



Kauno technologijos universitetas
Mechanikos inžinerijos ir dizaino fakultetas

**Sidabro dalelių, gautų žaliosios sintezės metodu,
panaudojimas elektrinio verpimo neaustinėse medžiagose**
Baigiamasis magistro projektas

Matas Stanislovaitis
Projekto autorius

Doc. dr. Erika Adomavičiūtė
Vadovė

Kaunas, 2026



Kauno technologijos universitetas
Mechanikos inžinerijos ir dizaino fakultetas

**Sidabro dalelių, gautų žaliosios sintezės metodu,
panaudojimas elektrinio verpimo neaustinėse medžiagose**

Baigiamasis magistro projektas
Gamybos inžinerija (6211EX015)

Matas Stanislovaitis
Projekto autorius

Doc. dr. Erika Adomavičiūtė
Vadovė

Doc. dr. Eglė Fataraitė-Urbonienė
Recenzentė

Kaunas, 2026



Kauno technologijos universitetas

Mechanikos inžinerijos ir dizaino fakultetas

Matas Stanislovaitis

**Sidabro dalelių, gautų žaliosios sintezės metodu,
panaudojimas elektrinio verpimo neaustinėse medžiagose**

Akademino 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.

Matas Stanislovaitis

Patvirtinta elektroniniu būdu



Kaunas technologijos universitetas
Mechanikos inžinerijos ir dizaino fakultetas

Baigiamojo magistro projekto užduotis

Studentui – Matui Stanislovaičiui

1. Projekto tema –

Sidabro dalelių, gautų žaliosios sintezės metodu, panaudojimas elektrinio verpimo neaustinėse medžiagose

(Lietuviškai)

Use of Silver Particles Obtained by Green Synthesis in Nonwoven Fabrics Produced by Electrospinning

(Angliškai)

2. Projekto tikslas ir uždaviniai

Tikslas: ištirti žaliosios sintezės būdu gautų sidabro dalelių integravimo į elektrinio verpimo būdu pagamintas neaustines medžiagas galimybes.

Uždaviniai:

1. paruošti sidabro daleles žaliosios sintezės būdu, naudojant tinkamą biologinį reduktorių ir nustatyti dalelių struktūrą;
2. nustatyti sidabro dalelių įterpimo į polivinilpirolidono polimerinį tirpalą būdo įtaką tirpalo savybėms (klampai, laidumui, elektros srovei);
3. nustatyti sidabro dalelių įterpimo į polivinilpirolidono polimerinį tirpalą būdo įtaką elektrinio verpimo procesui ir suformuotos medžiagos struktūrai;
4. įvertinti žaliosios sintezės sidabro dalelių integravimo į neaustines medžiagas socialinį potencialą.

3. Pagrindiniai reikalavimai ir sąlygos

Sidabro nanodalelių sintezei naudoti medetkų ekstraktą

4. Papildomi reikalavimai projektui, ataskaitai ir jos priedams

Netaikoma

Projekto autorius	Matas Stanislovaitis	2025-09-30
	<i>(Vardas, Pavardė)</i>	<i>(Parašas)</i> <i>(Data)</i>
Vadovė	Erika Adomavičiūtė	2025-09-30
	<i>(Vardas, Pavardė)</i>	<i>(Parašas)</i> <i>(Data)</i>
Krypties studijų programų vadovė	Regita Bendikienė	2025-09-30
	<i>(Vardas, Pavardė)</i>	<i>(Parašas)</i> <i>(Data)</i>

Stanislovas Matas. Sidabro dalelių, gautų žaliosios sintezės metodu, panaudojimas elektrinio verpimo neaustinėse medžiagose. Magistro baigiamasis projektas, vadovė doc. dr. Erika Adomavičiūtė; Kauno technologijos universitetas, Mechanikos inžinerijos ir dizaino fakultetas.

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

Reikšminiai žodžiai: elektrinis verpimas; neaustinės medžiagos; žalioji sintezė; sidabro nanodalelės (AgNP); polivinilpirolidonas (PVP); medetkų ekstraktas.

Kaunas, 2026. 67 p.

Santrauka

Šiame projekte nagrinėjamos žaliosios sintezės būdu gautų sidabro nanodalelių įterpimo į elektrinio verpimo būdu suformuotą polivinilpirolidono (PVP) neaustines medžiagas galimybės, siekiant sukurti antibakterines ir aplinkai draugiškas medžiagas. Tyrime sprendžiama problema susijusi su tvarių nanodalelių gamybos metodų taikymu bei jų įterpimo į polimerinę matricą įtaka gijų formavimuisi, morfologijai ir galutinėms medžiagos savybėms. Tyrimo planą sudarė medetkų ekstrakto paruošimas ir jo panaudojimas sidabro jonams redukuoti, PVP neaustinių medžiagų formavimas elektrinio verpimo būdu esant skirtingoms polimerinių tirpalų sudėtimis ir verpimo įtampai. Gautų medžiagų analizė buvo atlikta taikant SEM, TEM, klampos, laidumo, vilgumo ir UV-VIS matavimus. Rezultatai parodė, kad žaliosios sintezės metu susidarantių AgNP dydžiui ir formai įtakos turi ekstrakto savybės, o jų įterpimo būdas lemia tirpalų klampumo ir laidumo pokyčius, kurie tiesiogiai veikia neaustinių medžiagų gijų skersmenį bei defektų kiekį. Nustatyta, kad medetkų ekstraktu galima sėkmingai suformuoti sidabro nanodaleles, kurių morfologija atitinka literatūroje aprašytas savybes, o jų įterpimas į PVP tirpalą reikšmingai keičia tirpalo savybes – nedidelis AgNP kiekis didina klampumą, tačiau didesnės koncentracijos jį mažina dėl agregacijos, tuo tarpu elektrinis laidumas nuosekliai didėja priklausomai nuo nanodalelių kiekio. Šie pokyčiai turi tiesioginę įtaką elektrinio verpimo procesui: didesnis tirpalo elektrinis laidumas lėmė stipresnį elektrostatinį tempimą ir plonesnių, tolygesnių nanogijų formavimąsi, o tinkamai parinktos sintezės ir maišymo sąlygos leido sumažinti polimerinių dėmių kiekį bei suformuoti vienodesnę neaustinės medžiagos struktūrą. Vilgumo tyrimai parodė pakitusias paviršiaus savybes dėl AgNP įterpimo. Socialiniu ir aplinkosauginiu požiūriu žaliosios sintezės nanodalelės ir jų įterpimas į neaustines medžiagas gali mažinti cheminių reagentų naudojimą bei prisidėti prie tvarių technologijų plėtros. Galiausiai, atlikta analizė patvirtino, kad žaliosios sintezės sidabro nanodalelių įterpimas į elektrinio verpimo būdu gautas neaustines medžiagas yra perspektyvi, saugi ir socialiai vertinga kryptis, leidžianti kurti tvarias ir funkcionalias medžiagas, kurių savybes galima kryptingai valdyti keičiant tirpalų paruošimo bei elektrinio verpimo proceso parametrus, atveriant naujas panaudojimo galimybes medicinoje, filtravime ir kitose funkcinių medžiagų srityse.

Matas Stanislovaitis. Use of Silver Particles Obtained by Green Synthesis in Nonwoven Fabrics Produced by Electrospinning, Master's Final Degree Project, supervisor assoc. prof. dr. Erika Adomavičiūtė; 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: electrospinning; nonwoven materials; green synthesis; silver nanoparticles (AgNPs); polyvinylpyrrolidone (PVP); marigold extract.

Kaunas, 2026. 67 p.

Summary

This project explores the possibilities of incorporating green synthesised silver nanoparticles into electrospun polyvinylpyrrolidone (PVP) nonwoven materials to create antibacterial and environmentally friendly materials. The study addresses a problem related to the application of sustainable nanoparticle production methods and the influence of incorporating these nanoparticles into a polymer matrix on fiber formation, morphology and material properties. The research plan included the preparation of marigold extract and its use for reducing silver ions, the electrospinning of PVP different solutions and various voltages. The materials were analysed using SEM, TEM, viscosity measurements, conductivity and wettability tests, UV-VIS spectroscopy. The results showed that the size and shape of AgNPs formed during green synthesis are influenced by the properties of the extract, while the method of their incorporation determines changes in the viscosity and conductivity of the solutions, which directly affect the fiber diameter and the number of defects in the nonwoven materials. It was determined that marigold extract can successfully form silver nanoparticles whose morphology corresponds to that described in the literature, and that their incorporation into the PVP solution significantly alters the solution properties - small amounts of AgNPs increase viscosity, where higher concentrations reduce it due to aggregation, while electrical conductivity consistently increases with nanoparticle content. These changes had a direct impact on the electrospinning process: higher conductivity resulted in stronger electrostatic stretching and the formation of thinner, more uniform nanofibers, and appropriately selected synthesis and mixing conditions helped reduce the number of polymer beads and produce a more homogeneous nonwoven structure. Wettability tests revealed altered surface properties due to the incorporation of AgNPs. From a social and environmental perspective, green synthesized nanoparticles and their integration into nonwoven materials can reduce the use of chemical reagents and contribute to the development of sustainable technologies. Finally, the analysis confirmed that the incorporation of green-synthesized silver nanoparticles into electrospun nonwoven materials is a promising, safe, and socially valuable direction, enabling the creation of sustainable and functional materials whose properties can be deliberately controlled by adjusting solution preparation and electrospinning parameters, opening new application opportunities in medicine, filtration, and other fields of functional materials.

Turinys

Lentelių sąrašas	9
Paveikslų sąrašas	10
Įvadas	12
1. Žaliosios sintezės sidabro nanodalelės ir jų įterpimas į neaustines medžiagas - teoriniai pagrindai	14
1.1. Nanodalelių žalioji sintezė	14
1.1.1. Nanodalelių formavimo metodai žaliosios sintezės būdu	15
1.1.2. Žalioji nanodalelių sintezė, panaudojant bakterijas.....	15
1.1.3. Žalioji nanodalelių sintezė, panaudojant grybus	17
1.1.4. Žalioji nanodalelių sintezė, panaudojant augalus	18
1.1.5. Žaliosios sintezės nanodalelių privalumai ir minusai.....	20
1.2. Sidabro nanodalelių žaliosios sintezės mechanizmas.....	22
1.2.1. Sidabro nanodalelių savybės	23
1.2.2. Sidabro nanodalelių panaudojimo sritys	25
1.3. Elektrinis verpimas	26
1.3.1. Polivinilpirolidonas (PVP)	28
1.4. Neaustinių medžiagų, suformuotų elektrinio verpimo būdu su AgNP savybių analizė	29
1.5. Skyriaus apibendrinimas	30
2. Tvarios neaustinių medžiagų gamybos eksperimentiniai tyrimai	31
2.1. Augalinio tirpalo paruošimas	31
2.1.1. Žaliavos pasirinkimas ir paruošimas	31
2.1.2. Ekstrakto paruošimas.....	31
2.1.3. Ekstrahavimo etapas	31
2.1.4. Filtravimas ir laikymas	32
2.2. Elektrinis verpimas	32
2.2.1. PVP tirpalo paruošimas	32
2.2.2. Neaustinių medžiagų formavimas elektrinio verpimo būdu	33
2.2.3. PVP polimero tirpalo su AgNP maišymas naudojant maišytuvą KK-400WE.....	34
2.3. Skenuojanti elektroninė mikroskopija (SEM)	35
2.3.1. Bandinių paruošimas mikroskopijai	35
2.3.2. Skenuojanti elektrinė mikroskopija – procesas	35
2.3.3. SEM nuotraukų apdorojimas panaudojant programą „ImageJ“	35
2.4. Transmisinė elektronų mikroskopija – TEM.....	36
2.5. Tirpalų klampos tyrimas rotaciniu viskozimetru.....	37
2.6. Elektrinio laidumo tirpaluose matavimas	38
2.7. Neaustinių medžiagų, pagamintų elektrinio verpimo būdu, vilgumo matavimas	38
2.8. UV-VIS spektrinė analizė.....	39
2.9. Skyriaus apibendrinimas	40
3. Projekto rezultatai ir sprendimai.....	41
3.1. Tirpalo spalvos pokytis AgNP sintezės metu	41
3.2. TEM rezultatų analizė – AgNP morfologija	42
3.3. Tirpalų klampos tyrimo rezultatai	44
3.4. Elektrinio laidumo tyrimo rezultatai	44
3.5. SEM rezultatų analizė: įtampas, AgNP ir tirpalo paruošimo įtaka verplumui.....	45

3.5.1. Įtampos įtaka elektrinio verpimo procesui	48
3.5.2. AgNP įterpimo į PVP tirpalą įtaka struktūrai	50
3.5.3. Tirpalo paruošimo įtaka struktūrai	52
3.5.4. Polimerinio tirpalo dėmių, neaustinės medžiagos struktūroje, analizė	53
3.6. Vilgumo tyrimo rezultatai	54
3.7. UV-VIS spektro analizės rezultatai	55
3.8. Skyriaus apibendrinimas	56
4. Aplinkosaugos skyrius.....	57
4.1. Žaliosios sintezės reikšmė aplinkosaugai	57
4.2. AgNP ir jų poveikis aplinkai	58
4.3. Neaustinės medžiagos, gautos elektrinio verpimo metodu	58
4.4. Žaliosios sintezės būdu pagamintų AgNP įterpimas į neaustines medžiagas	59
4.5. Socialinis ir aplinkosauginis potencialas.....	59
4.6. Skyriaus apibendrinimas	60
Išvados	61
Literatūros sąrašas	62

Lentelių sąrašas

1 lentelė. Skirtingos metalinių nanodalelių rūšys, kurios pagamintos žaliosios sintezės būdu	15
2 lentelė. Žaliosios sintezės privalumai ir trūkumai [39,40]	21
3 lentelė. AgNP, kurios suformuotos žaliosios sintezės būdu, savybės ir pavyzdžiai	24
4 lentelė. AgNP panaudojimo sritys [55]	25
5 lentelė. Elektrinio verpimo proceso parametrai ir veiksniai nanogijų morfologijai [57]	27
6 lentelė. PVP neaustinių pluoštų SEM nuotraukos ir gijų skersmens pasiskirstymo kreivės prie skirtingų tirpiklių koncentracijų [61]	28
7 lentelė. Medžiagos, kurios buvo naudotos PVP tirpalo gamyboje	32
8 lentelė. Elektrinio verpimo proceso parametrai bei tyrime taikyti tirpiklio santykiai.	33
9 lentelė. PVP tirpalo maišymo parametrai naudojant automatinį maišytuvą	34
10 lentelė. Skirtingų polimerinių tirpalų klampos rezultatai	44
11 lentelė. Skirtingų polimerinių tirpalų laidumo rezultatai	44
12 lentelė. Bandinių M1-M13 SEM nuotraukos, kurios padidintos 10000 kartų	45
13 lentelė. Bandinių M1-M13 SEM nuotraukos, kurios padidintos 1000 kartų	47
14 lentelė. Bandinių M1-M13 polimerinių dėmių nustatytas kiekis	53
15 lentelė. Elektrinio verpimo būdu gautų neaustinių medžiagų drėkinimo kampų vidutinės reikšmės	54

Paveikslų sąrašas

1 pav. Žaliosios sintezės būdu pagamintų sidabro nanodalelių schema [8].....	14
2 pav. Metalinių nanodalelių tarpląsteliniai ir viduląsteliniai biologiniai sintezės procesai vykstantys bakterijose [21]	16
3 pav. Metalinių nanodalelių žaliosios sintezės schema panaudojant grybus [28]	17
4 pav. Sidabro nanodalelių biosintezės schema [28]	18
5 pav. Augalinės kilmės medžiagos, kurios naudojamos žaliojoje sintezėje [35]	19
6 pav. Sidabro nanodalelių žaliosios sintezės schema panaudojant augalinės kilmės ekstraktus [35]	19
7 pav. Metalinių nanodalelių sintezė panaudojant augalų ekstraktus [37].....	20
8 pav. Galimi kenksmingi poveikiai žmogaus organizmui [42]	21
9 pav. AgNP formavimosi mechanizmas taikant žaliąją sintezę [44].....	22
10 pav. Apibendrinta AgNP gamybos schema [46].....	22
11 pav. Mokslinių straipsnių, kurie susiję su elektriniu verpimu, kaita per pastaruosius 20 metų [57]	26
12 pav. Elektrinio verpimo pagrindiniai veikimo principai ir proceso iliustracijos [57].....	27
13 pav. Elektrinio verpimo metu įterptų AgNP schema [64].....	29
14 pav. Medetkos (<i>Callendula officinalis</i>)	31
15 pav. Augalinės kilmės ekstraktas	31
16 pav. Medetkų žiedlapių augalinio ekstrakto filtravimas	32
17 pav. Elektrinio verpimo „Nanospider™“ įranga.....	33
18 pav. Maišytuvas „Mazerustar KK-400WE Satellite Motion Mixer“	34
19 pav. Skenuojantis elektronų mikroskopas.....	35
20 pav. SEM nuotrauka, kurioje matuojamas gijų skersmuo naudojant „ImageJ“ programą	36
21 pav. Transmisinis elektronų mikroskopas.....	36
22 pav. TEM nuotrauka, kurioje matuojamas nanodarinių skersmuo naudojant „ImageJ“ programą	37
23 pav. Rotacinis viskozimetras Brookfield DV-II+ Pro, naudotas polimerinių tirpalų klampos tyrimams	37
24 pav. Daugiafunkcis HQ40D multimetras su laidumo elektrodu, naudotas tirpalų elektrinio laidumo matavimams.....	38
25 pav. Vilgumo matavimo sistema: Moticam 1000 kamera su reguliuojamu stovu ir lašelių dozatoriumi, naudojama drėkinimo kampo nustatymui	39
26 pav. Vilgumo kampo matavimo pavyzdys.....	39
27 pav. Sidabro nitrato ir medetkų ekstrakto tirpalo spalvos pokytis kas 5min	41
28 pav. UV-VIS spektrų palyginimas: AgNO ₃ ir AgNP tirpalai	42
29 pav. Labiausiai vyraujantys AgNP dariniai medetkų ekstrakto tirpale.....	42
30 pav. Gėlės formos AgNP agregatas	42
31 pav. AgNP monokristalai	43
32 pav. Aistės Balčiūnaitienės ir kitų mokslininkų nustatyti sidabro nanodalelių monokristalai [77]	43
33 pav. Gijų skersmens pasiskirstymo histograma M1-M3 esant 40 kV, 50 kV ir 60 kV įtampai ..	49
34 pav. Gijų skersmens pasiskirstymo histograma M7-M9 esant 40 kV, 50 kV ir 60 kV įtampai ..	49
35 pav. Gijų skersmens pasiskirstymo histograma M10-M12 esant 40 kV, 50 kV ir 60 kV įtampai	50

36 pav.	Gijos skersmens pasiskirstymo histograma M1, M4, M7 pagal skirtingą tirpiklio santykį.	51
37 pav.	Gijos skersmens pasiskirstymo histograma M3, M6, M9 pagal skirtingą tirpiklio santykį.	51
38 pav.	Gijos skersmens pasiskirstymo histograma M1, M13 pagal skirtingą tirpalo paruošimą....	52
39 pav.	Gijos skersmens pasiskirstymo histograma M4, M10 pagal skirtingą tirpalo paruošimą....	53
40 pav.	M7 ir M13 bandinių UV-VIS absorbcijos spektras	55
41 pav.	M7 ir M13 neaustinių medžiagų atspindžio spektras	55
42 pav.	AgNP pramoninis poveikis [87].....	57

Įvadas

Per pastaruosius du dešimtmečius nanotechnologijos tapo viena sparčiausiai augančių mokslo ir technologijų sričių, daranti didelę įtaką įvairiems pramonės sektoriams – nuo medicinos iki aplinkosaugos. Viena iš reikšmingiausių šios srities pažangos krypčių yra tvarių, aplinkai nekenksmingų nanomedžiagų kūrimas. Tradiciniai fizikiniai ir cheminiai nanodalelių sintezės metodai reikalauja didelių energijos sąnaudų, dažnai naudoja toksiškus reagentus ir kelia aplinkosauginių iššūkių. Dėl to vis daugiau dėmesio skiriama alternatyviems metodams, atitinkantiems žaliuosius gamybos principus. Vienas iš tokių metodų yra žalioji nanodalelių sintezė, kurios metu metalinės nanodalelės gaminamos naudojant biologinės kilmės medžiagas – augalų ekstraktus, bakterijas ar grybus. Šis procesas leidžia išvengti pavojingų cheminių junginių naudojimo, o biologiniai komponentai tuo pat metu veikia kaip redukuojantys ir stabilizuojantys agentai, užtikrinantys dalelių stabilumą ir vienodą morfologiją [1]. Nanotechnologijos apima įvairių struktūrų, sudėties bei savybių nanomedžiagų kūrimą, kurių dydis paprastai svyruoja nuo 1 iki 100 nanometrų. Dėl itin mažo dalelių dydžio šios medžiagos pasižymi išskirtinėmis fizikinėmis, cheminėmis ir biologinėmis savybėmis. Didelis jų paviršiaus ploto ir tūrio santykis lemia padidintą reaktyvumą, geresnį katalizinį aktyvumą bei sąveiką su biologinėmis sistemomis. Tokios savybės leidžia nanodaleles taikyti įvairiose srityse – nuo vaistų pernašos ir diagnostikos sistemų iki pažangių dangų ir filtravimo membranų [1,2]. Augalinės kilmės medžiagos, naudojamos žaliojoje sintezėje, yra turtingos fitocheminių junginių – polifenolių, flavonoidų, terpenoidų ir kitų biologiškai aktyvių molekulių, kurios atlieka svarbų vaidmenį redukcijos reakcijose bei stabilizuoja gautas nanodaleles [2]. Tokiu būdu gaunamos dalelės pasižymi geru dispersijos stabilumu, biologišku suderinamumu ir sumažintu toksiškumu, todėl tampa tinkamos naudoti biomedicinos, maisto pramonės, kosmetikos bei aplinkosaugos srityse. Naujausi tyrimai rodo, kad augaliniai ekstraktai gali padidinti gautų sidabro nanodalelių antibakterinį aktyvumą prieš įvairius patogenus, įskaitant antibiotikams atsparias bakterijų rūšis, o tai suteikia žaliosioms technologijoms papildomą biomedicininę vertę [2]. Tarp įvairių nanodalelių rūšių ypatingas dėmesys skiriamas sidabro nanodalelėms (AgNP), kurios pasižymi išskirtiniu antibakteriniu, priešgrybeliniu, antioksidaciniu bei kataliziniu poveikiu. Žaliosios sintezės būdu gautos AgNP yra biologiškai suderinamos, o jų savybes galima valdyti keičiant sintezės sąlygas ar biologinio reduktoriaus tipą. Tokiu būdu galima tiksliai reguliuoti jų dydį, formą bei paviršiaus energiją, siekiant pagerinti funkcines savybes [1,2]. Elektrinis verpimas yra pažangus nanomedžiagų formavimo metodas, leidžiantis gaminti itin plonas neaustines medžiagas, pasižyminčias dideliu paviršiaus plotu ir porėtumu [3]. Ši technologija plačiai naudojama biomedicinoje, filtravimo sistemose, energijos kaupimo įrenginiuose bei pažangiose dangose. Įterpiant žaliosios sintezės būdu pagamintas sidabro nanodaleles į polimerinius tirpalus, galima ženkliai pagerinti gautų neaustinių medžiagų laidumą, antibakterines savybes ir paviršiaus struktūrą [1,2,3]. Tokiu būdu sujungiama ekologiška nanodalelių sintezė su pažangia medžiagų formavimo technologija, atveriančia naujas galimybes kurti tvarius, funkcionalius ir aplinkai nekenksmingus produktus. Šių technologijų derinimas leidžia sukurti naujos kartos kompozitines medžiagas, pasižyminčias ne tik aukštu mechaniniu stabilumu ir biologišku suderinamumu, bet ir išplėstomis funkcijomis, tokiomis kaip savaiminis antibakterinis aktyvumas ar padidintas elektrinis laidumas. Tokie sprendimai vis plačiau taikomi biomedicinos, energijos kaupimo ir aplinkosaugos srityse, o jų potencialas toliau plečiasi tobulėjant sintezės metodams bei nanodalelių įterpimo technologijoms [2,3].

Tikslas: ištirti žaliosios sintezės būdu gautų sidabro dalelių įterpimo į elektrinio verpimo būdu pagamintas neaustines medžiagas galimybes.

Uždaviniai:

1. paruošti sidabro daleles žaliosios sintezės būdu, naudojant tinkamą biologinį reduktorių ir nustatyti dalelių struktūrą;
2. nustatyti sidabro dalelių įterpimo į polivinilpirolidono polimerinį tirpalą būdo įtaką tirpalo savybėms (klampai, laidumui, elektros srovei);
3. nustatyti sidabro dalelių įterpimo į polivinilpirolidono polimerinį tirpalą būdo įtaką elektrinio verpimo procesui ir suformuotos medžiagos struktūrai;
4. įvertinti žaliosios sintezės sidabro dalelių įterpimo į neaustines medžiagas socialinį potencialą.

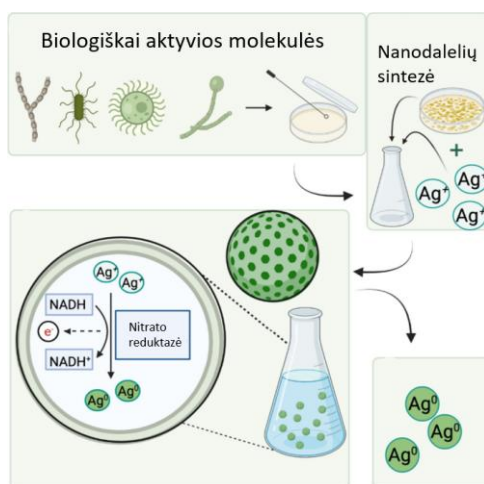
Hipotezė: sidabro koloidinio tirpalo įterpimo būdas į polimerinę matricą lemia formuojamos neaustinės medžiagos struktūros pakitimus.

1. Žaliosios sintezės sidabro nanodalelės ir jų įterpimas į neaustines medžiagas - teoriniai pagrindai

1.1. Nanodalelių žalioji sintezė

Žalioji nanodalelių sintezė yra sparčiai populiarėjantis ir aplinkai draugiškas nanotechnologijų srities metodas, kurį taikant yra pagaminamos nanodalelės panaudojant aplinkai nekenksmingus procesus. Lyginant su įprastiniais fizikiniais ir cheminiais nanodalelių sintezės metodais, kuriems dažnai prireikia didelių energijos sąnaudų, kenksmingų aplinkai tirpiklių ir brangių reagentų, žalioji nanodalelių sintezė pasižymi paprastumu panaudojant natūralias ir netoksiškas aplinkai medžiagas [4,5]. Tokios medžiagos gali būti augalų ekstraktai, grybai ir mikroorganizmai, bakterijos. Šios biologinės medžiagos ypatingos tuo, kad jose yra aktyvių junginių, tokių kaip polifenoliai, alkaloidai, flavonoidai, baltymai, fermentai ir angliavandeniai. Paprasta žaliosios sintezės schema yra pavaizduota 1 paveiksle. Šie junginiai redukuoja metalo jonus iki neutralios elementinės formos bei stabilizuoja ir apgaubia susidariusias gautas nanodaleles be jokių papildomų pridėtinių aplinkai toksiškų ir pavojingų cheminių medžiagų. Vienas iš svarbiausių nanodalelių žaliosios sintezės privalumų yra tas, kad šio proceso metu nanodalelės yra pagaminamos aplinkai aplinkai draugiškomis sąlygomis, nenaudojant aukštos temperatūros, aukšto slėgio bei pavojingų daleles apgaubiančių reagentų, kurie yra toksiški ir kenksmingi aplinkai [6].

Nanodalelės, kurių dydis paprastai svyruoja nuo 1 iki 100 nanometrų, pasižymi ypatingomis fizikinėmis ir cheminėmis savybėmis, tokiomis kaip padidėjusiu kataliziniu aktyvumu, optinėmis savybėmis, padidėjusiu paviršiaus ploto ir tūrio santykiu [6,7]. Dėl šių savybių nanodalelės yra labai vertinamos medicinos, elektronikos, žemės ūkio, kosmetikos ir aplinkosaugos srityse. Taip pat, žaliosios sintezės metodas yra ganėtinai lankstus gamybos metodas, nes taikant biosintezės metodus galima išgauti įvairios struktūros ir savybių nanodaleles, kontroliuojant dalelių dydį, formą ir funkcionalumą. Visa tai labai priklauso nuo biologiškai aktyvių medžiagų ir žaliosios sintezės sąlygų [7].



1 pav. Žaliosios sintezės būdu pagamintų sidabro nanodalelių schema [8]

Augalinės kilmės medžiagos ir mikroorganizmai, tokie kaip bakterijos, grybeliai, mielės bei virusai yra nuodugniai tyrinėjami dėl jų gebėjimo biologiškai sintetinti nanodaleles tarpląsteliniais ir ląstelių vidaus procesais. Pavyzdžiui, mikroorganizmai absorbuoja metalo jonus iš aplinkos ir juos fermentiškai redukuoja, todėl šis procesas yra ne tik efektyvus, bet ir pritaikomas skirtingoms aplinkoms [7]. Tačiau, nepaisant daugelio privalumų, žalioji sintezė turi ir daug iššūkių. Vienas iš

pagrindinių trūkumų yra nepageidaujamų junginių buvimas augalų ekstraktuose. Dėl šios priežasties nanodalelių gamybos metu kartais prireikia papildomų gryninimo etapų, kurie gali turėti įtakos galutinio produkto kokybei [6]. Nepaisant to, auganti saugesnės, ekonomiškesnės ir aplinkai draugiškesnės nanomedžiagų gamybos paklausa paskatino pasaulines investicijas į žaliosios sintezės būdu pagamintas nanotechnologijas. Viso pasaulio šalys, ypač Jungtinės Valstijos, Kinija ir Europos šalys remia šios srities tyrimus, pripažindamos šių naujų technologijų potencialą ekonomikos augimui ir technologinėms inovacijoms [9]. Žalioji sintezė išsiskiria kaip perspektyvi biologiškai suderinama nanodalelių gamybos alternatyva. Ši technologija sujungia nanomedžiagų mokslo privalumus su aplinkosauginiu požiūriu, todėl yra labai vertinama kaip tvarių technologijų pažanga [4,5,6,7,9].

1.1.1. Nanodalelių formavimo metodai žaliosios sintezės būdu

Žaliosios sintezės būdu galima pagaminti įvairių metalų ir metalų oksidų nanodaleles, pasitelkiant natūralius biologinius reagentus. Šios biologinės medžiagos ne tik veikia kaip redukuojantys ir stabilizuojantys reagentai, bet jie taip pat ir nulemia suformuotų nanodalelių dydį, formą bei paviršiaus savybes. Dėl šios priežasties žaliosios sintezės būdu galima išgauti įvairias nanodaleles, pavyzdžiui, nuo taurių metalų, tokių kaip auksas ar sidabras, iki kitų metalų bei jų oksidų nanostruktūrų. Ši metalų įvairovė pateikta žemiau esančioje 1 lentelėje.

