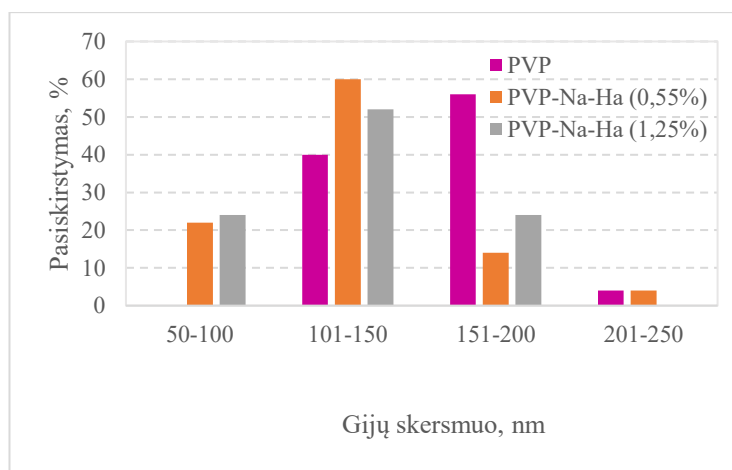
3.2.1. Natrio hialuronato kiekio įtakos PVP nanomikrogijų struktūrai tyrimas

Na-HA modifikuotos PVP nanomikrogijos buvo gautos rotaciniu elektrinio verpimo įrenginio „Nanospider“ pagalba. Nanodangų, suformuotų elektrinio verpimo technologija, SEM vaizdai pateikti 21 paveiksle. Visais atvejais susiformavimo atsitiktinai išsidėsčiusių gijų struktūra, gijos tolygios, vienodo skersmens, nematyti lašelių ar defektų. Gryno PVP struktūroje matyti storesnės gijos ir mažiau porėtas paviršius (21 pav., a). Kompozicijų su Na-HA gijos vizualiai atrodo siauresnio skersmens ir pasižymi porėta struktūra (21 pav. b ir c).



21 pav. Dangų, verptų rotaciniu elektrinio verpimo metodu, SEM vaizdai: a – PVP, b – PVP– Na-HA (0,55 %), c – PVP– Na-HA (1,25 %)

Iš 22 pav. matyti, kad Na-HA įmaišymas sumažina gijų skersmenį. Nepriklausomai nuo Na-HA kiekio PVP struktūroje atsiranda nemažas kiekis (>20 %) nanodydžio gijų, kurių skersmuo yra ≤ 100 nm.



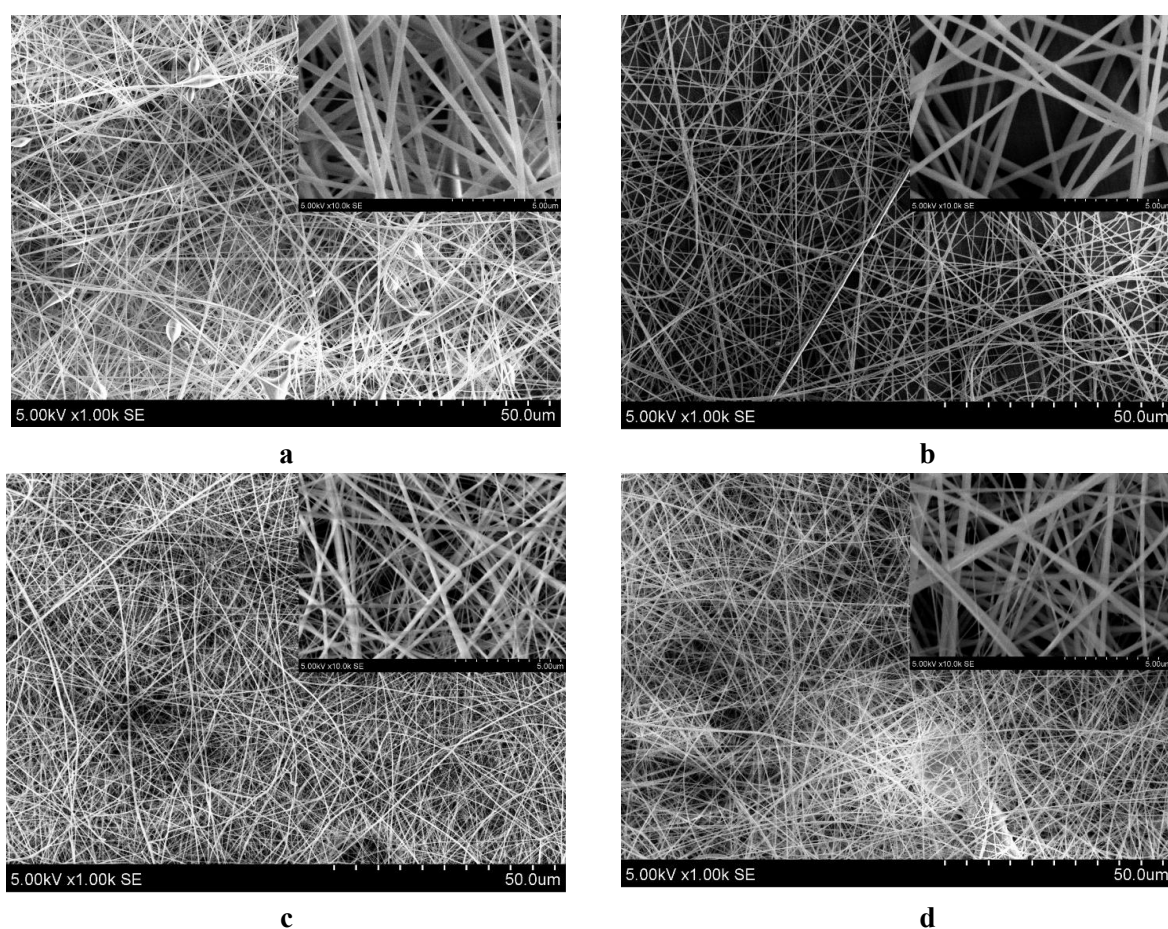
22 pav. PVP ir Na-HA kompozicijų gijų pasiskirstymas

Jeigu daugumos gryno PVP tirpalo atveju suformuotų gijų skersmuo patenka į 151–200 nm intervalą, tai didžiausia PVP– Na-HA gijų dalis (50–60 %) randasi 101–150 nm skersmens intervale. Esminės Na-HA kiekio (0,55 % ir 1,25 %) įtakos skersmenų pasiskirstymo skirtumui nenustatyta. Taigi, Na-HA įmaišymas pakoregavo gijų skersmens pasiskirstymą – padidino mažesnio skersmens gijų kiekį ir sumažino didesnio skersmens kiekį. Didžioji dalis gijų yra pasiskirsčiusi gana siaurame ~100–200 nm skersmenų intervale, kas rodo stabilų elektrinio verpimo procesą. Tai gali būti susiję su tuo, kad Na-HA veikia tirpalo elektrinį laidumą, nes yra polianioninis junginys, todėl jis tirpale disocijuoja į neigiamus hialuronato jonus ir natrio katijonus [46]. Tai padidina bendrą jonų koncentraciją, kuri

tiesiogiai didina elektrinį laidumą. Didesnis laidumas sustiprina elektrostazines jėgas verpimo metu, todėl labiau tempiama srovelė, formuojamos plonesnio skersmens gijos ir gerėja gijų vientisumas.

3.2.2. Augalinių ekstraktų įtakos PVP ir triušio kolageno nanomikrogijų struktūrai ir cheminei sudėčiai tyrimas

Nanomikrogijų morfologija kinta priklausomai nuo kompozicijų cheminės sudėties ir koaksialinių gijų struktūros. Pradžioje buvo analizuojamos vienaarūšės struktūros gijos, kurių šerdis ir apvalkalas iš tos pačios prigimties kompozicijos. Gautų dangų SEM vaizdai pateikti 23 paveiksle. PVP tirpalo atveju gaunamas tankus, atsitiktinai orientuotų gijų tinklas, neturintis ryškių defektų (23 pav., a). Gijų skersmuo vizualiai atrodo gana tolygus, o paviršius lygus, be šiurkštumo ar porų, kas būdinga PVP dėl jo amorfinės struktūros ir gero tirpumo [47]. Tačiau verpimo procesas nebuvo visiškai stabilus, nes matomas nedidelis skaičius susiformavusių lašelių, kurie galėjo atsirasti dėl per mažo tirpalo elektrinio laidumo ar neoptimalių elektrinio verpimo parametrų [43].

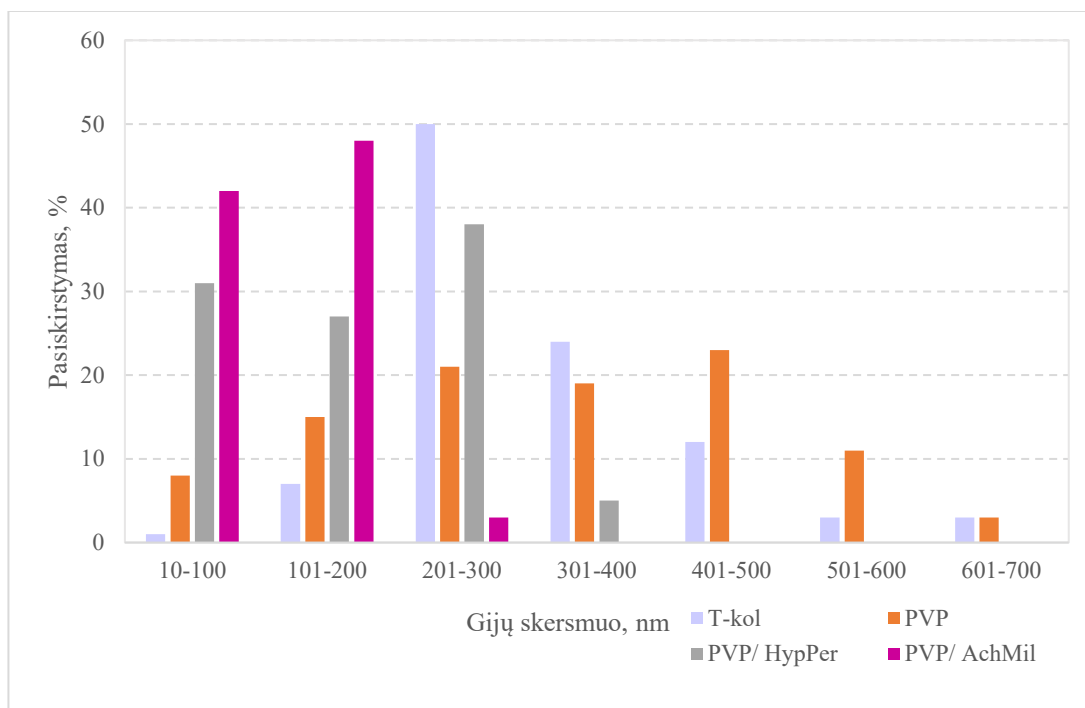


23 pav. Dangų, gautų iš vienaarūšių koaksialinių nanomikrogijų, SEM vaizdai: a – PVP, b – T-kol, c – PVP/*AchMil*, d – PVP/*HypPer*

T-kol danga taip pat sudaryta iš tankaus, atsitiktinai orientuoto gijų tinklo, būdingo elektrinio verpimo technologijai (23 pav., b). Danga gauta tiekiant tirpalą mažesniu srauto greičiu (0,5 ml/h), todėl gijų tinklas retesnis. Tačiau gijos atrodo vienalytės, be ryškių lašelių ar nutrūkusių segmentų, kas rodo tinkamą tirpalo klampą ir laidumą. Gijų paviršius atrodo lygus, be porų ar šiurkštumo, kas rodo tinkamą kolageno tirpalo paruošimą. Tačiau gijų skersmenų variacija vizualiai yra didesnė nei PVP atveju: yra ir plonesnių, ir storesnių gijų, kas gali būti susiję su kolageno tirpalo klampa ir polielektrolitine prigimtimi [48]. Dangos iš PVP tirpalų, praturtintų augaliniais *AchMil* ir *HypPer*

ekstraktais (23 pav. c ir d), pasižymi vienalyčiu nanogijų tinklu – nematyti lašelių ir įtrūkusių nanogijų, o nanogijos pasiskirsčiusios tolygiai visame plote. Tokiu būdu, visais atvejais pavyko suformuoti geros kokybės gijas, todėl galima teigti, kad visos tirtos tirpalų kompozicijos pasižymi tinkamu verplumu.

