



VYTAUTAS MAGNUS  
UNIVERSITY  
— MCMXXII —



DALIA BUIVYDIENĖ

---

# PLUOŠTINIŲ MEDŽIAGŲ FORMAVIMAS LYDALO ELEKTROVERPIMO METODU IR JŲ TAIKYMAS ORUI FILTRuoti

---

DAKTARO DISERTACIJOS  
SANTRAUKA

TECHNOLOGIJOS  
MOKSLAI, APLINKOS  
INŽINERIJA (T 004)

Kaunas  
2020

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS  
VYTAUTO DIDŽIOJO UNIVERSITETAS  
LIETUVOS ENERGETIKOS INSTITUTAS

DALIA BUIVYDIENĖ

**PLUOŠTINIŲ MEDŽIAGŲ FORMAVIMAS LYDALO  
ELEKTROVERPIMO METODU IR JŲ TAIKYMAS ORUI  
FILTRuoti**

Daktaro disertacijos santrauka  
Technologijos mokslai, Aplinkos inžinerija (T 004)

2020, Kaunas

Disertacija rengta 2015-2019 metais Kauno technologijos universiteto Cheminės technologijos fakultete, Aplinkosaugos technologijos katedroje. Mokslinius tyrimus rėmė Lietuvos mokslo taryba.

**Mokslinis vadovas:**

Prof. dr. Linas KLIUČININKAS (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, aplinkos inžinerija, T 004).

**Redagavo:** Jolanta Dalia Abarienė

**Aplinkos inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo taryba:**

Prof. dr. Gintaras DENAFAS (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, aplinkos inžinerija – T 004 – **pirmininkas**

Prof. dr. Violeta KAUNELIENĖ (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, aplinkos inžinerija – T 004),

Prof. habil. dr. Maris KLAVINS (Latvijos universitetas, aplinkos inžinerija, T 004),

Prof. dr. Violeta MAKAREVIČIENĖ (Vytauto Didžiojo universiteto Žemės ūkio akademija, technologijos mokslai, aplinkos inžinerija – T 004),

Prof. habil. dr. Sigitas TAMULEVIČIUS (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – T 008).

Disertacija bus ginama viešame Aplinkos inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo tarybos posėdyje 2020 m. birželio 23 d. 11 val. Kauno technologijos universiteto Disertacijų gynimo salėje.

Adresas: K. Donelaičio g. 73-403, 44249 Kaunas, Lietuva.

Tel. (370) 37 300 042; faks. (370) 37 324 144; el. paštas [doktorantura@ktu.lt](mailto:doktorantura@ktu.lt).

Disertacijos santrauka išsiųsta 2020 m. gegužės 23 d.

Su disertacija galima susipažinti internetinėje svetainėje <http://ktu.edu> ir Kauno technologijos universiteto bibliotekoje (K. Donelaičio g. 20, 44239 Kaunas), Vytauto Didžiojo universiteto (K. Donelaičio g. 52, Kaunas) bibliotekose ir Lietuvos energetikos institute (Breslaujos g. 3, Kaunas).

## Ižanga

Ore esančių kietųjų dalelių (KD) sukeliamas neigiamas poveikis žmogaus sveikatai išsamiai tyrinėtas kelis pastaruosius dešimtmečius<sup>1-4</sup>. Tiriant KD poveikį, labai svarbus rodiklis – dalelių dydis. Pagal visuotinai priimtą klasifikaciją jos skirstomos į keturias grupes:  $KD_{10}$ ,  $KD_{2.5}$ ,  $KD_1$  ir  $KD_{0.1}$  (angl. PM – particulate matter)<sup>5,6</sup>. Kuo dalelės mažesnės, tuo didesnė galima žala organizmams. Nustatyta, kad tik  $PM_{2.5}$  ir smulkesnės dalelės prasiskverbia į plaučius ir jų alveoles; dalis  $PM_{0.1}$  dydžio dalelių į organizmą patenka per alveolių-kapiliarų membranas, kurios atskiria orą nuo kraujotakos sistemos. Dalelių cheminė sudėtis yra vienas iš jų toksiškumą lemiančių veiksnių.