1 lentelė. Skirtingos metalinių nanodalelių rūšys, kurios pagamintos žaliosios sintezės būdu

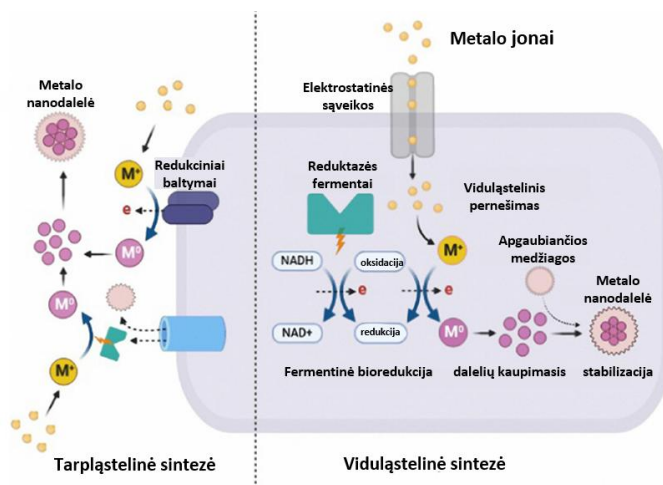
Nanodalelių rūšis	Nanodalelių dydis (nm)	Biologinis reagentas	Literatūros šaltinis
Aukso (Au)	20-50	<i>Citrus aurantium</i> , karčiavaissio citrinmedžio lapų ekstraktas	[10]
Sidabro (Ag)	13.62	<i>Combretum erythrophyllum</i> , Raudonlapio klieidmio lapų ekstraktas	[11]
Platinos (Pt)	23.3-33.5	<i>Peganum harmala</i> , pegano sėklos	[12]
Paladžio (Pd)	7.44	<i>Urtica</i> , Dilgelių ekstraktas	[13]
Cinko oksido (ZnO)	10-12.55	<i>Syzygium Cumini</i> , Slyvinio gvazdikmedžio lapų ekstraktas	[14]
Titano dioksido (TiO ₂)	13	<i>B. orellana</i> , Dažinės urlijos sėklų ekstraktas	[15]
Geležies oksido (Fe ₂ O ₃)	5	<i>G. resinifera</i> , Karpažolės lapų ekstraktas	[16]
Vario oksido (CuO)	6-18	<i>Ocimum tenuiflorum</i> , Šventojo baziliko lapų ekstraktas	[17]
Magnio oksido (MgO)	9.69	<i>M. oleifera</i> , Aliejinės moringos lapų ekstraktas	[18]
Nikelio oksido (NiO)	15.4-22	<i>Aloe vera</i> , Alijošiaus lapų ekstraktas	[19]
Seleno (Se)	45-90	<i>W. somnifera</i> , ašvagandos lapų ekstraktas	[20]

1.1.2. Žalioji nanodalelių sintezė, panaudojant bakterijas

Bakterijos įprastai veikia kaip natūralios nanodalelių gamyklos, galinčios redukuoti metalinių dalelių jonus iki neutralios elementinės formos, pasitelkdamos fermentų veiklą. Šis procesas gali vykti tiek ląstelės viduje, tiek išorėje, tarpląstelinėje terpėje [21,22]. Tokia biologinė redukcija dažniausiai vykdoma reduktazės fermentų, ypač nuo NADH priklausomų reduktazių. Šių procesų metu reduktazės fermentai perneša elektronus iš NADH į metalinių dalelių jonus ir taip skatindamos redukcijos procesus [21,22]. Nepaisant fermentų veiklos, biologinės sintezės procesams yra labai svarbios ir biologiškai aktyvios molekulės, kaip baltymai, aminorūgštys, angliavandeniai, kurie

prisideda prie nanodalelių stabilumo užtikrinimo, veikdamos kaip dengiantys apsauginiai sluoksniai, kurie neleidžia neutralioms redukuotoms metalinėms dalelėms agreguotis tarpusavyje [23].

Nanodalelių sintezės vieta ypač svarbi dalelių gamybos efektyvumui. Ląstelinės nanodalelių gamybos metu neigiamai įkrautos bakterijų ląstelių sienelės ir teigiamai įkrautų metalinių dalelių jonų elektrostatinė trauka palengvina jonų patekimą į ląstelės vidų, kur jie dėl baltyminės kilmės fermentų yra redukuojami iki neutralaus metalinio krūvio. Priešingai, tarpląstelinė nanodalelių sintezė, kuri vyksta ląstelės išorėje dažnai laikoma praktiškesne. Šis procesas vyksta tuomet, kai bakterijos reduktazės fermentai, kurie yra bakterijos ląstelės sienelėje arba išskiriami į aplinką, redukuoja metalinių dalelių jonus už ląstelės ribų, tokie procesai yra pavaizduoti 2 paveiksle. Toks metodas supaprastina nanodalelių gamybos procesus ir sumažina papildomą sudėtingą nanodalelių išgryninimo poreikį [21,24].



2 pav. Metalinių nanodalelių tarpląsteliniai ir viduląsteliniai biologiniai sintezės procesai vykstantys bakterijose [21]

Lyginant su fizikiniais ir cheminiais nanodalelių sintezės būdais, biosintezės būdas turi keletą pranašumų, įskaitant mažesnius energijos poreikius gamybos metu, toksiškų cheminių medžiagų vengimą ir galimybę kontroliuoti dalelių dydį, formą ir sudėtį, keičiant bakterijų kolonijų išorines sąlygas, pavyzdžiui, tokias kaip pH, temperatūra ir metalinių dalelių koncentraciją [21]. Taip pat, tam tikros bakterijų rūšys pasižymi puikiu prisitaikymu prie metalinių dalelių poveikio, kartais net išsivystydamos atsparumą. Tarkim, sidabro nanodalelių atsparumas gali būti įgytas per plazmidės su genu SIL, o tai leidžia nuolatos gaminti metalines sidabro nanodaleles, nepakenkiant bakterijų gyvybingumui [22].

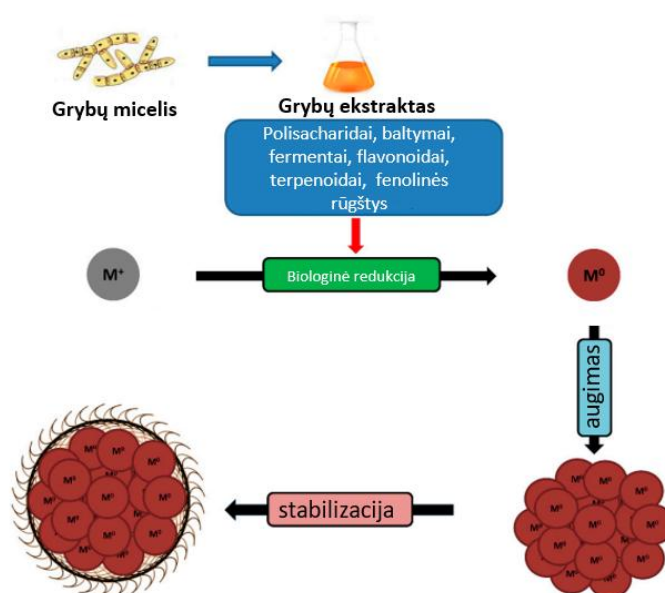
Nanodalelių gamybos procesus, panaudojant bakterijas, galima palyginti lengvai patobulinti, ypač naudojant bakterijų rūšis, kurios pasižymi sparčiu dauginimusi ir augimu bei dideliu biomasės kiekiu. Vienos iš tokių bakterijų yra minimos mokslininkų M. Hustono bei M. DeBella straipsnyje yra *Escherichia coli* ir *Bacillus subtilis* [24]. Šie organizmai ne tik gali būti lengvai auginami, bet gali būti ir genetiškai modifikuoti, siekiant padidinti metalinių nanodalelių gamybos efektyvumą. Bakterijų prisitaikymo prie besikeičiančių aplinkos sąlygų galimybės padeda gaminti įvairiausias metalų nanodaleles, įskaitant aukso, sidabro, cinko, titano ir nikelio nanodaleles, kurių kiekviena pasižymi išskirtinėmis fizikinėmis, cheminėmis ir funkcinėmis savybėmis [21].

Nepaisant šių savybių, norint išnaudoti bakterijų galimybę gaminti metalines nanodaleles, pirmiausiai reikia įveikti keletą iššūkių. Tai apima bakterijų izoliavimo ir auginimo metodų optimizavimą, metalinių nanodalelių išgryninimo procesus bei biologinių rizikų, susijusių tam tikromis bakterijų

rūšimis, mažinimą [21]. Vis dėlto, bakterijų žaliąją sintezę galima laikyti kaip būsimą tvarios nanodalelių gamybos alternatyvų dalimi, kuri dera tiek ekologiškai, tiek ekonomiškai [21,23,24].

1.1.3. Žalioji nanodalelių sintezė, panaudojant grybus

Grybų biotechnologijų ir nanomedžiagų mokslų derinys tapo svarbia tvarių medžiagų tyrimų kryptimi, kuri padeda sukurti tokius darinius kaip metalines nanodaleles pasitelkiant aplinkai draugiškus metodus. Grybai jau seniai yra vertinami dėl savo maistinės sudėties ir vertės, o šiuo metu mokslininkai grybus vertina kaip biochemines platformas, kurios gali gaminti pažangias ir tvarias nanomedžiagas. Pavyzdžiui, tokios rūšys kaip *Daedalea* ir *Pleurotus* buvo naudojamos bimetalinių geležies ir cinko oksido nanodalelių sintezei, kurios pasižymi stipriomis priešgrybelinėmis, antioksidacinėmis ir antibakterinėmis savybėmis [25]. Šios žaliosios sintezės rūšies veikimo principas siejamas su grybų metaboliniu universalumu, įskaitant jų gebėjimą išskirti sudėtingus baltyminės kilmės fermentų ir metabolitų mišinius, kurie padeda redukuoti metalinių dalelių jonus nenaudojant aplinkai pavojingų reagentų [26,27]. Metalinių nanodalelių sintezės shema pavaizduota 3 paveiksle.

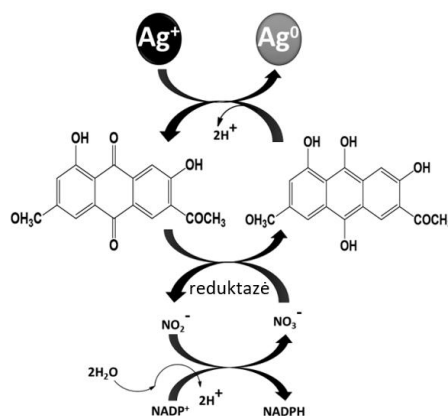


3 pav. Metalinių nanodalelių žaliosios sintezės schema panaudojant grybus [28]

Skirtingai nei cheminės sintezės metodai, kurie dažnai naudoja aplinkai toksiškus stabilizatorius bei reikalauja daug energijos, grybų žaliąją sintezę atitinka žaliosios chemijos principus. Pavyzdžiui, grybai *Taxus baccata* gali būti auginami aplinkai nekenksmingos sąlygomis, kad būtų išgautos sidabro nanodalelės, turinčios platų panaudojimo spektrą, įskaitant antimikrobinių medžiagų kūrimą bei tikslias vaistų pernešimo sistemas. Pasitelkiant auginamas grybų kultūras galima išsaugoti kitus augalinės kilmės išteklius ir kartu išnaudoti jų potencialias farmakologines savybes [29,30].

Grybų žaliąją nanodalelių sintezę dažniausiai gali vykti dviem biologiniais būdais. Tarpląstelinė sintezė remiasi katalizinių biologinių molekulių, tokių kaip nitrato reduktazės, polisacharidų, fenolinių junginių ir organinių rūgščių išskyrimu į aplinką, kurios vykdo metalinių dalelių, jonų redukciją [31,32]. Ląstelinė sintezė prasideda grybų ląstelių viduje, kai metalo jonai prisijungia prie įkrautų ląstelės sienelių. Po šio prisijungimo proceso fermentai metalo jonus redukuoja ir paverčia neutraliomis metalinėmis dalelėmis ląstelės viduje arba tiesiai po plazminė membrana [28]. Šis procesas pavaizduotas 4 paveiksle. Ląstelinės sintezės kelias lemia itin stabilias nanostruktūras,

kurios susidaro kai redukuotos metalinės dalelės agreguojasi kontroliuojant biocheminėmis sąlygomis.



4 pav. Sidabro nanodalelių biosintezės schema [28]

Fusarium grybų gentis pasižymi savo gebėjimu prisitaikyti ir gaminti įvairių tipų metalines nanodaleles. Daugelis šios genties atstovų, įskaitant *F. oxysporum*, *F. solani* ir *F. Semitectum*, sugeba pagaminti įvairių tipų nanodaleles. Pagrindiniai tokių nanodalelių pavyzdžiai būtų sidabro, aukso, platinos, paladžio bei silicio nanodalelės. Šie grybai pasitelkia rūšiai būdingas fermentines ir elektronų pernašą užtikrinančias sistemas [30]. Ypač svarbu, tai, kad NADH nitrato reduktazė skatina vandeniniuose tirpaluose esančių sidabro jonų vartimą į redukuotas metalines daleles, o mažos grybuose esančios molekulės, tokios kaip hidrochinonai, pagreitina elektronų pernašą metalų jonų redukcijos metu [28].

Praktiškai grybai, kurie naudojami žaliojoje nanodalelių sintezėje, turi aiškių pramoninių pranašumų: jie toleruoja dideles metalų koncentracijas, greitai auga pigiose ir paprastose terpėse, gamina gausų kiekį baltyminės kilmės fermentų, kurie padeda redukuoti metalinės kilmės jonus [32,33]. Metalinės nanodalelės, pagamintos naudojant grybus, dažnai pasižymi vienodesne morfologija ir dydžio pasiskirstymu bei didesniu cheminiu stabilumu nei tos, kurios gaminamos pasitelkiant bakterijų kultūras žaliosios sintezės būdu [33].

Eksperimentiniai mokslininkų tyrimai pabrėžia platų grybų žaliosios sintezės potencialą. Pavyzdžiui, *Candida albicans* ekstraktai buvo panaudoti kristalinėms aukso ir sidabro nanodalelėms išgauti, o jūrinis grybas *Aspergillus terreus* buvo panaudotas gaminant seleno nanodaleles, kurių greita, fermentais valdoma sintezė buvo užbaigta per kelias valandas esant pastoviai temperatūrai [33]. Tokie procesai yra patrauklūs ne tik dėl suderinamumo su aplinkosaugos reikalavimais ir tvarumu, bet ir dėl gautų nanodalelių reikšmės įvairioms sritims, tokioms kaip medicina, biologinių sensorių gamyba ar net kosmetika [32,33].

Apibendrinant, šie tyrimai patvirtina grybų vaidmenį kaip efektyvią ir tvarią alternatyvą metalinių nanodalelių sintezei. Įtraukiant grybų fermentinę veiklą, atsparumą metalo dalelėms ir metabolinę įvairovę į nanomedžiagų kūrimo procesus, mokslininkai plėtoja žaliosios sintezės sritį, kuri jungia aplinkosaugą su pažangiausiomis technologinėmis inovacijomis [25,29,33].

1.1.4. Žalioji nanodalelių sintezė, panaudojant augalus

Žalioji nanodalelių sintezė, panaudojant augalus yra viena iš aplinkai nekenksmingų, saugių ir ekonomiškai efektyvių nanodalelių gamybos būdų alternatyvų, kuri pastaraisiais metais sulaukė

didelio mokslininkų dėmesio. Šio metodo ypatumas yra tas, kad jame yra naudojamos biologinės sistemos, tokios kaip augalai, siekiant pakeisti aplinkai kenksmingus chemikalus nanodalelių sintezės metu. Tarp visų žaliųjų sintezės metodų, augalais grįsta žalioji sintezė yra laikoma viena geriausių dėl savo proceso paprastumo, pritaikomumo dideliu mastu ir plačios augalų įvairovės pasirinkimo. Augalų dalys (5 pav.), tokios kaip lapai, žiedai, sėklos, šaknys bei vaisiai, yra gausios fitocheminių junginių – polisacharidų, fenolių, alkaloidų, baltymų ir vitaminų, kurie gali veikti kaip natūralios redukuojančios, stabilizuojančios ir daleles dengiančios medžiagos metalinių nanodalelių gamyboje. Šios biologiškai aktyvios medžiagos ne tik padeda sintetinti metalines nanodaleles, kontroliuojamos jų dydį, formą ir sudėtį, bet ir padeda sumažinti toksiškumą aplinkai. Augalais grįstos žaliosios nanodalelių sintezės pagamintos nanodalelės gali būti pritaikomos žemės ūkyje, maisto moksle, nanomedicinoje ir žmogaus sveikatos srityse [34].



5 pav. Augalinės kilmės medžiagos, kurios naudojamos žaliojoje sintezėje [35]

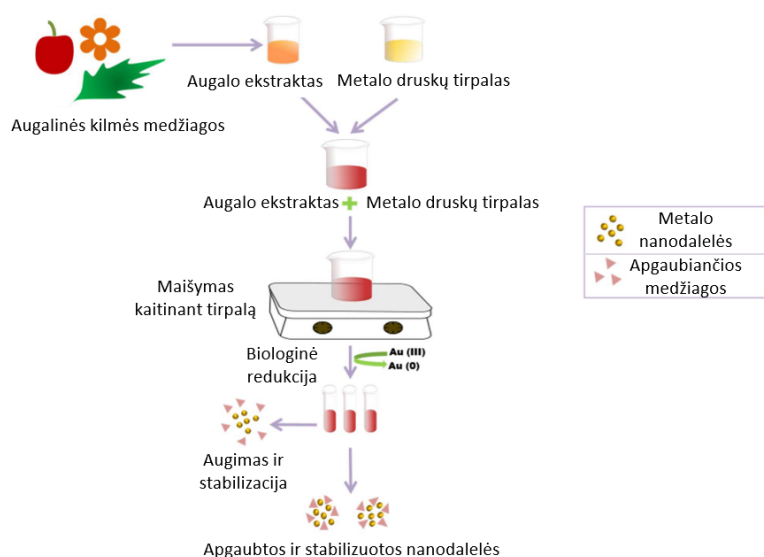
Vienas iš populiariausių tyrinėjamų žaliosios sintezės būdų, panaudojant augalinės kilmės ekstraktus pavyzdžių, yra sidabro nanodalelių sintezė. Lyginant su žaliaisiais sintezės metodais, kuriuose yra naudojami mikroorganizmai, tokie kaip bakterijos ir grybai, augalinės kilmės ekstraktais vykdoma sidabro nanodalelių sintezė yra greitesnė [36]. Šis sidabro nanodalelių sintezės procesas vyksta sumaišius augalinės kilmės ekstraktą su metalo druskos tirpalu, kur parametru, tokių kaip pH, temperatūra, ekstrakto koncentracija, pokyčiai lemia nanodalelių savybes. Žaliosios sintezės metu pagrindinį vaidmenį atlieka biologiškai aktyvios medžiagos, esančios augalinės kilmės ekstrakto, kurios vienu metu veikia kaip redukuojančios ir stabilizuojančios nanodaleles medžiagos. Lapai, žievė, sėklos ir kitos augalinės medžiagos turi biologiškai aktyvių junginių, tokių kaip aminorūgščių, polisacharidų, baltymų ir alkaloidų, kurie skatina sidabro jonų redukciją ir padeda susidaryti stabilioms nanodalelėms [36].



6 pav. Sidabro nanodalelių žaliosios sintezės schema panaudojant augalinės kilmės ekstraktus [35]

Augalinės kilmės pagrindu grįsta nanodalelių sintezė be sidabro taikoma ir kitiems metalams, pavyzdžiui, auksui. Aukso nanodalelių biosintezėi paprastai naudojami vandeniniu pagrindu paruošti augalų ekstraktai, kurie gaunami verdant ir filtruojant augalinį mišinį [37]. Šiuose ekstraktuose yra baltymų ir įvairių fitocheminių junginių, įskaitant fenolius, flavonoidus, alkaloidus ir kitas biologiškai aktyvias medžiagas, kurios dalyvauja aukso metalo jonų redukcijoje ir nanodalelių stabilizavime. Žaliuosiuose nanodalelių sintezės methoduose toksiški sintetiniai redukuojantys reagentai yra visiškai pakeičiami natūraliais susidarančiomis biologiškai aktyviomis medžiagomis, todėl sintezės procesas tampa saugesnis ir tvaresnis [37]. Metalinių nanodalelių sintezė pavaizduota 7 paveiksle.

Pirminiai ir antriniai metabolitai, esantys augalų ekstraktuose, tokie kaip nukleorūgštys, terpenoidai, saponinai ir fenoliniai junginiai, gali efektyviai redukuoti metalų jonus į jų neutralią formą, tuo pačiu padengdami ir stabilizuodami susidariusias nanodaleles [38]. Šis dvigubas funkcionalumas ne tik pagerina nanodalelių stabilumą, bet ir sumažina gamybos sąnaudas, nes nereikia auginti mikroorganizmų kultūrų ar naudoti brangių reagentų [38].



7 pav. Metalinių nanodalelių sintezė panaudojant augalų ekstraktus [37]

Nors pagrindiniai sintezės reakcijų keliai gali būti sudėtingi, tačiau mokslininkų tyrimai rodo, kad antioksidacinės molekulės, ypač flavonoidai, polifenoliai ir fenolinės rūgštys atlieka pagrindinį vaidmenį tiek redukuojant metalų jonus, tiek stabilizuojant susidariusias metalines nanodaleles [35]. Derinant ši augalų biocheminį potencialą su paprastu apdorojimu, augalais grįsta žalioji sintezė suteikia tvarią, lengvai pritaikomą ir biologiškai suderinamą aplinką nanodalelėms gaminti, kurios gali būti panaudojamos įvairiose srityse.

1.1.5. Žaliosios sintezės nanodalelių privalumai ir minusai

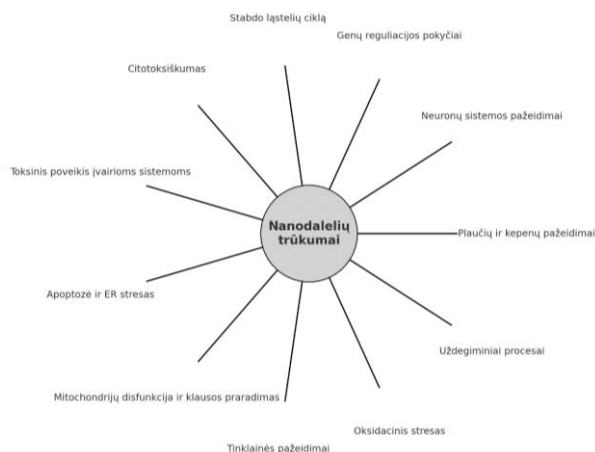
Žalioji sintezė yra viena iš inovatyvių metalinių nanodalelių gamybos metodų, kuris yra pagrįstas augalų ekstraktų ar kitų biologiškai aktyvių reagentų panaudojimu nanodalelių sintezės metu. Šis metodas laikomas ekologišku, nes žaliosios sintezės metu yra išvengiama toksiškų cheminių reagentų, procesai vyksta švelniomis sąlygomis, o pati sintezė yra palyginus su fizikiniais ir cheminiais metodais paprasta ir ekonomiškai. Augalų ekstraktų fitocheminės medžiagos veikia kaip redukuojantys bei stabilizuojantys reagentai, todėl sintezės metu išvengiama papildomų cheminių medžiagų poreikio. Be to, biologinėmis medžiagomis grįstos sintezės būdu galima gauti įvairių metalų nanodaleles, kurios pasižymi plačiomis taikymo galimybėmis medicinoje, aplinkosaugos ir

pramonės srityse. Vis dėlto, šis metodas turi ir tam tikrų trūkumų: dažnai sunku užtikrinti vienodą nanodalelių dydį bei formą, biosintezės procesai paprastai yra lėtesni nei cheminiai. Taip pat, procesų standartizacijos trūkumas riboja šių dalelių pritaikymą pramonėje ir medicinoje. Visi pagrindiniai privalumai ir trūkumai yra apibendrinti žemiau esančioje 2 lentelėje remiantis straipsniais [39,40].

2 lentelė. Žaliosios sintezės privalumai ir trūkumai [39,40]

Privalumai	Trūkumai
Žaliosios sintezės metu nenaudojami toksiški aplinkai reagentai. Gamybos metu nesusidaro kenksmingų šalutinių produktų, todėl dėka žaliųjų procesų mažėja aplinkos tarša.	Žaliosios sintezės metu yra sunku užtikrinti vienodą dalelių dydį, formą ir pasikartojančius rezultatus, nes biologinės žaliavos gali skirtis savo sudėtimi.
Mažesnės energijos sąnaudos lyginant su cheminiais ir fizikiniais nanodalelių gamybos metodais. Procesai nereikalauja aukštos temperatūros, slėgio. Visos reakcijos vyksta švelnesnėmis sąlygomis.	Palyginti su cheminiais metodais, žalioji nanodalelių sintezė vyksta mažesniu greičiu arba gamybos metu pagaminami mažesni kiekiai produktų.
Metalinų nanodalelių gamybai naudojami biologiniai reagentai, kurie yra labiau biologiškai suderinami su žmogaus organizmu. Dėl šios priežasties pagamintos nanodalelės gali būti panaudotos biomedicinos srityse.	Pagamintos nanodalelės žaliosios sintezės metu vis tiek gali būti toksiškos gyviesiems organizmams ar aplinkai. Pavyzdžiui, sidabro nanodalelės gali sukelti genotoksiškumą, dėl kurio pažeidžiama DNR, taip pat šios nanodalelės gali sumažinti mitochondrijų aktyvumą ar skatinti apoptozę. Aukso nanodalelės gali sukelti oksidacinį stresą kepenų ląstelėse. Įkvėptos nanodalelės gali patekti į smegenų sritį per kvėpavimo takus.
Augalų ekstraktų bei mikroorganizmų žaliavos yra pigesnės, o pats procesas nereikalauja papildomų brangių stabilizatorių bei katalizatorių.	Sunku žaliuosius sintezės procesus atlikti dideliu mastu.
Žaliosios sintezės metu galima pagaminti įvairių metalų nanodalelių, kurios pritaikomos skirtingose srityse. Pavyzdžiui, medicinoje, aplinkosaugoje, maisto pramonėje.	Nėra globalios vieningos standartizacijos, todėl klinikinė plėtra ir komercinė gamyba stringa. Trūksta tarptautinių aiškių taisyklių ir išsamių tyrimų.

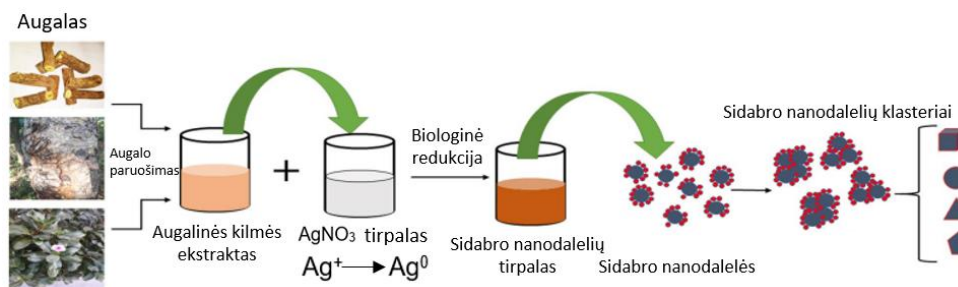
Nors žalioji sintezė literatūroje dažnai pristatoma kaip ekologiškas ir saugus metodas, tačiau vis daugiau tyrimų rodo, kad biologiškai aktyviomis dalelėmis išgautos metalinės nanodalelės, ypač sidabro (AgNP), gali turėti citotoksiinį poveikį žmogaus organizmui. Jos geba prasiskverbti pro ląstelių plazminę membraną kertant biologinius barjerus, kauptis įvairiuose organuose bei skatinti oksidacinį stresą ir uždegiminius procesus. Šie neigiami poveikiai yra pavaizduoti paveiksle, kuris parodo, kokias žmogaus organizmo sistemas gali pažeisti metalinės sidabro nanodalelės žmogaus organizme [41]. Galimi AgNP poveikiai žmogaus organizmui pavaizduoti 8 paveiksle.



8 pav. Galimi kenksmingi poveikiai žmogaus organizmui [42]

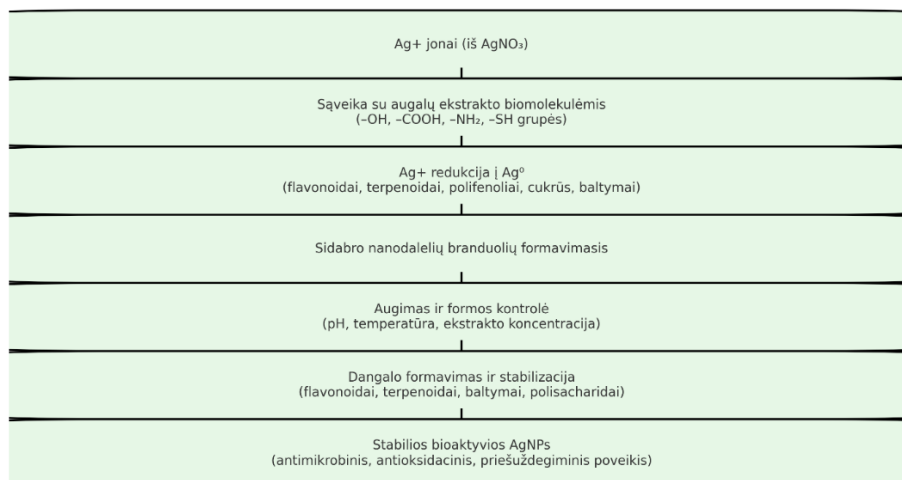
1.2. Sidabro nanodalelių žaliosios sintezės mechanizmas

Žalioji sidabro nanodalelių (AgNP) sintezė, panaudojant aktyvias biologines augalines medžiagas, išryškėjo kaip tvari ir ekologiška alternatyva įprastiems fizikiniams ir cheminiams nanodalelių gamybos būdams. Pagrindinis šios biologinės sintezės mechanizmas įprastai siejamas su redukcijos ir oksidacijos reakcijomis, kurių metu metaliniai sidabro jonai Ag^+ yra redukuojami iki neutralios sidabro formos Ag^0 . Tai nutinka dėka augaliniuose ekstraktuose esančių aktyvių biomolekulių, o vėliau neutralios redukuotos AgNP stabilizuojamos natūraliais dangalų formuojančiais biologiniais junginiais [43]. Bendrinė AgNP biosintezės schema pateikta 9 paveiksle, kuriame vaizduojamas nanodalelių sintezės procesas.



9 pav. AgNP formavimosi mechanizmas taikant žaliąją sintezę [44]

Augalų ekstraktai yra ypač veiksmingi AgNP sintezėje, nes augalai gamina daugybę antrinių metabolitų ir biologiškai aktyvių molekulių, kurios pasižymi redukuojančiomis ir nanodaleles stabilizuojančiomis savybėmis. Augalų dalyse, tokiose kaip lapai, žievė, sėklos, šaknys, žiedai ir vaisiai, yra angliavandenių, baltymų, fermentų, flavonoidų, terpenoidų, alkaloidų, taninų, aminorūgščių ir vitaminų. Daugelis šių medžiagų pasižymi ir redukuojančiomis ir metalines nanodaleles stabilizuojančiomis, dalelių dangalų formuojančiomis savybėmis [45]. Sumaišius biologiškai aktyvų augalinės kilmės ekstraktą su sidabro druskų tirpalu, funkcinės grupės, tokios kaip $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$ ir $-\text{SH}$, esančios baltymuose ir fenoliniuose junginiuose, prisijungia prie sidabro jonų Ag^+ , sukeliant biomolekulių komformacijas. Tokiu būdu yra palengvinama metalinių dalelių redukcija į neutralias metalines nanodaleles. Tuo pat metu tokios biologiškai aktyvios molekulės kaip flavonoidai, terpenoidai ir polioliai adsorbuojasi, prisijungia prie nanodalelių paviršiaus, užkertant kelią metalinių AgNP agregacijai ir užtikrina dalelių stabilumą [46]. Apibendrinta žilioji AgNP sintezė aprašyta žemiau esančiame 10 paveiksle.