Vienarūšių dangų nanomikrogijų skersmenų pasiskirstymas pavaizduotas 24 paveiksle pateiktoje histogramoje. Ploniausios gijos susidarė augaliniais ekstraktais modifikuoto PVP atveju: PVP/*AchMil* kompozicijos dangoje >40 % visų gijų pateko į 10–100 nm skersmens intervalą, o likusi dalis – į 101–200 nm intervalą. Tuo tarpu PVP/*HypPer* kompozicijos atveju tik ~30% nanomikrogijų pateka į 10–100 nm intervalą, o 65% – į 101–300 nm intervalą. PVP/*HypPer* gijų skersmuo yra didesnis nei PVP/*AchMil*, matomai, dėl skirtingų elektrinių ir reologinių savybių (žr. 14 lentelę).



24 pav. Vienarūšių koaksialinių nanomikrogijų skersmenų pasiskirstymo histograma

Lyginant gijas, gautas iš gryną polimerų tirpalų, seka, kad T-kol dangų nanomikrogijų skersmenys akivaizdžiai didesni – 50% jų pateka į 201–300 nm intervalą, o nemaža dalis gijų randasi 301–500 nm intervale. Storesnių gijų susidarymą galima sieti su gerokai didesne T-kol tirpalo klampa ir mažesniu elektriniu laidumu – didėjant tirpalo klampai sunkiau išsitempti plonas gijas, o mažas laidumas riboja elektrostatinį jėgų poveikį [43]. Gryno PVP tirpalo kompozicijos atveju histogramoje matoma didžiausia gijų skersmenų variacija – gijos pasiskirsčiusios plačiame intervale nuo 10 nm iki 700 nm. Toks platus pasiskirstymas rodo mažesnį proceso stabilumą, lyginant su PVP/*AchMil* ir PVP/*HypPer* kompozicijomis. Gauti rezultatai sutampa su kitų mokslininkų tyrimais, kad didelis elektrinis laidumas ir maža klampa leidžia suformuoti vienalytės struktūros nanogijas. Vaistažolių ekstraktuose esantys jonai ir fenolinės rūgštys padidina jonų koncentraciją tirpale, todėl padidėja elektrinis laidumas ir sudaromos palankesnės sąlygos formuoti plonesnėms, vienalytės struktūros gijoms [17, 44, 45].

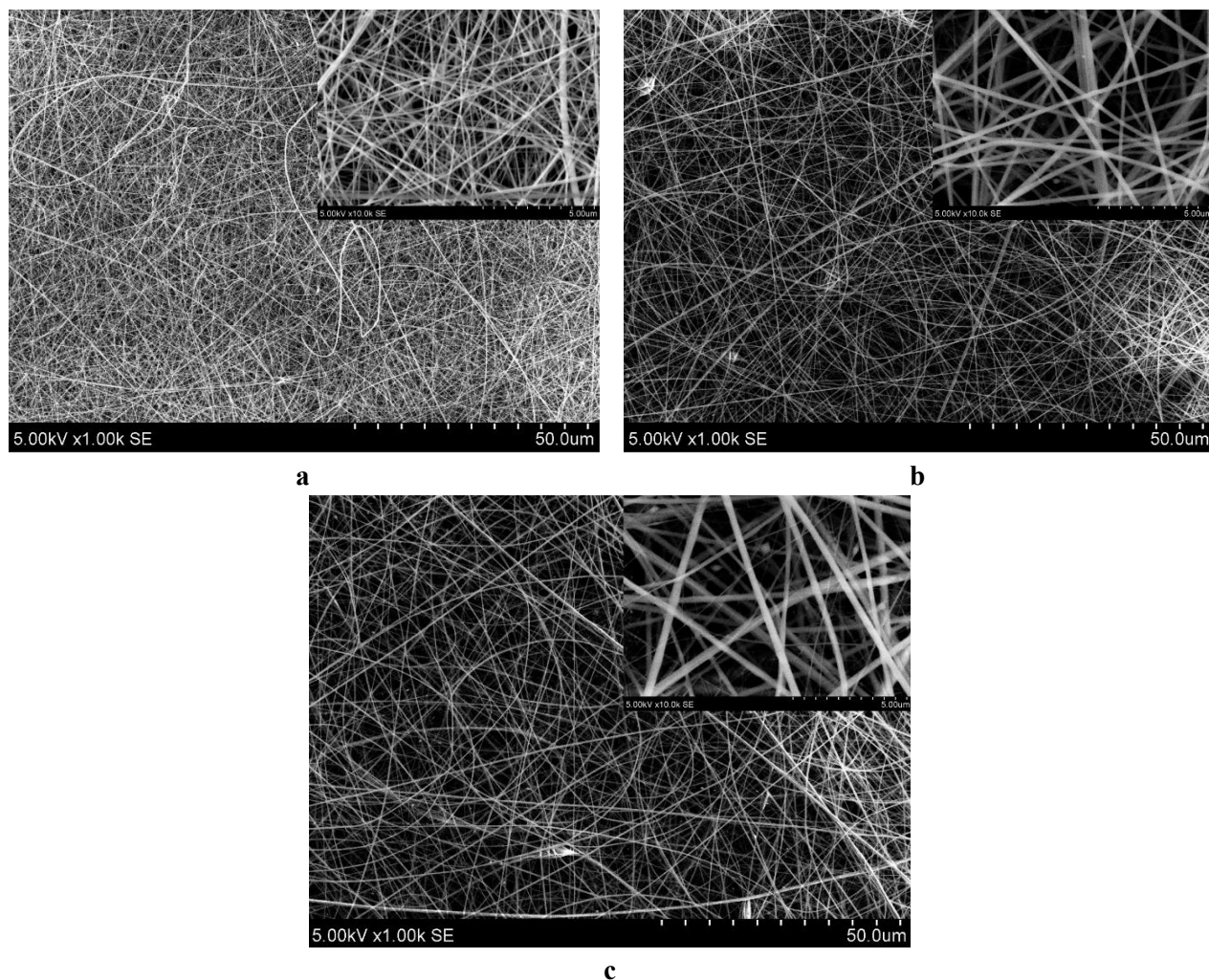
Toliau buvo įvertinta kaip keičiasi dangų morfologija, verpiant jas iš koaksialinių nanomikrogijų su triušio kolageno šerdimi ir kito polimero apvalkalu. Tokių heterogeninių dangų elektrinio verpimo

parametrai pateikti 15 lentelėje: šerdies formavimui tirpalas buvo tiekiamas 0,5 ml/h srauto greičiu, o apvalkalo formavimui – 1 ml/h; verpimo trukmė – 60 min.

15 lentelė. Nanomikrogijų su triušio kolageno šerdimi ir PVP apvalkalu elektrinio verpimo parametrai

Trumpinys	Apvalkalo kompozicija	Srauto greitis (ml/h)	Šerdies kompozicija	Srauto greitis (ml/h)	Trukmė (min)
PVP–T-kol	PVP	1	T-kol	0,5	60
PVP/ <i>HypPer</i> –T-kol	PVP/ <i>HypPer</i>	1	T-kol	0,5	60
PVP/ <i>AchMil</i> –T-kol	PVP/ <i>AchMil</i>	1	T-kol	0,5	60

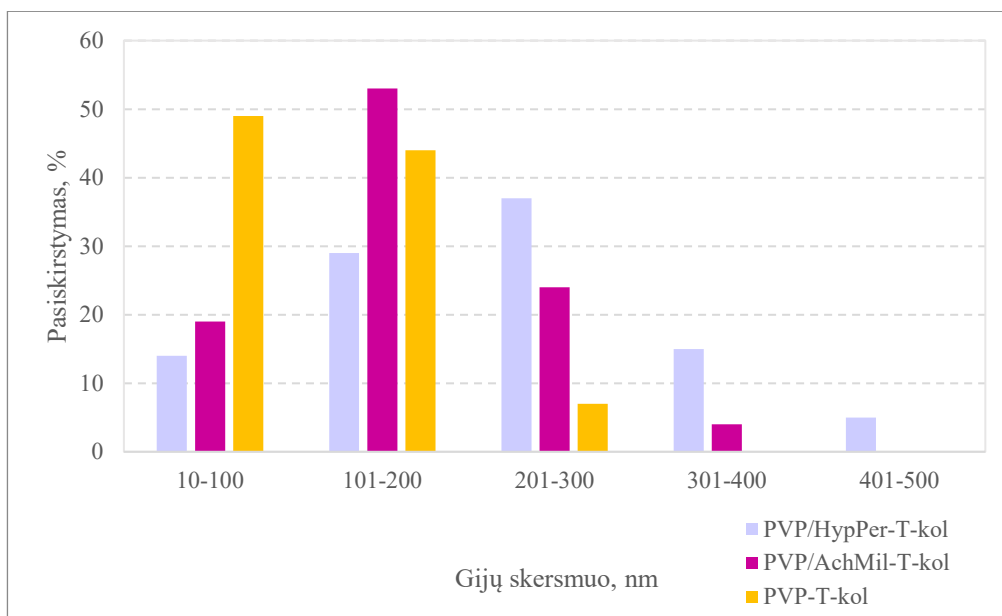
Iš 25 pav. pateiktų SEM vaizdų matyti, kad visais atvejais susiformavo atsitiktinai orientuotos, vientisos, be matomų lašelių ar nutrūkusių gijų struktūros. Lyginant šios dangos struktūrą su danga, suformuota iš gryno T-kol tirpalo, matyti, kad koaksialinėse dangose gaunamas gerokai smulkesnis ir tankesnis gijų tinklas, ypač PVP apvalkalo atveju (25 pav., a). Šiuo atveju gaunama danga su smulkiomis poromis, sudaryta iš vizualiai plonesnių, vienalyčių ir lygių gijų, be lašelių ar defektų.



25 pav. Heterogeninių dangų, gautų iš koaksialinių nanomikrogijų su T-kolageno šerdimi ir skirtingos kompozicijos apvalkalu (a – PVP; b – PVP/*HypPer*; c – PVP/*AchMil*), SEM vaizdai

PVP/*HypPer* dangai būdingas tankus tinklas, tačiau pastebima didesnė gijų skersmens variacija; porėtumas yra šiek tiek mažesnis nei PVP dangos, o poros – didesnės. Tuo tarpu PVP/*AchMil* dangos

tinklas yra labai tolygus, gijos plonesnės nei PVP/*HypPer* atveju, o pati struktūra atrodo labiau „atvira“. Koaksialiniu elektriniu verpimu suformuotų PVP–T-kol gijų skersmenų pasiskirstymas pavaizduotas 26 paveiksle. Iš histogramos matyti, kad visų suformuotų dangų didžioji dalis gijų patenka į 101–200 nm intervalą.