Oro filtrai – plačiausiai naudojama ir bene geriausiai iširta priemonė, skirta ore esančioms kietosioms dalelėms šalinti. Filtrai, kaip standartinė įrangos dalis, diegiami šildymo, vėdinimo ir oro kondicionavimo sistemose. Kontroluojant kietųjų dalelių koncentracijas, gerinama patalpų oro kokybė<sup>4,5,7</sup>.

Neaustinės (angl. non-woven) pluoštinės medžiagos yra plačiai naudojamos įvairių paskirčių filtruose. Tokie filtrai dažniausiai gaminami naudojant lydalo išpūtimo (angl. melt-blowing), lydalo verpimo (angl. melt-spinning), šlapijojo klojimo (angl. wet-laying) ir kitus metodus. Elektrinis verpimas (elektroverpimas) palyginti neseniai imtas taikyti filtrams gaminti. Šiuo būdu pagamintos medžiagos dėl jų efektyvaus filtravimo ir mažo bazinio svorio laikomos puikia alternatyva kitais būdais suformuotiems filtrams. Dėl itin plonų gijų elektroverpimu suformuotiems filtrams būdingas didelis paviršiaus ploto ir tūrio santykis, porėtumas ir savita tarpusavyje susivijusių gijų struktūra<sup>8-10</sup>.

Lydalo elektrinis verpimas (angl. melt electrospinning) yra sparčiai populiarėjantis metodas, kuriuo pluošto gijos formuojamos iš polimerų lydalo. Skirtingai nei taikant tirpiklinio elektrinio verpimo metodą, formuojant pluoštus lydalo elektrinio verpimo metodu, nereikia tirpiklių. Nepaisant šio privalumo, lydalo elektrinio verpimo metodas filtravimo medžiagoms formuoti mažai tyrinėtas. Taip yra dėl to, kad šiuo metodu suformuotų gijų skersmenys yra gerokai didesni nei tirpiklinio elektroverpimo būdu suformuotų gijų<sup>11,12</sup>.

Pastaruojamu metu pluoštinėms medžiagoms, suformuotoms iš skirtingų skersmenų gijų, skiriama vis daugiau dėmesio energetikos, biomedicinos ir aplinkosaugos srityse. Ypatingas dėmesys skiriamas šių medžiagų taikymui oro filtrams ir skysčių membranoms gaminti<sup>13-15</sup>. Labai patvarios medžiagos, kurių didelis paviršiaus plotas ir maži oro slėgio nuostoliai, gali užtikrinti gerą patalpų oro filtravimo kokybę. Nanopluoštinės medžiagos atitinka šiuos

reikalavimus, tačiau dėl didelio nano-submikrometrinio skersmens gijų kiekio gaunama tanki medžiaga, todėl didėja slėgio nuostoliai, o tuo pačiu ir energetinės sąnaudos. Tyrimais nustatyta, kad derinant skirtingo skersmens gijas galima suformuoti pluoštus, kurie pasižymėtų geromis filtravimo savybėmis<sup>14,16</sup>. Apžvelgus literatūros šaltinius, paaiškėjo, kad tokių tyrimų nėra daug, todėl naujų struktūrų pluoštinių medžiagų su skirtingo skersmens gijomis kūrimas sudaro efektyvių filtrų gamybos prielaidas.

## **Tikslas**

Lydalo elektrinio verpimo būdu suformuoti naujas pluoštinių medžiagų struktūras, ištirti jų tinkamumą orui filtruoti ir optimizuoti gamybinius parametrus.