10 pav. Apibendrinta AgNP gamybos schema [46]

Žaliąją AgNP sintezę stipriai veikia reakcijos sąlygos. Parametrai, tokie kaip augalinės kilmės ekstrakto koncentracija, metalo druskų tirpalo koncentracija, reakcijos temperatūra, pH bei reakcijos laikas lemia nanodalelių branduolių susiformavimą, nanodalelių augimo greitį ir galutinę nanodalelių paviršiaus morfologiją [47]. Pavyzdžiui, didesnė augalinės kilmės ekstrakto koncentracija iš pradžių gali paspartinti metalinių dalelių susidarymą ir padeda suformuoti mažas bei stabilias nanodaleles.

Tačiau per didelė koncentracija augalinio ekstrakto gali sukelti dalelių antrinę redukciją jau susiformavusiose nanodalelėse, kas gali nulemti nanodalelių agregaciją ir didesnę dalelių dydį. Keičiant tirpalo pH į šarminę pusę, gali padėti skatinti nanodalelių agregatų susiformavimą ir vienodą dydžio pasiskirstymą, o rūgštinės sąlygos sulėtina sintezės procesą ir sukelia dalelių agregaciją. Tirpalo temperatūra taip pat prisideda prie nanodalelių savybių pokyčių, pavyzdžiui, morfologijos. Kambario temperatūroje dažniausiai susidaro sferinės formos nanodalelės, o pakelta temperatūra gali lemti skirtingą AgNP paviršiaus susidarymą.

Svarbu paminėti, kad augalų biologiniais ekstraktais grįsta žilioji AgNP sintezė nėra tik paprastas redukcijos procesas. Žaliosios sintezės metu vyksta ir specifinės biologinių molekulių tarpusavio sąveikos, kurios būtent ir nulemia galutinę nanodalelių struktūrą. Įvairūs junginiai, tokie kaip angliavandeniai, sacharozė ir fruktozė, veikia kaip reakcijos katalizatoriai bei nanodalelių stabilizatoriai, o terpenoidai veikia kaip paviršiaus aktyviosios medžiagos, kurios adsorbuojasi prie metalinių dalelių paviršiaus. Taip yra kontroliuojamas metalinių AgNP augimo procesas ir užkertami tolimesni agregacijos procesai. Taip pat medžiagos, kurios pasižymi dengiančiomis ir apgaubiančiomis savybėmis gali selektyviai prisijungti prie skirtingų nanodalelės kristalinių plokštumų. Tokiu būdu yra reguliuojama nanodalelių paviršiaus energija, dydis, forma bei biologinis nanodalelių aktyvumas [48].

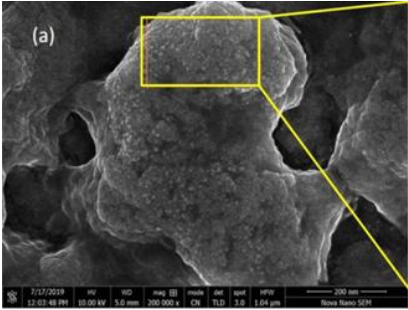
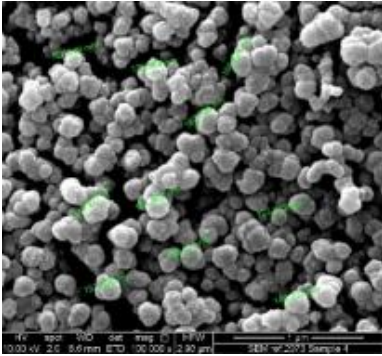
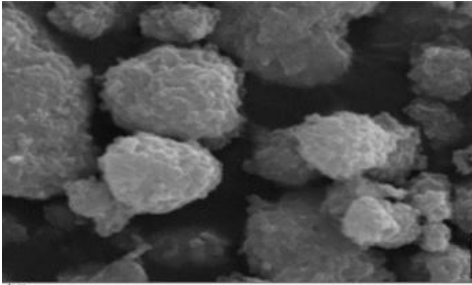
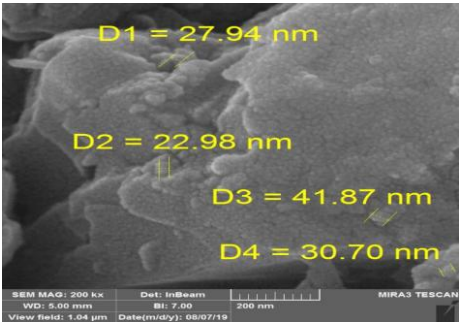
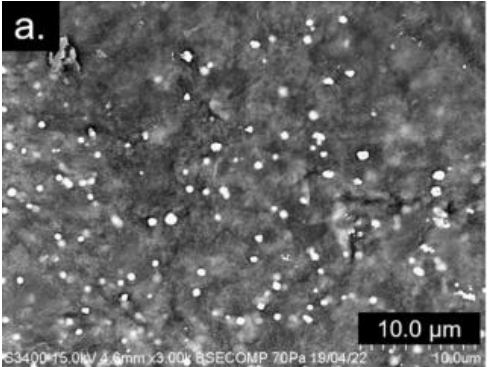
Apibendrinant, galima teigti, kad žaliosios AgNP sintezės mechanizmas, panaudojant augalinės kilmės ekstraktus, apjungia įvairius fermentinius redukcijos ir oksidacijos procesus bei natūraliai pasireiškiančius stabilizacijos procesus, kurie vyksta ir gamtoje. Didelė augalinės kilmės biologinių molekulių įvairovė suteikia tiek redukuojančias savybes, tiek apgaubiančias bei stabilizuojančias nanodalelių savybes, kurios galiausiai nulemia gautų metalinių nanodalelių stabilumą ir biologinį aktyvumą. Šios itin sudėtingos biologinių molekulių sąveikos su metalinių dalelių jonais pabrėžia, kodėl augalų ekstraktai yra itin veiksmingi ir universalūs žaliajai AgNP sintezei.

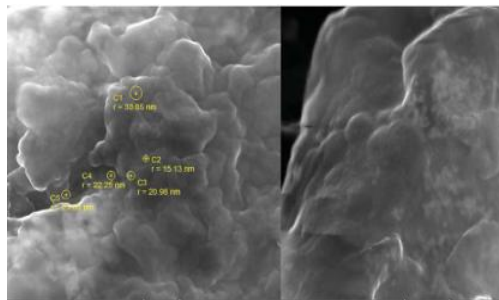
1.2.1. Sidabro nanodalelių savybės

AgNP pasižymi unikaliomis optinėmis, struktūrinėmis ir morfologinėmis savybėmis, kurios priklauso nuo jų dydžio, formos bei sintezės metodo. Šių savybių įvairovė lemia nanodalelių funkcionalumą ir taikymo galimybes biomedicinoje, katalizėje, antimikrobinėje apsaugoje bei kitose srityse. 3 lentelėje apibendrinti įvairių tyrimų duomenys, kuriuose nagrinėjami AgNP paviršiaus plazmoninio rezonanso (SPR) bangos ilgio intervalai, morfologinės charakteristikos, nustatytos naudojant skenuojančiosios elektroninės mikroskopijos (SEM) metodą, ir kristalito dydžiai, gauti rentgeno difrakcijos (XRD) analize. Šie parametrai padeda įvertinti nanodalelių morfologiją ir jų sintezės sąlygų įtaką galutinėms fizikinėms bei cheminėms savybėms. Taip pat, analizuojant tokius parametrus galima tiksliau parinkti optimalius AgNP sintezės metodus, siekiant užtikrinti pageidaujamas nanodalelių funkcines savybes konkrečiose technologinėse ar biomedicininėse srityse. Priklausomai nuo AgNP morfologijos, šios nanodalelės gali būti tikslingai parenkamos įterpti

į elektrinio verpimo būdu gautas neaustinės medžiagos. Toks dalelių įterpimas padeda sukurti pažangias medžiagas, kurios pasižymi pagerintomis mechaninėmis ir antimikrobinėmis savybėmis.

3 lentelė. AgNP, kurios suformuotos žaliosios sintezės būdu, savybės ir pavyzdžiai

SPR (nm)	SEM	XRD	Nuotrauka	Literatūros šaltinis
Nuo 415 iki 439	10-25 nm sferinės formos nanodalelės	Kristalito dydis 7nm, didžiausia smailė (111)		[49]
419	90 nm dydžio sferinės formos nanodalelės	N/A		[50]
417	6.11 – 9.66 nm sferinės formos nanodalelės	Kristalitų dydis 12.17 nm, didžiausia smailė (111)		[51]
Nuo 432 iki 440	14 nm dydžio sferinės formos nanodalelės	Didžiausia smailė (111)		[52]
420	50 nm dydžio gėlės formos nanodalelės	Didžiausia smailė (200)		[53]

SPR (nm)	SEM	XRD	Nuotrauka	Literatūros šaltinis
410	15-33nm dydžio nanodalelės	N/A		[54]

3 lentelėje galima pastebėti, kad nanodalelės gali būti nuo kelių iki kelių dešimčių nanometrų dydžio, dažniausiai sferinės, tačiau priklausomai nuo sintezės sąlygų gali įgyti ir kitokių formų, pavyzdžiui, gėlių formų. Lentelėje taip pat nurodyti šaltiniai, kuriuose aprašytos šių nanodalelių savybės, leidžiantys palyginti gautus rezultatus ir patvirtinti jų patikimumą.

1.2.2. Sidabro nanodalelių panaudojimo sritys

AgNP yra vienos iš plačiausiai tyrinėjamų nanodalelių dėl savo išskirtinių fizinių, cheminių ir biologinių savybių. Jų itin mažas dydis ir skersmuo suteikia didelį paviršiaus plotą ir aukštą reaktyvumą, leidžiantį stipriai sąveikauti su biologinėmis sistemomis. Dėl to AgNP pasižymi plačiu taikymu medicinoje, įskaitant antibakterinį, antioksidacinį, priešvėžinį ir žaizdų gijimą skatinantį poveikį. Toliau pateiktoje 4 lentelėje yra apibendrinamos pagrindinės biomedicininės AgNP taikymo sritys, remiantis išsamia mokslininkų M. Fahimo su bendraautoriais apžvalga [55], kurioje pabrėžiamas žaliosios sintezės būdu pagamintų AgNP potencialas kaip veiksmingų priemonių šiuolaikiniame sveikatos sektoriuje.

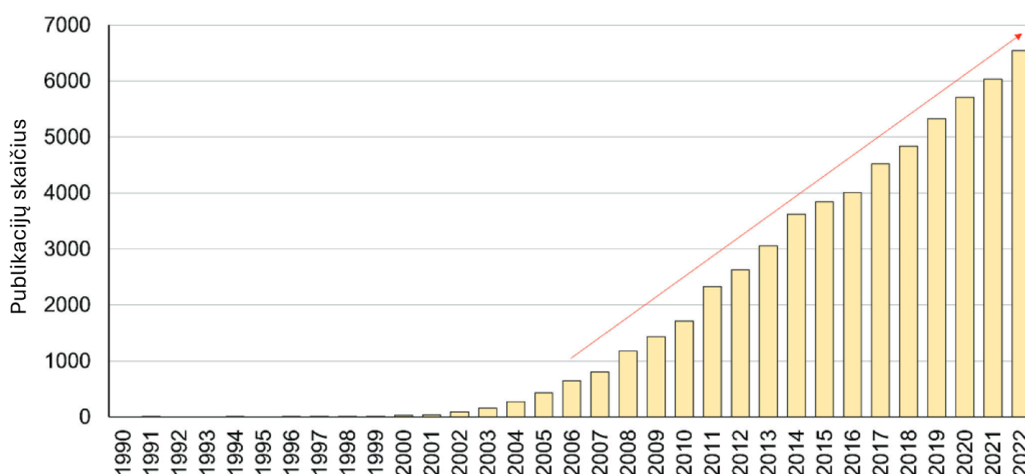
4 lentelė. AgNP panaudojimo sritys [55]

Panaudojimo sritis	Apibūdinimas
Antibakterinis aktyvumas	AgNP yra itin veiksmingos kovojant su daugybe bakterijų rūšių, įskaitant tiek gramteigiamas, tiek gramneigiamas bakterijų rūšis. Šių metalinių nanodalelių mažas dydis ir didelis paviršiaus plotas leidžia stipriai sąveikauti su bakterijų membranomis, sukeliant jų struktūros pažeidimus, trukdant svarbių fermentų veiklai bei slopinant kvėpavimo procesus. Be to, jos gali generuoti reaktyviasias deguonies formas, dar labiau paveikdamos bakterijų ląstelių gyvybines funkcijas. AgNP, kurios pagamintos žaliuoju sintezės būdu ir stabilizuotos augalinės kilmės junginiais, tokiais kaip flavonoidai ir fenoliniai junginiai, pasižymi geresniu stabilumu, mažesniu toksiškumu ir sustiprintu antibakteriniu poveikiu net prieš daugeliui vaistų atsparius patogenus. Tai daro jas perspektyviomis alternatyvomis tradiciniams antibiotikams.
Antioksidacinis aktyvumas	Augalinės kilmės ekstraktais pagamintas AgNP demonstruoja stiprų laisvųjų radikalų šalinimo gebėjimą. Jų mažas dydis ir didelis paviršiaus plotas padidina reaktyvumą, o natūralūs augalų ekstraktų stabilizuojantys junginiai suteikia papildomų antioksidacinių savybių. Šios nanodalelės neutralizuoja radikalus perduodamos elektronus, taip veiksmingai mažindamos oksidacinį stresą biologinėse sistemose. Kai kurios žaliuoju sintezės būdu pagamintos AgNP beveik visiškai pašalina DPPH bei ABTS, radikalus antioksidaciniam aktyvumui matuoti, ar vandenilio peroksido radikalus, todėl jos laikomos perspektyviomis antioksidacinėmis medžiagomis.
Priešvėžinis aktyvumas	Ekologiškai sintezuotos AgNP parodė reikšmingą citotoksinį poveikį įvairioms vėžio ląstelių rūšims, įskaitant krūties, gimdos kaklelio, plaučių, kepenų ir prostatos vėžį. Jų priešvėžinis veikimo mechanizmas apima kelis kelius: oksidacinio streso generavimą, DNR pažeidimą, mitochondrijų sutrikdymą. Jos taip pat slopina

Panaudojimo sritis	Apibūdinimas
	ląstelių ciklo progresavimą ir trikdo signalinius kelius, kuriais perduodama informacija ląstelėms ar augti bei daugintis. Priešvėžinis poveikis yra priklausomas nuo nanodalelių dozės. Didesnės koncentracijos nanodalelių tirpalai ryškiai mažina vėžinių ląstelių išgyvenamumą. Šie rezultatai pabrėžia jų potencialą kaip ekologiškų medžiagų vėžio terapijoje.
Žaizdų gijimas	AgNP pagreitina žaizdų gijimą, sujungiant antimikrobines savybes su audinių atsinaujinimo skatinimu. Jos padeda užkirsti kelią infekcijoms žaizdos vietoje, kartu spartindamos jos užsidarymą ir mažindamos uždegimą. AgNP gali būti įterptos į biomedžiagas, tokias kaip hidrogeliai, nanokompozicinės plėvelės ar chitozano pagrindu pagaminti nešikliai, kurie ženkliai pagerina gijimo rezultatus, lyginant su tradiciniais tvarsčiais. AgNP pagrindu sukurti preparatai yra perspektyvūs pažangių medžiagų klinicinei žaizdų priežiūrai medžiagos, kurios ateityje gali pakeisti esamus, tradiciškai naudojamus tvarsčius.

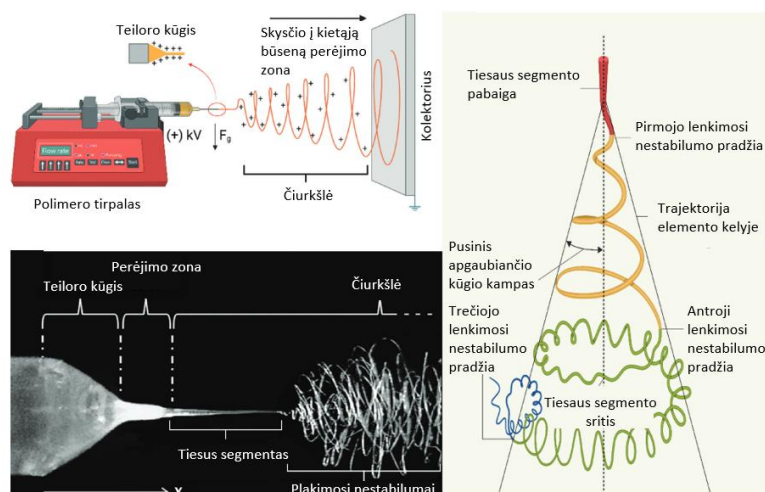
1.3. Elektrinis verpimas

Elektrinis verpimas yra sparčiai besivystantis ir itin populiarėjantis neaustinių medžiagų iš nanomikrogijų gamybos metodas, kuris išsiskiria itin mažu pagamintų gijų skersmeniu, dideliu paviršiaus ir tūrio santykiu bei reguliuojamu produkto porėtumu [56,57]. Nors elektrostatinų jėgų taikymo gijoms formuoti principas buvo aprašytas dar 1930 metais, tačiau reikšminga šios technologijos pažanga prasidėjo nuo 1990 metų. Nuo to laiko elektrinis verpimas tapo nepakeičiamu įrankiu vienmačių nanostruktūrų, taip pat sudėtingų dvimačių membraninių struktūrų bei trimatės struktūros karkasų gamybai [57,58]. Nuolatinis šios technologijos tobulinimas yra išskiriamas į kelis technologinius etapus: įprastinį elektrinį verpimą bei elektrodo pagalba vykdomą elektrinį verpimą [56]. Pastaraisiais metais mokslinių straipsnių apie elektrinį verpimą dar labiau išaugo ir tą galime pastebėti 11 paveiksle, kuris parodo tikslus skaičius apie publikuotus straipsnius šioje tematikoje.



11 pav. Mokslinių straipsnių, kurie susiję su elektriniu verpimu, kaita per pastaruosius 20 metų [57]

Ši technologija remiasi paprasta įranga, kurią sudaro aukštos įtampos maitinimo šaltinis, švirkšto pompa su polimero tirpalu, metalinė adata ir gijų surinkimo plokštelė. Pritaikius įtampą, tirpalo lašelio gale kaupiasi krūviai, o pats lašelis pailgėja į kūgio formą, kuri vadinama Teiloro kūgiu. Kai elektrostatinė atstūmimo jėga viršija paviršiaus įtempimą, išleidžiama plona tirpalo srovės gija. Pradžioje, ši tiesi gija greitai tampa nestabili, ima suktis spirale, lenktis ir plaktis. Dėl šių nestabilumų tirpalo srovės pluoštai vis labiau suplonėja. Išpurkštoje čiurkšlėje pradeda vykti tirpiklio garavimas arba lydalo atvėsimas, todėl prasideda ištirpintos medžiagos sukietėjimas, o gauti pluoštai nusėda ant kolektoriaus, sudarydami neaustines medžiagas iš gijų (12 pav.) [56,58,59].



12 pav. Elektrinio verpimo pagrindiniai veikimo principai ir proceso iliustracijos [57]

Gautų gijų savybės priklauso nuo polimero savybių, technologinio proceso parametrų ir aplinkos veiksnių. Pavyzdžiui, didesnė įtampa gali lemti plonesnio skersmens nanogijas, tačiau per aukšta įtampa padidina skystos medžiagos srauto greitį, dėl to gijų skersmuo didėja. Panašiai, tiek per maža, tiek per didelė drėgmė gali sukelti įvairių defektų, kartais net sulėtina tirpiklio garavimo greitį [56,57,59]. Panašūs parametrai ir veiksniai, nuo kurių priklauso pagaminamų nanogijų savybės yra išvardinti 5 lentelėje. Šių sąsajų supratimas padeda mokslininkams tiksliai reguliuoti nanogijų morfologiją ir optimizuoti elektrinio verpimo rezultatus.

5 lentelė. Elektrinio verpimo proceso parametrai ir veiksniai nanogijų morfologijai [57]

Parametro tipas	Parametras	Veiksny nanogijoms
Tirpalo parametrai	Tirpalo koncentracijos didėjimas	Didėja gijų skersmuo, nesiformuoja lašeliai
	Tirpalo klampos didėjimas	Didėja gijų skersmuo, nesiformuoja lašeliai
	Tirpalo molekulinės masės didėjimas	Nesiformuoja lašeliai
	Paviršiaus įtempimo mažėjimas	Nanoplūšto formavimasis
	Laidumo didėjimas	Mažėja gijų skersmuo, nesiformuoja lašeliai
Proceso parametrai	Įtampos didinimas	Mažėja gijų skersmuo
	Atstumo tarp adatos ir kolektoriaus didinimas	Mažėja gijų skersmuo, nesiformuoja lašeliai
	Tėkmės greičio didinimas	Didėja gijų skersmuo
Aplinkos parametrai	Temperatūros didėjimas	Mažėja gijų skersmuo
	Oro drėgmės didėjimas	Gali atsirasti medžiagos defektų dėl hidrofiliškumo

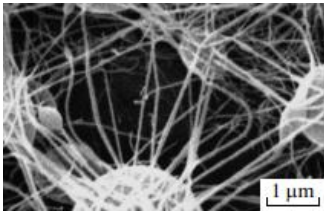
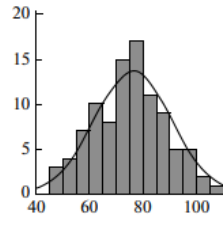
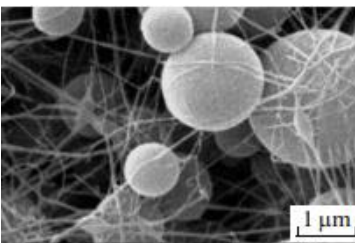
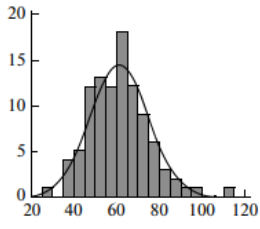
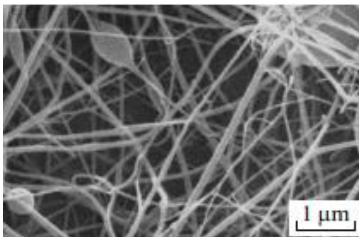
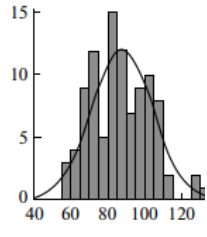
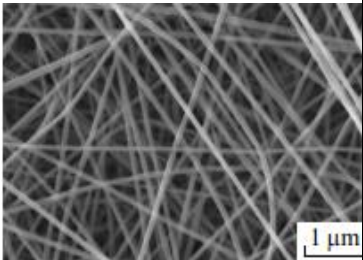
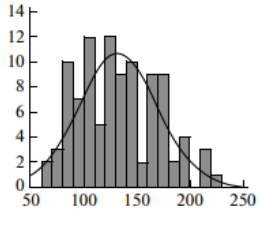
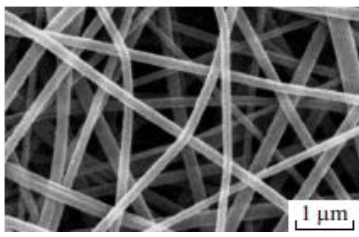
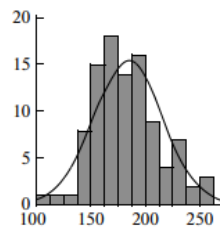
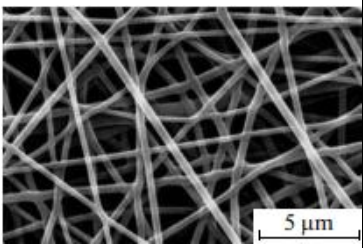
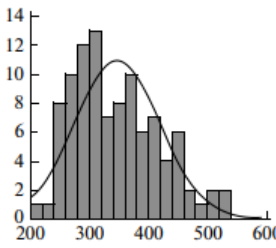
Elektriniu verpimu pagamintos neaustinės medžiagos iš nano-mikrogijų gali būti pritaikytos įvairiose srityse: biomedicinos inžinerijoje, vaistų pernašos technologijose, žaizdų gydymo technologijose, energijos kaupimo prietaisuose, aplinkosaugos technologijos, filtravimo sistemose bei išmaniose medžiagose. Be polimerų, elektrinis verpimas leidžia gaminti hibridinius nanoplūštus, į kurių sudėtį gali būti įtraukiamos keramikos, metalai, anglis ir organinių-neorganinių junginių kompozitai, tokiu būdu dar labiau išplečiant galutinių medžiagų funkcines galimybes [56,57,58]. Elektrinio verpimo didžiausias privalumas - gebėjimas generuoti nanometrinio dydžio neaustines medžiagas su

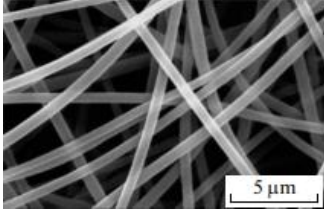
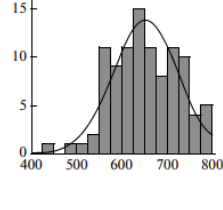
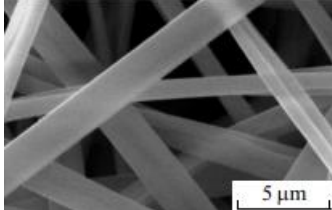
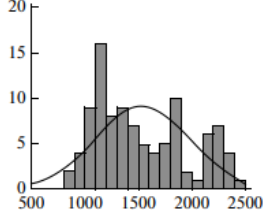
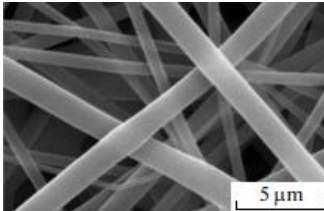
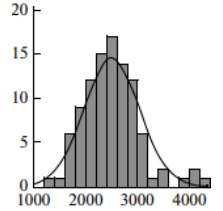
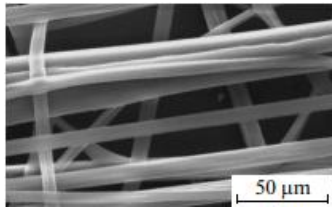
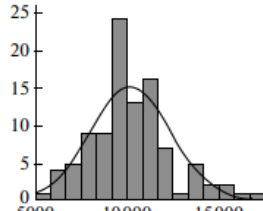
kontroliuojama morfologija, poringumu ir sudėtimi. Šį sudėtingą technologinį metodą lemia tirpalo savybių, veikimo parametrų ir aplinkos sąlygų sąveika, kurių kiekvieną būtina kruopščiai suderinti, kad būtų pasiekti norimi rezultatai [56,57,59].

1.3.1. Polivinilpirolidonas (PVP)

Polivinilpirolidonas (PVP) yra svarbus vinilo polimeras, vertinamas dėl gero tirpumo vandenyje ir organiniuose tirpikliuose, didelio cheminio ir terminio stabilumo, biologiško skaidumo bei gebėjimo sudaryti kompleksus tiek su hidrofilinėmis, tiek su hidrofobinėmis medžiagomis. PVP pasižymi puikiu biologišku suderinamumu ir labai mažu citotoksiškumu, todėl plačiai taikomas farmacijos ir biomedicinos srityse. JAV Maisto ir vaistų administracija jį pripažįsta saugiu biologiniam naudojimui. Nepaisant palankių savybių, PVP vienas pasižymi ribotu mechaniniu stiprumu, todėl jo taikymas kai kuriose srityse yra ribotas [60]. Moksliniame straipsnyje [61], kurį parengė K. Nasouri ir A. Mousavi Shoushtari, buvo ištirtos ir palygintos polimero PVP elektrinio verpimo galimybės naudojant skirtingus tirpiklius ir įvairias masės koncentracijas. Tyrime nagrinėti tirpikliai buvo DMF ir etanolis, kuriuose PVP gerai tirpsta. Rezultatai parodė, kad PVP ir DMF tirpaluose elektrinio verpimo būdu tinkamos struktūros nanogijos susidaro esant 12–30 % koncentracijai. Naudojant etanolį, nanogijos formuojasi platesniame intervale, nuo 8 iki 30 %, tačiau tvarkingiausia struktūra gaunama esant 16 % koncentracijai [61]. Tyrimo rezultatai apibendrinti 6 lentelėje, kurioje pateikti tirpikliai, PVP masės koncentracijos, SEM vaizdai bei vidutinis gijų skersmuo.

6 lentelė. PVP neaustinių pluoštų SEM nuotraukos ir gijų skersmens pasiskirstymo kreivės prie skirtingų tirpiklių koncentracijų [61]

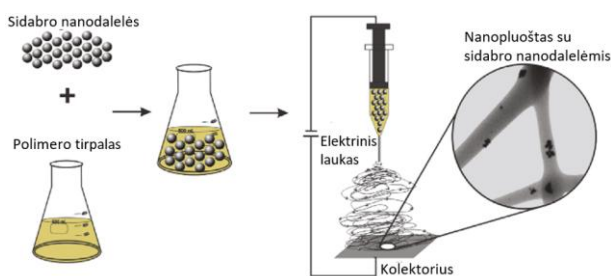
Skirtingų koncentracijų PVP DMF tirpiklyje. SEM nuotraukos	Vidutinis gijų skersmuo, nm	Skirtingų koncentracijų PVP etanolio tirpiklyje. SEM nuotraukos	Vidutinis gijų skersmuo, nm
 8 wt%		 5 wt%	
 10 wt%		 6 wt%	
 12 wt%		 8 wt%	

Skirtingų koncentracijų PVP DMF tirpiklyje. SEM nuotraukos	Vidutinis gijų skersmuo, nm	Skirtingų koncentracijų PVP etanolio tirpiklyje. SEM nuotraukos	Vidutinis gijų skersmuo, nm
 20 wt%		 16 wt%	
 30 wt%		 30 wt%	

K. Nasouri su bendraautoriais tyrime [62] buvo nagrinėtos polimero PVP elektrinio verpimo galimybės, naudojant skirtingus tirpiklius. Tyrimo rezultatai parodė, kad esant 14 % polimero masės koncentracijai tinkama nanogijų morfologija susidaro tik naudojant etanolio ir DMF tirpiklius. Tai leidžia daryti išvadą, kad elektrinio verpimo procesams, siekiant gauti vientisas ir be defektų PVP mikro-nanogijas, būtina parinkti tokį tirpiklį, kuris užtikrintų pakankamą polimero tirpumą.

1.4. Neaustinių medžiagų, suformuotų elektrinio verpimo būdu su AgNP savybių analizė

Elektrinis verpimas yra universalus metodas itin plonų neaustinių medžiagų iš nanogijų gamyboje, kuris suteikia galimybę tiksliai valdyti nanomedžiagos nanogijų matmenis bei morfologinę struktūrą. Įterpiant nanodaleles į gijų verpimo procesą, ši technologija leidžia sukurti nanokompozitines medžiagas su daugiafunkcinėmis savybėmis, kurios gerokai pranoksta įprastų polimerų panaudojimo galimybes [63]. Priklausomai nuo taikomo metodo, nanodalelės gali būti įmaišomos tiesiai į polimero tirpalą prieš verpimo procesus arba įterpiamos po to, atliekant papildomą medžiagos apdorojimą. Tiesioginio maišymo metodas yra ypatingai vertinamas dėl proceso paprastumo ir efektyvumo, kuomet paruoštas koloidinis AgNP tirpalas yra sumaišomas su polimero tirpalu prieš elektrinio verpimo procesą. Šis metodas ne tik užtikrina tolygų nanodalelių pasiskirstymą, bet ir įterpia AgNP į skaidulų matricą, išsaugant struktūros vientisumą [63]. 13 paveiksle yra pavaizduota AgNP įterpimo į elektrinį verpimą schema.