26 pav. Heterogeninių dangų PVP–T-kol nanomikrogijų skersmenų pasiskirstymo histograma

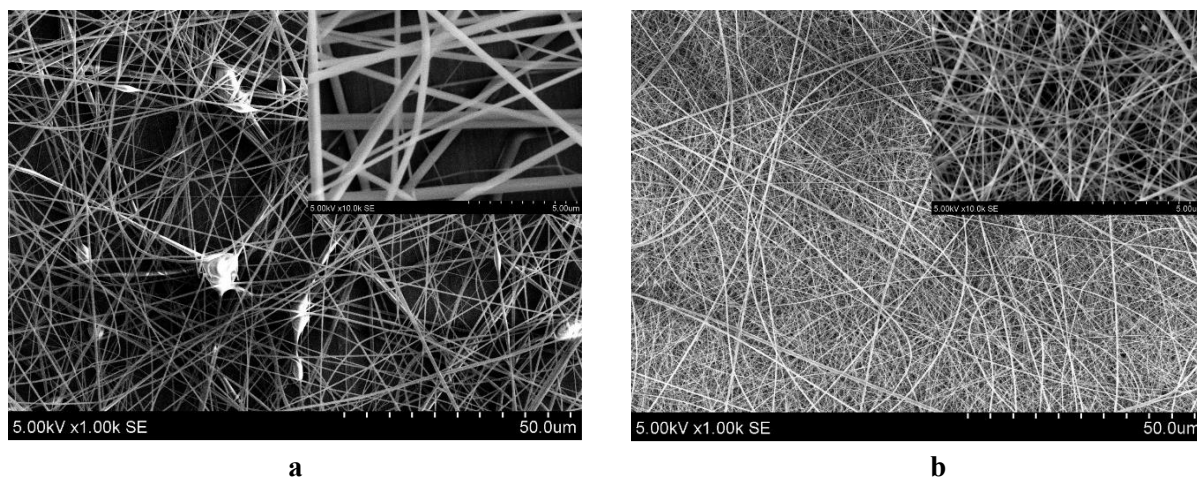
Ploniausios gijos susiformavo, PVP–T-kol kompozicijos atveju – ~50% nanomikrogijų patenka į 10–100 nm intervalą. Šiai danga būdingas siauras gijų skersmens pasiskirstymas – dauguma gijų yra ≤ 200 nm skersmens, o storesnių gijų, kurių skersmuo > 300 nm, kiekis yra minimalus (tik 7 %). Tuo tarpu PVP/*AchMil*–T-kol dangoje maždaug 20 % patenka į 10–100 nm intervalą, o daugiau nei pusės gijų skersmuo yra 101–200 nm intervale. Taigi, triušio kolageno šerdies ir PVP/*AchMil* apvalkalo nanomikrogijos turi šiek tiek didesnę skersmenį nei gryno PVP apvalkalo atveju. Storiausios gijos suformuotos PVP/*HypPer*–T-kol dangose. Šiuo atveju tik nedidelė gijų dalis (apie 15%) turi nanometrinį skersmenį, maždaug 30% jų pateka į 101–200 nm intervalą, o didžiausia dalis – apie 40% – randasi 201–300 nm skersmens intervale. Be to, PVP/*AchMil*–T-kol apie 5% gijų skersmuo yra didesnis nei 400 nm. Tokiu būdu, koaksialinės struktūros su PVP apvalkalu ir kolageno šerdimi atveju galima suformuoti žymiai plonesnių gijų dangas nei gryno kolageno atveju. Mažas gijų skersmuo ir homogeniškas gijų tinklas užtikrina didelį specifinį paviršiaus plotą [49], todėl tokios koaksialinės dangos yra perspektyvios veikliųjų medžiagų inkapsuliavimui ir išsiskyrimo kontroliavimui.

Toliau buvo įvertintas heterogeninių dangų, sudarytų iš koaksialinės struktūros nanomikrogijų su T-kol apvalkalu ir PVP šerdimi, verplumas. Šios struktūros dangų formavimo parametrai pateikti 16 lentelėje.

16 lentelė. Nanomikrogijų su triušio kolageno apvalkalu ir PVP šerdimi elektrinio verpimo parametrai

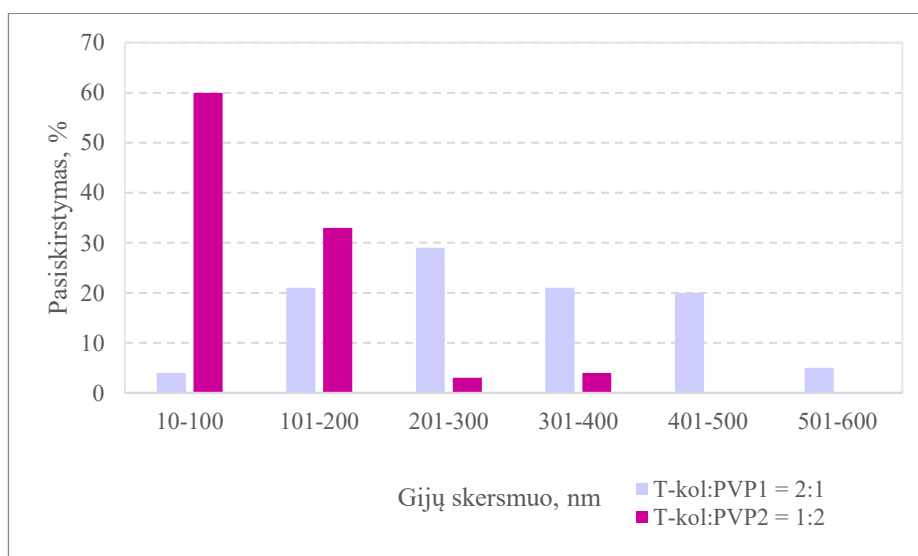
Apvalkalo kompozicija	Srauto greitis (ml/h)	Šerdies kompozicija	Srauto greitis (ml/h)	Trukmė (min)	Trumpinys
T-kol	1	PVP	0,5	60	T-kol:PVP1 = 2:1
	0,5		1		T-kol:PVP2 = 1:2

T-kol–PVP1 bandinyje kolageno tirpalo srauto greitis buvo 1 ml/h, o PVP šerdies tirpalo – 0,5 ml/h. Esant tokiame tirpalų santykiui, klampus kolageno tirpalas buvo nepakankamai ištempiamas elektrostatinėmis jėgomis, dėl to stipriai lašėjo. SEM vaizde (27 pav., a) matomi ryškūs lašeliai, gijų tinklas nevienalytis, danga ne visiškai užpildo paviršių. Tokia T-kol–PVP2 kompozicijos morfologija rodo nestabilią elektrinio verpimo procesą ir parinktus neoptimalius tirpalų tiekimo greičius.



27 pav. Heterogeninių dangų, gautų iš koaksialinių nanomikrogijų su T-kolageno apvaskalu ir PVP kompozicijos šerdimi esant skirtingam srautų greičių T-kol:PVP santykiui (a – 2:1; b – 1:2), SEM vaizdai

T-kol:PVP gijų formavimo srautų greičių santykio 2:1 atveju tinklo struktūra yra heterogeniška, pasižyminti ryškia skersmens variacija, t. y. plačiu gijų skersmenų pasiskirstymu. Kai kur matomi mazgeliai ar sustorėjimai, tikėtina, susidarantys dėl didelės kolageno tirpalo klampos. Dangos tinklas yra retas, poros didelės ir nevienodos. Tuo tarpu T-kol:PVP santykio 1:2 atveju struktūra labiau homogeniška – gijos tolygiai pasiskirsčiusios, storesnių gijų mažiau, nėra matomų lašelių ar mazgelių, paviršius lygus, o gijų tinklas gerokai tankesnis (27 pav., b). Lėtesnis T-kol tirpalo tiekimas sudaro sąlygas didesnio kiekio tirpiklio išgaravimui ir intensyvesniam polimero srovelės ištempimui, todėl susidaro plonesnės ir homogeniškesnės gijos.



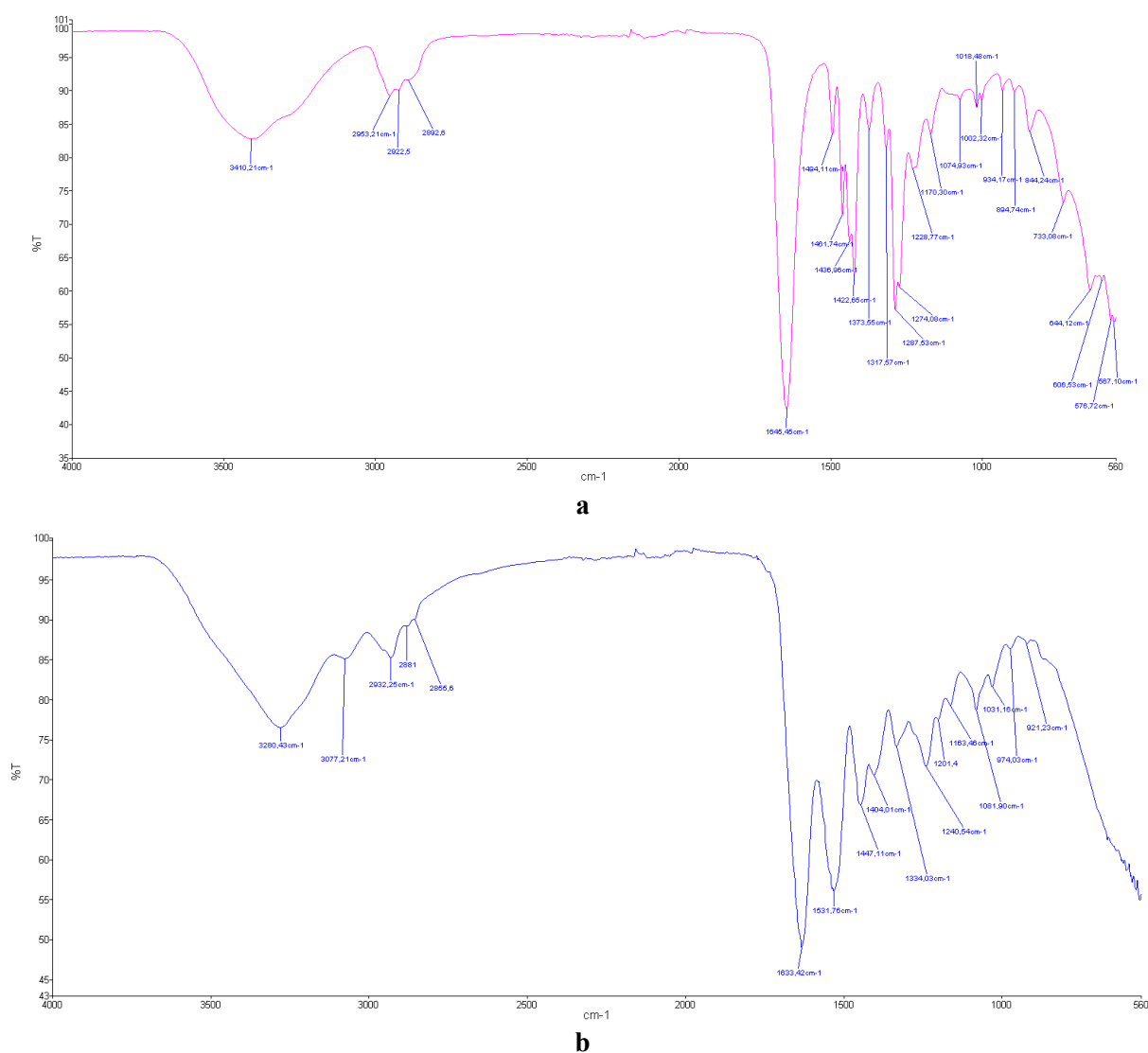
28 pav. Tirpalų srautų greičių santykio įtaka gijų skersmenų pasiskirstymui

Polimerinių tirpalų srautų greičių santykio įtaka gijų skersmenų pasiskirstymo histograma patvirtina morfologinius stebėjimus (28 pav.). T-kol–PVP = 2:1 atveju gijų skersmenys yra pasiskirstę plačiame

intervale – ~ 90% gijų patenka į 101–500 nm skersmens intervalą, o reikšminga jų dalis yra storesnės nei 300 nm. Tokia didelė skersmenų variacija būdinga nestabiliam verpimo režimui. Priešingai, T-kol:PVP santykio 1:2 atveju 60 % gijų patenka į 10–100 nm intervalą, o dar apie 35 % – į 101–200 nm intervalą, kas rodo homogeniškesnę struktūrą ir stabilesnį verpimo procesą.

Sumažinus T-kol tirpalo srauto greitį pavyko ne tik išvengti lašelių ir gauti tankesnę tinklo struktūrą, bet ir suformuoti žymiai plonesnes, vienodesnio skersmens gijas. Tai rodo, kad šerdies ir apvalkalo srautų greičio santykio parinkimas yra kritinis technologinis parametras, lemiantis koaksialinio elektrinio verpimo proceso stabilumą ir homogeniškų neaustinių dangų formavimą.