## **Uždaviniai**

- Nustatyti ir optimizuoti pagrindinius pluoštų formavimo lydalo elektrinio verpimo būdu parametrus.
- Lydalo elektrinio verpimo būdu suformuoti pluoštines medžiagas ir nustatyti bandinių filtravimo savybes.
- Suprojektuoti pluošto formavimo įrenginį, kurio veikimas būtų pagrįstas kombinuotu lydalo ir polimerinio tirpalo elektrinio verpimo būdu.
- Derinant lydalo ir polimerinio tirpalo elektrinio verpimo būdus, suformuoti pluoštines medžiagas, palyginti suformuotų struktūrų morfologines savybes ir filtravimo efektyvumą.
- Nustatyti suformuotų pluoštinių medžiagų bandinių slėgio nuostolius ir įvertinti filtravimo kokybės faktorius.

## **Naujumas, aktualumas**

Sukurtas naujas pluoštinių medžiagų formavimo metodas, jungiantis lydalo ir polimerinio tirpalo elektrinio verpimo būdus. Šiuo metodu suformuotų pluoštinių medžiagų gijos yra skirtingo skersmens. Suformuotų pluoštų filtravimo efektyvumai ir slėgio nuostoliai įvairioms KD dydžio klasėms buvo testuojami keliose eksperimentinėse sistemose. Gauti duomenys suteikė naujų žinių apie suformuotų pluoštinių medžiagų filtravimo savybes.

## **Praktinė darbo vertė**

Naujos morfologijos pluoštinės medžiagos, sudarytos iš skirtingo skersmens (nm, sub- $\mu$ m,  $\mu$ m) gijų, technologiniu ir aplinkosaugos požiūriais sudaro galimybes siekti aukštų oro filtravimo rodiklių. Atlikti tyrimai parodė sukurtų pluoštinių medžiagų pritaikomumą patalpų orui valyti ir atitinka 3-čiąjį

technologinio parengtumo lygmenį. Nedidelės apimties gamybos procesai jau dabar gali būti taikomi individualiems mažo pajėgumo oro filtrams formuoti. Nepaisant to, technologinio parengtumo lygmens didinimas reikalauja papildomų mokslinių tyrimų. Galimybės tyrimų rezultatus pritaikyti masinėje gamyboje buvo aptartos su oro filtrų gamintojais.

### **Autorės indėlis**

Šio darbo trečiajame skyriuje pateikti ir aptarti tyrimų rezultatai, kuriuos gavo ir išanalizavo disertacijos autorė. Tyrimas atliktas vykdant tris nuoseklius eksperimentus, kiekvieno iš jų rezultatai buvo aprašyti ir publikuoti moksliniuose žurnaluose.

Pirmojo eksperimento planavimo metu naudotas *D-optimal* metodas, optimizuoti lydalo elektrinio verpimo parametrai. Autorė atliko eksperimento planavimo darbus, eksperimentą, išanalizavo gautus duomenis ir parengė rezultatų publikavimo rankraštį.

Antrojo eksperimento planavimo metu naudotas *D-optimal-interaction* metodas, kurį pritaikius nustatyti parametrai, turintys didžiausios įtakos pluoštų formavimo procesui. Šiame etape išanalizuoti parametrai, kurie nebuvo nagrinėti pirmojo eksperimento metu. Siekiant atrinkti tinkamiausią polimerinę medžiagą, pluoštams formuoti papildomai naudotos keturios medžiagos. Autorė atliko eksperimento planavimą, polimerinių medžiagų savybių analizę, pluoštinių medžiagų presavimą ir elektrostatinių krūvių neutralizavimą, suformavo pluoštines medžiagas, ištyrė jų filtravimo savybes, išanalizavo gautus duomenis ir parengė rezultatų publikavimo rankraštį.