13 pav. Elektrinio verpimo metu įterptų AgNP schema [64]

AgNP turintys nanopluoštai pasirodė ne tik veiksmingi medicinos srityje, pavyzdžiui, žaizdų tvarstyme, implantuose, bet ir aplinkosaugos technologijose. Vienos iš tokių aplinkosauginių

technologijų būtų filtravimo sistemos bei vandens valymo membranos. Padidėjęs tokių sistemų hidrofilinis aktyvumas ir pralaidumas, jungiant kartu su nanodalelių antibakteriniu poveikiu, daro tokius nanopluoštus itin patrauklius ekologiškoms ir tvarių technologijų sritims [65]. Apibendrinant, elektrinio verpimo būdu pagamintos neaustinės medžiagos, į kurias įterptos AgNP, sudaro perspektyvią pažangių kompozitų klasę. Tokių medžiagų lengvai reguliuojama struktūra, ilgalaikis antimikrobinis aktyvumas ir pritaikomumas medicinos bei aplinkosaugos sektoriuose atskleidžia didelį jų potencialą kaip naujos kartos funkcinių medžiagų klasę [63,64,65].

1.5. Skyriaus apibendrinimas

Žalioji sintezė išsiskiria savo tvarumu, ekologiškumu bei paprastumu, nes metalinių nanodalelių gamyboje naudojamos natūralios biologiškai aktyvios medžiagos, tokios kaip augalų ekstraktai, bakterijos ir grybai. Tokie biocheminiai procesai leidžia išvengti kenksmingų reagentų ir sudėtingų cheminių reakcijų, todėl šis metodas laikomas aplinkai draugiška alternatyva tradiciniams sintezės būdams. Žaliosios sintezės metu susidariusios nanodalelės pasižymi dideliu paviršiaus plotu, reaktyvumu ir biologišku suderinamumu, todėl plačiai taikomos medicinoje, elektronikoje, žemės ūkyje ir aplinkosaugos srityse. Augalinės kilmės medžiagos žaliojoje sintezėje yra vertinamos dėl jų gausaus fitocheminių junginių kiekio, kurie veikia kaip redukuojantys ir stabilizuojantys reagentai, leidžiantys kontroliuoti dalelių paviršiaus morfologiją. Toks biologinių sistemų įvairiapusiškumas suteikia galimybę gauti skirtingų savybių nanodaleles, tinkamas konkrečioms taikymo sritims. Aptariant žaliosios sintezės privalumus ir trūkumus, išryškėja, kad šis metodas yra ne tik ekonomiškai ir ekologiškai, bet ir lankstus, nes leidžia išgauti įvairių metalų nanodaleles be toksiškų reagentų panaudojimo. Vis dėlto, išlieka problemos, kurios yra susijusios su dalelių dydžio bei formos vienodumu, sintezės proceso lėtumu ir standartizacijos trūkumu. Ypatingas dėmesys skiriamas AgNP sintezės procesui, kurio metu augalų ekstraktuose esančios biomolekulės: flavonoidai, terpenoidai ir fenoliniai junginiai redukuoja sidabro jonus ir stabilizuoja susidariusias daleles. Tokios nanodalelės pasižymi stipriomis antibakterinėmis, antioksidacinėmis ir priešvėžinėmis savybėmis, todėl plačiai taikomos biomedicinoje bei farmacijoje. Technologiniu požiūriu svarbus vaidmuo tenka elektrinio verpimo metodui, leidžiančiam formuoti itin plonus polimerinius pluoštus, į kuriuos galima įterpti AgNP. Tokiu būdu sukuriamos kompozitinės medžiagos, pasižyminčios antibakteriniu aktyvumu, dideliu pralaidumu ir mechaniniu stabilumu, o jų gamyba dera su tvarios chemijos principais. PVP naudojimas šiuose procesuose užtikrina gerą dalelių pasiskirstymą ir biologišką suderinamumą, todėl tokios medžiagos tampa itin perspektyvios tiek medicininiuose tvarsčiuose, tiek filtravimo ar aplinkosaugos technologijose. Apibendrinant, galima teigti, kad žalioji nanodalelių sintezė atveria naujas galimybes kurti tvarias, efektyvias ir inovatyvias medžiagas, kurios prisideda prie aplinkosaugos ir medicinos pažangos.

2. Tvarios neaustinių medžiagų gamybos eksperimentiniai tyrimai

2.1. Augalinio tirpalo paruošimas

2.1.1. Žaliavos pasirinkimas ir paruošimas

Augalinės kilmės tirpalo paruošimui buvo naudojami paprasti džiovinti medetkų (*Callendula officinalis*) žiedlapiai (gamintojas „Herba Humana“, UAB). Ši augalinės kilmės žaliava pasirinkta dėl gausaus fitocheminių junginių įvairovės. 14 paveikslo nuotraukose galima pamatyti, kokie buvo naudojami džiovintų medetkų žiedlapiai ir kaip buvo paruošti tirpalo gamybai, siekiant užtikrinti biologiškai aktyvių junginių išsiskyrimą tolimesniuose AgNP sintezės procesuose.



14 pav. Medetkos (*Callendula officinalis*)

2.1.2. Ekstrakto paruošimas

Šiame tyrime tirpikliu pasirinktas buvo distiliuotas vanduo, kadangi tai aplinkai nekenksminga ir paprasta priemonė, kuri įprastai yra naudojama moksliniuose tyrimuose. Ekstrakto paruošimo metodika aprašyta H. Padalia su bendraautoriais atliktame tyrime [66] ir distiliuotas vanduo buvo naudotas kaip tirpiklis. Šiame darbe į cheminę stiklinę buvo įpilta 300 ml distiliuoto vandens ir suberta 30 g džiovintų žiedlapių. Bendro augalinės kilmės tirpalo santykis 1:10, džiovintų medetkų žiedlapių su distiliuotu vandeniu. Žemiau pateiktoje 15 nuotraukoje galima pamatyti distiliuotu vandeniu užpildytus medetkų žiedlapius, kurie paruošti augalinio tirpalo ekstrakto gamybai.



15 pav. Augalinės kilmės ekstraktas

2.1.3. Ekstrahavimo etapas

Norint padidinti biologiškai aktyvių junginių išsiskyrimą į tirpiklį, augalinės kilmės tirpalas buvo kaitintas magnetine maišykle su kaitinimo funkcija. Ekstrahavimas atliktas 60 °C temperatūroje, 30 minučių, palaikant 200 aps./min maišymo greitį. Terminė įtaka palengvino medetkų augalinių ląstelių struktūrų irimą bei skatino fitocheminių junginių, tokių kaip flavonoidai ar aminorūgštys, patekimą į

tirpiklį [67]. 15 Nuotraukoje pavaizduotas “Yellow line MSH basic” kaitiklis su integruota magnetine maišykle, kuri buvo naudota augalinės kilmės medetkų žiedlapių tirpalo ekstrahavimo procese.

2.1.4. Filtravimas ir laikymas

Gautas augalinės kilmės medetkų tirpalas buvo atvėsintas ir paliktas kambario temperatūroje 24 valandoms. Vėliau šis augalinės kilmės ekstraktas buvo filtruotas sieteliu ir perfiltruotas per „Whatman No.1“ filtravimo popierių, siekiant pašalinti kietąsias priemaišas. Paruoštas tirpalas laikytas šaldytuve 4 °C temperatūroje 48 valandas, kad nusistovėtų ir išliktų stabilus tolimesniems bandymams.



16 pav. Medetkų žiedlapių augalinio ekstrakto filtravimas

2.2. Elektrinis verpimas

2.2.1. PVP tirpalo paruošimas

Polivinilpirolidonas (PVP) yra netoksiškas, biologiškai suderinamas ir cheminiam poveikiui atsparus polimeras, kuris dėl savo amfifilinių savybių pasižymi puikiu tirpumu tiek vandenyje, tiek daugelyje organinių tirpiklių, įskaitant alkoholius, tokius kaip etanolis. Šio tyrimo metu pasirinktas grynas etanolis, nes jis užtikrina tolygų PVP ištirpimą ir leidžia išvengti vandens priemaišų, galinčių keisti tirpalo savybes [68]. Siekiant paruošti 16 % masės koncentracijos PVP tirpalą, skaičiavimai atlikti pagal (1) formulę:

$$c = \frac{m_{PVP}}{m_{viso}} \cdot 100\%; \quad (1)$$

Čia c – koncentracija; m – masė.

Planuojant 350 g 16 % PVP tirpalo, reikėjo 56 g PVP miltelių ir 294 g etanolio. Šių medžiagų gamintojai ir kita naudinga informacija pateikta žemiau esančioje 7 lentelėje.

7 lentelė. Medžiagos, kurios buvo naudotos PVP tirpalo gamyboje

Medžiaga	Cheminė formulė	Grynumas / koncentracija	Paskirtis tyrime	Tiekėjas / gamintojas
PVP milteliai	$(C_6H_9NO)_n$	Daugiau nei 99%	Tirpalo paruošimui elektrinio verpimo procesui	ALDRICH Chemistry, Polyvinilpyrrolidone
Etanolio tirpalas	C_2H_6O	Apie 99% (v/v)	Tirpiklis PVP tirpalo gamybai	Supelco, EMSURE ACS, ISO, Reag

Tiriamąjį darbą metu PVP tirpalas buvo paruoštas PVP miltelius įmaišant į etanolio tirpalą, naudojant magnetinę maišyklę su pastoviu maišymo greičiu. Ištirpus PVP milteliams, gautas vienalytis 16 % masės koncentracijos tirpalas, kuris vėliau buvo taikomas elektrinio verpimo eksperimentuose.

2.2.2. Neaustinių medžiagų formavimas elektrinio verpimo būdu

Elektrinio verpimo tyrimams buvo naudota elektrinio verpimo „Nanospider™“ (Elmarko, Čekijos Respublika) technologija, kuri pavaizduota 17 paveiksle. Naudojant šią įrangą, iš PVP tirpalo elektrinio verpimo būdu buvo pagamintos skirtingos neaustinės medžiagos, keičiant tirpiklio santykį bei papildomai įterpiant žaliosios sintezės būdu gautą AgNP tirpalą.



17 pav. Elektrinio verpimo „Nanospider™“ įranga

Tyrimo metu taip pat buvo keičiama įtampa, siekiant išgauti skirtingos struktūros nanogijas. Visi tyrime naudoti įrangos parametrai ir taikyti tirpiklio santykiai pateikti žemiau esančioje 8 lentelėje.

8 lentelė. Elektrinio verpimo proceso parametrai bei tyrime taikyti tirpiklio santykiai.

Bandinio numeris	Įtampa, kV (±2)	Srovė, mA	Aplinkos temperatūra, °C (±4)	Aplinkos drėgmė, % (±4)	Verpimo trukmė, s	Tirpiklio santykis (H ₂ O/Ag NP), %	Tirpalo plakimas	Atstumas tarp elektrodų, cm
M1	60,0	0,016-0,02	20	62	300	70/30	Ne	15
M2	50,0	0,009-0,011	20	62	300	70/30	Ne	15
M3	40,0	0,005-0,007	20	62	300	70/30	Ne	15
M4	60,0	0,02-0,027	20	62	300	85/15	Ne	15
M5	50,0	0,01-0,014	20	62	300	85/15	Ne	15
M6	40,0	0,004-0,006	20	62	300	85/15	Ne	15
M7	60,0	0,01-0,012	20	62	300	100/0	Ne	15
M8	50,0	0,006-0,007	20	62	300	100/0	Ne	15

Bandinio numeris	Įtampa, kV (±2)	Srovė, mA	Aplinkos temperatūra, °C (±4)	Aplinkos drėgmė, % (±4)	Verpimo trukmė, s	Tirpiklio santykis (H ₂ O/Ag NP), %	Tirpalo plakimas	Atstumas tarp elektrodų, cm
M9	40,0	0,002-0,004	20	62	300	100/0	Ne	15
M10	60,0	0,022-0,026	20	62	300	85/15	Taip	15
M11	50,0	0,011-0,012	20	62	300	85/15	Taip	15
M12	40,0	0,005-0,007	20	62	300	85/15	Taip	15
M13	60,0	0,024-0,029	20	62	300	70/30	Taip	15

2.2.3. PVP polimero tirpalo su AgNP maišymas naudojant maišytuvą KK-400WE

Polimero tirpalo su AgNP paruošimui buvo naudojamas maišytuvas „Mazerustar KK-400WE Satellite Motion Mixer“, kuris pavaizduotas žemiau esančiame 18 paveiksle. Ši įranga leidžia vienu metu atlikti medžiagos maišymą, minkymą bei oro pašalinimą iš medžiagos, užtikrinant vienalytę medžiagos struktūrą ir neįtraukiant oro burbuliukų. Įrenginys veikia sukimosi ir apsisukimų aplink ašį principu, todėl medžiagos homogenizavimas vyksta efektyviai ir be papildomų mechaninių maišymo priemonių. Dėl šios priežasties yra sumažinama galimos taršos rizika.



18 pav. Maišytuvas „Mazerustar KK-400WE Satellite Motion Mixer“

Maišymui buvo naudojamas 272 g PVP polimero tirpalas su AgNP, kuris buvo tolygiai paskirstytas į du 400 ml HDPE indelius. Proceso parametrai pateikti žemiau esančioje 9 lentelėje:

9 lentelė. PVP tirpalo maišymo parametrai naudojant automatinį maišytuvą

Proceso parametras	Angliškas pavadinimas	Lietuviškas vertimas	Matavimo vienetas	Paaiškinimas
Rev 7	Revolution speed	Apsisukimų greitis aplink centrinę ašį	Neturi. Skalės reikšmė nuo 1 iki 10	Nurodo, koku greičiu indeliai sukasi aplink bendrą centrą
Rot 3	Rotation speed	Indelio sukimosi greitis apie savo ašį	Neturi. Skalės reikšmė nuo 1 iki 10	Nurodo, kaip greitai pats indelis sukasi aplink savo ašį
Laikas 90 s	Mixing time	Maišymo trukmė	Sekundės, s	Nurodo, kiek laiko vyksta maišymo ciklas

Šie parametrai užtikrino efektyvų tirpalo homogenizavimą, nepažeidžiant nanodalelių struktūros ir išlaikant tolygų jų pasiskirstymą PVP polimero tirpale.

2.3. Skenuojanti elektroninė mikroskopija (SEM)

2.3.1. Bandinių paruošimas mikroskopijai

PVP pagrindu pagamintos nanogijos buvo formuojamos naudojant elektrinio verpimo metodą, taikant polimerinius tirpalus su skirtingomis tirpiklio koncentracijomis. Kai kuriuose mėginiuose buvo įterpta AgNP, siekiant ištirti jų poveikį gijų morfologijai ir paviršiaus savybėms. Po gamybos elektrinio verpimo būdu pagamintos neaustinės medžiagos buvo išdžiovintos kambario temperatūroje ir sukarpytos į mažus gabalėlius, tinkamus mikroskopinei analizei.

2.3.2. Skenuojanti elektroninė mikroskopija – procesas

Elektrinio verpimo būdu pagamintų neaustinių medžiagų paviršiaus struktūrai tirti buvo naudojamas skenuojantis elektronų mikroskopas SEM S-3400N (Hitachi, Tokijas, Japonija), esantis Lietuvos energetikos institute. Buvo analizuojami SEM vaizdai, padaryti esant 10 000 didinimui (skalės juosta – 5 μm), 1000 didinimui (skalės juosta – 50 μm). Šis metodas naudoja fokusuotą aukštos energijos elektronų pluoštą, leidžiantį gauti itin didelės raiškos paviršiaus atvaizdus. SEM analizės metu galima gauti daug kokybinės informacijos apie bandinių paviršių, įskaitant topografiją, morfologiją, tekstūrą ir dalelių pasiskirstymą. Šis metodas suteikia vertingų duomenų apie neaustinių medžiagų paviršiaus struktūrą, tokią kaip nanogijų skersmenį, poringumą ir tolygumą, kurie yra svarbūs vertinant elektrinio verpimo procesą bei gijų formavimosi kokybę [69]. Žemiau esančiame 19 paveiksle galima pamatyti SEM mikroskopijai naudotą įrangą.



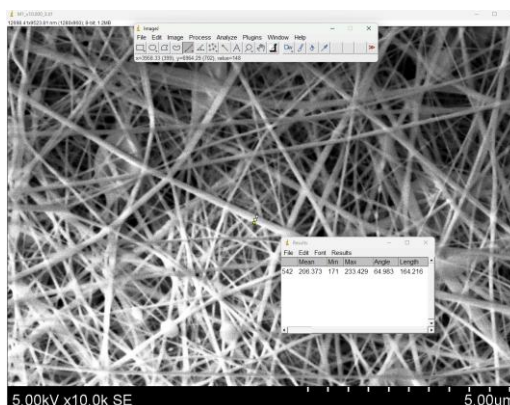
19 pav. Skenuojantis elektronų mikroskopas

Elektronų kolonėlėje, esančioje prietaiso viršuje, generuojamas siauras elektronų pluoštas, kuris yra pagreitinamas anodu ir sufokusuojamas elektromagnetiniais lęšiais. Visa sistema palaikoma vakuume, kad būtų užtikrintas stabilus elektronų srautas ir apsaugotas jų šaltinis nuo oksidacijos. Elektronų pluoštui pasiekus mėginio paviršių, vyksta sąveika su medžiagos atomais, kurios metu išskiriamos kelių tipų įkrautos dalelės: antriniai elektronai – SE (angl. (*secondary electrons*))) ir atgal išsklaidyti elektronai – BSE (angl. (*backscattered electron*))). Antriniai elektronai, surenkami specialaus detektoriaus, suteikia informaciją apie mėginio paviršiaus topografiją, gijų formą, šiurkštumą bei tekstūrą [70].

2.3.3. SEM nuotraukų apdorojimas panaudojant programą „ImageJ“

SEM mikroskopijos metu gauti atvaizdai buvo analizuoti naudojant „ImageJ“ programinę įrangą, siekiant įvertinti elektrinio verpimo būdu suformuotų mikro-nanogijų skersmenis bei neaustinės

medžiagos paviršiaus morfologiją. Ši analizė leido kiekybiškai palyginti paviršiaus morfologiją tarp mėginių, pagamintų su skirtingais tirpiklio santykiais bei AgNP. SEM vaizdai buvo analizuojami, esant 10 000 didinimui (skalės juosta – 5 μm) ir 1000 didinimui (skalės juosta – 50 μm).

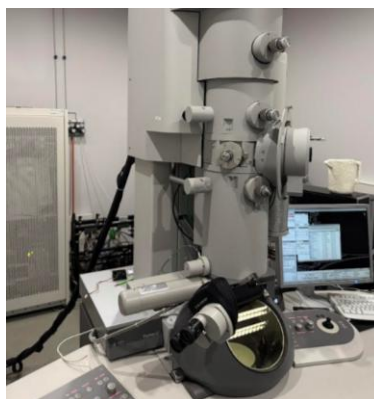


20 pav. SEM nuotrauka, kurioje matuojamas gijų skersmuo naudojant „ImageJ“ programą

Programinėje įrangoje „ImageJ“ pradžioje buvo sukalibruotas SEM nuotraukos mastelis nanometrais. Vėliau atsitiktinai buvo pamatuotas gijų skersmuo 150 kartų ir duomenys sukelti į „Excel“ programą. Apdorojus duomenis buvo nubrėžtos atitinkamos histogramos iš kurių nustatytos skersmens priklausomybės nuo atitinkamų proceso parametrų.

2.4. Transmisinė elektronų mikroskopija – TEM

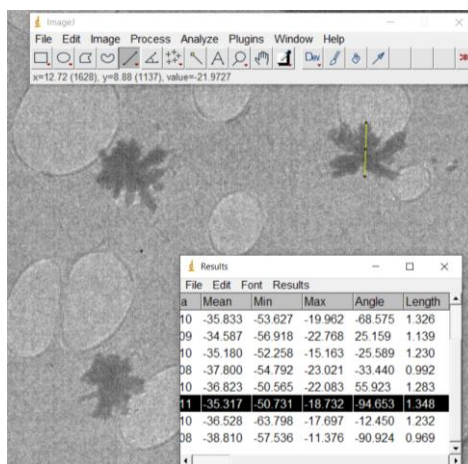
Naudojant šviesinį mikroskopą yra sunku analizuoti mažų matmenų nanostruktūras. Alternatyva tiriant tokias nanodaleles, kurių matmenys nesiekia 100 nm, yra didelės raiškos transmisinis elektronų mikroskopas (angl. Transmission Electron Microscope - TEM), kuris yra pavaizduotas žemiau esančiame 21 paveiksle.



21 pav. Transmisinis elektronų mikroskopas

Transmisinė elektronų mikroskopija (TEM) yra viena iš labiausiai paplitusių nanodalelių paviršiaus morfologijos tyrinėjimo metodų. Panaudojant šį mikroskopą galima gauti informacijos apie tiriamojo bandinio dydį, kristališkumą bei formą, todėl šis metodas yra puikus nagrinėjant nanodalelių charakteristiką ir yra plačiai panaudojamas įvairiose srityse, tokiose kaip medžiagų mokslo, inžinerijos ir biologijos srityse [71]. Nanodalelių vizualizacija padeda įvertinti naujų struktūrų mechaninį išsidėstymą, giliau pažinti bandinių morfologiją. Transmisinės elektronų mikroskopijos eksperimentų metu yra gaunamos nuotraukos, kurios vėliau yra analizuojamos morfologijai nustatyti. Šio tyrimo metu gauti eksperimentų rezultatai pagilina supratimą apie struktūrines AgNP savybes.

TEM tyrimams buvo naudojamas vandeninis tirpalas, sudarytas iš žaliosios sintezės būdu gautų AgNP ir medetkų (*Calendula officinalis*) ekstrakto, kurio koncentracija – 0,01 M. Prieš atliekant tyrimą, iš tiriamojo tirpalo buvo paruoštas bandinys, užlašinant mažą lašelį tirpalo ant anglimi padengto varinio tinklelio. Vėliau bandinys buvo įdėtas į TEM kamerą tyrimui. Tiriant TEM metodu, per mėginį yra praleidžiama aukštos energijos elektronų srovė. Elektronai, sąveikaudami su medžiaga, sukuria kontrastą, leidžiantį išgauti didelės raiškos vaizdus. Gautos nuotraukos leidžia nustatyti dalelių formą bei jų dydžio pasiskirstymą [72]. Tokiu būdu galima tiksliai įvertinti ar susidarė AgNP bei ištirti morfologinius bei struktūrinius parametrus.



22 pav. TEM nuotrauka, kurioje matuojamas nanodarinių skersmuo naudojant „ImageJ“ programą

Transmisinės elektronų mikroskopijos būdu gautos nuotraukos vėliau buvo apdorotos programine įranga „ImageJ“. Atlikta 100 matavimų.

2.5. Tirpalų klampos tyrimas rotaciniu viskozimetru

Klamos matavimai atlikti siekiant įvertinti, kaip AgNP koncentracija veikia polimerinio tirpalo savybes. Tyrimui buvo naudotas rotacinis viskozimetras „Brookfield DV-II+ Pro“ (gamintojas Brookfield Engineering Laboratories, JAV). Šis prietaisas leidžia matuoti skysčių ir tirpalų dinaminę klampą, pagrįstą rotacinės varžos principu. Žemiau pateiktame 23 paveiksle matomas viskozimetras, kuris buvo naudojamas tyrimuose.



23 pav. Rotacinis viskozimetras Brookfield DV-II+ Pro, naudotas polimerinių tirpalų klampos tyrimams

Buvo tirti trys tirpalai: 100 % PVP tirpalas (be AgNP), 85 % PVP / 15 % AgNP tirpalas, 70 % PVP / 30 % AgNP tirpalas. Prieš pradedant matavimus, kiekvienas tirpalo mėginys buvo palaikytas iki 22,3 °C temperatūros, siekiant užtikrinti vienodas sąlygas visiems bandiniams. Kiekvieno mėginio klampa buvo matuota tris kartus. Matavimams buvo naudotas 3 numeriu pažymėtas velenas, nustatytas 100 RPM sukimosi greitis. Po kiekvieno matavimo velenas buvo nuvalytas, siekiant išvengti taršos tarp skirtingų mėginių. Gauti klamos matavimo rezultatai buvo statistiškai apdoroti apskaičiuojant vidurkį ir standartinę nuokrypį iš trijų pakartotinių matavimų. Gautos vertės palygintos siekiant nustatyti, kaip AgNP koncentracija veikia PVP tirpalų klampą.

2.6. Elektrinio laidumo tirpaluose matavimas

Matavimams buvo naudojamas „HQ40D“ Multimetras (gamintojas Hach, JAV) – dviejų kanalų daugiafunkcis matuoklis, skirtas pH, laidumo, ištirpusio deguonies bei kitų parametrų matavimui. Šiame tyrime prietaisas buvo naudotas laidumo matavimams, prijungus laidumo elektrodą. Buvo tirti keturi mėginiai: 100 % PVP tirpalas (be AgNP), 85 % PVP / 15 % AgNP tirpalas, 70 % PVP / 30 % AgNP tirpalas bei 100% AgNP ekstraktas. Žemiau pateiktame 24 paveiksle yra pavaizduotas tyrimuose naudotas multimetras.



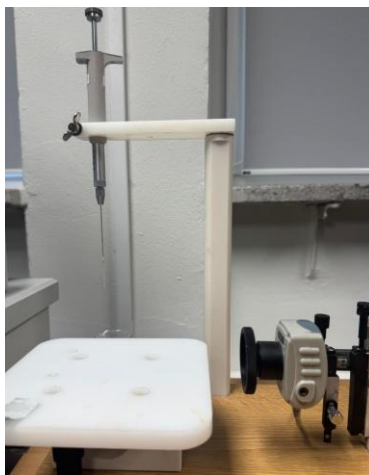
24 pav. Daugiafunkcis HQ40D multimetras su laidumo elektrodu, naudotas tirpalų elektrinio laidumo matavimams

Prieš kiekvieną matavimą elektrodas buvo nuplautas distiliuotu vandeniu ir nusausintas, kad būtų išvengta tirpalų tarpusavio užteršimo. Elektrodas buvo įstatytas į tiriamąjį tirpalą, ir laukiama, kol ekrano duomenys stabilizuosis. Kai matavimo reikšmės nusistovėjo, buvo fiksuojamas laidumo dydis. Kiekvienas mėginys buvo matuotas tris kartus, o iš gautų reikšmių vėliau buvo apskaičiuotas vidurkis ir standartinis nuokrypis. Matavimai atlikti kambario temperatūroje, užtikrinant vienodas sąlygas visiems bandiniams.

2.7. Neaustinių medžiagų, pagamintų elektrinio verpimo būdu, vilgumo matavimas

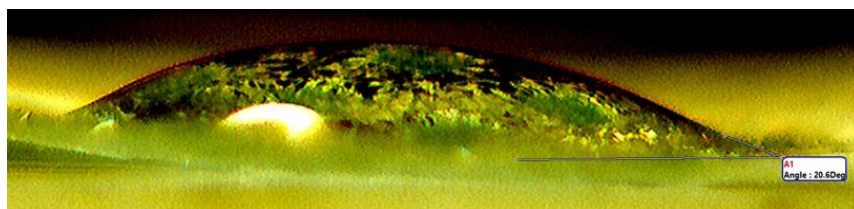
Tyrimui buvo naudota įranga: „Moticam 1000“ skaitmeninė kamera (1,3 Mpx, USB 2.0 jungtis), reguliuojamas stovas kamerai pritvirtinti ir fokusuoti ties bandiniu bei lašelių dozatorius, kuris skirtas distiliuoto vandens lašams tiksliai užlašinti ant tiriamos medžiagos paviršiaus. Drėkinimo kampui

nustatyti buvo naudojama programinė įranga „Motic Images Plus 2.0 ML“, leidžianti analizuoti gautus vaizdus, brėžti liestines ir automatiškai apskaičiuoti vilgumo kampą.



25 pav. Vilgumo matavimo sistema: Moticam 1000 kamera su reguliuojamu stovu ir lašelių dozatoriumi, naudojama drėkinimo kampo nustatymui

Tirtos elektrinio verpimo būdu pagamintos skirtingos neaustinės medžiagos, pažymėtos: M1, M3, M4, M6, M7 ir M9. Kiekvienas bandinys buvo sukarpytas į mažus kvadratėlius, tinkamo dydžio montavimui ant matavimo stovo ir patogiam lašelio vaizdo fiksavimui. Prieš matavimus kiekvienas bandinys buvo paruoštas ant lygaus paviršiaus priešais kamerą, kuri buvo sufokusuota taip, kad matytųsi visas užlašintas vandens lašelis. Naudojant lašelių dozatorių, ant bandinio paviršiaus buvo užlašintas vienodo tūrio distiliuoto vandens lašelis. Lašelio vaizdas buvo užfiksuotas programoje „Motic Images Plus 2.0 ML“. Gautose nuotraukose matėsi lašelio kontūrai, kurie buvo analizuojami programoje. Analizės metu buvo nubrėžiamos dvi liestinės – viena išilgai lašelio paviršiaus, kita palei kontūro įtempimo liniją. Kampas tarp šių liestinių buvo laikomas vilgumo kampu, apibūdinančiu paviršiaus vilgumo savybes.



26 pav. Vilgumo kampo matavimo pavyzdys

Kiekvieno bandinio matavimai buvo kartoti penkis kartus, siekiant gauti patikimus duomenis ir išvengti atsitiktinių paklaidų. Gauti vilgumo kampų matavimo duomenys buvo apdoroti statistškai. Kiekvienam bandiniui apskaičiuotas vidutinis vilgumo kampas ir standartinis nuokrypis iš kelių matavimo kartų.

2.8. UV-VIS spektrinė analizė

Ultravioletinių ir matomųjų spindulių (UV–VIS) spektroskopija yra vienas iš plačiausiai taikomų optinių analitinių metodų. Jis naudojamas tirpalų koncentracijai, šviesos pralaidumui ir absorbcijai nustatyti UV–VIS diapazone. Šiuo metodu įvertinama, kaip tiriamasis tirpalas sugeria ir praleidžia spinduliuotę ultravioletinėje arba regimojoje srityje. Spektrinėms analizėms atlikti buvo naudojamas UV–VIS spektrofotometras „Lambda 25 UV/VIS Spectrometer“, esantis Kauno Technologijos

universiteto Cheminės technologijos fakultete. Prietaiso kalibracijai naudotas distiliuotas vanduo, kuriuo buvo pripildyta kvarcinė kiuvetė. Absorbcijos spektrams registruoti buvo paruošti vandeniniai tirpalai: į mėgintuvėlį įpilta 15 ml distiliuoto vandens ir ištirpinta 12 cm² M7 ir M13 neaustinės medžiagos bandinių. Naudojantis spektrofotometro programine įranga, buvo užfiksuoti absorbcijos spektrai ultravioletinių ir regimojo spektro diapazone, nustatytos didžiausios absorbcijos smailės. Difuziniam atspindžiui įvertinti M7 ir M13 neaustinių medžiagų plėvelėse buvo naudotas spektrometras „UV/VIS Spectrometer Lambda 35“ ir įrenginio priedas - „Labsphere RSA-PE-20“. Gauti duomenys buvo apdoroti ir analizuoti „Excel“ programoje.