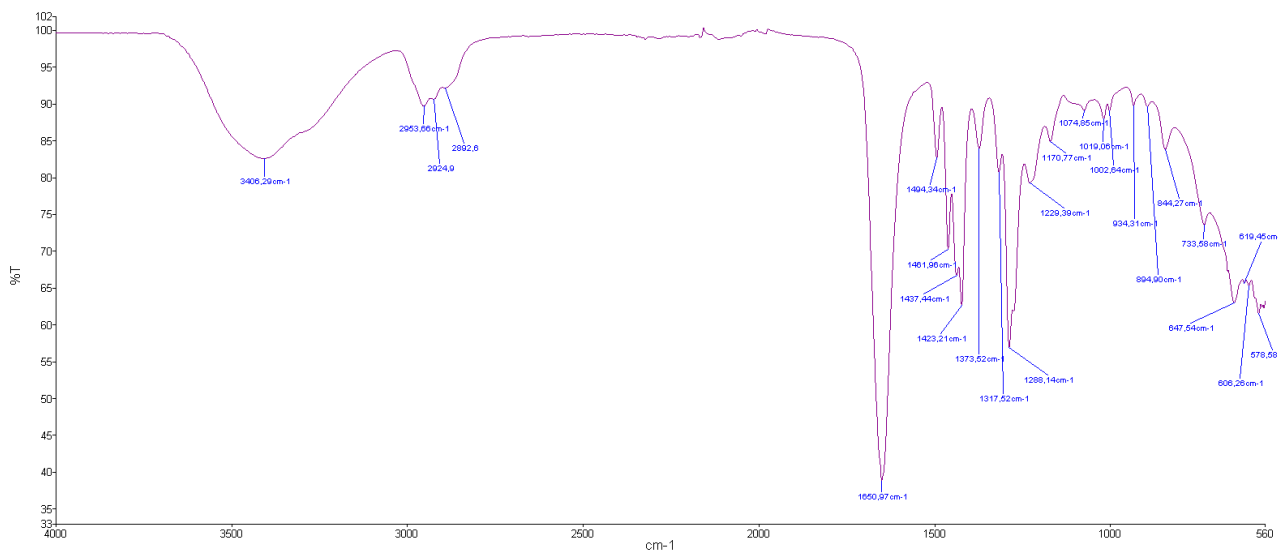
FTIR tyrimai buvo atlikti su tikslu įvertinti dangų cheminės sudėties pokyčius dėl galimos komponentų sąveikos. 29 paveiksle pateikti šerdies–apvalkalo struktūros gijų iš tos pačios medžiagos spektrai. PVP spektre užfiksuoti keli polimerui būdingi pikai (29 pav., a). Plati sugerties juosta ties 3410 cm^{-1} yra priskiriama vandenilinių ryšių O-H valentiniais svyravimams [50]. Smailė ties 2920 cm^{-1} atitinka C-H valentinius virpesius polimerinėje grandinėje [50]. Smailė ties 1645 cm^{-1} atitinka apie laktamo žiedo karbonilo C=O virpesius, o intervale 1300-1200 matomos sugerties juostos, kurios priskiriamos C-N ir C-O-C tipo virpesiams, kurie būdingi PVP grandinei [50]. Smailių padėtys ir sugerties zonos atitinka literatūroje pateiktus duomenis, todėl galima teigti, kad po elektrinio verpimo PVP struktūra reikšmingai nepatiko – polimeras išlaiko savo chemines savybes.



29 pav. Koaksialinės struktūros vienaarūšių dangų (a – PVP, b – T-kol) FTIR spektrai

Gryno T-kol bandinio FTIR spektre identifikuotos kolagenui būdingos amido juostos (29 pav., b). Plati juosta ties 3280 cm^{-1} priskiriama amino A sričiai ir atitinka N-H valentinius virpesius, kurie susiję su vandeniliniais ryšiais, esančiais triguboje kolageno spiralėje [51]. Smailė ties 2932 cm^{-1} priskiriama amido B juostai, siejamai su C-H valentiniais virpesiais, esančiais peptidinio karkaso grandinėje. Absorbicija $1600\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ intervale priskiriama amido I sričiai ir atitinka peptidinio ryšio C=O virpesius [24]. Absorbicija 1531 cm^{-1} yra amido II srityje, kuri būdinga N-H ir C-N valentinių virpesių kombinacijai. Šių juostų padėtys atitinka kolageno FTIR spektrams būdingus virpesius, todėl galima teigti, kad elektrinio verpimo metu kolagenas reikšmingai nedenatūravo ir išlaikė būdingą struktūrą.

Heterogeninės dangos T-kol–PVP su kolageno apvalkalu ir PVP šerdimi FTIR spektre daugiausiai vyrauja PVP būdingi pikai (žr. 30 pav.). Spektre matoma plati sugerties zona ties $\sim 3406\text{ cm}^{-1}$ (O–H/N–H tempimo virpesiai), ryški juosta ties 1650 cm^{-1} (PVP laktamo C=O virpesiai) bei smailė ties 1288 cm^{-1} (C–N/C–O–C virpesiai). Kolageno amido juostos paviršiaus spektre yra žymiai silpnesnės arba sunkiai atskiriamos.

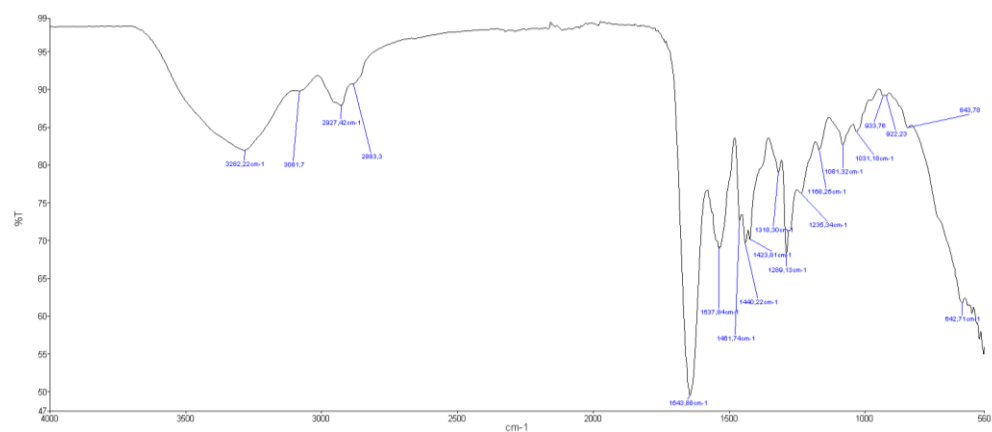


30 pav. Koaksialinės struktūros heterogeninės dangos T-kol–PVP (apvalkalas–šerdis) FTIR spektras

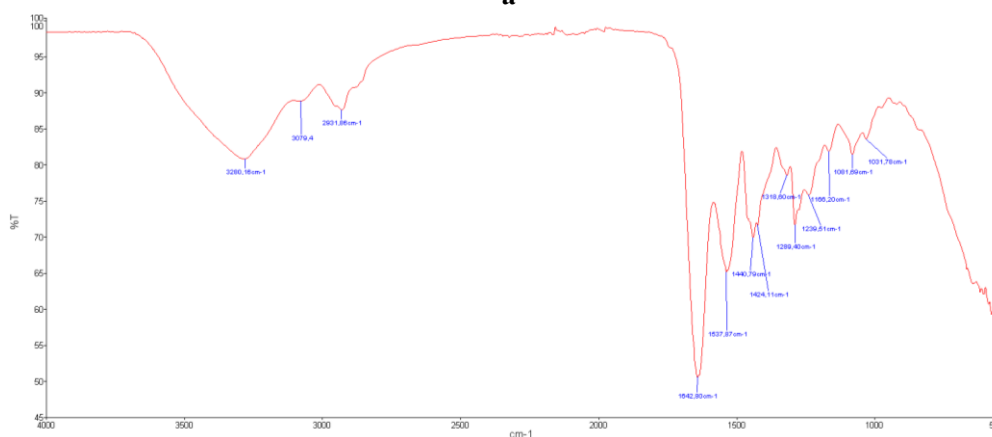
Tai rodo, kad T-kol–PVP dangos paviršiuje dominuoja PVP polimeras, rezultatą galima sieti su per plonu arba netolygiu kolageno apvalkalu ir galimu PVP migravimu į paviršiaus sritį koaksialinio elektrinio verpimo metu.

Heterogeninės dangos PVP/*AchMil*–T-kol (apvalkalas–šerdis) FTIR spektre plati juosta $3000\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$, priskiriama vandenilinių ryšių O–H ir N–H grupėse valentiniais virpesiais, būdingiems PVP, kolagenui ir fenoliniams *AchMil* ekstrakto komponentams (žr. 31 pav., a). Smailė ties $\sim 2927\text{ cm}^{-1}$ atspindi C–H valentinius virpesius, o ryški smailė $\sim 1643\text{ cm}^{-1}$ sutampa su PVP laktamo C=O ir amido I juosta. PVP/*AchMil*–T-kol kompozicijos FTIR spektre atsiranda papildomos sugerties juostos ($1200\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$), kurios nėra aiškiai išskiriamos nei PVP ar triušio kolageno spektruose. Šios juostos gali būti siejamos su C–O ir C–O–C virpesiais bioaktyviuose augaliniuose junginiuose, įskaitant *AchMil* fenolinius ir polisacharidinius komponentus [52]. Juosta $\sim 1318\text{--}1320\text{ cm}^{-1}$ siejama su aromatinių junginių C–C/C–N virpesiais, būdingais fenoliniams junginiams.

Taigi galima teigti, kad aktyvūs *Achillea millefolium* junginiai išlieka dangoje po elektrinio verpimo. Panašūs pokyčiai pastebimi ir PVP/*HypPer*–T-kol dangos FTIR spektre (žr. 31 pav., b).



a



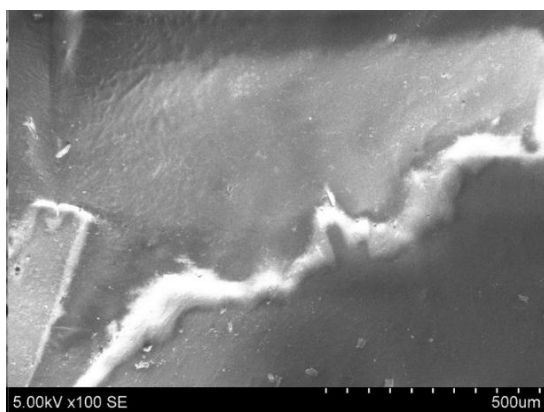
b

31 pav. Koaksialinė struktūros heterogeninių dangų FTIR spektrai: a – PVP/*AchMil*–T-kol , b – PVP/*HypPer*–T-kol

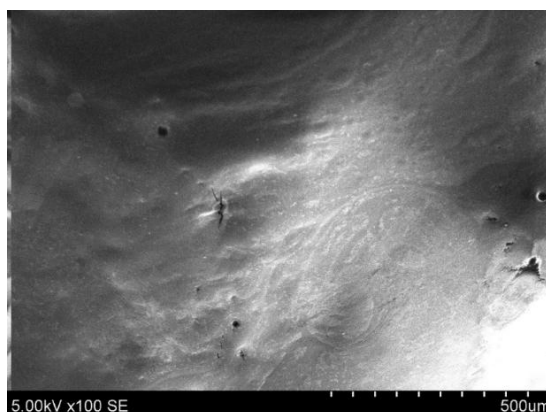
Smailės $1318\text{--}1320\text{ cm}^{-1}$ ir $\sim 1150\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ gali būti siejamos su aromatinių žiedų C–C virpesiais ir C–O–C/C–O virpesiais polisacharidiniuose bei fenoliniuose junginiuose, aptinkamuose *Hypericum perforatum* ekstraktuose [53].

3.3. Koaksialinė struktūros heterogeninių dangų funkcinų savybių vertinimas

Toliau buvo tikslinga atlikti dangų stabilumo ir elgsenos sąlytyje su vandeniu testą. 32 paveiksle pateikti 4 val. verptų PVP–T-kol ir PVP/*AchMil*–T-kol heterogeninių dangų SEM vaizdai po 30 s panardinimo distiliuotame vandenyje.



a



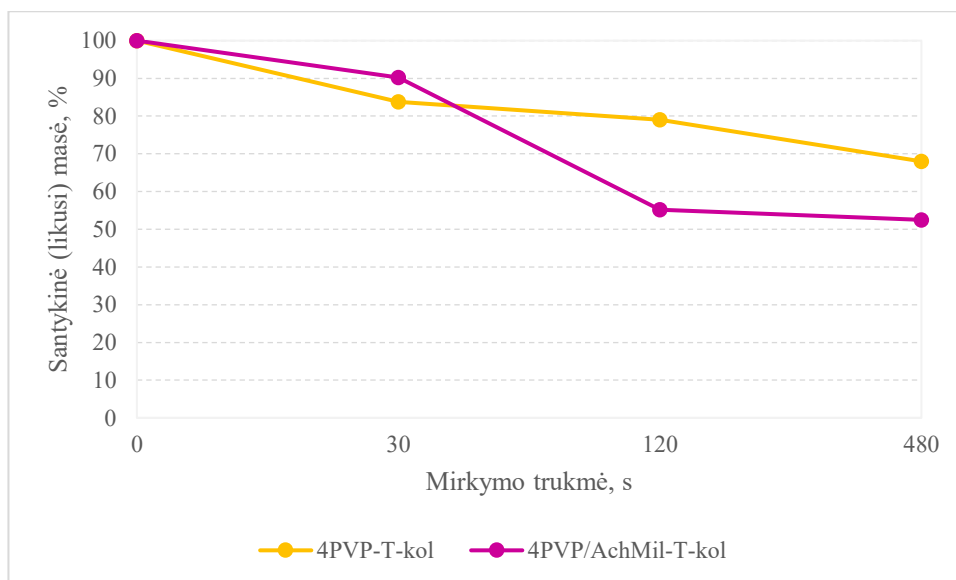
b

32 pav. Heterogeninių dangų (a – PVP–T-kol; b – PVP/*AchMil* –T-kol) SEM vaizdai po mirkymo

Po panardinimo, drėkinimo ir išdžiovinimo abiejų kompozicijų atveju matoma dangų morfologija, kuri neprimena gijų – susiformavusi vientisa ir neporėta danga, nematyti tinklo, danga panaši į plėvelę. Toks struktūrinis vaizdas rodo, kad 4PVP/*AchMil*-T-kol ir 4PVP-T-kol dangos pasižymi drėgmei jautria kompozicija. Po kontakto su vandeniu gaunama vientisa stambi struktūra, kuri beveik neturi porų.