Trečiojo eksperimento metu, remiantis pirmųjų dviejų eksperimentų rezultatais, buvo suformuoti įvairaus storio gijų pluoštai ir išbandytos jų filtravimo savybės. Autorė suprojektavo kombinuoto elektroverpimo sistemą, atliko eksperimento planavimą, pluoštų formavimo ir filtravimo savybių tyrimo eksperimentus, išanalizavo gautus rezultatus, parengė rezultatų publikavimo rankraštį. Filtravimo savybių tyrimus autorė atliko Energetikos ir aplinkos technologijos institute (Institute for Energy and Environmental Technology - IUTA), Duisburgas, Vokietija.

## SANTRUMPŲ SĄRAŠAS

IQR – interkvartilinis rodiklis (inrerquartale range)

KD – kietosios dalelės arba en. PM – particulate matter

LE – lydalo elektroverpimas

PA 6/6 – poliamidas 6/6

PSO – Pasaulio sveikatos organizacija

SEM – skenuojanti elektronų mikroskopija

SMPS – skenuojantis mobiliųjų dalelių dydžio nustatymo spektrometras (*en. Scanning Mobility Particle Sizer Spectrometer*)

SN – standartinis nuokrypis

TE – tirpiklinis elektroverpimas

TI – takumo indeksas

QF – kokybės faktorius (*en. Quality factor*)

## Literatūros apžvalga

### 1.1. Oro tarša kietosiomis dalelėmis

Oro užterštumo kietosiomis dalelėmis poveikis sveikatai yra gerai žinomas, todėl visame pasaulyje stengiamasi mažinti jų kiekius. Tačiau įvairiose pasaulio vietose vis dar pasitaiko ir epizodinių, ir nuolatinių aukštų koncentracijos atvejų. Pasaulio sveikatos organizacijos (PSO) teigimu, 91 % pasaulio gyventojų gyvena vietovėse, kur oro kokybė viršija PSO nustatytas ribas. Nustatyta, kad dėl atmosferos taršos kietosiomis dalelėmis (KD) kasmet žūsta 4,2 mln. žmonių, o dėl užteršto patalpų oro – 3,8 mln. <sup>17</sup>.

Kietosios dalelės – oro taršos dalis, sudaryta iš mažų dalelių ir lašelių. Jos apibūdinamos pagal aerodinaminį diametrą. Panašaus dydžio dalelės pasižymi panašiu nusėdimo greičiu ir kitomis savybėmis. Dėl to KD dažniausiai skirstomos pagal aerodinaminį diametrą: <10, <2,5 ir <0.1  $\mu\text{m}$  (PM<sub>10</sub>, PM<sub>2,5</sub> ir PM<sub>0,1</sub>, atitinkamai). Įrodyta, kad dėl mažo jų dydžio ir didelės skvarbos į organizmą, ši teršalų grupė prisideda prie daugybės ligų ir sveikatos sutrikimų: širdies ir kraujagyslių, smegenų kraujagyslių ligos <sup>18,19</sup>, kvėpavimo takų ligos <sup>20</sup>, neužkrečiamosios ligos, galvos skausmai, odos reakcijos ir kitos <sup>20,21</sup>.

### 1.2. Pluoštiniai filtrai

Pluoštiniai filtrai – populiariausia kietųjų dalelių valymo medžiaga, turinti aukštą filtravimo efektyvumą ir nedidelius oro slėgio nuostolius. Kadangi jiems gaminti naudojama daug skirtingų technologijų, filtrų storis, jų gijų tankis (*en. packing density*), skersmuo ar pasiskirstymas gali smarkiai skirtis <sup>22</sup>.

Įprasti stiklo puošto filtrai neblogai surenka mikronų dydžio daleles, tik dėl didelio gijų ir porų dydžio jie praleidžia nemažą submikroninių dalelių kiekį. Siekiant padidinti tokių filtrų efektyvumą, dažniausiai didinamas įkrovos storis, tačiau tai ne tik apsunkina jų naudojimą, bet ir padidina oro slėgio nuostolius ir energijos suvartojimą <sup>23</sup>.