2.9. Skyriaus apibendrinimas

Šiame skyriuje buvo aprašyta eksperimentinė metodologija - žaliavos paruošimas, medžiagų gamyba bei jų morfologinis charakterizavimas. Pirmojo etapo metu buvo taikytas augalinės žaliavos paruošimo ir ekstrahavimo metodas, kurio pagalba buvo išskirti biologiškai aktyvūs junginiai iš medetkų žiedlapių panaudojant distiliuotą vandenį. Ekstrahavimui buvo naudojama magnetinė maišyklė su kaitinimo funkcija, kuri padėjo tiksliai valdyti tirpalo temperatūrą ir maišymo intensyvumą. Po kaitinimo proceso augalinis tirpalas buvo filtruotas sieteliu ir filtravimo popieriumi, siekiant gauti švarų ir homogeninį ekstraktą, kuris būtų tinkamas tolesniems eksperimentams. AgNP buvo analizuotos taikant TEM mikroskopiją, kuri padėjo detaliai įvertinti dalelių dydį ir formą.

Antrame tyrimo etape buvo ruošiamas PVP tirpalas, į kurį vėliau įmaišytas AgNP ekstraktas, o iš gauto tirpalo formuojamos neaustinės medžiagos elektrinio verpimo būdu. PVP tirpalas buvo paruoštas naudojant etanolį kaip tirpiklį. Tam, kad būtų įvertintas tirpalų tinkamumas elektriniam verpimui, buvo taikyti klampos ir elektrinio laidumo matavimo metodai, kurie padėjo nustatyti, kaip AgNP koncentracija veikia tirpalo klampos bei elektrines savybes. Neaustinės medžiagos buvo formuojamos naudojant „Nanospider™“ elektrinio verpimo technologiją, kuri suteikė galimybę kontroliuoti svarbiausius proceso parametrus – įtampą, tirpiklio santykį ir verpimo trukmę.

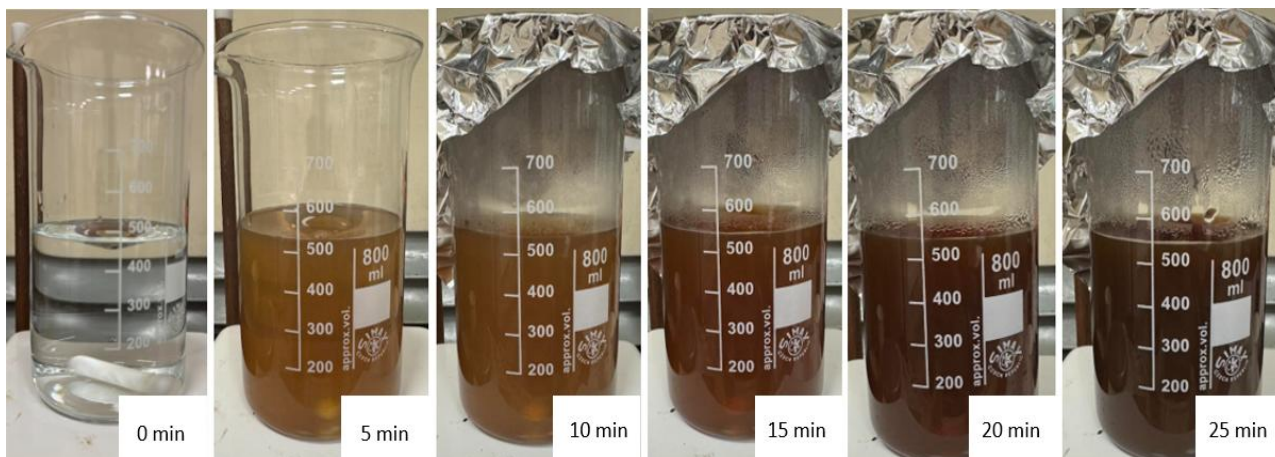
Trečiajame etape buvo atlikti neaustinių medžiagų struktūros tyrimai, naudojant kelis analitinius metodus. SEM mikroskopija suteikė galimybę ištirti nanogijų paviršiaus morfologiją, gijų skersmenį ir struktūrinį tolygumą. Vaizdų analizė buvo atlikta „ImageJ“ programoje. Vilgumo kampo nustatymo metodas padėjo įvertinti medžiagų paviršiaus savybes ir hidrofiliškumą, pasitelkiant skaitmeninę kamerą ir specializuotą programinę įrangą vaizdų analizei. Galiausiai, UV–VIS spektroskopijos metodas buvo taikytas optinių savybių analizei – absorbcijos ir difuzinio atspindžio spektrams nustatyti. Šių metodų įvairovė užtikrino išsamų medžiagų tyrimą ir sudarė sąlygas nuosekliai vertinti, kaip skirtingi technologiniai parametrai lemia galutinės neaustinės medžiagos struktūrą bei savybes.

3. Projekto rezultatai ir sprendimai

3.1. Tirpalo spalvos pokytis AgNP sintezės metu

Medetkų žiedlapiuose galima rasti šių fitocheminių junginių: flavonoidų, terpenoidų, aminorūgščių ir kitų biologiškai aktyvių medžiagų, kurios yra reikšmingos AgNP žaliojoje sintezėje. Šie junginiai pasižymi antioksidacinėmis, redukuojančiomis ir stabilizuojančiomis savybėmis, todėl padeda formuotis stabilioms metalinės kilmės nanodalelėms. Be to, medetkos plačiai naudojamos medicinoje dėl priešuždegiminių ir antimikrobinių savybių, todėl jos yra itin tinkamos šio eksperimento tikslams [73].

AgNP sintezės eksperimento metu, naudojant augalinės kilmės medetkų (*Calendula officinalis*) ekstraktą, buvo pasiekti teigiami rezultatai. Sumaišius 0,01 M koncentracijos sidabro nitrato (AgNO_3) tirpalą su 40 ml paruošto medetkų ekstrakto santykiu 1:9 ir kaitinant mišinį maždaug 60 °C temperatūroje, buvo pastebėtas ryškus tirpalo spalvos pokytis. Iš beveik skaidraus jis tapo tamsiai rudas, kurį galima pastebėti žemiau esančiame 27 paveiksle. Šis spalvos virsmas literatūroje [74] apibūdinamas kaip vienas iš pagrindinių AgNP susidarymo požymių ir laikomas tiesioginiu sidabro jonų (Ag^+) redukcijos į metalinį sidabrą (Ag^0) įrodymu.

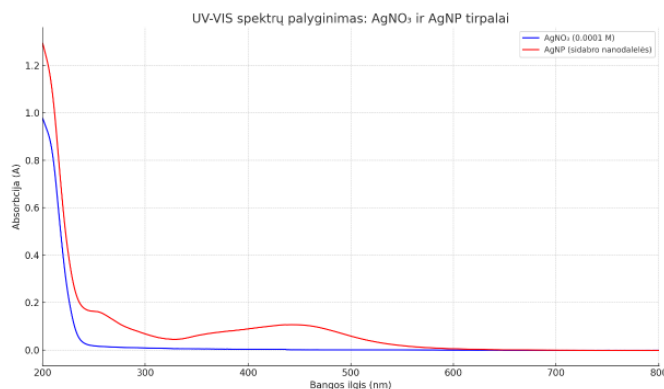


27 pav. Sidabro nitrato ir medetkų ekstrakto tirpalo spalvos pokytis kas 5min

Pradinis sidabro nitrato tirpalas yra bespalvis, nes jame esančių Ag^+ jonų koncentracija nesudaro jokių optiškai aktyvių struktūrų. Vėliau į tirpalą pridėjus medetkų augalinio ekstrakto, kuriame yra fitocheminių junginių, pradeda redukuoti ir stabilizuoti sidabro jonus iki metalinio sidabro. Vykstant šiam procesui, tirpalo spalvos kitimas yra siejamas su paviršinio plazmonų rezonanso (SPR) efektu. Jis atsiranda tada, kai susiformavusių nanodalelių paviršiuje vyksta laisvųjų elektronų osciliacijos, kurios sąveikauja su regimosios šviesos bangomis. Dėl šio reiškinio tirpalas įgauna tamsesnę atspalvį, priklausomai nuo nanodalelių kiekio bei dydžio [75].

Taigi, tirpalo spalvos pasikeitimas patvirtina sėkmingą AgNP susidarymą naudojant medetkų ekstraktą. Taip pat, tiriamojo projekto metu buvo atlikta sidabro nitrato ir medetkų-AgNP tirpalo spektrinė analizė panaudojant spektrofotometrą „Lambda 25 UV/VIS Spectrometer“.

Išmatuotas tirpalo spektras tiek ultravioletiniame (UV) diapazone, tiek regimųjų spindulių (VIS) šviesos regione. Gauti grafiniai rezultatai parodo 350-550 regimosios šviesos regione smailes, kurios indikuoja susidariusias AgNP. Atitinkami sidabro nitrato (AgNO_3 0,0001M) ir sidabro nanodalelių (AgNP) tirpalų absorbcijos spektrai yra pateikti žemiau esančiame 28 paveiklėlyje.

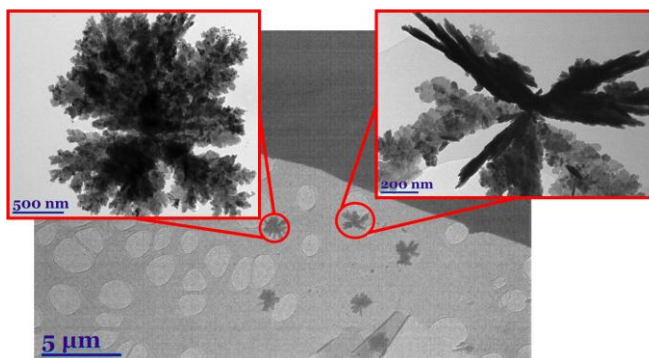


28 pav. UV-VIS spektrų palyginimas: AgNO₃ ir AgNP tirpalai

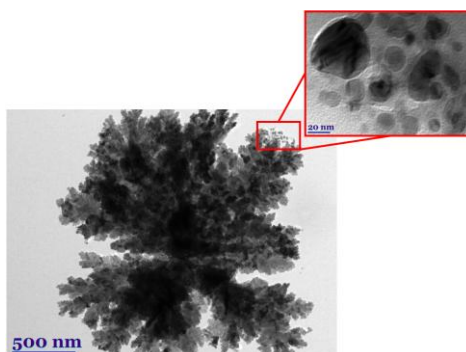
Lyginant sidabro nitrata su biologiniu AgNP tirpalu, galima pastebėti pagrindinį skirtumą 350-550 regimosios šviesos regione – atsirado papildoma smailė, kuri indikuoja AgNP susidarymą. Taigi, galima teigti, kad žaliosios sintezės būdu, panaudojant medetkų (*Callendula officinalis*) biologinį tirpalą buvo suformuotos AgNP [76].

3.2. TEM rezultatų analizė – AgNP morfologija

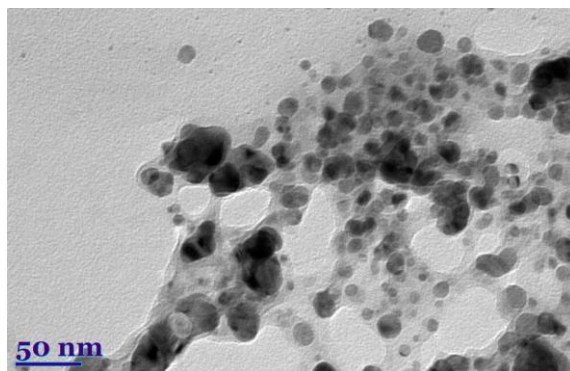
Naudojant transmisinį elektronų mikroskopą (TEM) buvo gauti įvairių morfologinių formų AgNP vaizdai. AgNP buvo sintetintos žaliosios sintezės būdu, panaudojant medetkų (*Calendula officinalis*) ekstraktą kaip redukuojantį ir stabilizuojantį metalines nanodaleles tirpalą. Tyrimui buvo paruoštas vandeninis AgNP tirpalas, kurio bandiniai buvo ištirti įvairiais didinimais, siekiant ištirti, ar sintezės metu iš tiesų susidarė AgNP bei nustatyti jų morfologiją ir dydžio pasiskirstymą. Gauti TEM vaizdai buvo apdoroti ir išanalizuoti naudojant „ImageJ“ programinę įrangą. Atitinkami AgNP vaizdai pateikti žemiau esančiuose 28-30 paveiksluose.



29 pav. Labiausiai vyraujantys AgNP dariniai medetkų ekstrakto tirpale



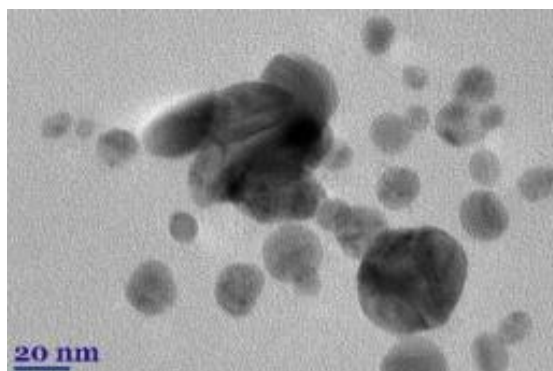
30 pav. Gėlės formos AgNP agregatas



31 pav. AgNP monokristalai

Analizės rezultatai parodė, kad pagrindinė susidariusių struktūrų forma buvo gėlės formos sidabro agregatai, sudaryti iš daugelio tarpusavyje susijungusių sidabro monokristalų. Šių agregatų vidutinis skersmuo siekė apie 1,24 μm . Pastebėta, kad agregatai yra išsišakoję ir primena žiedlapių struktūras, o juos sudarantys nanokristalai yra apvalios formos, tolygiai pasiskirstę agregato paviršiuje. Atskiri sidabro monokristalai buvo išmatuoti, ir jų vidutinis skersmuo buvo apie 17,39 nm.

Aistės Balčiūnaitienės, Viktorijos Puzerytės ir kitų mokslininkų atliktame tyrime [77] buvo pagamintos AgNP, panaudojant medetkų (*Calendula officinalis*) ekstraktą, kurių vidutinis skersmuo siekė 30,9–40,5 nm. Šių mokslininkų tyrime buvo atliktos tiek SEM, tiek TEM mikroskopijos analizės, ir nustatyta, kad gautos nanodalelės yra apvalios formos bei pasižymi panašia morfologija ir pasiskirstymu. Žemiau pateiktoje 32 nuotraukoje galima pastebėti suformuotas nanodaleles, kurios savo išvaizda yra labai panašios į šiame moksliniame darbe pagamintas nanodaleles. Tai leidžia teigti, kad medetkų ekstraktas yra veiksmingas redukuojantis ir stabilizuojantis reagentas, kuris užtikrina AgNP formavimąsi panašiomis sąlygomis.



32 pav. Aistės Balčiūnaitienės ir kitų mokslininkų nustatyti sidabro nanodalelių monokristalai [77]

Nuotraukoje galima pastebėti minėtų mokslininkų suformuotus AgNP monokristalus bei jų agregatus. Gėlės formos mikrostruktūrų nebuvo pastebėta, tačiau monokristalai galimai tik pradėjo agreguotis tarpusavyje, kas rodo ankstyvą nanodalelių aglomeracijos stadiją, būdingą žaliajai sintezei, kai biologiškai aktyvios medžiagos dar nevysiškai stabilizuoja susiformavusias daleles.

Kitame moksliniame straipsnyje, kurį parengė mokslininkai Z. Zhangabay ir D. Berillo, taip pat buvo panaudotas medetkų (*Calendula officinalis*) ekstraktas kaip redukuojanti ir stabilizuojanti medžiaga AgNP sintezėje [78]. Šis biologiškai aktyvus ekstraktas užtikrina sidabro jonų redukciją ir nanodalelių stabilizavimą, panašiai kaip ir šiame darbe. Vienintelis reikšmingas skirtumas tarp šių tyrimų buvo tas, kad tirpikliu naudotas 70% etanolis, o ne vanduo. Toks tirpiklio pasirinkimas gali

turėti įtakos nanodalelių formavimosi mechanizmui. Gauta, kad vidutinis AgNP skersmuo buvo apie 80 nm. Didesnė nanodalelių agregacija buvo aiškinama tirpalo rūgštingumu ir žemu pH, kuris mažina dalelių paviršiaus krūvį ir skatina dalelių tarpusavio sukibimą. Tokie rezultatai patvirtina, kad žaliosios sintezės terpės cheminės savybės daro reikšmingą įtaką gautų nanodalelių morfologijai ir jų stabilumui.

3.3. Tirpalų klampos tyrimo rezultatai

Atlikus PVP tirpalų, turinčių skirtingą AgNP kiekį, klampos matavimus, buvo nustatyta, kad tirpalų savybės kinta priklausomai nuo AgNP koncentracijos. Kiekvieno mėginio klampa buvo matuota tris kartus, siekiant užtikrinti duomenų patikimumą. Gautos klampos reikšmės pateikiamos 10 lentelėje.

10 lentelė. Skirtingų polimerinių tirpalų klampos rezultatai

Tirpalo sudėtis (PVP / AgNP)	Vidutinė klampa (mPa·s)
100 % PVP / 0 % AgNP	21,67 ± 0,06
85 % PVP / 15 % AgNP	43,60 ± 0,3
70 % PVP / 30 % AgNP	27,57 ± 0,06

Rezultatai parodė, kad įterpus nedidelį AgNP kiekį (15 %) į PVP tirpalą, klampa reikšmingai padidėjo nuo 21,67 ± 0,06 mPa·s iki 43,60 ± 0,30 mPa·s. Tai rodo, kad mažas AgNP kiekis gali skatinti sąveikas tarp nanodalelių ir PVP grandinių, sudarydamas labiau susijungusią ir klampesnę tirpalo struktūrą. Padidinus AgNP koncentraciją iki 30 %, klampa sumažėjo iki 27,57 ± 0,06 mPa·s. Šis sumažėjimas gali būti aiškinamas keliomis priežastimis. Pirma, tikėtina, kad didesnė nanodalelių koncentracija paskatino dalelių agregaciją, dėl kurios sumažėjo efektyvus jų pasiskirstymas tirpale ir nusilpo sąveika su PVP molekulėmis. Antra, galimas ir polimerinių grandinių pažeidimas, jei mėginys buvo paveiktas katalizės procesų arba netinkamų laikymo sąlygų. Tokiu būdu išsiskyrusios įkrautos dalelės galėjo oksiduoti arba redukuoti PVP polimero grandines. Bendra gautų rezultatų tendencija rodo, kad nedidelis AgNP kiekis padidina PVP tirpalo klampumą, tačiau per didelė jų koncentracija lemia priešingą efektą – klampos sumažėjimą, tikėtina dėl nanodalelių agregacijos.

N. Ali Elgheryani atliktame tyrime [79] buvo nagrinėta, kaip skirtingas AgNP kiekis veikia PVP tirpalų klampumą. Gauti rezultatai parodė aiškią didėjančios AgNP koncentracijos ir tirpalo klampos augimo tendenciją. Tyrime buvo patvirtina, kad AgNP koncentracija yra reikšmingas veiksnys, didinantis PVP tirpalų klampumą.

3.4. Elektrinio laidumo tyrimo rezultatai

Tiriamų tirpalų elektrinis laidumas buvo matuojamas naudojant HQ40D Multi Meter laidumo matuoklį. Kiekvienas mėginys buvo matuotas po tris kartus, o iš gautų reikšmių apskaičiuotas vidurkis. Rezultatai pateikiami 11 lentelėje. Rezultatai rodo aiškią priklausomybę tarp AgNP kiekio ir tirpalo elektrinio laidumo. Grynas 10 wt% PVP tirpalas pasižymėjo labai mažu laidumu (5,94 μS/cm), tačiau pridėjus AgNP laidumas reikšmingai išaugo – iki 48,6 μS/cm esant 15 % AgNP ir iki 101,2 μS/cm esant 30 % AgNP. Didžiausias laidumas užfiksuotas gryname AgNP medetkų ekstrakto – 1579 μS/cm.

11 lentelė. Skirtingų polimerinių tirpalų laidumo rezultatai

Tirpalo sudėtis (PVP / AgNP)	Vidutinis laidumas (μS/cm)
100 % PVP / 0 % AgNP	5,94 ± 0,39
85 % PVP / 15 % AgNP	48,60 ± 1,0

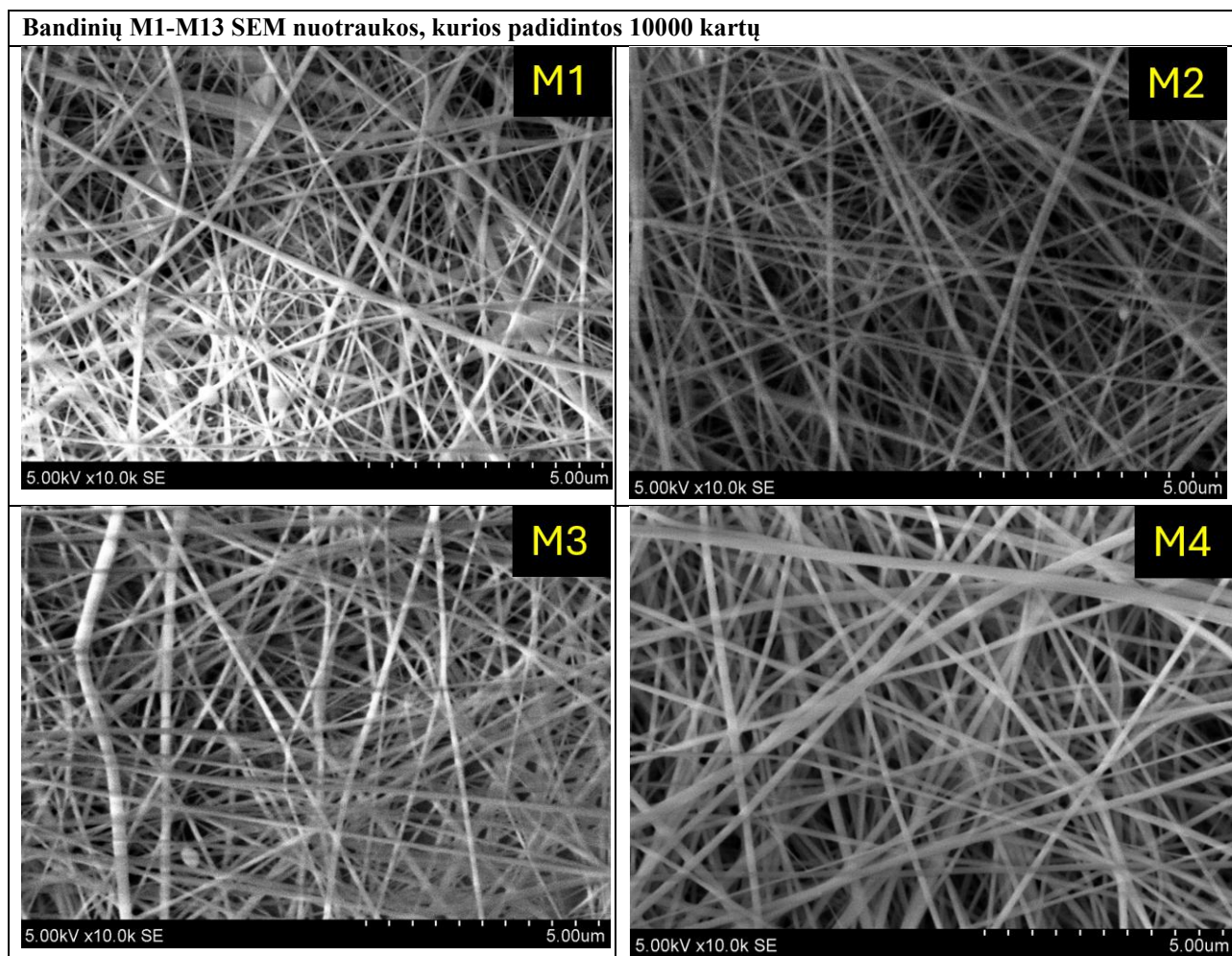
Tirpalo sudėtis (PVP / AgNP)	Vidutinis laidumas ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
70 % PVP / 30 % AgNP	$101,2 \pm 0,2$
100 % AgNP (0,01 M medetkų ekstraktas)	$1579 \pm 2,0$

Šie rezultatai rodo, kad AgNP efektyviai didina tirpalų elektrinį laidumą, o tai siejama su metalinių laidininkų savybėmis ir puikiu AgNP gebėjimu perduoti elektronus dėka laisvųjų elektronų. Visame tirpale pasiskirsčiusios metalinės nanodalelės pasižymi dideliu elektriniu laidumu, todėl elektronai tirpale gali laisviau judėti tirpale. Kai AgNP koncentracija padidėja, tada sumažėja atstumai tarp metalinių nanodalelių, o tai palengvina krūvio pernašą tirpale ir padidina tirpalo laidumą. Be to, tirpaluose, kuriuose yra įmaišyta AgNP ekstrakto, gali būti ir sidabro jonų (Ag^+), susidariusių iš sidabro nitrato, kurie dar labiau prisideda prie laidumo didėjimo. Todėl dėl šių paminėtų priežasčių bendras tirpalo elektrinis laidumas auga proporcingai didėjant AgNP kiekiui tirpale.

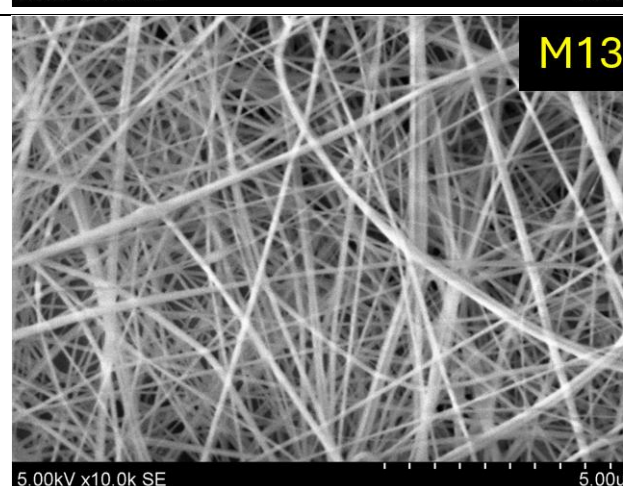
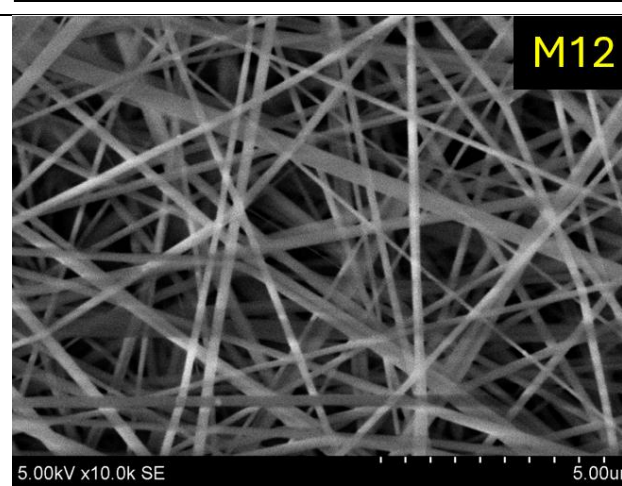
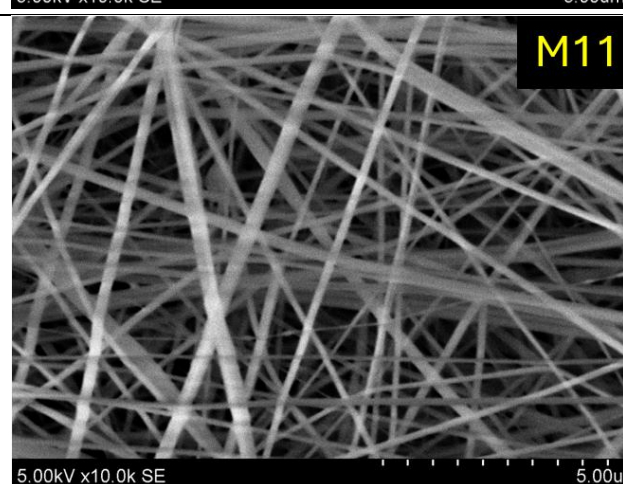
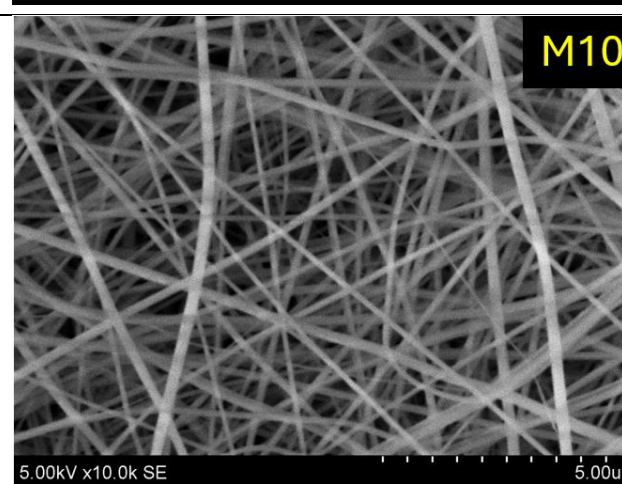
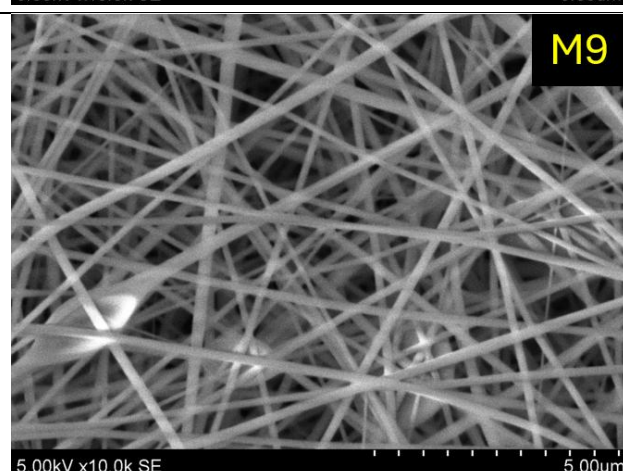
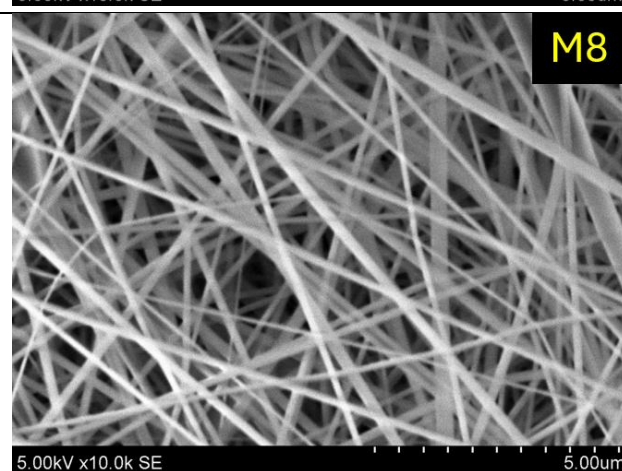
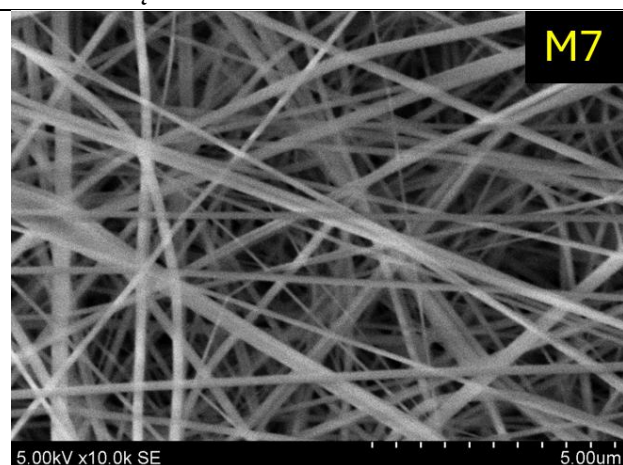
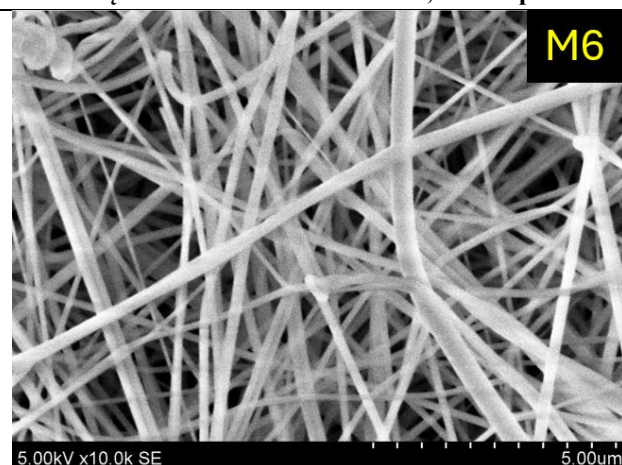
3.5. SEM rezultatų analizė: įtamos, AgNP ir tirpalo paruošimo įtaka verplumui

SEM mikroskopu buvo ištirti bandiniai M1 – M13, siekiant įvertinti bandinių paviršiaus morfologiją bei nanogijų struktūrą. SEM tyrimams buvo naudota 5kV įtampa, o nuotraukos buvo padidintos 10000 ir 1000 kartų. Gautos SEM nuotraukos buvo redaguotos ir apdorotos naudojant programinę įrangą „ImageJ“, siekiant tiksliau įvertinti gijų skersmenis, pasiskirstymą bei struktūrinius skirtumus tarp skirtingų bandinių. Taip pat, vaizdų analizė padėjo nustatyti nanogijų paviršiaus defektus, kurie gali turėti įtakos galutinėms medžiagos savybėms. Apdorotų bandinių vaizdai pateikiami žemiau esančioje 12 lentelėje.