Ši morfologinė transformacija leidžia daryti išvadą, kad PVP/*AchMil*-T-kol ir PVP-T-kol kompozicijų dangos pasižymi ribotu struktūriniu stabilumu. Kita vertus, tokia elgsena yra palanki sistemoms, kuriose siekiama greito veikliųjų medžiagų išsiskyrimo – sudrėkus neaustinės dangos gijų struktūra greitai suyra ir užtikrina intensyvių aktyviųjų medžiagų patekimą ant odos paviršiaus.

Toliau buvo atliktas neaustinės medžiagos masės kitimo tyrimas, kuris leidžia įvertinti heterogeninės dangos tirpumo vandens terpėje greitį ir struktūrinio vientisumo išlaikymo laipsnį. Analizuotas dviejų dangų, verptų 4 val. (4PVP-T-kol bei 4PVP/*AchMil*-T-kol), masės pokytis išlaikant dangas skirtingą laiką vandens terpėje (33 paveikslas). Matyti, kad po 30 s mirkymo distiliuotame vandenyje danga su PVP apvalkalu praranda ~16% pradinės masės, o danga su augaliniu ekstraktu modifikuotu PVP apvalkalu – apie 10 %.



33 pav. Heterogeninių dangų (4PVP-T-kol ir 4PVP/*AchMil*-T-kol) masės pokyčio priklausomybė nuo mirkymo distiliuotame vandenyje trukmės

Po 120 s mirkymo 4PVP/*AchMil*-T-kol masė sumažėjo ~45%, tuo tarpu danga 4PVP-T-kol prarado tik 21% masės. Toliau didinant mirkymo trukmę iki 480 s (8 min.), 4PVP-T-kol dangos bandinys išlaikė ~70% pradinės masės, o 4PVP/*AchMil*-T-kol – apie 53 %. 4PVP-T-kol kompozicijai būdinga tolygi, bet mažesnio intensyvumo degradacija palyginti su 4PVP/*AchMil*-T-kol. Tuo tarpu 4PVP/*AchMil*-T-kol kompozicijos masės pokyčio kreivė pasižymi intensyviu masės mažėjimu ypač pradiniam etape (iki 120 s). Abiejų dangų atveju ir po 8 min. neįvyksta visiškas suirimas, todėl galima teigti, kad jos išlaiko dalinį mechaninį vientisumą per tipinį kaukės naudojimo laiką, kartu potencialiai užtikrindamos veikliųjų medžiagų perdavimą į odą.

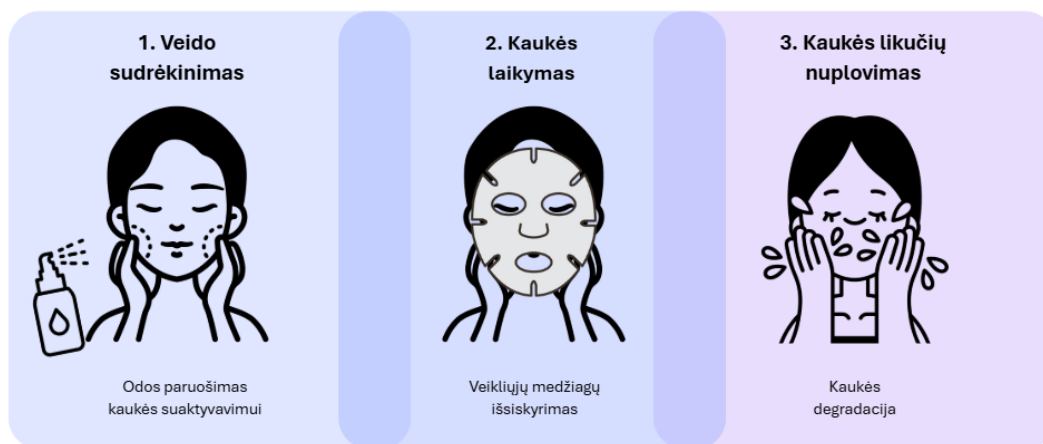
Buvo atliktas ir kokybinis tyrimas, kurio metu vizualiai įvertinta 4PVP-T-kol dangos elgsena ant sudrėkintos rankos odos (34 pav.). Pradžioje prilipinta prie drėgnos odos paviršiaus danga išlaikė baltą spalvą, bet po to pradėjo brinkti ir keisti spalvą. Po 15 min danga tapo beveik skaidri ir prisitaikė

prie odos reljefo. Po 40 min dangos sluoksnis tapo plonas, visiškai skaidrus, bet nesuskilinėjo ir nesutrupėjo, išlaikė vientisą plėvelės struktūrą. Remiantis šiais rezultatais, tirtos dangos, suformuotos elektrinio verpimo būdu iš biosuderinamų polimerų nanomikrogijų, gali būti potencialiai naudojamos kaip veido kaukės.



34 pav. Heterogeninės PVP–T-kol dangos elgsena ant sudrėkintos rankos odos

Tokios veido kaukės naudojimas labai panašus į tradicinių lakštinių veido kaukių naudojimą ir reikalauja tik kelių žingsnių (žr. 35 pav.). Rekomenduojama, kad prieš procedūrą oda būtų nuvalyta – be kosmetikos priemonių ir sudrėkinta vandeniu arba toniku. Drėkinimas sudaro sąlygas sausoms veido kaukėms brinkti ir tirpstant išskirti veikliąsias medžiagas. Tada kaukė uždedama ant veido ir lengvai prispaudžiama, kad gerai priglustų prie odos paviršiaus. Optimali laikymo trukmė – 8–10 min., per kurias užtikrinamas dangos išbrinkimas ir aktyvių komponentų perdavimas į odą, tuo pačiu išlaikant struktūrinį vientisumą. Pasibaigus procedūrai, likę dangos fragmentai nuplaunami drungnu vandeniu, o oda nusausinama.



35 pav. Neaustinių veido kaukių naudojimo žingsniai

Tolimesniuose tyrimuose rekomenduoja sistemškai optimizuoti elektrinio verpimo procesą, vertinant pagrindinių parametų, tirpalų srauto greičio, atstumo iki surinkimo paviršiaus, taikomos įtampos, įtaką formuojamų dangų struktūrai ir gijų morfologijai. Tikslinga atlikti tyrimus, kai kiekvienas parametras keičiamas tam tikru intervalu, išlaikant kitus veiksnius pastovius, o taip pat tirti kelių parametų sąveiką. Šie tyrimai leistų kryptingai formuoti mažesnio skersmens mikro/nanogijų struktūras.

Rekomenduojama išsamiau ištirti galimas kaukių kompozicijas – varijuoti tirpalų kompozicijas, įtraukti papildomų aktyvių komponentų, kartu vertinant jų poveikį tirpalo klampai, elektriniam

laidumui ir verplumui. Be to, verta nagrinėti skirtingus šerdies ir apvalkalo tirpalų sudėties derinius, siekiant suderinti geras verpimo savybes, mechaninį stiprį ir funkcionalumą.

Praktinio pritaikymo požiūriu tikslinga vertinti sukurtų kaukių naudojimą kaip papildomą priemonę kartu su farmakologiniu *acne vulgaris* gydymu. Rekomenduojama atlikti tyrimus, kuriuose būtų analizuojama, kaip tokios kaukės veikia odos barjero atsistatymą, gydymo sukeltą sausumą ir sudirgimą, paciento komfortą bei gyvenimo kokybės rodiklius. Taip pat būtų naudinga atlikti lyginamąją analizę su rinkoje esančiomis lakštinėmis ir bioceliuliozinėmis kaukėmis, siekiant kiekybiškai įvertinti sukurtų bioskaidžių nanogijų kaukių pranašumus efektyvumo, pojūčio ant odos ir aplinkosaugos požiūriu.

3.4. Skyriaus apibendrinimas

Atlikus tyrimus nustatyta, kaip tirpalų klampa ir elektrinis laidumas daro didelę įtaką elektrinio verpimo proceso stabilumui ir dangų morfologijai. Įvertinta, kad parinkus optimalią triušio kolageno koncentraciją ir koaksialinio verpimo parametrus galima gauti vientisas, be akivaizdžių defektų nanomikrogijų dangas. Pastebėta, kad biologiškai aktyvių ekstraktų įtraukimas lemia geresnę gijų struktūrą. Įvertinta suformuotų dangų brinkimas ir masės pokytis vandens terpėje bei jų elgsena ant odos, atskleidžiant gerą sukibimą, bioaktyvių priedų išsiskyrimą. Nustatyta, kad pasirinktos kompozicijos ir proceso parametrai leidžia suformuoti bioskaidžias, struktūriškai stabilias dangas, kurios pagal savybes yra tinkamos aknės gydymo pritaikymui.

4. Aplinkosaugos dalis

Šiame skyriuje vertinama kaip bioskaidžių veido kaukių, iš kolageno ir vaistinių augalų ekstraktų, kūrimas prisidėtų prie pramonės raidos, naudos visuomenei ir aplinkai.

4.1. Bioskaidžių kaukių nauda tvarumo aspektu

Pastaraisiais metais kosmetikos pramonė nuosekliai dirba ties tvarių produktų kūrimu. Spartėjant inovacijoms, auga vartotojų susidomėjimas aplinkai draugiškomis (angl. *plastic-free*), tvariomis ir perdirbamomis kosmetikos priemonėmis, vartotojai renkasi produktą įvertindami jo poveikį aplinkai [54]. Taigi kosmetikos pramonės sektorius suinteresuotas sukurti ir pasiūlyti pirkėjui ne tik saugią, efektyvią, bet ir tvarią kosmetiką. Gamintojai kuria ne tik tvaresnius produktus, bet įvertina ir pakuotės ekologiškumą [54], renkasi gaminti produktą iš biologiškai skaidžių medžiagų, diegia žemo energijos intensyvumo procesus ar naudoja metodus, kurie sukelia mažesnę neigiamą poveikį aplinkai [55].

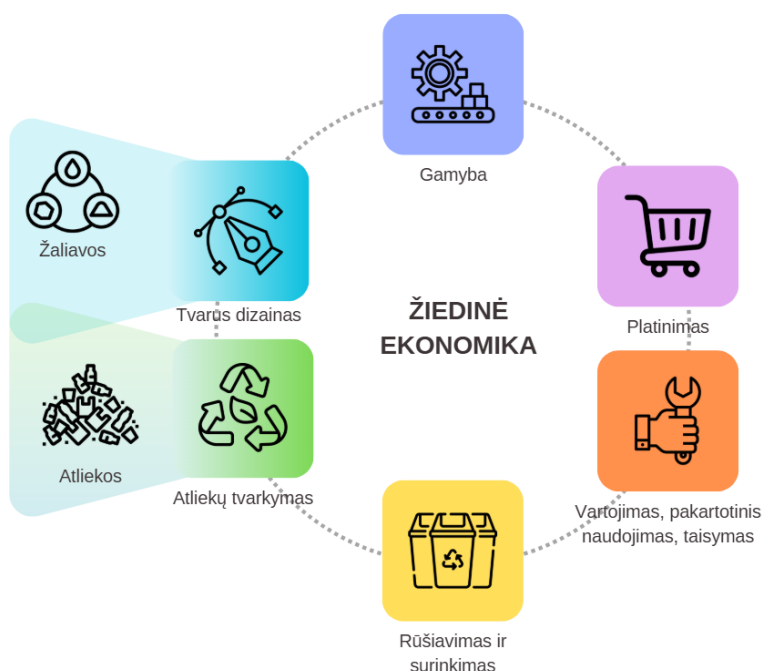
Europos Sąjunga, žaliojo kurso pagalba, siekia pakeisti požiūrį į gamybos bei vartojimo būdus, taip sukuriant švaresnę ir sveikesnę aplinką. Žaliasis kursas – ES augimo strategija, kurios pagrindinis tikslas iki 2050 m. pasiekti poveikio klimatui neutralumą [56]. Tikimasi, kad taikomos strategijos padės sumažinti šiltnamio efektą sukeliančių dujų išmetimą, taip mažinant taršą ir atstatant ekosistemos pusiausvyrą [56]. Didžiausios kosmetikos kompanijos pasaulyje (Garnier, L’Oreal, Beiersdorf ir kt.) taiko žaliuosius principus – mažina plastiko naudojimą produkcijoje, renkasi antrines žaliavas, efektyvina gamybos procesus – taiko atsinaujinančios energetikos ir keičia gamybos technologiją į mažiau taršias [55].