Pastaruoju metu itin didelio susidomėjimo sulaukė nano pluoštų filtrai. Tokios medžiagos dažniausiai gaminamos iš įvairių polimerų, o jų gijų diametrai varijuoja tarp 100 ir 500 nm <sup>24</sup>. Nors šie filtrai efektyviai filtruoja esant mažam medžiagos storiui, nemaži oro slėgio nuostoliai ir gana greitas užsikimšimas vis dar sukelia technologinių iššūkių <sup>25</sup>.

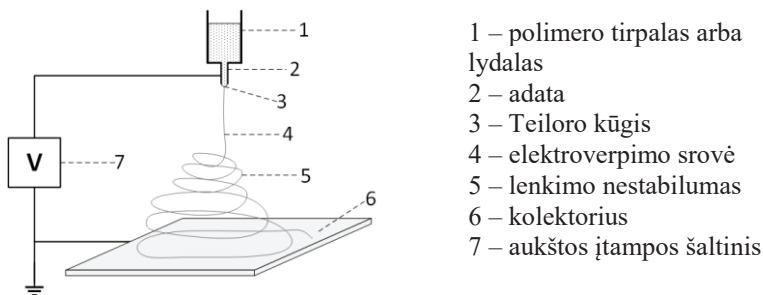
Kadangi abiejų tipų filtrai turi savitų trūkumų, pastaruoju metu mokslininkų dėmesys vis dažniau krypta į mišraus gijų storio arba hierarchinės struktūros filtrų kūrimą. Šios naujos medžiagos sujungia skirtingo



diametro gijas ir skirtingas medžiagas. Taip siekiama sukurti geriausiomis savybėmis pasižyminčius filtrus.

### 1.3. Elektroverpimo veikimo principai

Pluoštų formavimas elektroverpimu paremtas viskoelastinio skysčio tempimu dėl potencialų skirtumo tarp elektrodo ir kolektoriaus. 1 pav. pateikiama primityvi elektroverpimo schema. Prijungus elektros srovę prie adatos, sukuriama elektrinis laukas, dėl kurio ant jos galiuko susidariusio lašo paviršiaus susikaupia krūvis. Atsiradęs nestabilumas deformuoja ovalų lašą į kūgio formą, kuri dar vadinama Teiloro (*en. Taylor*) kūgiu. Dėl šių priežasčių tarpusavyje ima varžytis kuloninis atstūmimas (*en. coulombic repulsion*) ir paviršiaus įtempis. Pasiekus pakankamą elektros įtampą, susidaro pastovi polimero srovė, keliaujanti nuo kūgio viršūnės įžeminto kolektoriaus link. Taip susidaro plona polimero gija. Dėl krūvio tankio jos paviršiuje atsiranda lenkimo nestabilumas (*en. bending instability*), dėl kuriuo gija ima greitai judėti botago plakimą primenančiais judesiais. Dėl šių judesių ir taip plona gija dar labiau ištempinama. Garuojant tirpikliui arba stingstant polimerui, gija sukietėja, o ant kolektoriaus susidaro plonas pluošto sluoksnis <sup>26–28</sup>.



1 pav. Primityvi elektroverpimo schema

Gautų gijų ir pluoštų morfologija labai priklauso nuo elektroverpimo parametrų: polimero tirpalo / lydalo klampos, elektros įtampos, atstumo tarp adatos ir antgalio, polimero padavimo greičio, adatos antgalio diametro, aplinkos temperatūros, formavimo laiko trukmės ir kitų <sup>29</sup>.

Elektroverpimas daugiausia siejamas su pluoštų formavimu iš polimerų tirpalų. Atlikta daugybė šiuo metodu suformuotų medžiagų pritaikymo orui filtruoti tyrimų, kurių metu gauti puikūs efektyvumo rezultatai <sup>30,31</sup>, o lydalo elektroverpimo pritaikymas šiai sričiai beveik nenagrinėtas. Taip yra dėl sąlyginai didelio gaunamų gijų storio (lyginant su TE) <sup>11,12</sup>.