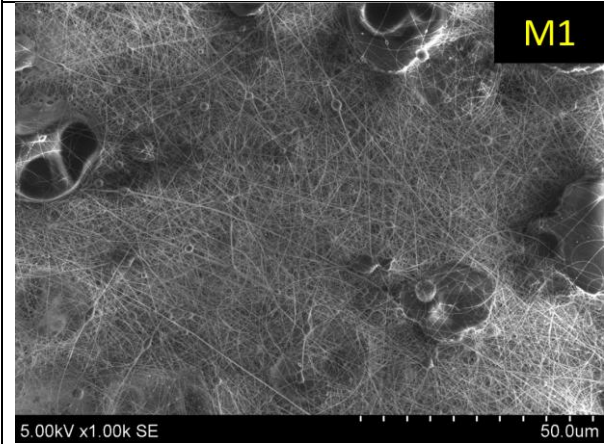
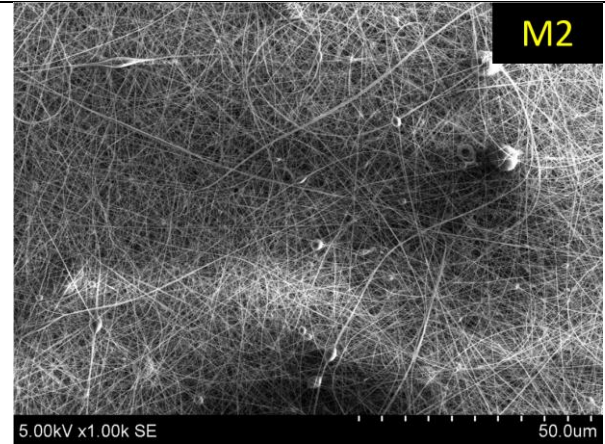
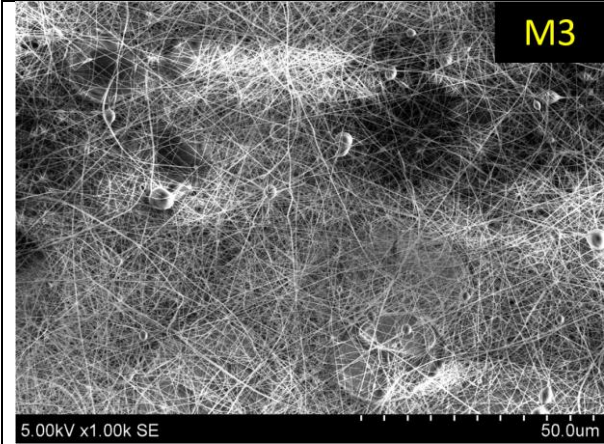
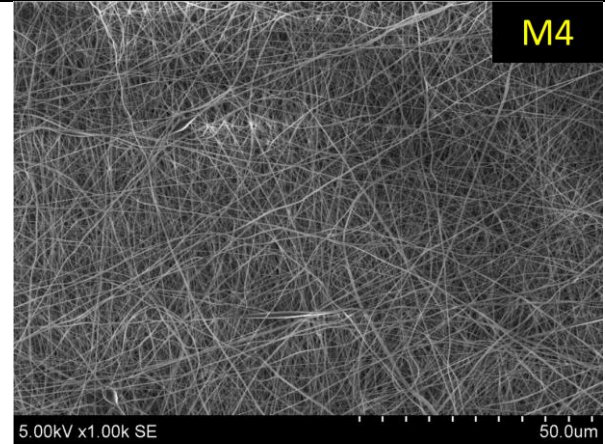
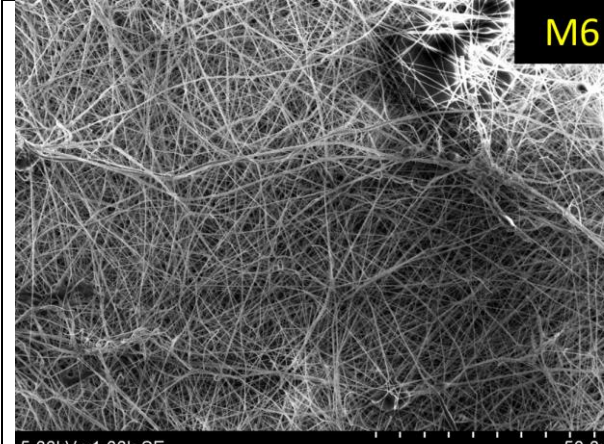
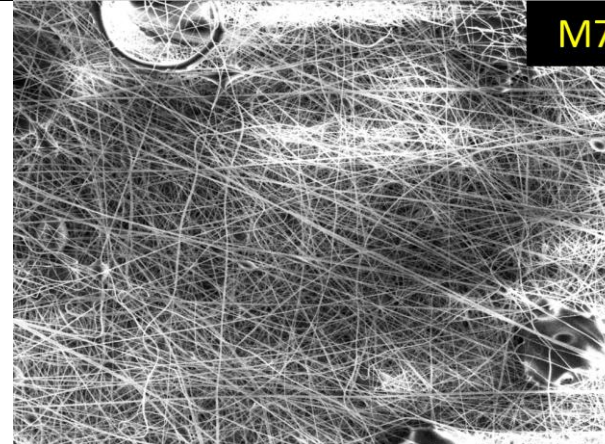
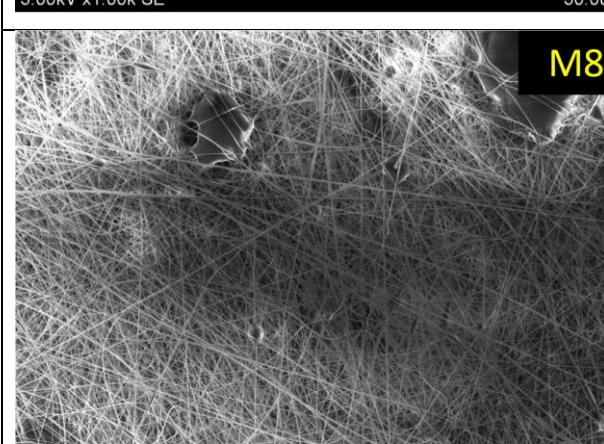
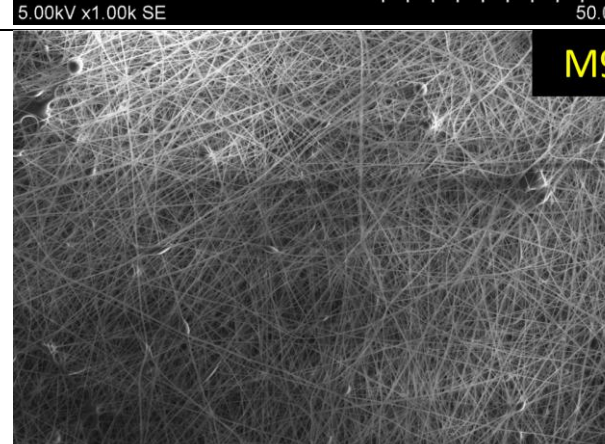
12 lentelė. Bandinių M1-M13 SEM nuotraukos, kurios padidintos 10000 kartų



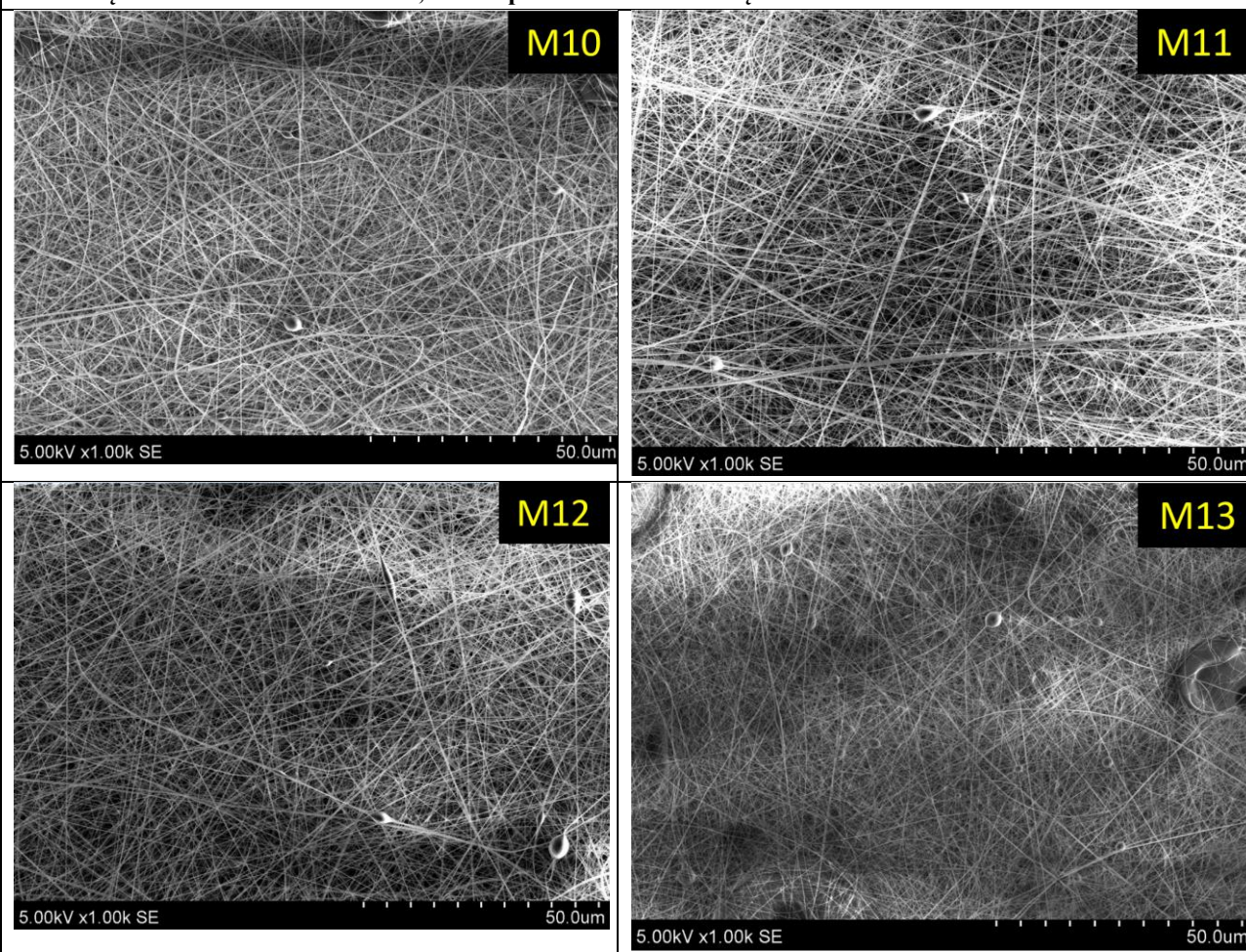
Bandinių M1-M13 SEM nuotraukos, kurios padidintos 10000 kartų



13 lentelė. Bandinių M1-M13 SEM nuotraukos, kurios padidintos 1000 kartų

Bandinių M1-M13 SEM nuotraukos, kurios padidintos 1000 kartų	
 M1 5.00kV x1.00k SE 50.0um	 M2 5.00kV x1.00k SE 50.0um
 M3 5.00kV x1.00k SE 50.0um	 M4 5.00kV x1.00k SE 50.0um
 M6 5.00kV x1.00k SE 50.0um	 M7 5.00kV x1.00k SE 50.0um
 M8 5.00kV x1.00k SE 50.0um	 M9 5.00kV x1.00k SE 50.0um

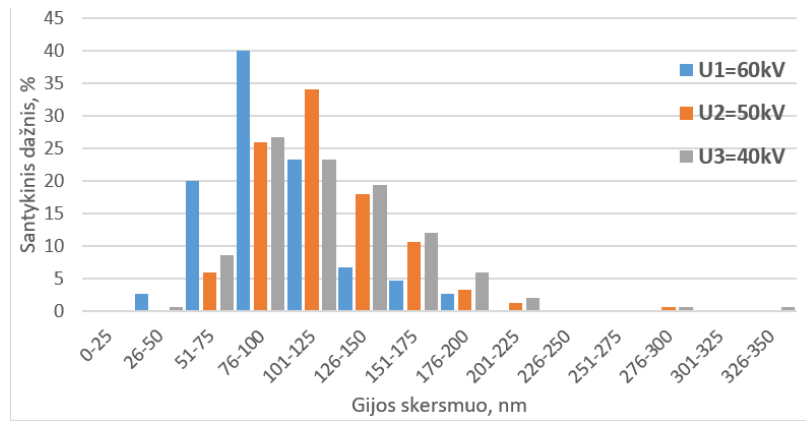
Bandinių M1-M13 SEM nuotraukos, kurios padidintos 1000 kartų



Iš gautų SEM mikroskopijos nuotraukų (M1-3 ir M13) matyti, kad 10 % PVP tirpalas buvo tinkamas naudoti kaip verpiamoji medžiaga elektrinio verpimo procesui. Daugumos bandinių paviršiuje susiformavo tolygios, plono skersmens gijos, rodančios stabilų verpimo procesą. SEM vaizdai taip pat atskleidžia, kad verpimo parametrų ir tirpiklio keitimas turėjo įtakos gijų struktūrai bei paviršiaus vientisumui. Kai kuriose nuotraukose (M1-3 ir M9 10000 kartų padidintose nuotraukose) pastebimi lašelių pavidalo dariniai, galintys rodyti tirpalo fazės nestabilumą arba netolygų tirpiklio išgaravimą verpimo metu.

3.5.1. Įtampos įtaka elektrinio verpimo procesui

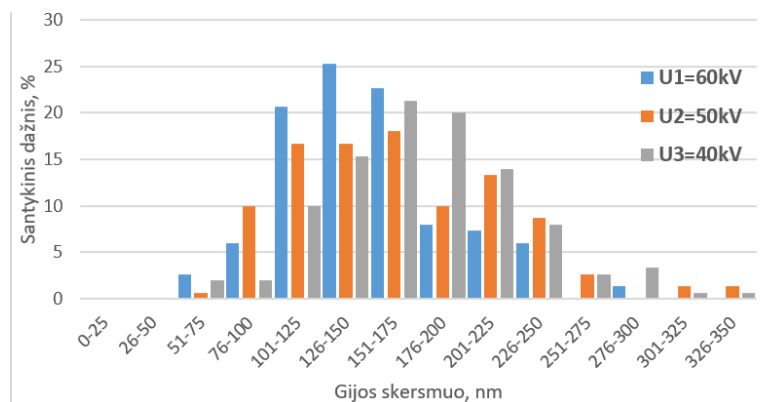
Elektrinio verpimo procesu metu taikoma įtampa tarp elektrodų yra viena iš svarbiausių proceso parametrų, kuris tiesiogiai lemia formuojamų gijų morfologiją ir skersmenį. Dėka įtampos yra tiesiogiai veikiamas elektrinio lauko stiprumas tarp elektrodo, kuriame yra suformuojami Teiloro kūgiai bei kolektoriaus, ant kurio nusėda nanogijos. Didėjant elektrinio lauko stiprumui, didėja ir elektrostatinė jėgų poveikis polimero tirpalui, dėl šios priežasties gijos yra labiau tempiamos ir gali pakisti jų struktūrinės savybės. Šios elektrosstatinės jėgos yra atsakingos už Teiloro kūgio susidarymą, iš kurio viršūnės ištempiamos polimero gijos, o keičiant įtampą galima reguliuoti gijų išsitempimo savybes, paviršiaus tolygumą bei gijų skersmenį [80]. Naudojant programinę įrangą „ImageJ“ iš gautų SEM nuotraukų buvo apskaičiuotas suformuotų PVP/AgNP nanogijų skersmuo ir atitinkamai nubraižytos histogramos, kuriose pavaizduotas gijų skersmuo pagal skirtingą įtampą. Šie trys gijų skersmens pasiskirstymo grafikai pavaizduoti žemiau esančiuose 33-35 paveiksluose, kuriuose galima pamatyti atitinkamą nanogijų skersmens kitimą.



33 pav. Gijų skersmens pasiskirstymo histograma M1-M3 esant 40 kV, 50 kV ir 60 kV įtampai

Didžiausia gijų dalis visuose trijuose bandiniuose susitelkė 76-175 nm skersmens diapazone, tačiau kiekviename bandinyje dominavo skirtingi intervalai. M1 bandinyje ryškiausias santykinio dažnio maksimumas nustatytas 76-100 nm intervale, kuriame santykinis dažnis siekė 40%. Tai yra didžiausia reikšmė iš visų trijų bandinių. M2 bandinyje, naudojant 50kV įtampą, didžiausia gijų dalis buvo rasta 126-150 nm intervale, kurio santykinis dažnis buvo 33,3%. Galiausiai M3 bandinyje taip pat dominavo 126-150 nm skersmens intervalas, tačiau su mažesniu santykinio dažniu – 29,3%. Lyginant tarpusavyje, M1 bandinys pasižymėjo ploniausiomis ir vienodžiausiomis gijomis iš visų trijų bandinių, kadangi dauguma užfiksuotų gijų buvo viename dominuojančiame skersmens intervale, o stambesnių nei 150 nm nanogijų beveik nebuvo rasta. Naudojant 50kV įtampą, M2 skersmenys buvo didesni ir rezultatų pasiskirstymas platesnis, kadangi daugiausiai užfiksuotų nanogijų buvo nuo 100 iki 175 nm. Taikant mažiausią įtampą, 40kV, susidarė mažiausiai vienalytė struktūra, kurioje gijų didžiausia dalis pasiskirstė nuo 100 iki 200 nm. Taigi, taikant didesnę įtampą yra suformuojamos vienesnės plonos gijos, o mažinant įtampą jų storis atitinkamai didėja.

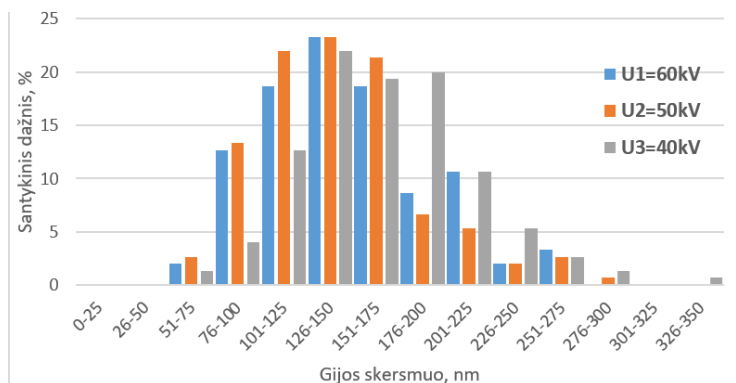
Straipsnyje „Effect of the Applied Electric Voltage and Flow Rate on Electrospun Fibers Diameter” [81] buvo tirta, kaip taikomos elektrinės įtampos pokyčiai veikia elektroverpimo būdu suformuotų polietimerimidinių (PEI) nanogijų skersmenį. Tyrime nustatyta, kad didėjanti įtampa yra susijusi su mažėjančiu PEI nanogijų skersmeniu, todėl ji yra svarbus parametras siekiant gauti plonesnes ir tolygesnes elektrinio verpimo būdu pagamintas nanogijas.



34 pav. Gijų skersmens pasiskirstymo histograma M7-M9 esant 40 kV, 50 kV ir 60 kV įtampai

Didžiausia gijų dalis visuose trijuose bandiniuose M7, M8 ir M9 susitelkė 101–200 nm skersmens intervale, tačiau kiekviename jų vyravo skirtingi gijų intervalai. M7 bandinyje ryškiausias santykinio dažnio maksimumas nustatytas 126–150 nm intervale, kuriame santykinis dažnis siekė 25,33 %. Be

to, taikant 60kV įtampą M7 bandinyje, užfiksuotų skersmens dydžių pasiskirstymas yra gana platus. Šiame bandinyje pastebėti keli, žymiai didesni už kitus, greta esantys santykiniai dažniai intervaluose: 101-125 nm (20,67 %) bei 151-175 nm (22,67 %). Taigi, M7 pasiskirstymas yra gana platus, tačiau intervaluose nuo 126 iki 175 nm buvo rasta daugiausiai nanogijų. M8 bandinyje daugiausiai gijų buvo rasta 151-175 nm intervale, tačiau reikšminga dalis gijų susitelkė ir gretimuose intervaluose: viso nuo 101 iki 150 nm buvo rasta 33,34 % gijų. Taikant mažiausią 40kV įtampą, M9 bandinyje dominavo 151-175 nm skersmens intervalas, kuriame santykinis dažnis siekė 21,33 %. Taigi, M7 dominuoja vidutinio storio nanogijos (126-150 nm), M8 gijų skersmens pasiskirstymas yra labiausiai išskaidytas intervale nuo 101 iki 175 nm, o M9 bandinyje buvo gautos storiausios gijos iš visų trijų bandinių, nes pasiskirstymas pasislinkęs į didesnius matmenis.



35 pav. Gijų skersmens pasiskirstymo histograma M10-M12 esant 40 kV, 50 kV ir 60 kV įtampai

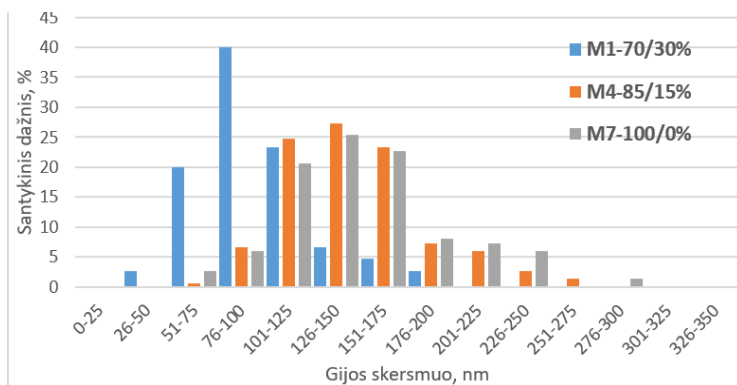
Panaši rezultatų tendencija buvo pastebėta ir M10-M12 bandiniuose. Lyginant šiuos tris bandinius tarpusavyje, M10 ir M11 pasižymi labai panašiu skersmens pasiskirstymu, kuriame dominuoja 126-150 nm skersmens gijos, o gijų pasiskirstymas išlieka gana koncentruotas. M12 bandinys išsiskiria tuo, kad be dominuojančio 126-150 nm intervalo bandinys turi didesnę storesnių gijų dalį (151-200 nm), todėl šio bandinio histogramoje santykiniai dažniai yra labiau pasislinkę į storesnių gijų pusę.

Remiantis gautais rezultatais (24-26 pav.), nustatyta, kad didėjant įtampai nuo 40kV iki 60kV, tiek PVP pagrindu, tiek PVP/AgNP pagrindu suformuotų gijų skersmuo mažėjo. Esant žemesnei įtampai (40kV), iš polimero tirpalo susiformavusios gijos pasižymėjo didesniu skersmeniu ir platesniu jų pasiskirstymu. Esant didesnei įtampai (60kV), gijos buvo plonesnės. Pavyzdžiui, bandinio M1 gijų skersmuo svyravo nuo 50 iki 175 nm taikant 60kV įtampą, o M3 bandinio gijų skersmuo, taikant 40kV įtampą, buvo nuo 75 nm iki 225 nm. Toks dėsniumas literatūroje [80] yra aiškinamas tuo, kad didesnė įtampa sukuria stipresnį elektrinį lauką, todėl polimero tirpalas patiria didesnes elektrostazines traukos jėgas, kurios intensyviau ištempia gijas, sumažindamos susidarančių gijų skersmenį. Taip pat dėl stipresnio elektrinio lauko susidaro daugiau stabilesnių Teiloro kūgių, kurie atitinkamai įtakoja polimerinių gijų skersmenį. Taigi, didesnė įtampa lemia ryškesnį ir stabilesnį Teiloro kūgių susidarymą ir taip pat plonesnių polimero gijų susidarymą.

3.5.2. AgNP įterpimo į PVP tirpalą įtaka struktūrai

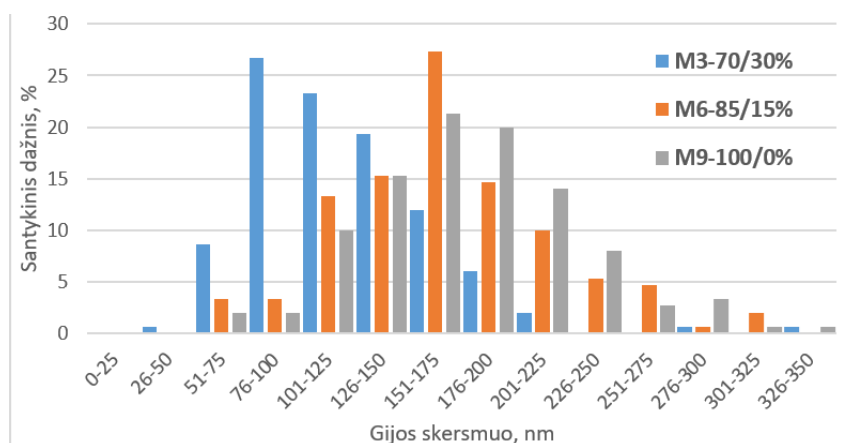
Siekiant įvertinti AgNP koncentracijos tirpale poveikį, buvo paruošti trys skirtingos sudėties tirpalai, kuriuose AgNP vandeninis tirpalas sudarė atitinkamai 30%, 15% ir 0% viso tirpiklio tūrio. Visi PVP/AgNP tirpalai elektrinio verpimo būdu buvo pagaminti identiškomis sąlygomis, siekiant palyginti gautų nanogijų morfologinius skirtumus. Gautų bandinių analizė buvo atlikta naudojant programinę įrangą „ImageJ“. Iš gautų SEM nuotraukų buvo apskaičiuotas suformuotų PVP/AgNP

nanogijų skersmuo ir atitinkamai nubraižytos histogramos. Iš jų buvo įvertinta, kaip AgNP kiekis tirpale veikia gijų skersmenį ir jų pasiskirstymo tolygumą. Dvi gautos histogramos iliustruoja gijų skersmens kitimą priklausomai nuo naudojamo tirpiklio sudėties ir AgNP koncentracijos.



36 pav. Gijos skersmens pasiskirstymo histograma M1, M4, M7 pagal skirtingą tirpiklio santykį

Bandinyje, kuriame buvo daugiausiai AgNP (30 %) buvo užfiksuotas maksimumas intervale 76-100 nm, kuriame santykinis dažnis siekė 40%. Antras pagal santykinio dažnio reikšmę intervalas buvo 101-125 nm (23,33 %). Tai rodo, kad M1 bandinio gijos buvo ploniausios ir santykinio dažnio pasiskirstymas pasislinkęs į mažesnio skersmens pusę. Naudojant 85/15 % AgNP tirpalą buvo rasta daugiausiai gijų 126-150 nm intervale (27,33 %), o lyginant su kitomis M4 bandinio santykinio dažnio reikšmėmis pastebėta trys intervalai, kuriuose vyraavo skersmens pasiskirstymas – nuo 101 iki 175 nm. Taigi, M4 santykinio dažnio pasiskirstymas yra labiau pasislinkęs į storesnių gijų pusę, lyginant su M1 bandiniu. M7 bandinys, kuriame nebuvo AgNP, turėjo plačiausią skersmens pasiskirstymą iš trijų nagrinėjamų bandinių – gijų skersmenys labiausiai varijuoja nuo 101 iki 175 nm, tačiau santykinio dažnio pagrindinės reikšmės yra dar labiau pasislinkusios link storesnių gijų nei bandinio, kuriame buvo 15 % AgNP.



37 pav. Gijos skersmens pasiskirstymo histograma M3, M6, M9 pagal skirtingą tirpiklio santykį

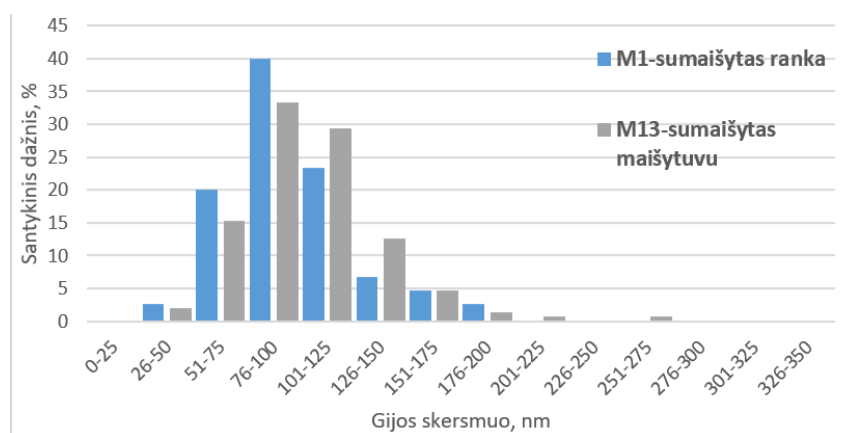
Didžiausia gijų dalis visuose trijuose bandiniuose M3, M6 ir M9 daugiausiai susitelkė nuo 76 iki 200 nm skersmens, tačiau dominuojantys intervalai ir gijų skersmens pasiskirstymo plotis skyrėsi priklausomai nuo AgNP kiekio tirpale. Naudojant tirpalą, kuriame buvo daugiausiai AgNP buvo nustatytas santykinio dažnio reikšmių maksimumas 76-100 nm intervale (26,67 %), o antras pagal dydį šio tirpalo intervalas buvo intervale nuo 101 iki 125 nm (23,33 %). M3 bandinyje susidarė ploniausios gijos iš visų trijų bandinių. M6 bandinio gijų skersmens pasiskirstymas yra pasislinkęs į storesnių gijų pusę – didžiausias santykinis dažnis užfiksuotas 151-175 nm intervale (27,33 %), tačiau

ženkli gijų dalis patenka ir į 176-200 nm intervalą. Tai rodo, kad bandinio, kuriame buvo 15 % AgNP, gijų skersmenys buvo didesni nei bandinio su 30 % AgNP. Galiausiai, M9 bandinys turi storiausias gijas iš trijų bandinių. Šio bandinio skersmens dominuojantis intervalas buvo tarp 151 ir 175 nm (21,33 %), tačiau didelė gijų dalis buvo rasta iš gretimame intervale nuo 176 iki 200 nm (20 %). Dėl to šio bandinio, be AgNP, gijų skersmens pasiskirstymas labiausiai pasislinkęs į didesnę reikšmių pusę ir yra plačiausias iš visų trijų.