Pirminiai mikroplastikai kosmetikos pramonėje susidaro produkto vartojimo metu, tai specialiai įdėtos kietosios dalelės (granulės, kapsulės, plėvelę formuojančios polimerinės dalelės), kurios po panaudojimo tiesiog nuplaunamos ir yra neskaidžios. Antriniai mikroplastikai susidaro produktui yrant aplinkoje, kai atplyšta neaustinių mikropluoštų dalys, oksiduojasi danga ir t.t. Didžioji dalis mikroplastikų patenka į paviršinius vandenis, kita dalis išnešiojama į dirvožemius, kur lėtai skyla [57]. ES nuosekliai stiprina aplinkosaugos reguliavimą, nuo 2023 m. įsigaliojo Reglamentas (ES) 2023/2055, kuris riboja tokių dalelių pridėjimą į kosmetikos produktus, tai apima dangas, nuplaunamus produktus, kremus ir t. t. [58].

Net dalinis kosmetinių produktų ar jų pakuočių skaidumas tiesiogiai sumažintų kosmetikos pramonės plastiko atliekas [54]. Žiedinė ekonomika ir nulinės taršos taikymas – atsakingas išteklių valdymas, biologinis skaidumas ar antrinių žaliavų panaudojimas [55]. Žiedinės ekonomikos pritaikymo rezultatas – sumažintas atliekų kiekis bei optimalus išteklių naudojimas, viskas vyksta viename rate (principas pateiktas 36 pav.). Žiedinė ekonomika skatina atsakingą gaminio projektavimą, jau ankstyvoje kūrimo stadijoje, vertinant produkto gyvavimo ciklą nuo naudojimo pradžios iki pabaigos [59]. Žiedinėje ekonomikoje produkto gamybos metu pasirenkamos ne naujos žaliavos, o antrinės, pavyzdžiui, kitos pramonės sugeneruotos atliekos.

Vis dažniau į kosmetikos formules įtraukiami ingredientai, gauti iš maisto pramonės atliekų. Kavos tirščių atliekos yra naudojamos kaip smulkios abrazyvinės dalelės kūno šveitikliuose. Kavos tirščiai ne tik panaudojami kaip antrinė žaliava, tai biologiškai skaidus komponentas, kurio pakeičiamos mikroplastikų dalelės [55]. Alyvuogių aliejaus atliekų išspaudai – naudojami sausos ar atropinės odos

gydymui, o vyno gamybos metu susidaranti vynuogių atliekos naudojamos kaip rūgščių šaltinis odai skaistinti [55].



36 pav. Žiedinės ekonomikos principai

Antrinių žaliavų panaudojimas aktualus, kuriant biologiškai skaidžias kosmetines kolageno veido kaukes su augaliniais ekstraktais (37 pav.). Pirmiausiai triušio mėsos atliekos surenkamos, iš šios žaliavos abstrahuojamas kolagenas, jis valomas, koncentruojamas ir paruošiamas kosmetikos produktų gamybai. Tuomet formuojamos sausos dangos iš kolageno ir vaistažolių tirpalų, sausa kaukių tekstūra apsaugo nuo medžiagos funkcinės savybių praradimo, todėl į tokio tipo dangą nereikia dėti papildomų konservantų. Kaukė naudojama ją aktyvavus toniku ar vandeniu, sudrėkinta kaukė priglunda prie odos ir perduoda veikliąsias medžiagas. Po naudojimo kaukė tiesiog suyra, nes yra pagaminta iš komponentų tirpių vandenyje, taigi po šios kosmetikos vartojimo nepalieka atliekų.



37 pav. Triušio odos kolageno panaudojimo schema žiedinės ekonomikos principu

Tokio tipo dangų kūrimas ir pritaikymas atitinka net kelis darnaus vystymo tikslus (DVT): DVT 9 „Pramonė, inovacijos ir infrastruktūra“ ir DVT 12 „Atsakingas vartojimas ir gamyba“. Bioskaidžių kosmetinių veido kaukių kūrimas remiasi žiedinės ekonomikos principais, mažina išteklių eikvojimą ir pritaiko inovatyvią gamybos technologiją – elektrinį verpimą. DVT 9 tikslas yra orientuotas į tvarios pramonės plėtros skatinimą ir inovatyvių technologijų diegimą. 12 DVT apima tvarų vartojimą, atsakingos gamybos modelio kūrimą, optimalų išteklių valdymą bei atliekų ir taršos mažinimą [60]. Funkcinės veido kaukės, pagamintos iš bioskaidžių polimerų ir augalinių priedų,

prisideda prie šio DVT įgyvendinimo. Kuriant bioskaidžias kaukes elektrinio verpimo metodu mažinamas atliekų srautas, nes mėsos pramonės šalutinis produktas panaudojamas kaip vertinga kosmetikos produkto žaliava. Be to, dėl sausos kaukės struktūros nereikia naudoti konservantų – nenaudojami cheminiai priedai ir potencialiai sumažėja kenksmingų junginių patekimas į vandenį. Po naudojimo danga visiškai suyra, todėl tokios kaukės nesukuria mikroplastikų, kurie kaupiasi aplinkoje. Taigi, kuriamos funkcinės bioskaidžios kaukės gamyba – paremta žiedinės ekonomikos principais ir tvarios gamybos technologijos pritaikymu, tai užtikrina efektyvų išteklių panaudojimą ir taršos prevenciją.

4.2. Socialinis poveikis

Aknė reikšmingai blogina pacientų gyvenimo kokybę, nes yra susijusi ne tik su fiziniu diskomfortu, bet ir su psichologiniais padariniais – nerimu, depresija ir socialiniu diskomfortu. Funkcinės kaukės, su kolagenu ir augaliniais ekstraktais, galėtų būti pritaikytos kaip papildoma priemonė, kuri mažina odos sudirgimą ir veikia kaip emocinės sveikatos gerinimo procedūra. Nors funkcinės kaukės visiškai nepakeistų standartinio medikamentinio gydymo, tačiau jos prisidėtų prie odos drėkinimo, barjero atstatymo ir sudirgimo mažinimo. Literatūroje teigiama, kad kosmetinė veido priežiūros procedūra turi pozityvų psichofiziologinį poveikį pacientams. Mokslinių tyrimų duomenimis, valandos trukmės procedūra, palyginti su pasyviu poilsiu, labiau atpalaiduoja organizmą (vertinant smegenų, širdies, kvėpavimo sistemos veiklą bei raumenų įtampą) ir sustiprina pozityvias emocijas [61]. Nerimas ir depresija siejami su padidėjusiu simpatiniu tonusu, kuris atsakingas už organizmo gynybinį režimą, simpatinės fiziologinės reakcijos metu, kai kūnas įtampoje [61]. Tyrimo duomenimis, valandos trukmės kosmetinė procedūra organizme sukėlė parasimpatinę aktyvaciją – procedūra sukėlė teigiamą efektą ir suveikė kaip nefarmakologinis pagalbinis mechanizmas stresui ir įtampai mažinti [61].

Funkcinės bioskaidžios veido kaukės, taikomos kartu su medikamentiniu aknės gydymu sudarytų prielaidas kompleksiskam poveikiui. Tokios kaukės pirmiausiai mažintų odos sudirgimą, stiprintų barjerinę funkciją ir kartu gerintų paciento emocinę būseną per estetinį grožio ritualą. Veido kaukės integruojamos į kasdieninę priežiūros rutiną kaip produktas, kuris padeda mažinti fiziologinę įtampą ir skatina pozityvias emocijas naudojimo metu. Konceptualiai toks sprendimas prisideda ir prie DVT 3, šio tikslo esmė skatinti gerą savijautą ir gyvenseną, užtikrinti visų amžiaus grupių gerovę, didinti dėmesį ligų prevencijai bei siekti prieinamų sveikatos paslaugų ir veiksmingų vaistų bei technologijų kūrimo [62].

4.3. Skyriaus apibendrinimas

Bioskaidžių funkcinio veido kaukių kūrimas elektrinio verpimo metodu yra perspektyvi tvarios kosmetikos kryptis, kuri mažina plastiko atliekų kiekį. Pritaikomi Jungtinių Tautų Darnaus vystymo tikslai ir žiedinės ekonomikos ir principai – mėsos pramonės atliekos naudojamos kaip vertingos žaliavos, o kaukės struktūra leidžia formuoti kaukes be konservantų, cheminių priedų, naudojama inovatyvi ir tvari gamybos technologija. Pastebimas galimas kompleksiškas poveikis – kaukės fiziškai sumažintų odos sudirgimą ir kartu pagerintų paciento emocinę savijautą per kosmetinę procedūrą.

Išvados

1. Atlikta literatūros analizė parodė, kad polivinilpirolidonas ir triušio kolagenas yra biosuderinami polimerai, tinkami bioskaidžioms funkcinėms veido kaukėms kurti, atliepia rinkos sprendimų poreikį. Kraujažolės ir jonažolės ekstraktai dėl antioksidacinių, priešuždegiminių ir antimikrobinių savybių yra perspektyvūs aktyvūs komponentai aknės pažeistos odos priežiūrai.
2. Koaksialiniu elektrinio verpimo metodu galima suformuoti vientisos struktūros, be akivaizdžių defektų, atsitiktinai orientuotų gijų su triušio kolageno šerdimi ir polivinilpirolidono apvalkalu dangas, parinkus tinkamus tirpalo parametrus (klampą, elektrinį laidumą) ir elektrinio verpimo proceso parametrus (įtampą, atstumą tarp elektrodų, apvalkalą ir šerdį formuojančių tirpalų srautų greičių santykį). Stabilus nanomikrodangų formavimo procesas užtikrinamas tik tada, kai triušio kolageno tirpalo srauto greitis yra 0,5 ml/h, o polivinilpirolidono tirpalo srauto greitis – 1 ml/h (1:2 santykis).
3. Polimerinių tirpalų modifikavimas bioaktyviais priedais – natrio hialuronatu, kraujažolės ir jonažolės ekstraktais – mažina tirpalų klampą ir padidina elektrinį laidumą, todėl pagerėja elektrinio verpimo proceso stabilumas ir gijų formavimosi kokybė. Nustatyta, kad efektyvi bioaktyvių priedų tirpalų koncentracija neturi viršyti 1,5 %. Įmaišyti bioaktyvūs priedai nekeičia elektrinio verpimo būdu gautų nanomikrogijų cheminės struktūros – FTIR spektruose išlieka polivinilpirolidonui, kolagenui bei augaliniuose ekstraktuose esančioms polifenolių, terpenų ir kitų junginių funkcinėms grupėms būdingos absorbcijos juostos.
4. Sąlyčio su vandeniu atveju koaksialinės struktūros nanomikrogijos, turinčios triušio kolageno šerdį ir polivinilpirolidono apvalkalą, degraduoja, dėl to stebimas masės sumažėjimas iki 50 %. Tuo pat metu vyksta spartus bioaktyvių junginių išsiskyrimas ant odos paviršiaus.
5. Tvarumo analizė pagrindė, kad triušio kolageno, gaunamo iš mėsos pramonės atliekų, ir vaistinių augalų ekstraktų taikymas leidžia sukurti bioskaidžią, konservantų neturinčią, mikroplastiko nepaliekančią veido kaukę. Tokio tipo veido kaukės ne tik atitinka žiedinės ekonomikos ir tvarių sprendimų principus, bet ir gali būti derinamos su medikamentiniu aknės gydymu kaip papildoma kosmetinė procedūra, prisidedanti prie geresnės odos išvaizdos, paciento emocinės savijautos ir socialinio diskomforto mažinimo.