Kadangi lydalo elektroverpimo pritaikomumas orui filtruoti mažai tyrinėtas, o literatūros apie TE ir LE procesų apjungimą rasti nepavyko, tai rodo, kad šių sričių mokslinių tyrimų potencialas nemažas.

## 2. Metodika

### 2.1. Pluoštinių medžiagų formavimas

Lydalo elektroverpimui atlikti buvo pasirinkti penki skirtingi komerciškai prieinami polimerai (**1 lentelė**), remiantis jų klampumu ir takumo indeksu.

**1 lentelė.** Polimerai, naudoti lydalo elektroverpimui atlikti

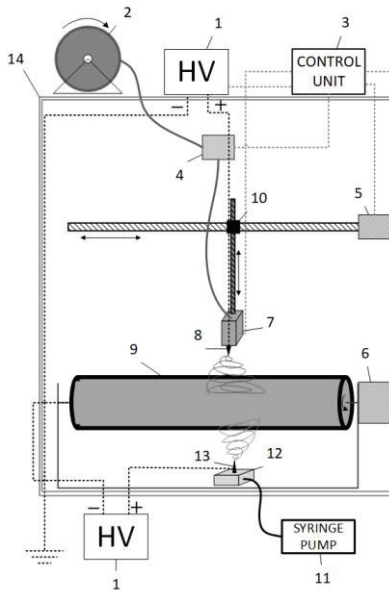
Gamintojas	Pavadinimas	Kodas	Notacija	Polimero pavadinimas	Takumo indeksas*; g/10 min	Lydymosi temperatūra,	Skilimo temperatūra (°C)*	Eksperimentas kuriame naudota
Evonik Industries AG	Vestamid <sup>TM</sup>	L 1600	A	Poliamidas 12	132	178	382	I, II, III
		L 1901	B	Poliamidas 12	15	178	332	II
DSM N.V.	Arnitel®	3106	C	Ko-poliesteris	28	185	322	II
Arkema Group	Rilsamid®	AMN 0 TLD	D	Poliamidas 12	44	178	254	II
	Pebax®	35R53 SP 01	E	Blokiniis poliesterio amidas	25	135	317	II

\*Nustatyta autorių \*\* Pateikta gamintojų

Polimerų skilimo temperatūra nustatyta termogravimetrijos metodu (Q50, TA Instruments, USA) keliant temperatūrą 10 °C/min. iki 800 °C. Takumo indeksas (TI) nustatytas remiantis ISO 1133 standartu, naudojant takomatį (C-Flow, ThermoFisher, USA), esant 2,16 kg svoriui ir 230 °C polimero lydalo temperatūrai.

Gaminant mišraus storio gijų pluoštus, tirpiklinis elektroverpimas atliktas kartu su LE. Tam naudotas Poliamidas 6/6, siekiant išlaikyti tą pačią polimerų grupę. PA 6/6 (Zytel ST801) ir skruzdžių rūgštis (85 %), įsigyta Sigma-Aldrich (Darmstadt, Vokietija). Tirpikliniam elektroverpimui naudotas 15 % w/v skruzdžių rūgšties ir PA 6/6 tirpalas.