Remiantis gautų nanogijų skersmens pasiskirstymo histogramomis nustatyta, kad mažėjant AgNP koncentracijai tirpale, atitinkamai didėjo suformuotų gijų skersmuo. Pavyzdžiui, bandinio M1 gijų skersmuo svyravo nuo 50 iki 175 nm, kuriame buvo 30% AgNP tirpalo, o tuo tarpu bandinio M4, kuriame buvo 15% AgNP tirpalo, gijų skersmuo buvo 100 – 225 nm. Ši tendencija rodo, kad AgNP turi reikšmingą įtaką elektrinio verpimo procesui ir tai galima aiškinti elektrinio laidumo padidėjimu. Didesnis AgNP kiekis tirpale didina jo laidumą, todėl elektrinio verpimo metu polimeriniam tirpalui tenka didesnės elektrostatinės tempimo jėgos, kurios lemia plonesnių nanogijų susiformavimą. Atitinkamai mažėjant AgNP koncentracijai, tirpalo laidumas sumažėja bei silpnėja elektrostatinis tempimas. Dėl šios priežasties formuojasi stambesnės ir mažiau tolygios PVP/AgNP gijos [80]. Apibendrinant, galima teigti, kad AgNP koncentracijos didinimas PVP tirpale padidina tirpalo elektrinį laidumą, o tai lemia efektyvesnę gijos ištempimą elektrinio verpimo metu bei plonesnių nanogijų susiformavimą. Mažėjant laidumui, atitinkamai gijų skersmuo didėja.

3.5.3. Tirpalo paruošimo įtaka struktūrai

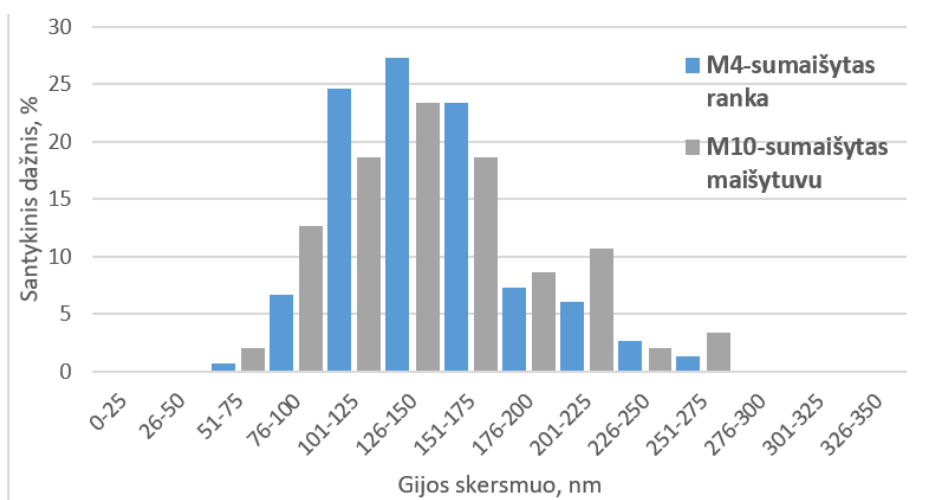
Siekiant įvertinti tirpalo paruošimo būdo įtaką elektrinio verpimo procesui ir gautų nanogijų morfologijai, buvo suformuotos PVP/AgNP gijos iš dviejų skirtingai paruoštų tirpalų. Pirmu atveju tirpalas buvo sumaišytas rankiniu būdu prieš verpimo procesą, o kitas – automatinio maišytuvu. SEM nuotraukos buvo apdorotos programine įranga „ImageJ“, siekiant išmatuoti gautų gijų skersmenis ir įvertinti jų pasiskirstymą. Pagal gautus duomenis sudarytos gijų skersmens pasiskirstymo histogramos, kurios leidžia palyginti kaip tirpalo paruošimo būdas veikia gijų formavimąsi ir skersmens pasiskirstymą.



38 pav. Gijos skersmens pasiskirstymo histograma M1, M13 pagal skirtingą tirpalo paruošimą

Didžiausia gijų dalis abiejuose bandiniuose M1 ir M13 susitelkė 76–125 nm skersmens intervale, tačiau gijų skersmens plotis aiškiai atskiriamas iš pateiktos histogramos. Ranka sumaišytame bandinyje santykinio dažnio maksimumas užfiksuotas 76-100 nm intervale, o reikšminga dalis gijų pateko į gretimus intervalus – nuo 51 iki 75 nm (20 %) ir 101-125 nm (23,33 %). M13 bandinyje taip pat dominavo identiškas 76-100 nm intervalas (33,33 %), tačiau šis bandinys turi dar vieną šalia esantį

reikšmingą intervalą nuo 101 iki 125 nm (29,33%). Taigi, M13 skersmens pasiskirstymas yra labai panašus kaip ir M1, tačiau jis yra šiek tiek platesnis ir pasislinkęs į didesnio skersmens pusę. Nustatyta, kad M1 bandinyje susiformavusios gijos yra plonesnės nei M13 bandinio gijos, kurio gijos buvo pagamintos naudojant maišytuvu sumaišytą tirpalą.



39 pav. Gijos skersmens pasiskirstymo histograma M4, M10 pagal skirtingą tirpalo paruošimą

Panašiai ir šioje histogramoje pastebėtaijų skersmens pasiskirstymo tendencija. Nustatyta, kad M4 bandinys pasižymi siauresniu skersmens pasiskirstymo spektru – gijos daugiausiai užfiksuotos ties 101-175 nm, o didžiausias santykinis dažnis pastebėtas ties 126-150 nm intervalu. M10 bandinys turi platesnį skersmens pasiskirstymo diapazoną, jame nustatyta daugiau stambesnių gijų, ypač intervale nuo 176 iki 225 nm. Šio bandinio gijų skersmens pasiskirstymas yra platesnis nei M4 bandinio ir yra labiau pasislinkęs į didesnio skersmens pusę.

Iš gautų histogramų galima pastebėti, kad maišant ranka tirpalą buvo gautos mažesnio skersmens nanogijos. Pavyzdžiui, M1 tirpalas buvo sumaišytas ranka ir gautų nanogijų skersmuo svyravo nuo 50 nm iki 150 nm. Tuo tarpu M13 bandinio tirpalas buvo išmaišytas maišytuvu ir gautų gijų skersmuo pasiskirstė tarp 75 nm ir 175 nm. Panaši tendencija buvo ir antrame bandyme su bandiniais M4 ir M10 – pastebėta, kad išmaišius tirpalą su maišytuvu yra gaunamos storesnio skersmens gijos. Tai gali būti dėl netinkamo medžiagos pasiskirstymo visame tūryje ir dėl šios priežasties buvo suformuotos gijos tik iš dalies tirpalo. Taip pat maišant tirpalą ranka gali būti išvengiama perteklinio burbuliukų susidarymo ar dalelių agregacijos, todėl gautos gijos pasižymi mažesniu skersmeniu.

3.5.4. Polimerinio tirpalo dėmių, neaustinės medžiagos struktūroje, analizė

Atlikus 1000 kartų padidintų SEM nuotraukų analizę buvo pastebėta, kad kai kuriuose bandiniuose tarp PVP (10 wt%) gijų susiformavo polimerinio tirpalo dėmių. Jų skersmuo siekė 640 – 955 nm. Daugiausiai jų buvo pastebėta M1 ir M13 bandiniuose, kuriuose buvo pridėta 30 % AgNP. Dėmių pasiskirstymas buvo skaičiuotas 112,5 μm^2 plote iš 1000 kartų padidintų nuotraukų. Šių darinių susiformavimas pateiktas žemiau esančioje 14 lentelėje.

14 lentelė. Bandinių M1-M13 polimerinių dėmių nustatytas kiekis

Bandinio numeris	Polimero burbuliukų kiekis (vnt.)
M1	11
M2	2
M3	1

Bandinio numeris	Polimero burbuliukų kiekis (vnt.)
M4	1
M6	Nerasta
M7	1
M8	3
M9	2
M10	Nerasta
M11	Nerasta
M12	Nerasta
M13	6

Pastebėta tendencija, kad daugiausia burbuliukų susidarė, kai buvo taikoma aukščiausia įtampa (60kV) ir naudotas didesnis AgNP vandeninio tirpalo kiekis. Šį reiškinį Linge Wang ir Paul D. Topham moksliniame straipsnyje [82] sieja su padidėjusiu tirpalo laidumu dėl pridėtų metalinių nanodalelių į polimerinį tirpalą, pakitusia tirpalo klampa ir paviršiaus įtempimo pusiausvyra, skatinančia gijos nestabilumus ir burbuliukų formavimąsi. Tokia pat tendencija buvo nustatyta ir šiame darbe, kuomet pridėjus didesnę AgNP tirpalo laidumą ir klampa padidėjo. Elektrinio verpimo metu AgNP sustiprino elektrostazines traukos jėgas, todėl išaugo nestabilumų, paskatinusių netolygų polimerinių gijų pasiskirstymą ant paviršiaus.

3.6. Vilgumo tyrimo rezultatai

Neaustinių medžiagų, pagamintų elektrinio verpimo būdu, vilgumo savybės buvo įvertintos matuojant distiliuoto vandens lašelio vilgumo kampą. Gautos reikšmės pateiktos 15 lentelėje.

15 lentelė. Elektrinio verpimo būdu gautų neaustinių medžiagų drėkinimo kampų vidutinės reikšmės

Bandinys	Drėkinimo kampo vidurkis (°)
M1	24,90 ± 4,18
M3	22,88 ± 2,5
M4	22,68 ± 3,65
M6	21,26 ± 3,51
M7	21,20 ± 3,52
M9	19,10 ± 3,4

Visų bandinių vilgumo kampai buvo mažesni nei 30°, todėl galima teigti, kad visos tirtos neaustinės medžiagos pasižymi geru hidrofiliškumu. Mažiausias vilgumo kampas nustatytas bandiniui M9 (19,10° ± 3,40), 10wt% PVP, pagamintam 40 kV įtampa. Didžiausias kampas užfiksuotas bandinyje M1 (24,90° ± 4,18), kuriame buvo 30 % AgNP ir naudota 60 kV įtampa.

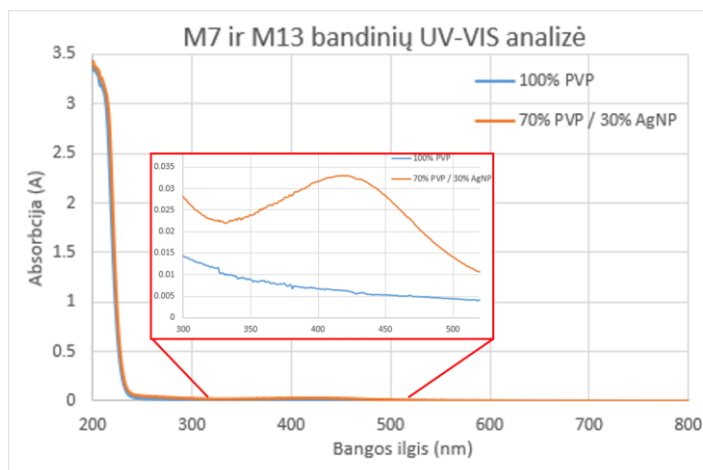
Pastebėta, kad gauti rezultatai kinta paklaidų ribose, todėl galima vertinti tik jų tendencijas. Lyginant bandinius tarpusavyje, pastebima, kad AgNP dalelių kiekio didinimas nuo 15 % iki 30 % bei elektrinio verpimo įtampos padidėjimas nuo 40 kV iki 60 kV šiek tiek padidino kontaktinį kampą arba sumažino paviršiaus vilgumą. Tačiau šie skirtumai nėra dideli, nes visų bandinių kampų vertės išlieka artimos (19–25°).

Apibendrinant galima teigti, kad elektrinio verpimo būdu gautos PVP/AgNP neaustinės medžiagos sudaro hidrofiliškus paviršius. Tai galima paaiškinti tuo, kad PVP yra tirpus vandenyje polimeras, o AgNP yra netirpios. Netirpių nanodalelių įterpimas į neaustines medžiagas šiek tiek sumažina medžiagos paviršiaus vilgumą. Taip pat mažinant elektrinio verpimo proceso įtampą galimai padidina

medžiagos porėtumą ir dėl šios priežasties distiliuoto vandens lašelis labiau įsiskverbia medžiagoje, todėl gautas mažesnis vilgumo kampas prie mažesnės proceso įtampos (40kV).

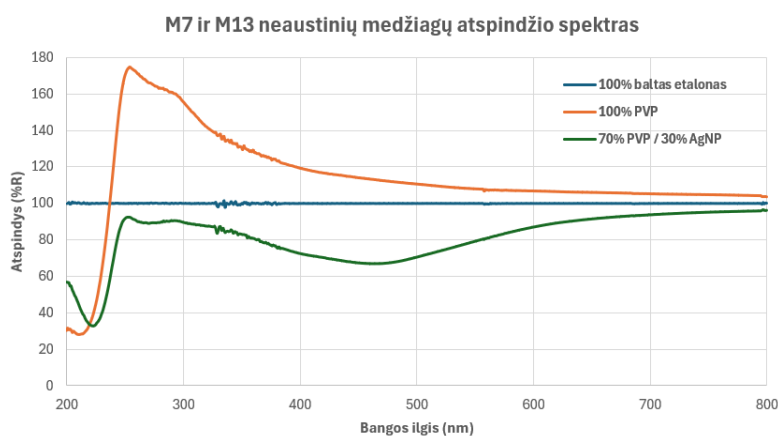
3.7. UV-VIS spektro analizės rezultatai

UV-VIS spektro analizė buvo taikyta siekiant įvertinti PVP pagrindu paruoštų nanogijų bei AgNP įterpimą į jų struktūrą. Tyrimas leido palyginti gryno PVP (M7) ir 30 % AgNP papildyto PVP tirpalo (M13) optines sugerties savybes ultravioletinio ir regimojo spektro diapazone. Kadangi AgNP pasižymi paviršiaus plazmoninio rezonanso sugertimi ties 350-500 nm bangos ilgiu, jų buvimas tirpale turėtų pasireikšti padidėjusia absorbcija šiame intervale.



40 pav. M7 ir M13 bandinių UV-VIS absorbcijos spektras

M7 bandinio vandeninio tirpalo UV-VIS spektras rodo labai mažą absorbciją regimųjų spindulių intervale nuo 400 iki 800 nm ir staigų absorbcijos padidėjimą UV srityje nuo 200 iki 250 nm. M13 bandinio, kuriame yra 30 % AgNP, pastebėtas padidėjimas 350-450 nm srityje, lyginant su 100 % PVP bandiniu. Tai patvirtina, kad elektrinio verpimo būdu suformuotame M13 bandinyje pavyko įterpti AgNP į nanogijas, kadangi UV srityje aiškiai pastebėtas absorbcijos padidėjimas. Būtent AgNP pasižymi tuo, kad absorbcijos smailės arba paviršiaus plazmoninio rezonanso juostos yra matomos 350-500 nm ilgio bangų srityje [76].



41 pav. M7 ir M13 neaustinių medžiagų atspindžio spektras

M7 (100 % PVP) neaustinės medžiagos atspindžio spektras rodo labai didelį santykinį atspindį visame 200–800 nm diapazone. UV srityje, ties 250–270 nm, pastebimas iki 175 % santykinis

atspindys, lyginant su 100 % baltu etalonu, o matomoje srityje (350–800 nm) atspindys išlieka didesnis nei 100 %. Tai leidžia teigti, kad 100% PVP neaustinės medžiagos (M7) paviršius pasižymi didele šviesos sklaida ir atrodo blizgus. Įterpus 30 % AgNP (M13 bandinys), atspindys reikšmingai sumažėja visame 200–800 nm intervale. Ryškiausias pokytis stebimas 350–450 nm srityje, kurioje atspindžio minimumas siekia maždaug iki 70 %. Šis minimumas sutampa su AgNP būdingu paviršiaus plazmoninio rezonanso reiškiniu ir patvirtina, kad AgNP buvo sėkmingai įterptos į PVP nanogijų struktūrą.

Tarp 200 ir 250 nm abiejuose bandiniuose stebima atspindžio sumažėjimo ir sugerties didėjimo tendencija, būdinga PVP polimerui. Behzad Heidari ir bendraautoriai [83] nustatė panašią tendenciją - PVP absorbcijos maksimumas pasireiškia ties 289 nm, o AgNP maksimumas buvo aptiktas ties 420 nm bangos ilgiu. Šių autorių rezultatai sutampa su šiame darbe gautomis atspindžio ir absorbcijos koreliacijomis ir patvirtina, kad elektrinio verpimo būdu buvo sėkmingai įterptos AgNP ir, kad tokių nanodalelių įterpimas į PVP nanogijas keičia pagamintų neaustinių medžiagų optines savybes.

3.8. Skyriaus apibendrinimas

Tyrimo rezultatai patvirtino, kad medetkų (*Calendula officinalis*) ekstraktas yra efektyvus biologinis reagentas AgNP sintezei. Tai įrodė tirpalo spalvos pokytis, būdingos UV–VIS absorbcijos smailės bei TEM mikroskopijos rezultatai, atskleidę tiek monokristalines, tiek gėlės formos AgNP struktūras. Sidabro monokristalų dydžiai buvo panašūs į literatūroje pateikiamus duomenis.

PVP ir AgNP tirpalų tyrimai parodė, kad nanodalelių kiekis reikšmingai keičia tirpalų savybes: nedidelė AgNP koncentracija didino klampą, o didėjantis dalelių kiekis ženkliai didino elektrinį laidumą. Šios savybės tiesiogiai atsispindėjo ir elektrinio verpimo procesuose: didesnis tirpalo laidumas bei aukštesnė įtampa lėmė plonesnių ir tolygesnių nanogijų formavimąsi, o mažesnis laidumas – stambesnes ir mažiau vienalytės struktūros gijas. SEM nuotraukų analizė patvirtino, kad AgNP ir proceso parametrai turėjo aiškią įtaką gijų skersmeniui bei pasiskirstymui. Taip pat nustatyta, kad esant didesniai AgNP kiekiui polimeriniuose tirpaluose, neaustinėse medžiagose atsiranda polimerinių burbuliukų, kurių atsiradimo priežastis yra aiškinama padidėjusiu tirpalo laidumu.

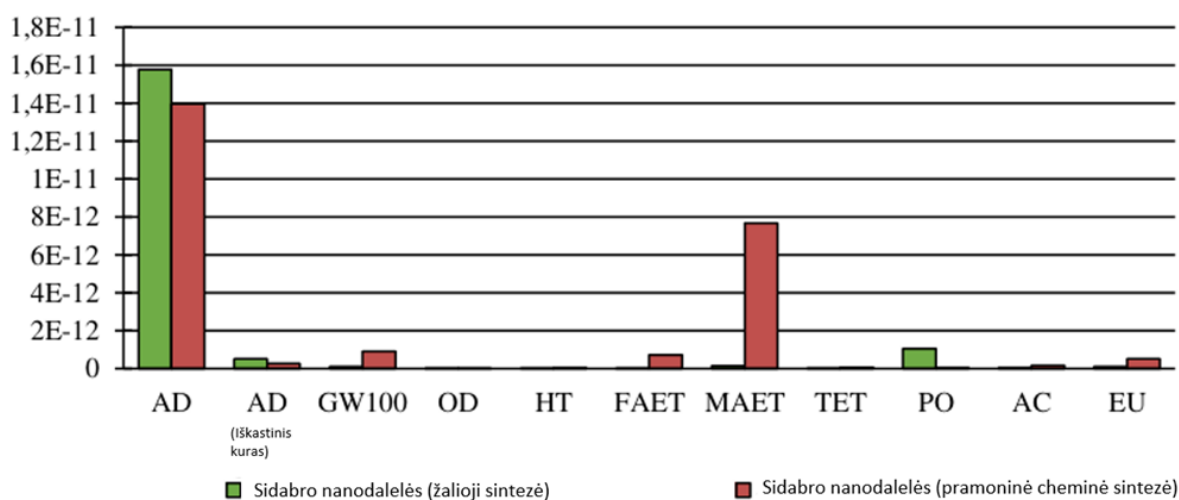
Vilgumo tyrimas parodė, kad visos suformuotos medžiagos išlieka hidrofiliškos, o kontaktinio kampo pokyčiai tarp bandinių buvo nedideli. Tai rodo, kad nei AgNP įterpimas, nei verpimo parametrai reikšmingai nepakeitė paviršiaus vilgumo savybių, tačiau pastebėta tendencija, kad papildomas kiekis AgNP didina vilgumo kampą. UV–VIS absorbcijos ir atspindžio analizės papildomai patvirtino AgNP buvimą neaustinėse medžiagose, parodant būdingas plazmoninio rezonanso sugerties sritis bei atspindžio sumažėjimą.

Apibendrinus, tyrimo rezultatai patvirtino, kad žaliosios sintezės būdu gautos AgNP sėkmingai įterptos į PVP nanogijas, o jų koncentracija bei elektrinio verpimo parametrai leido kontroliuoti gijų struktūrą, skersmenį ir optines savybes.

4. Aplinkosaugos skyrius

4.1. Žaliosios sintezės reikšmė aplinkosaugai

Žalioji nanodalelių sintezė yra vis labiau populiarėjanti nanotechnologijų kryptis, kuri orientuota į aplinkos apsaugos sektorius bei tvarumą [84]. Lyginant su tradiciniais fizikiniais ar cheminiais nanodalelių gamybos metodais, kurie reikalauja daug energijos, aukštos temperatūros ir slėgio bei dažnai naudojančys toksiškus aplinkai reduktorius ir tirpiklius, žalioji sintezė yra pagrįsta biologinės kilmės žaliavomis, kurios gali būti išgautos iš gamtinių šaltinių. Vienos iš tokių biologinių medžiagų gaminant nanodaleles gali būti augalinės kilmės ekstraktai, bakterijos, grybai bei dumbliai [84,85]. Tokios natūralios kilmės medžiagos naudojamos kaip redukuojančios ir stabilizuojančios nanodaleles medžiagos, kurios padeda suformuoti įvairių metalų ar jų oksidų nanodaleles nepakenkiant aplinkai [86]. Pramonėje dažniausiai nanodalelių sintezė yra grindžiama cheminės sintezės procesais, tokiais kaip redukcija natrio borohidridu ar formaldehidu. Lyginant su fizikiniais nanodalelių apdorojimo metodais, cheminiai procesai užtikrina didesnę pramoninę našumą, tačiau tuo pačiu sukelia ir rimtų ekologinių problemų. Pavyzdžiui, cheminės sintezės procesai gali teršti vandens šaltinius ir dirvožemį bei gamybos metu išskiria sunkiai skaidomus šalutinius produktus [85]. Gyvavimo ciklo analizės duomenys Maria J. Sierra ir jos bendraautorių parašytame straipsnyje [87] rodo, kad tradicinė AgNP sintezė, kai reduktorius naudojamas NaBH_4 , pasižymi ypač dideliu poveikiu aplinkai. Palyginti su žaliaja AgNP sinteze, cheminė sintezė ženkliai padidina jūrinių ekosistemų ekotoksiškumą (MAET), gėlavandenių ekosistemų toksiškumą (FAET) ir negyvųjų išteklių išsekvojimą (AD). Šiuose rodikliuose cheminės sintezės poveikis yra kelis ar net keliasdešimt kartų didesnis nei aplinkai draugiškesnių alternatyvų.



42 pav. AgNP pramoninis poveikis [87]

Taip pat, fizikiniai technologiniai procesai pasižymi mažesniu gamybos našumu ir dideliu energijos poreikiu [85]. Dėl šių gamybinių trūkumų didėja paklausa ieškant alternatyvų, kurios būtų ekonomiškos, netoksiškos ir tvarios. Žalioji sintezė būtent ir pasižymi aplinkai draugiškomis sąlygomis, kadangi procesas vyksta daug švelnesnėmis sąlygomis, dažnai kambario temperatūroje arba esant nedideliam šildymui, todėl ženkliai sumažėja energijos suvartojimas nanodalelių gamybos metu [84,86]. Kadangi žaliosios sintezės metu yra panaudojamos natūralios, biologiškai suyrančios medžiagos, gamybos metu nesusidaro kenksmingų šalutinių medžiagų, o gauti produktai gali būti lengviau įterpiami į aplinkai nekenksmingas technologijas. Toks gamybos metodas ne tik sumažina neigiamą poveikį aplinkai, bet ir palaiko žiedinės ekonomikos principus, kai gamybai panaudojamos

natūralios, gamtoje sutinkamos biologinės medžiagos [86]. Taigi, žalioji nanodalelių sintezė ne tik mažina toksiškų cheminių junginių naudojimą, bet ir prisideda prie tvarios pramonės kūrimo, kurioje pagrindinis dėmesys sutelkiamas išteklių ir energijos tausojimui [84,86].

4.2. AgNP ir jų poveikis aplinkai

AgNP yra vienos iš labiausiai tyrinėjamų nanodalelių dėl savo antibakterinių, antivirusinių ir priešgrybelinių savybių [84]. Šių metalinių nanodalelių veikimo principas grindžiamas keliais mechanizmais. Vienas iš veikimo principų yra laisvųjų sidabro jonų išsiskyrimas, kuris sutrikdo mikroorganizmų ATP gamybą ir DNR replikaciją. Kitas veikimo mechanizmas – reaktyviųjų deguonies formų (ROS) išsiskyrimas. Šios aktyvios dalelės pažeidžia ląstelių membranas ir tiesiogiai kontaktuoja su bakterijų sienelėmis [88]. Šie procesai užtikrina efektyvų mikroorganizmų sunaikinimą, todėl AgNP plačiai taikomos medicinos, žaizdų priežiūros, filtravimo ir maisto pakuočių gamyboje [89]. AgNP taip pat pasižymi žaizdų gijimą skatinančiomis savybėmis. Jos mažina uždegiminius procesus, slopina bakterijų dauginimąsi ir pagreitina audinių augimo procesus. Pavyzdžiui, AgNP apdoroti audiniai ir polimerinės medžiagos pasižymi itin geromis antibakterinėmis savybėmis, todėl jos yra tinkamos tvarsčių gamybai. Tokie sprendimai prisideda prie sveikatingumo sektoriaus, bet ir tuo pačiu atitinka tvarios gamybos principus [90]. Tačiau reikia atsižvelgti ir į potencialias aplinkosaugos rizikas, kurias gali sukelti AgNP dėl savo nestabilumo ir toksiškumo. Nanodalelės, kurios atsitiktinai patenka į aplinką gali jungtis su įvairiomis medžiagomis, išskirti toksiškus mikroorganizmams Ag^+ jonus ir kauptis augaluose, sukeliant augimo sulėtėjimą bei oksidacinį stresą. Vandens telkiniuose žuvis, tokios kaip zebrinė danija (*Danio rerio*) ir vaivorykštinis upėtakis (*Oncorhynchus mykiss*), gali sugerti AgNP per žiaunas ar virškinimo traktą, patirdamos kepenų uždegimus ir nervų sistemos pažeidimus. Taip pat, dėl antimikrobinių savybių AgNP trikdo dirvožemio bei nuotekų mikroflorą, sutrikdo azoto gamybos ciklą ir gali keisti žarnyno gerųjų bakterijų mikroflorą gyvūnams bei žmonėms [91]. AgNP gali patekti į žmogaus organizmą per odą, kvėpavimo ar virškinimo takus, sukeldamos toksiinį ir žalingą poveikį tiek žmonėms, tiek aplinkai, ypač ilgalaikio poveikio metu. Pagrindiniai jų toksinio poveikio mechanizmai siejami su reaktyviųjų deguonies formų (ROS) susidarymu ir oksidaciniu stresu, kuris lemia ląstelių pažeidimus, genotoksiškumą ir citotoksiškumą. Dėl šių galimų rizikų yra privaloma užtikrinti, kad pramoninės gamybos metu pagamintos nanodalelės nepatektų į aplinką ir būtų tinkamai apdorotos ir panaudojamos tolimesniuose gamybos procesuose [92].

4.3. Neaustinės medžiagos, gautos elektrinio verpimo metodu

Elektrinis verpimas yra vienas pažangiausių metodų neaustinių medžiagų gamybai. Šis procesas leidžia sukurti itin plonas nanogijas ir jų struktūras, turinčias didelį paviršiaus plotą, poringumą ir geras mechanines savybes. Dėl šių savybių elektrinio verpimo būdu pagamintos neaustinės medžiagos gali būti plačiai taikomos biomedicinos, filtravimo, energetikos ir aplinkosaugos srityse [93]. Aplinkosauginiu požiūriu elektrinis verpimas yra palankus metodas, nes ši technologija leidžia naudoti biologiškai skaidžius ir natūralius polimerus, tokius kaip želatina, kolagenas, polivinilo alkoholis (PVA), polivinilpirolidonas (PVP), PCL, PLA, PLGA. Tai tiesiogiai siejasi su ekologiskumu, nes šios medžiagos yra biologiškai suyrančios, netoksiškos ir tinkamos medicinai bei aplinkai [94]. Be to, elektrinis verpimas suteikia galimybę tolygiai įterpti įvairias veikliąsias medžiagas, pavyzdžiui, vaistus, augalinius ekstraktus ar metalų nanodaleles į pluoštinę matricą. Tokiu būdu yra sukuriama daugiafunkcinės medžiagos, turinčios antimikrobinių ir gijimą skatinančių savybių. Elektrinio verpimo technologija leidžia gaminti ekologiskus, biologiškai

skaidžius produktus, tinkamus sveikatos priežiūros sektoriuose, ir turi potencialą būti taikoma filtravimo technologijose [95].

4.4. Žaliosios sintezės būdu pagamintų AgNP įterpimas į neaustines medžiagas

Įterpiant žaliosios sintezės būdu gautas AgNP į elektrinio verpimo būdu pagamintus neaustinius pluoštus, sukuriama medžiaga, kurios pasižymi tiek biologiniu suderinamumu, tiek ekologiniu saugumu. Tokia kombinacija leidžia sujungti dviejų technologijų privalumus, aplinkai draugišką nanodalelių sintezę panaudojant augalinius ekstraktus ir pažangų elektrinio verpimo procesą [84]. AgNP pasižymi išskirtinėmis savybėmis – jos veiksmingos prieš daugelį antibiotikams atsparių bakterijų, taip pat jos yra lengvai įterpiamos į polimerines matricas ir pasižymi mažu toksiškumu žmogaus organizmui, lyginant su kitais sunkiaisiais metalais. Elektrinio verpimo būdu suformuoti neaustiniai pluoštai į kuriuos yra įterpta AgNP, intensyviai tiriama dėl jų potencialių biomedicininį taikymų [96]. Dėl plataus antibakterinio poveikio prieš tokius mikroorganizmus kaip tokios kaip *Escherichia coli* ar *Staphylococcus aureus*, šios nanodalelės laikomos ypač perspektyviu priedu kuriant pažangias neaustines medžiagas. Tolygus AgNP pasiskirstymas pluošte padeda pasiekti stiprias antibakterines savybes, tuo pačiu išlaikant žemą toksiškumo lygį ir gerą biologinį suderinamumą. Pastaraisiais metais vis daugiau dėmesio skiriama ekologiškai saugiems ir netoksiškiems metodams įterpti AgNP į elektrinio verpimo būdu gaminamas neaustines struktūras. Toks nanodalelių įterpimas leidžia išvengti tradicinių cheminių reduktorių ir tirpiklių, kurie dažnai yra kenksmingi aplinkai. AgNP įterpimas į tokius pluoštus leidžia kontroliuoti sidabro jonų išsiskyrimą, todėl sumažėja sunkiųjų metalų emisija į aplinką. Tokie neaustinių medžiagų paviršiai yra ilgalaikiai ir perdirbami, o dėl antibakterinių savybių gali prailginti medžiagų naudojimo laiką, pavyzdžiui, tvarsčių, filtrų ar maisto pakuočių [97]. Luis J. straipsnyje apie AgNP [97] teigiama, kad tolygus AgNP pasiskirstymas medžiagoje leidžia pasiekti didelį antimikrobinį efektyvumą su mažesniu sidabro kiekiu, o tai sumažina metalinių nanodalelių perteklių ir potencialų žalingą aplinkos poveikį. AgNP įterpti neaustiniai pluoštai turi galimybę būti taikomi šiose srityse: žaizdų tvarsčiuose bei antimikrobinėse dangose, vandens ir oro filtruose, maisto pakuotėse su antibakterinėmis savybėmis, biologiniuose jutikliuose ir katalizės procesų reikalaujančiose srityse [97].