Literatūros sąrašas

1. HASSAN, Ch Moazzam, et al. Skin: Structure, Function, and Permeability Studies for Delivery of Active Agents. In: *Sustainable Cosmeceuticals: Integrating Natural and Biotechnological Innovations*. Cham: Springer Nature Switzerland, 2025. p. 27-54.
2. TUNG MUNNITHUM, Duangjai, et al. Flavonoids and other phenolic compounds from medicinal plants for pharmaceutical and medical aspects: An overview. *Medicines*, 2018, 5.3: 93.
3. NILFOROUSHZADEH, Mohammad Ali, et al. Skin care and rejuvenation by cosmeceutical facial mask. *Journal of cosmetic dermatology*, 2018, 17.5: 693-702.
4. DAWSON, Annelise L.; DELLAVALLE, Robert P. Acne vulgaris. *Bmj*, 2013, 346.
5. DRAGICEVIC, Nina; MAIBACH, Howard I. Liposomes and other nanocarriers for the treatment of acne vulgaris: improved therapeutic efficacy and skin tolerability. *Pharmaceutics*, 2024, 16.3: 309.
6. BATISTA, Ana Sofia Fonseca; ANA, Paula. Types of acne and associated therapy: A review. *Amr. Res. J. Pharm*, 2016, 2016: 1-9.
7. KANDHARI, Rajat. Side effects of anti-acne medications: a narrative review. *Egyptian Journal of Dermatology and Venerology*, 2024, 44.1: 1-6.
8. MAWAZI, Saeid Mezail, et al. A review of moisturizers; history, preparation, characterization and applications. *Cosmetics*, 2022, 9.3: 61.
9. TEMPARK, Therdpong; SHEM, Andrew; LUEANGARUN, Suparuj. Efficacy of ceramides and niacinamide-containing moisturizer versus hydrophilic cream in combination with topical anti-acne treatment in mild to moderate acne vulgaris: A split face, double-blinded, randomized controlled trial. *Journal of Cosmetic Dermatology*, 2024, 23.5: 1758-1765.
10. FABBROCINI, Gabriella, et al. Acne scars: pathogenesis, classification and treatment. *Dermatology research and practice*, 2010, 2010.1: 893080.
11. LAYTON, A. M.; THIBOUTOT, D.; TAN, J. Reviewing the global burden of acne: how could we improve care to reduce the burden?. *British Journal of Dermatology*, 2021, 184.2: 219-225.
12. THIBOUTOT, Diane, et al. International expert consensus recommendations for the use of dermocosmetics in acne. *Journal of the European Academy of Dermatology and Venereology*, 2025, 39.5: 952-966.
13. SAEED, Haroon AM; YANG, Hongjun. The versatile world of cosmetic facial masks in skincare: Fabrication, properties, and future directions: A review. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 2025, 106895.
14. PERUGINI, Paola, et al. Biocellulose masks as delivery systems: a novel methodological approach to assure quality and safety. *Cosmetics*, 2018, 5.4: 66.
15. SUN, Wen, et al. Novel dry facial mask based on emulsion electrospinning. *Surfaces and Interfaces*, 2024, 51: 104823.
16. CHAVDA, Vivek P., et al. Nanotechnology-Based Face Masks: Transforming the Cosmetics Landscape. In: *Micro*. MDPI, 2025. p. 11.
17. LEE, Jaeyu, et al. Recent progress in preparing nonwoven nanofibers via needleless electrospinning. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2023, 308.9: 2300057.
18. YOON, Jihyun, et al. Recent progress in coaxial electrospinning: new parameters, various structures, and wide applications. *Advanced Materials*, 2018, 30.42: 1704765.
19. WANG, Menglong, et al. The relationships between the working fluids, process characteristics and products from the modified coaxial electrospinning of zein. *Polymers*, 2019, 11.8: 1287.

20. ALVES, Thais FR, et al. Applications of natural, semi-synthetic, and synthetic polymers in cosmetic formulations. *Cosmetics*, 2020, 7.4: 75.
21. LIN, Jian-Hong, et al. PVP/CS/Phyllanthus emblica nanofiber membranes for dry facial masks: manufacturing process and evaluations. *Polymers*, 2022, 14.21: 4470.
22. CONTARDI, Marco, et al. Electrospun polyvinylpyrrolidone (PVP) hydrogels containing hydroxycinnamic acid derivatives as potential wound dressings. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 409: 128144.
23. ZAND, Maryam, et al. Preparation and characterization of poly (vinyl pyrrolidone)/cellulose nanofiber/Aloe Vera composites as a biocompatible hydrating facial mask. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 277: 133846.
24. SIONKOWSKA, Alina, et al. Collagen based materials in cosmetic applications: A review. *Materials*, 2020, 13.19: 4217.
25. MARTÍNEZ-ORTIZ, Miguel Angel, et al. Extraction and characterization of collagen from rabbit skin: partial characterization. *CyTA-Journal of Food*, 2015, 13.2: 253-258.
26. ILEANA, Rau; FRANCOIS, Kajzar. Biopolymers for application in photonics. *NBI-technologies*, 2014, 4: 29-41.
27. TONIASSO, Daniela Pedrolo Weber, et al. Collagen extracted from rabbit: Meat and by-products: Isolation and physicochemical assessment. *Food research international*, 2022, 162: 111967.
28. LAW, Jia Xian, et al. Electrospun collagen nanofibers and their applications in skin tissue engineering. *Tissue engineering and regenerative medicine*, 2017, 14.6: 699-718.
29. BHARADVAJA, Navneeta; GAUTAM, Shruti; SINGH, Harshita. Natural polyphenols: A promising bioactive compounds for skin care and cosmetics. *Molecular Biology Reports*, 2023, 50.2: 1817-1828.
30. JUNCAN, Anca Maria, et al. Advantages of hyaluronic acid and its combination with other bioactive ingredients in cosmeceuticals. *Molecules*, 2021, 26.15: 4429.
31. HE, Chen, et al. Sodium hyaluronates applied in the face affects the diversity of skin microbiota in healthy people. *International Journal of Cosmetic Science*, 2023, 45.3: 373-386.
32. XU, Hualei, et al. Preparation and characterization of electrospun nanofibers-based facial mask containing hyaluronic acid as a moisturizing component and huangshui polysaccharide as an antioxidant component. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 214: 212-219.
33. PROENCA, Ana Carolina; LUIS, Angelo; DUARTE, Ana Paula. The role of herbal medicine in the treatment of acne vulgaris: a systematic review of clinical trials. *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine*, 2022, 2022.1: 2011945.
34. G. Zigmantas, „Jonažolė“ Visuotinė Lietuvių enciklopedija.
35. WÖLFLE, Ute; SEELINGER, Günter; SCHEMPP, Christoph M. Topical application of St. John's wort (*Hypericum perforatum*). *Planta medica*, 2014, 80.02/03: 109-120.
36. ARSIĆ, Ivana, et al. Estimation of dermatological application of creams with St. John's Wort oil extracts. *Molecules*, 2011, 17.1: 275-294.
37. KIASALARI, Zahra; BALUCHNEJADMOJARAD, Tourandokht; ROGHANI, Mehrdad. *Hypericum perforatum* hydroalcoholic extract mitigates motor dysfunction and is neuroprotective in intrastriatal 6-hydroxydopamine rat model of Parkinson's disease. *Cellular and Molecular Neurobiology*, 2016, 36.4: 521-530.
38. STRZEPEK-GOMÓŁKA, Marcelina; GAWEL-BĘBEN, Katarzyna; KUKULA-KOCH, Wirginia. *Achillea* species as sources of active phytochemicals for dermatological and cosmetic applications. *Oxidative medicine and cellular longevity*, 2021, 2021.1: 6643827.

39. Z. Gudžinskas, „Kraujažolė“ Visuotinė Lietuvių enciklopedija.
40. MATEI, Ecaterina, et al. Sustainable rabbit skin glue to produce bioactive nanofibers for nonactive wound dressings. *Materials*, 2020, 13.23: 5388.
41. PAVLOVA, L. V., et al. Evaluation of the extraction efficiency of biologically active compounds from chamomile flowers (*Chamomilla recutita* R.) grown in the Samara region by extractants in the subcritical state. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 2018, 12.8: 1212-1224.
42. ABDULLAH, Kardo Khalid; MOLNÁR, Kolos. The Influence of In Vitro Degradation on the Properties of Polylactic Acid Electrospun Fiber Mats. *Fibers*, 2024, 13.1: 1.
43. BHARDWAJ, Nandana; KUNDU, Subhas C. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology advances*, 2010, 28.3: 325-347.
44. GOKCENA, Ummusen, et al. ICP-OES analysis of heavy metal and nutrient elements of yarrow sold in Turkey. *Egyptian Pharmaceutical Journal*, 2021, 20.4: 364-370.
45. KINART, Zdzisław. Conductometric studies of formation the inclusion complexes of phenolic acids with β -cyclodextrin and 2-HP- β -cyclodextrin in aqueous solutions. *Molecules*, 2022, 28.1: 292.
46. LIU, Ziqian, et al. Rheological, surface tension and conductivity insights on the electrospinnability of poly (lactic-co-glycolic acid)-hyaluronic acid solutions and their correlations with the nanofiber morphological characteristics. *Polymers*, 2022, 14.20: 4411.
47. IKEMOTO, Yui; YAMAGUCHI, Masayuki. Modification of Polyamide Resins by Addition of Polyvinylpyrrolidone. *Polymers*, 2025, 17.3: 360.
48. BAZRAFSHAN, Zahra; STYLIOU, George K. Spinnability of collagen as a biomimetic material: A review. *International journal of biological macromolecules*, 2019, 129: 693-705.
49. LI, Kun, et al. Recent advances in electrospun nanofiber-based strategies for diabetic wound healing application. *Pharmaceutics*, 2023, 15.9: 2285.
50. RAHMA, Annisa, et al. Intermolecular interactions and the release pattern of electrospun curcumin-polyvinyl (pyrrolidone) fiber. *Biological and Pharmaceutical Bulletin*, 2016, 39.2: 163-173.
51. RIAZ, Tehseen, et al. FTIR analysis of natural and synthetic collagen. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2018, 53.9: 703-746.
52. SADEGHI-KIAKHANI, Mousa, et al. Application of Achillea millefolium extract as a reducing agent for synthesis of silver nanoparticles (AgNPs) on the cotton: antibacterial, antioxidant and dyeing studies. *Biometals*, 2022, 35.2: 313-327.
53. SERRANO-NIÑO, J. C., et al. Optimization of the biosynthesis of gold nanoparticles using *Hypericum perforatum* and evaluation of their antimicrobial activity. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 2020, 19.2: 889-902.
54. DUBE, Manu; DUBE, Sema. Towards sustainable color cosmetics packaging. *Cosmetics*, 2023, 10.5: 139.
55. KRZYŻOSTAN, Monika; WAWRZYŃCZAK, Agata; NOWAK, Izabela. Use of waste from the food industry and applications of the fermentation process to create sustainable cosmetic products: a review. *Sustainability*, 2024, 16.7: 2757.
56. Europos žaliasis kursas. In Consilium [interaktyvus]. 2019. [žiūrėta 2025-12-15]. Prieiga per internetą: <https://www.consilium.europa.eu/lt/policies/european-green-deal/>.
57. ZHOU, Yuwen, et al. Current research trends on cosmetic microplastic pollution and its impacts on the ecosystem: A review. *Environmental Pollution*, 2023, 320: 121106.
58. Reglamentas - 2023/2055 - EN - EUR-Lex. In Europa.eu [interaktyvus]. 2023. Prieiga per internetą: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/LT/ALL/?uri=CELEX:32023R2055>.

59. TAI Žiedinė ekonomika: kas tai ir kodėl ji svarbi? | Temos | Europos Parlamentas. In *Temos | Europos Parlamentas* [interaktyvus]. 2023. [žiūrėta 2025-12-15]. Prieiga per internetą: <https://www.europarl.europa.eu/topics/lt/article/20151201STO05603/ziedine-ekonomika-kas-tai-ir-kodel-ji-svarbi>.
60. Goal 12: Responsible consumption and production - The Global Goals. In *The Global Goals* [interaktyvus]. 2024. [žiūrėta 2025-12-15]. Prieiga per internetą: <https://globalgoals.org/goals/12-responsible-consumption-and-production>.
61. BOUHOUT, Sara, et al. Physiological benefits associated with facial skincare: well-being from emotional perception to neuromodulation. *International journal of cosmetic science*, 2023, 45.4: 458-469.
62. Goal 3: Good health and well-being - The Global Goals. In *The Global Goals* [interaktyvus]. 2024. [žiūrėta 2025-12-15]. Prieiga per internetą: <https://globalgoals.org/goals/3-good-health-and-well-being>.