Pluoštinės medžiagos formuotos prototipiniu pluoštų spausdinimo aparatu, sukurtu ir sukonstruotu Kauno technologijos universiteto Aplinkosaugos technologijos katedroje naudojant 3D spausdinimo ir elektroverpimo technologijas. Aparatas pritaikytas ir lydalo, ir tirpikliniam elektroverpimui atlikti (2 pav.). Lydalo elektroverpimui atlikti polimero filamentas paduotas iš ritės (2 pav. – 2) per tiektuvą (2 pav. – 4) į kaitinimo sistemą, sudarytą iš kaitinimo elemento ir antgalio (2 pav. – 7; 8), kurie sumontuoti ant judančio laikiklio (2 pav. – 10). Polimero tirpalas tirpikliniam elektroverpimui atlikti tiekiamas naudojant švirkštinę pompą (2 pav. – 11) į stacionariame stovė įtvirtintą adatą (2 pav. – 12; 13). Du aukštos įtampos šaltiniai (2 pav. – 1) naudoti atskirai lydalo ir tirpikliniam elektroverpimo procesams atlikti. Vienas iš šaltinių prijungtas prie keičiamo LE antgalio, o antrasis – prie TE adatos, sukuriant teigiamai įkrautus elektrodus. Besisukantis būgnas (2 pav. – 9) buvo įžemintas ir veikė kaip priešingo poliaus elektrodas. Įtampa, polimero padavimas, kaitinimo elementas, mechaninio laikiklio ir kolektoriaus motorai (2 pav. – 5; 6) valdyti specialiu valdikliu (2 pav. – 3). Siekiant išlaikyti stabilias aplinkos sąlygas, visa sistema buvo sumontuota uždaroje, skaidrioje spintoje (2 pav. – 14), kurioje palaikyta pastovi temperatūra ir drėgmė.



2 pav. Kombinuoto elektroverpimo aparato schema

### 2.1.1. Optimizavimo eksperimentai

Tyrimo pradžioje atlikti du optimizavimo eksperimentai, kurių tikslas – atrasti optimalias lydalo elektroverpimo sąlygas. Abiem atvejais suplanuoti atrankos eksperimentai (D-optimal), naudojant MODDE 10 (Umetrics) programinę įrangą.

Pirmojo eksperimento metu tirta dalies LE parametrų įtaka tik gijų morfologinėms savybėms. Šiame etape atstumas tarp antgalio ir kolektoriaus (1 cm; 4,75 cm; 8,5 cm), lydymosi temperatūra (260 °C; 291 °C; 353 °C) ir įtampa (8 kV; 19 kV; 30 kV) pasirinkti kaip pagrindiniai kintamieji. Iš viso suformuoti 75 pluoštų mėginiai, įskaitant visus pakartojimus (5 pakartojimai kiekvienomis sąlygomis). Mėginiams atsitiktine tvarka suteikti numeriai N1–N17. Visų pakartojimų metu polimero padavimo greitis (0,1 g/min.) ir antgalio diametras (0,3 mm) buvo pastovūs, o kolektorius ir laikiklis – stacionarūs. Vieno mėginio formavimo trukmė – 30 s.

Atlikus optimizaciją, iš naujo suformuoti 6 pluoštų mėginiai, įvertinant 5 mėginių atsikartojamumą. Šeštasis mėginys formuotas optimizuotomis sąlygomis, gautomis naudojant MODDE10 esančią optimizavimo funkciją „Optimizer“. Formuojant šiuos mėginius, įjungtas kolektoriaus sukimasis (10 cm/s), o formavimo trukmė – 3–5 min. Formuojant visus mėginius, pagrindas buvo aliuminio folija. Pirminis optimizavimas atliktas naudojant PA 12 (Vestamid L1600).

Atliekant antrąjį eksperimentą, nuspręsta išbandyti 5 skirtingus polimerus ir kitus LE parametrus, gaunant daugiau informacijos apie formavimo sąlygų įtaką gijų morfologijai. Buvo suplanuotas iš 14 bandymų sudarytas eksperimentas, turintis 10 unikalų sąlygų variacijų ir po tris pakartojimus, esant vidutinėms kintamųjų parametrų vertėms. Mėginiams sukurti kodai priskiriant numerį (N1–N14) priklausomai nuo formavimo sąlygų ir raidė (A–D) pagal naudotą polimerą (1 lentelė). Pastebėjus, kad polimero Pebax filamentas per minkštas ir esamomis sąlygomis užkemša formavimo antgalį, jam priskirtos unikalios formavimo sąlygos, užkoduotos N14E–N25E. Tokiu būdu gauti unikalūs 68 pluoštų mėginiai.