4.5. Socialinis ir aplinkosauginis potencialas

AgNP įterptos, elektrinio verpimo būdu pagamintos neaustinės medžiagos, turi reikšmingą socialinį ir aplinkosauginį potencialą. Dėl išskirtinių antimikrobinų ir antivirusinių savybių tokios struktūros gali mažinti infekcijų plitimą sveikatos priežiūros, oro filtracijos bei vandens valymo srityse, taip prisidėdamos prie visuomenės sveikatos apsaugos [98]. Antibakterinių produktų poreikį aiškiai rodo tai, kad kasmet su sveikatos priežiūra susijusiomis infekcijomis suserga apie 1,7 milijonų pacientų, todėl antibakterinės neaustinės medžiagos tampa vis paklausesnės rinkoje [99]. Neaustiniai tvarsčiai ir žaizdų priežiūros medžiagos sudaro vieną iš pagrindinių medicinos tekstilės sektorių, o jų antibakterinis efektyvumas gali viršyti 99,99 % prieš dažniausiai pasitaikančius patogenus, tokios kaip *E. coli* ir *S. aureus*. Kartu, taikant žaliuosios sintezės principus ir biologiškai skaidžius polimerus, elektrinio verpimo procesas tampa tvaresnis - tai ypač svarbu turint omenyje, kad neaustinių medicininių gaminių rinka iki 2029 m. augs iki 77,24 mlrd. USD, o didžioji jų dalis vis dar yra vienkartiniai produktai, keliantys mikroplastiko ir atliekų tvarkymo problemas [99]. Todėl ši technologija derina nanodalelių funkcionalumą su tvarios gamybos principais ir atveria naują kelią aplinkai draugiškiems sprendimams medžiagų inžinerijoje, ypač didinant jų praktinį pritaikomumą [98].

4.6. Skyriaus apibendrinimas

Augalinės kilmės medžiagomis grįsta žalioji nanodalelių sintezė padeda mažinti neigiamą poveikį aplinkai, nes ši technologija nereikalauja toksiškų aplinkai reduktorių, proceso metu yra sumažinamos energijos sąnaudos ir išvengiama kenksmingų šalutinių produktų susidarymo. Žalioji sintezė prisideda prie tvarios pramonės plėtros ir žiedinės ekonomikos įgyvendinimo. Sidabro nanodalelės pasižymi išskirtinėmis antibakterinėmis, antivirusinėmis bei priešgrybelinėmis savybėmis, kurios lemia tokių dalelių platų pritaikymą medicinos, filtravimo ir maisto pakuočių gamybos srityse. Tačiau išlieka toksiškumo bei kaupimosi aplinkoje rizika, kuri siejama su oksidacinio streso sukėlimu ir mikroorganizmų pusiausvyros sutrikdymu.

Elektrinio verpimo technologija suteikia galimybę gaminti porėtas, didelio paviršiaus ploto ir biologiškai skaidžias neaustines medžiagas, kurios yra biologiškai suderinamos su žmogaus organizmo paviršiumi. Žaliosios sintezės būdu pagamintų sidabro nanodalelių įterpimas į tokias struktūras padeda derinti metalinių nanodalelių antibakterines savybes, biologinį suderinamumą bei ekologiškumą. Tolygus nanodalelių pasiskirstymas neaustiniuose pluoštuose leidžia sumažinti naudojamo sidabro kiekį, kontroliuojant jonų išsiskyrimą ir kartu padeda riboti galimą neigiamą poveikį aplinkai. Tokie sprendimai padeda kurti funkcionalius gaminius, kurie padeda prisidėti prie infekcijų plitimo mažinimo, vandens ir oro valymo bei tvaresnės medicininių tvarsčių ir pramoninių produktų gamybos.

Išvados

1. Žaliosios sintezės būdu buvo sėkmingai suformuotos AgNP, panaudojant medetkų (*Calendula officinalis*) ekstraktą kaip biologinį reduktorių. Sėkmingą nanodalelių susidarymą patvirtino sintezės metu stebėtas tirpalo spalvos pokytis – tirpalas tapo iš skaidraus į tamsiai rudą, o toks virsmas laikomas susiformavusių AgNP indikatoriumi. TEM analizė parodė, kad sintezės metu susiformavo įvairių formų nanostruktūros, kurių vyraujanti morfologija – gėlės formos agregatai. Šie agregatai sudaryti iš maždaug 17,39 nm dydžio sidabro monokristalų, o jų bendras vidutinis skersmuo siekia apie 1,24 μm . Manoma, kad tokio tipo agregatai galėjo susiformuoti dėl tirpalo senėjimo, nes TEM analizė buvo atlikta ne iš karto, o po tam tikro laikotarpio. Tačiau, nustatyta monokristalų morfologija atitinka mokslinėje literatūroje aprašytas AgNP charakteristikas. Tai patvirtina, kad medetkų ekstraktas veikė kaip efektyvi redukuojanti ir stabilizuojanti biologiškai aktyvi medžiaga, tinkama AgNP gamybai žaliosios sintezės metodu.
2. Nustatyta, kad AgNP įterpimas reikšmingai keičia PVP tirpalo savybes. Įterpus 15 % AgNP, tirpalo klampa padidėjo nuo 21,67 mPa·s iki 43,60 mPa·s, tačiau esant 30 % nanodalelių klampa sumažėjo iki 27,57 mPa·s, dėl nanodalelių agregacijos ir silpnesnių sąveikų su polimeru. Elektrinio laidumo tyrimai parodė nuoseklų laidumo didėjimą priklausomai nuo AgNP kiekio: nuo 5,94 $\mu\text{S/cm}$ gryname PVP tirpale iki 101,2 $\mu\text{S/cm}$ esant 30 % AgNP, o didžiausias laidumas (1579 $\mu\text{S/cm}$) nustatytas pačiame AgNP ekstrakto. Taigi, AgNP veikia kaip efektyvūs laidininkai, kurie sustiprina elektrines PVP tirpalo savybes ir daro reikšmingą poveikį tirpalo klamos savybėms.
3. Atlikti SEM tyrimai padėjo nustatyti, kad AgNP koncentracija PVP tirpale daro reikšmingą įtaką elektrinio verpimo procesui ir suformuotos neaustinės medžiagos nanogijų struktūrai. Didėjant AgNP kiekiui PVP tirpale, didėja elektrinis laukas, todėl elektrinio verpimo metu tirpalui tenkančios elektrostatinės jėgos stiprėja. Dėl šios priežasties formuojasi plonesnės ir tolygesnės struktūros nanogijos. Tai patvirtina gijų skersmens analizė: esant 30 % AgNP (bandinys M1), gijų skersmuo siekė 50–175 nm, o esant 15 % AgNP (bandinys M4) – 100–225 nm. Mažesnė AgNP koncentracija sumažina tirpalo laidumą, todėl silpnesnis elektrostatinis tempimas lemia stambesnių ir mažiau tolygių polimerinių nanogijų susidarymą.
4. Aplinkosauginė ir socialinė analizė parodė, kad žaliosios sintezės būdu pagamintos AgNP yra tvari ir aplinkai draugiška tradicinių cheminių ir fizikinių metodų alternatyva. Medetkų ekstrakto naudojimas padeda išgauti biologiškai suderinamas nanodaleles, pasižyminčias antimikrobinėmis savybėmis, o jų įterpimas į elektrinio verpimo būdu gautas neaustines medžiagas suteikia papildomą funkcionalumą. Tokios medžiagos gali būti taikomos medicinoje, žaizdų priežiūroje priemonėse, filtravimo sistemose, taip didinant vartotojų saugumą ir socialinę naudą. Be to, ekologiškas gamybos procesas mažina aplinkos taršą ir stiprina tvarumo potencialą.

Literatūros sąrašas

1. KIRUBAKARAN, D. ir kt. A Comprehensive Review on the Green Synthesis of Nanoparticles: Advancements in Biomedical and Environmental Applications. In *Biomedical Materials & Devices* . 2026. Vol. 4, no. 1, p. 388–413.
2. EKER, F. ir kt. Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using Plant Extracts: A Comprehensive Review of Physicochemical Properties and Multifunctional Applications. In *International Journal of Molecular Sciences* . 2025. Vol. 26, no. 13, p. 6222.
3. WANG, C. ir kt. Electrospinning and electrospun nanofibers: From academic research to industrial production. In *Progress in Materials Science* . 2025. Vol. 154, p. 101494.
4. JADOUN, S. ir kt. Green synthesis of nanoparticles using plant extracts: a review. In *Environmental Chemistry Letters* . 2021. Vol. 19, no. 1, p. 355–374.
5. YING, S. ir kt. Green synthesis of nanoparticles: Current developments and limitations. In *Environmental Technology & Innovation* . 2022. Vol. 26, p. 102336.
6. DIKSHIT, P. ir kt. Green Synthesis of Metallic Nanoparticles: Applications and Limitations. In *Catalysts* . 2021. Vol. 11, no. 8, p. 902.
7. KHAN, Y. ir kt. Classification, Synthetic, and Characterization Approaches to Nanoparticles, and Their Applications in Various Fields of Nanotechnology: A Review. In *Catalysts* . 2022. Vol. 12, no. 11, p. 1386.
8. HUSTON, M. ir kt. Green Synthesis of Nanomaterials. In *Nanomaterials* . 2021. Vol. 11, no. 8, p. 2130.
9. TALEBIAN, S. ir kt. Facts and Figures on Materials Science and Nanotechnology Progress and Investment. In *ACS Nano* . 2021. Vol. 15, no. 10, p. 15940–15952.
10. POORSHAMOHAMMAD, C. ir kt. Green synthesis of plant-stabilized Au nanoparticles for the treatment of gastric carcinoma. In *Arabian Journal of Chemistry* . 2023. Vol. 16, no. 1, p. 104386.
11. JEMILUGBA, O.T. ir kt. Green synthesis of silver nanoparticles using Combretum erythrophyllum leaves and its antibacterial activities. In *Colloid and Interface Science Communications* . 2019. Vol. 31, p. 100191.
12. FAHMY, S.A. ir kt. Green Synthesis of Platinum and Palladium Nanoparticles Using Peganum harmala L. Seed Alkaloids: Biological and Computational Studies. In *Nanomaterials* . 2021. Vol. 11, no. 4, p. 965.
13. GULBAGCA, F. ir kt. Green synthesis of palladium nanoparticles: Preparation, characterization, and investigation of antioxidant, antimicrobial, anticancer, and DNA cleavage activities. In *Applied Organometallic Chemistry* . 2021. Vol. 35, no. 8, p. e6272.
14. SADIQ, H. ir kt. Green synthesis of ZnO nanoparticles from Syzygium Cumini leaves extract with robust photocatalysis applications. In *Journal of Molecular Liquids* . 2021. Vol. 335, p. 116567.
15. MAURYA, I.C. ir kt. Green synthesis of TiO₂ nanoparticles using Bixa orellana seed extract and its application for solar cells. In *Solar Energy* . 2019. Vol. 194, p. 952–958.
16. KARADE, V.C. ir kt. A green approach for the synthesis of α -Fe₂O₃ nanoparticles from Gardenia resinifera plant and its In vitro hyperthermia application. In *Heliyon* . 2019. Vol. 5, no. 7, p. e02044.
17. SHARMA, S. ir kt. Eco-friendly Ocimum tenuiflorum green route synthesis of CuO nanoparticles: Characterizations on photocatalytic and antibacterial activities. In *Journal of Environmental Chemical Engineering* . 2021. Vol. 9, no. 4, p. 105395.

18. FATIQIN, A. ir kt. Green synthesis of MgO nanoparticles using Moringa oleifera leaf aqueous extract for antibacterial activity. In *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia* . 2021. Vol. 35, no. 1, p. 161–170.
19. AHMAD, B. ir kt. Green synthesis of NiO nanoparticles using Aloe vera gel extract and evaluation of antimicrobial activity. In *Materials Chemistry and Physics* . 2022. Vol. 288, p. 126363.
20. ALAGESAN, V. - VENUGOPAL, S. Green Synthesis of Selenium Nanoparticle Using Leaves Extract of Withania somnifera and Its Biological Applications and Photocatalytic Activities. In *BioNanoScience* . 2019. Vol. 9, no. 1, p. 105–116.
21. BAHRULOLUM, H. ir kt. Green synthesis of metal nanoparticles using microorganisms and their application in the agrifood sector. In *Journal of Nanobiotechnology* . 2021. Vol. 19, no. 1, p. 86.
22. JORGE DE SOUZA, T.A. ir kt. Silver nanoparticles: An integrated view of green synthesis methods, transformation in the environment, and toxicity. In *Ecotoxicology and Environmental Safety* . 2019. Vol. 171, p. 691–700.
23. HUSTON, M. ir kt. Green Synthesis of Nanomaterials. In *Nanomaterials* . 2021. Vol. 11, no. 8, p. 2130.
24. SALEH, G.M. Green Synthesis Concept of Nanoparticles From Environmental Bacteria and Their Effects on Pathogenic Bacteria. In *Iraqi Journal of Science* . 2020. p. 1289–1297.
25. KAMAL, A. ir kt. Bioinspired Green Synthesis of Bimetallic Iron and Zinc Oxide Nanoparticles Using Mushroom Extract and Use against Aspergillus niger; The Most Devastating Fungi of the Green World. In *Catalysts* . 2023. Vol. 13, no. 2, p. 400.
26. WANG, D. ir kt. Fungus-mediated green synthesis of nano-silver using Aspergillus sydowii and its antifungal/antiproliferative activities. In *Scientific Reports* . 2021. Vol. 11, no. 1, p. 10356.
27. PRIYA ir kt. Green Synthesis: An Eco-friendly Route for the Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles. In *Frontiers in Nanotechnology* . 2021. Vol. 3, p. 655062.
28. RAI, M. ir kt. Fusarium as a Novel Fungus for the Synthesis of Nanoparticles: Mechanism and Applications. In *Journal of Fungi* . 2021. Vol. 7, no. 2, p. 139.
29. SHARMA, A. ir kt. Green synthesis of silver nanoparticles and its antibacterial activity using fungus Talaromyces purpureogenus isolated from Taxus baccata Linn. In *Micro and Nano Systems Letters* . 2022. Vol. 10, no. 1, p. 2.
30. MAHANTY, S. ir kt. Green Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles Mediated by Filamentous Fungi Isolated from Sundarban Mangrove Ecosystem, India. In *BioNanoScience* . 2019. Vol. 9, no. 3, p. 637–651.
31. PRIYA ir kt. Green Synthesis: An Eco-friendly Route for the Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles. In *Frontiers in Nanotechnology* . 2021. Vol. 3, p. 655062.
32. CLARANCE, P. ir kt. Green synthesis and characterization of gold nanoparticles using endophytic fungi Fusarium solani and its in-vitro anticancer and biomedical applications. In *Saudi Journal of Biological Sciences* . 2020. Vol. 27, no. 2, p. 706–712.
33. EL-SEEDI, H.R. ir kt. Metal nanoparticles fabricated by green chemistry using natural extracts: biosynthesis, mechanisms, and applications. In *RSC Advances* . 2019. Vol. 9, no. 42, p. 24539–24559.
34. HANO, C. - ABBASI, B.H. Plant-Based Green Synthesis of Nanoparticles: Production, Characterization and Applications. In *Biomolecules* . 2021. Vol. 12, no. 1, p. 31.
35. NASROLLAHZADEH, M. ir kt. Recent Developments in the Plant-Mediated Green Synthesis of Ag-Based Nanoparticles for Environmental and Catalytic Applications. In *The Chemical Record* . 2019. Vol. 19, no. 12, p. 2436–2479.

36. ALABDALLAH, N.M. - HASAN, Md.M. Plant-based green synthesis of silver nanoparticles and its effective role in abiotic stress tolerance in crop plants. In *Saudi Journal of Biological Sciences*. 2021. Vol. 28, no. 10, p. 5631–5639.
37. BHARADWAJ, K.K. ir kt. Green Synthesis of Gold Nanoparticles Using Plant Extracts as Beneficial Prospect for Cancer Theranostics. In *Molecules*. 2021. Vol. 26, no. 21, p. 6389.
38. JAIN, N. ir kt. Green synthesized plant-based silver nanoparticles: therapeutic prospective for anticancer and antiviral activity. In *Micro and Nano Systems Letters*. 2021. Vol. 9, no. 1, p. 5.
39. DIKSHIT, P. ir kt. Green Synthesis of Metallic Nanoparticles: Applications and Limitations. In *Catalysts*. 2021. Vol. 11, no. 8, p. 902.
40. ULLAH, A. - LIM, S.I. Plant extract-based synthesis of metallic nanomaterials, their applications, and safety concerns. In *Biotechnology and Bioengineering*. 2022. Vol. 119, no. 9, p. 2273–2304.
41. VIDYASAGAR ir kt. Green synthesis of silver nanoparticles: methods, biological applications, delivery and toxicity. In *Materials Advances*. 2023. Vol. 4, no. 8, p. 1831–1849.
42. VIDYASAGAR ir kt. Green synthesis of silver nanoparticles: methods, biological applications, delivery and toxicity. In *Materials Advances*. 2023. Vol. 4, no. 8, p. 1831–1849.
43. AL-KHATTAF, F.S. Gold and silver nanoparticles: Green synthesis, microbes, mechanism, factors, plant disease management and environmental risks. In *Saudi Journal of Biological Sciences*. 2021. Vol. 28, no. 6, p. 3624–3631.
44. JAIN, N. ir kt. Green synthesized plant-based silver nanoparticles: therapeutic prospective for anticancer and antiviral activity. In *Micro and Nano Systems Letters*. 2021. Vol. 9, no. 1, p. 5.
45. RAUTELA, A. ir kt. Green synthesis of silver nanoparticles from Tectona grandis seeds extract: characterization and mechanism of antimicrobial action on different microorganisms. In *Journal of Analytical Science and Technology*. 2019. Vol. 10, no. 1, p. 5.
46. MIKHAILOVA, E.O. Silver Nanoparticles: Mechanism of Action and Probable Bio-Application. In *Journal of Functional Biomaterials*. 2020. Vol. 11, no. 4, p. 84.
47. VANLALVENI, C. ir kt. Green synthesis of silver nanoparticles using plant extracts and their antimicrobial activities: a review of recent literature. In *RSC Advances*. 2021. Vol. 11, no. 5, p. 2804–2837.
48. HUQ, Md.A. ir kt. Green Synthesis and Potential Antibacterial Applications of Bioactive Silver Nanoparticles: A Review. In *Polymers*. 2022. Vol. 14, no. 4, p. 742.
49. ASIF, M. ir kt. Green Synthesis of Silver Nanoparticles (AgNPs), Structural Characterization, and their Antibacterial Potential. In *Dose-Response*. 2022. Vol. 20, no. 2, p. 15593258221088709.
50. MIRANDA, A. ir kt. pH Alteration in Plant-Mediated Green Synthesis and Its Resultant Impact on Antimicrobial Properties of Silver Nanoparticles (AgNPs). In *Antibiotics*. 2022. Vol. 11, no. 11, p. 1592.
51. BARAN, A. ir kt. Investigation of Antimicrobial and Cytotoxic Properties and Specification of Silver Nanoparticles (AgNPs) Derived From Cicer arietinum L. Green Leaf Extract. In *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*. 2022. Vol. 10, p. 855136.
52. JABBAR, A.H. ir kt. Green Synthesis and Characterization of Silver Nanoparticle (AgNPs) using Pandanus Atrocarpus Extract. In *International Journal of Advanced Science and Technology*. 2020. Vol. 29, no. 03.
53. JAFFAR, S.S. ir kt. Green Synthesis of Flower-Like Carrageenan-Silver Nanoparticles and Elucidation of Its Physicochemical and Antibacterial Properties. In *Molecules*. 2023. Vol. 28, no. 2, p. 907.

54. WIDATALLA, H.A. ir kt. Green synthesis of silver nanoparticles using green tea leaf extract, characterization and evaluation of antimicrobial activity. In *Nanoscale Advances* . 2022. Vol. 4, no. 3, p. 911–915.
55. FAHIM, M. ir kt. Green synthesis of silver nanoparticles: A comprehensive review of methods, influencing factors, and applications. In *JCIS Open* . 2024. Vol. 16, p. 100125.
56. WANG, C. ir kt. Electrospinning and electrospun nanofibers: From academic research to industrial production. In *Progress in Materials Science* . 2025. Vol. 154, p. 101494.
57. KEIROUZ, A. ir kt. The History of Electrospinning: Past, Present, and Future Developments. In *Advanced Materials Technologies* . 2023. Vol. 8, no. 11, p. 2201723.
58. LI, Y. ir kt. Developments of Advanced Electrospinning Techniques: A Critical Review. In *Advanced Materials Technologies* . 2021. Vol. 6, no. 11, p. 2100410.
59. AHMADI BONAKDAR, M. - RODRIGUE, D. Electrospinning: Processes, Structures, and Materials. In *Macromol* . 2024. Vol. 4, no. 1, p. 58–103.
60. TEODORESCU, M. ir kt. Biomaterials of PVA and PVP in medical and pharmaceutical applications: Perspectives and challenges. In *Biotechnology Advances* . 2019. Vol. 37, no. 1, p. 109–131.
61. NASOURI, K. ir kt. Effects of polymer/solvent systems on electrospun polyvinylpyrrolidone nanofiber morphology and diameter. In *Polymer Science Series A* . 2015. Vol. 57, no. 6, p. 747–755.
62. NASOURI, K. ir kt. Thermodynamic Studies on Polyvinylpyrrolidone Solution Systems Used for Fabrication of Electrospun Nanostructures: Effects of the Solvent. In *Advances in Polymer Technology* . 2015. Vol. 34, no. 3, p. adv.21495.
63. AHMADI BONAKDAR, M. - RODRIGUE, D. Electrospinning: Processes, Structures, and Materials. In *Macromol* . 2024. Vol. 4, no. 1, p. 58–103.
64. VILLARREAL-GÓMEZ, L.J. ir kt. Antimicrobial Effect of Electrospun Nanofibers Loaded with Silver Nanoparticles: Influence of Ag Incorporation Method. In KELARAKIS, A.Sud. *Journal of Nanomaterials* . 2021. Vol. 2021, p. 1–15.
65. IRFAN, M. ir kt. Ecofriendly development of electrospun antibacterial membranes loaded with silver nanoparticles. In *Journal of Industrial Textiles* . 2022. Vol. 51, no. 2_suppl, p. 2412S–2425S.
66. PADALIA, H. ir kt. Green synthesis of silver nanoparticles from marigold flower and its synergistic antimicrobial potential. In *Arabian Journal of Chemistry* . 2015. Vol. 8, no. 5, p. 732–741.
67. ANSARI, M. ir kt. Plant mediated fabrication of silver nanoparticles, process optimization, and impact on tomato plant. In *Scientific Reports* . 2023. Vol. 13, no. 1, p. 18048.
68. TEODORESCU, M. - BERCEA, M. Poly(vinylpyrrolidone) – A Versatile Polymer for Biomedical and Beyond Medical Applications. In *Polymer-Plastics Technology and Engineering* . 2015. Vol. 54, no. 9, p. 923–943.
69. STACHEWICZ, U. ir kt. Pore shape and size dependence on cell growth into electrospun fiber scaffolds for tissue engineering: 2D and 3D analyses using SEM and FIB-SEM tomography. In *Materials Science and Engineering: C* . 2019. Vol. 95, p. 397–408.
70. EGERTON, R. *Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM* . New York, NY: Springer, 2011. 1 p. ISBN 978-0-387-25800-3.
71. HARTATI, H. ir kt. Microstructure and Antibacterial Properties of Chitosan-Fe₃O₄-AgNP Nanocomposite. In *Nanomaterials* . 2022. Vol. 12, no. 20, p. 3652.

72. TANG, C.Y. - YANG, Z. Transmission Electron Microscopy (TEM). In *Membrane Characterization* [interaktyvus]. [s.l.]: Elsevier, 2017. p. 145–159. [žiūrėta 2025-10-27]. ISBN 978-0-444-63776-5 Prieiga per internetą: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780444637765000085>>.
73. DHINGRA, G. ir kt. Review on phytochemical constituents and pharmacological activities of plant *Calendula officinalis* Linn. In *Biological Sciences* [interaktyvus]. 2022. Vol. 02, no. 02. [žiūrėta 2025-09-28]. Prieiga per internetą: <<https://irrespub.com/biolsciences/index.php/1/article/view/44>>.
74. EKER, F. ir kt. Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using Plant Extracts: A Comprehensive Review of Physicochemical Properties and Multifunctional Applications. In *International Journal of Molecular Sciences* . 2025. Vol. 26, no. 13, p. 6222.
75. ASIF, M. ir kt. Green Synthesis of Silver Nanoparticles (AgNPs), Structural Characterization, and their Antibacterial Potential. In *Dose-Response* . 2022. Vol. 20, no. 2, p. 15593258221088709.
76. IDER, M. ir kt. Silver Metallic Nanoparticles with Surface Plasmon Resonance: Synthesis and Characterizations. In *Journal of Cluster Science* . 2017. Vol. 28, no. 3, p. 1051–1069.
77. BALCIUNAITIENE, A. ir kt. Sustainable–Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using Aqueous *Hyssopus officinalis* and *Calendula officinalis* Extracts and Their Antioxidant and Antibacterial Activities. In *Molecules* . 2022. Vol. 27, no. 22, p. 7700.
78. ZHANGABAY, Z. - BERILLO, D. Antimicrobial and antioxidant activity of AgNPs stabilized with *Calendula officinalis* flower extract. In *Results in Surfaces and Interfaces* . 2023. Vol. 11, p. 100109.
79. ELGHERYANI, N.A. Comparison between Viscosity and Surface Tension of Polyvinylpyrrolidone/ Silver Nanoparticle (PVP/ AgNP) Solutions and Polyethylene Glycol/ Silver Nanoparticle (PEG/ AgNP) Solutions. In .
80. CHINNAPPAN, B.A. ir kt. Electrospinning of Biomedical Nanofibers/Nanomembranes: Effects of Process Parameters. In *Polymers* . 2022. Vol. 14, no. 18, p. 3719.
81. MANEA, L.R. ir kt. Effect of the Applied Electric Voltage and Flow Rate on Electrospun Fibers Diameter. In .
82. WANG, L. ir kt. Self-Assembly-Driven Electrospinning: The Transition from Fibers to Intact Beaded Morphologies. In *Macromolecular Rapid Communications* . 2015. Vol. 36, no. 15, p. 1437–1443.
83. HEIDARI, B. ir kt. Ag/PVP nanocomposite thin film with giant optical nonlinearity. In *Optical and Quantum Electronics* . 2020. Vol. 52, no. 2, p. 86.
84. AHMAD, S. ir kt. Green nanotechnology: a review on green synthesis of silver nanoparticles — an ecofriendly approach. In *International Journal of Nanomedicine* . 2019. Vol. Volume 14, p. 5087–5107.
85. DIKSHIT, P. ir kt. Green Synthesis of Metallic Nanoparticles: Applications and Limitations. In *Catalysts* . 2021. Vol. 11, no. 8, p. 902.
86. SAH, M.K. ir kt. The Multifaceted Perspective on the Role of Green Synthesis of Nanoparticles in Promoting a Sustainable Green Economy. In *Sustainable Chemistry* . 2024. Vol. 5, no. 2, p. 40–59.
87. SIERRA, M.J. ir kt. Life cycle analysis of the synthesis of eco-friendly metallic nanoparticles. In *Contemporary Engineering Sciences* . 2018. Vol. 11, no. 25, p. 1227–1234.

88. BAI, M.-Y. ir kt. Evaluation of Polyacrylonitrile Nonwoven Mats and Silver–Gold Bimetallic Nanoparticle-Decorated Nonwoven Mats for Potential Promotion of Wound Healing In Vitro and In Vivo and Bone Growth In Vitro. In *Polymers* . 2021. Vol. 13, no. 4, p. 516.
89. NATSUKI, J. A Review of Silver Nanoparticles: Synthesis Methods, Properties and Applications. In *International Journal of Materials Science and Applications* . 2015. Vol. 4, no. 5, p. 325.
90. PANJA, A. Silver Nanoparticles – A Review. In *Eurasian Journal of Medicine and Oncology* [interaktyvus]. 2021. [žiūrėta 2025-11-15]. . Prieiga per internetą: <<https://ejmo.org/10.14744/ejmo.2021.59602/>>.
91. CHAWLA, J. ir kt. Identifying Challenges in Assessing Risks of Exposures of Silver Nanoparticles. In *Exposure and Health* . 2018. Vol. 10, no. 1, p. 61–75.
92. LEÓN-SILVA, S. ir kt. Silver Nanoparticles (AgNP) in the Environment: a Review of Potential Risks on Human and Environmental Health. In *Water, Air, & Soil Pollution* . 2016. Vol. 227, no. 9, p. 306.
93. NURUL ALAM, A.M.M. ir kt. Scaffolding fundamentals and recent advances in sustainable scaffolding techniques for cultured meat development. In *Food Research International* . 2024. Vol. 189, p. 114549.
94. PACZKOWSKA-WALENDOWSKA, M. ir kt. Electrospun Nanofibers Loaded with Marigold Extract Based on PVP/HP β CD and PCL/PVP Scaffolds for Wound Healing Applications. In *Materials* . 2024. Vol. 17, no. 8, p. 1736.
95. LIU, M. ir kt. Electrospun nanofibers for wound healing. In *Materials Science and Engineering: C* . 2017. Vol. 76, p. 1413–1423.
96. ALIPOUR, R. ir kt. Skin wound healing acceleration by Ag nanoparticles embedded in PVA/PVP/Pectin/Mafenide acetate composite nanofibers. In *Polymer Testing* . 2019. Vol. 79, p. 106022.
97. VILLARREAL-GÓMEZ, L.J. ir kt. Antimicrobial Effect of Electrospun Nanofibers Loaded with Silver Nanoparticles: Influence of Ag Incorporation Method. In KELARAKIS, A.Sud. *Journal of Nanomaterials* . 2021. Vol. 2021, p. 1–15.
98. CHO, Y. ir kt. Electrospinning and Nanofiber Technology: Fundamentals, Innovations, and Applications. In *Advanced Materials* . 2025. Vol. 37, no. 28, p. 2500162.
99. SUN, L. ir kt. Antibacterial nonwoven materials in medicine and healthcare. In *Journal of Biomaterials Applications* . 2025. Vol. 39, no. 7, p. 671–695.