1 priedas. Rezultatų sklaida

*Proceedings of 12th International Young Researchers Conference
INDUSTRIAL ENGINEERING 2025*

Investigation of the Suitability of Compositions of Polyvinylpyrrolidone and Hyaluronic Acid Derivatives for Forming by Electrospinning

Ugnė ZASČIURINSKAITĖ^{1*}, Ingrida VENYTĖ¹, Laura GEGECKIENĖ¹, Virginija JANKAUSKAITĖ¹, Erika ADOMAVIČIŪTĖ¹

¹ Kaunas University of Technology, Studentu st 56, Kaunas 51424, Lithuania

** ugne.zasciurinskaite@ktu.edu*

Abstract

In this study, the effect of sodium hyaluronate (Na-HA) on the spinnability of polyvinylpyrrolidone (PVP) solution was investigated. PVP-ethyl alcohol and aqueous Na-HA solutions were prepared by stirring at room temperature. Scanning electron microscopy was used to analyze the morphology of the electrospun mats, and the diameter distribution of the resulting nano- and microfibers was calculated. It was determined that Na-HA modified PVP fibers exhibit a uniform, smooth, and free of defects structure.

Keywords: nano/microfibers, electrospinning, polyvinylpyrrolidone, sodium hyaluronate.

1. Introduction

Skin is the largest human organ that is composed of three layers: the epidermis—the top external part of the skin, the dermis—a middle layer that is formed from connective tissue and fibroblasts, and the hypodermis which is composed of fatty connective tissue [1]. Skin is often damaged because of its size and exposure to external environment such as contact with chemicals, heat sources, mechanical tools, etc. Skin injuries vary from small epidermis abrasions to large wounds that can affect muscles, bones or even nerves. Depending on the wound's severity, it can be categorised as acute or chronic wounds, acute wounds tend to heal normally while chronic wounds do not recover fast and remain in stagnated healing phase [1]. Wound healing is a complex process that has four stages: haemostasis, inflammation, proliferation and remodelling. Each stage is crucial since it prevents the patient from blood loss, infection, promotes skin regeneration and formation of a new tissue [2]. Disruption of these stages can lead to longer healing time or scarring furthermore, untreated wounds can lead to infection, an increased risk of amputation or development of chronic wounds.

To obtain an optimal skin healing process, it is important to provide a moist wound healing environment, allow vapor exchange, and provide wound protection from external factors and bacterial contamination [2]. Conventional wound dressings do not provide conductive environment for skin healing. Therefore, innovative wound healing bandages and technologies are explored. One of them is electrospinning, which enables the development of innovative nonwoven medical materials [1]. Nanofibres obtained by electrospinning from biodegradable polymers display properties such as gas exchange and hydration, fluid absorption and high biocompatibility [1]. The nanofibers resemble the extracellular matrix of healthy skin, supporting adhesion and migration of fibroblasts and keratinocytes and promotes faster cell regeneration [2].

Polyvinylpyrrolidone (PVP) is a synthetic polymer known for its non-toxicity, biocompatibility, physicochemical stability, and surface activity properties. These characteristics make PVP widely utilized in the pharmaceutical industry, while electrospun PVP nanofibers have significant

applications in drug delivery systems and tissue engineering, where they provide controlled release profiles and enhance cell attachment [3].

The addition of bioactive materials to polymeric solution can provide beneficial properties to nanofibers for wound dressings. Biocompatible and non-toxic hyaluronic acid (HA) is a main component of the extracellular matrix of the skin. Because of its anti-inflammatory, antiproliferative, regenerative and moisturising properties HA is widely applied in tissue engineering, wound healing and anti-cancerous treatment [4].

The aim of this study is to investigate the possibility of incorporation of hyaluronic acid derivative, sodium hyaluronate, into polyvinylpyrrolidone-ethyl alcohol solution and to determine its effect on the polymer's spinnability.

2. Methods

The 10 wt% concentration of polyvinylpyrrolidone (PVP) solution was prepared by dissolving polymer powder (Mw=1,300 kDa) in ethyl alcohol (EtOH). Solution was mixed using a magnetic stirrer (MSH BASIC Heat Stirrer) at room temperature for 2 h.

Sodium hyaluronate (Na-HA) with a molecular weight ranging from 1,200 to 1,800 kDa was utilized in this study. A 0.5 wt% Na-HA solution was prepared by dissolving its powder in distilled water under continuous stirring for 30 min at room temperature. The prepared solutions were stored at 4 °C until use. Before electrospinning aqueous Na-HA solution was mixed with PVP solution in EtOH by magnetic stirring for 30 min. The compositions used for electrospinning are provided in Table 1.

Table 1. PVP compositions for electrospinning

Code of sample	Composition
PVP	10 g PVP + 90 g EtOH
PVP/Na-HA(0.55 wt%)	9 g PVP + 81 g EtOH + 0.05 g Na-HA + 9.95 g H ₂ O
PVP/Na-HA(1.25 wt%)	8 g PVP + 72 g EtOH + 0.1 g Na-HA + 19.9 g H ₂ O

Nonwoven mats from the solutions were created by using a rotating roller electrospinning machine "Nanospider™" (Elmarco, Czech Republic). The duration of electrospinning process for each specimen was 5 min at operating voltage 60 kV.

Scanning electron microscope (SEM) S-3400N (Hitachi, Japan) was used to describe the electrospun mats morphology. The diameter of nano/microfibers (50 measurements) was calculated from SEM images (×10000) using the "Image J" software.

3. Results and Discussions

SEM images of electrospun mats from PVP nanofibers with and without addition of Na-HA are shown in Fig. 1. It is visible that in all cases the PVP nanofibers are randomly distributed without clear orientation. Surfaces of the nanofibers are smooth and uniform, with no visible defects such as breaks, tears, beads or droplets. This indicates that the nano-mats were formed during a stable electrospinning process, with appropriately selected parameters and suitable compositions.

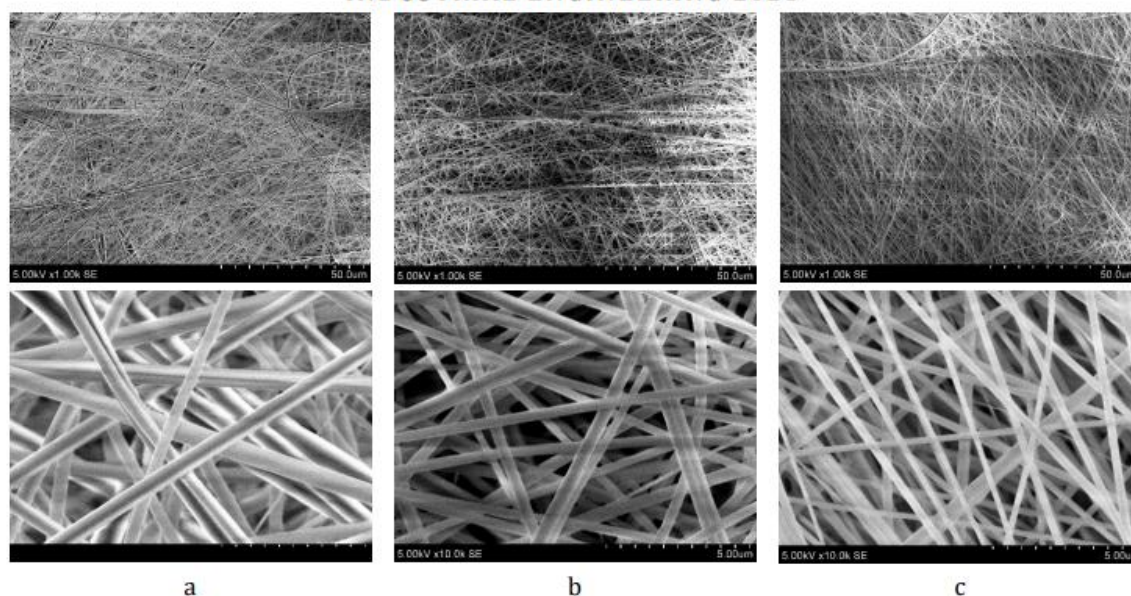


Fig. 1 SEM images of electrospun PVP mats with varying compositions: a – pure PVP; b – PVP/Na-HA(0.55 wt%); c – PVP/Na-HA(1.25 wt%). Images were captured at magnifications of $\times 1,000$ and $\times 10,000$

From Figure 2, it is evident that majority of both pure PVP and PVP/Na-HA fibers fall within a relatively narrow diameter range of 100-200 nm. In the case of pure PVP the majority of fibers fall into the 151–200 nm range. The addition of Na-HA leads to a reduction in fiber diameter, shifting the distribution toward finer fibers. The predominant diameter range of PVP/Na-HA fibers is 101–150 nm; however, a significant proportion also falls within the 51–100 nm range, which is well within the nanometre scale. No significant effect of Na-HA content (0.55 % or 1.25 %) on the nano/microfibers diameter distribution was observed.

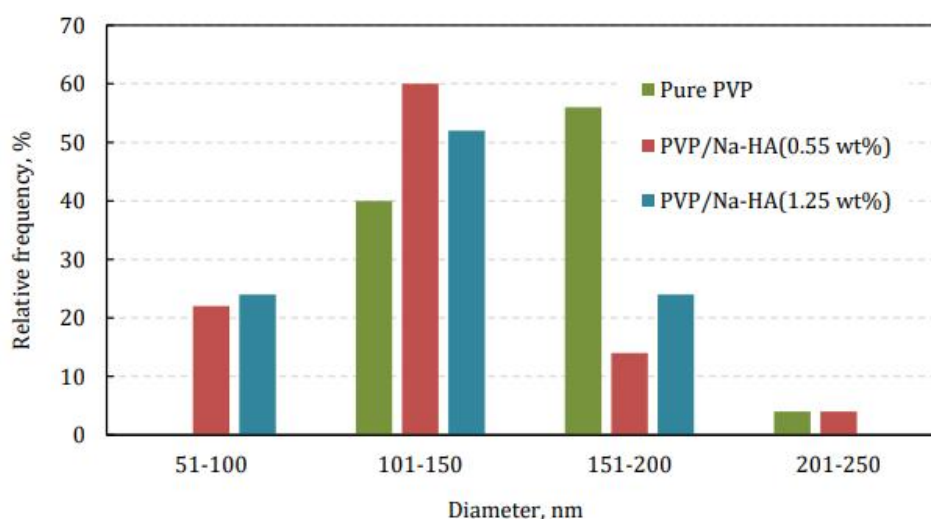


Fig. 2 Composition dependence of PVP nano/microfibers diameter distribution

The influence of Na-HA on fibers diameter may be attributed to changes in solution viscosity, conductivity, or surface tension, influencing the electrospinning process. On the other hand, the electrospun PVP fibres of all samples remained uniformly thin and smooth, with no observable defects. Such finely structured and densely packed surface is likely to enhance cell adhesion and proliferation, thereby contributing to improved biocompatibility of polymer with skin.

4. Conclusions

1. Low content of sodium hyaluronate can be effectively incorporated into polyvinylpyrrolidone electrospinning solution.
2. The incorporation of sodium hyaluronate into polyvinylpyrrolidone resulted a decrease in nanofiber diameter, while the fibers remained smooth, uniform, and free of defects, indicating a stable electrospinning process.

References

1. BOMBIN, Adrian D. Juncos; DUNNE, Nicholas J.; MCCARTHY, Helen O. Electrospinning of natural polymers for the production of nanofibres for wound healing applications. *Materials Science and Engineering: C*, 2020, 114: 110994.
2. AKHMETOVA, Alma; HEINZ, Andrea. Electrospinning proteins for wound healing purposes: opportunities and challenges. *Pharmaceutics*, 2020, 13.1: 4.
3. LUO, Yu, et al. Multifunctional role of polyvinylpyrrolidone in pharmaceutical formulations. *AAPS PharmSciTech*, 2021, 22: 1-16.
4. YASIN, Aqeela, et al. Advances in hyaluronic acid for biomedical applications. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 2022, 10: 910290.