Atsižvelgiant į pirmojo eksperimento rezultatus, antrojo eksperimento kintamaisiais pasirinkti: įtampa, antgalio skersmuo ir polimero padavimo greitis. Tuo metu kolektoriaus sukimasis (10 cm/s), horizontalus antgalio judėjimo greitis (1 cm/s), atstumas tarp antgalio ir kolektoriaus (5 cm) ir polimerų lydymosi temperatūrą (apytiksliai 30 °C žemiau degradavimo temperatūros) buvo pastovūs.

Pluoštų mėginiai formuoti ant polimerinio substrato, turinčio pakankamai geras mechanines savybes ir minimalius oro slėgio nuostolius.

Vieno mėginio formavimas trunko 1 val. Siekiant padidinti pluoštinės medžiagos tankį, mėginiai suspausti naudojant karštą 90 °C 0,4 Mpa presą.

### 2.1.2. Mišraus storio gijų pluošto formavimas

Remiantis pirminių tyrimų rezultatais, suplanuotas mišraus gijų storio pluoštų formavimo eksperimentas. Kombinuoto elektroverpimo sąlygos pateiktos 2 lentelėje. Kitos sąlygos: kolektoriaus sukimosi greitis (10 cm/s), horizontalusis laikiklio judėjimas (1 cm/s), antgalio skersmuo (0,4 mm) ir polimero lydymosi temperatūra (300 °C) buvo pastovūs. Filtrinė medžiaga formuota ant polimerinio pagrindo, kaip ir antrojo optimizavimo eksperimento metu.

**2 lentelė.** Kombinuoto elektroverpimo parametrai

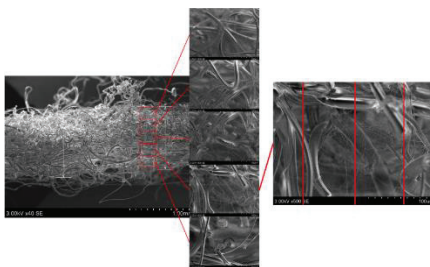
Kodas	Lydalo elektroverpimas		
	I	II	III
M	Įtampa – 25 kV Padavimo greitis – 0,6 g/h Antgalio / kolektoriaus atstumas – 50 mm Antgalio diametras – 0,4 mm	Įtampa – 25 kV Padavimo greitis – 1,8 g/h Antgalio / kolektoriaus atstumas – 50 mm Antgalio diametras – 0,4 mm	Įtampa – 25 kV Paavimo greitis – 0,6 g/h Antgalio / kolektoriaus atstumas – 70 mm Antgalio diametras – 0,4 mm
S	Tirpiklinis elektroverpimas Įtampa – 25 kV Padavimo greitis – 0,2 ml/h Antgalio / kolektoriaus atstumas – 100 mm Adatos diametras – 0,02 mm		
	Proceso kombinacijos		
MS	Lydalo elektroverpimas (0–60 min.) + tirpiklio elektroverpimas (0–60 min.)		I II III
M_MS_M	Lydalo elektroverpimas (0–60 min.) + tirpiklio elektroverpimas (15–45 min.)		I II III
MS_M	Lydalo elektroverpimas (0–60 min.) + tirpiklio elektroverpimas (0–30 min.)		I II III

Siekiant geresnio medžiagų tarpusavio palyginimo, suformuoti pluoštai atskirai naudojant tirpiklio ir lydalo elektroverpimo metodus. Kombinuotas elektroverpimas atliktas trimis variacijomis: MS – abu metodus naudojant kartu visą formavimo laiką; MS\_M – abu metodai kartu pusę formavimo laiko, o antrą pusę tik LE; M\_MS\_M – vien LE naudotas formavimo pradžioje ir pabaigoje, o formavimo viduryje – abu elektroverpimo metodai. Formavimo metu taip pat taikytos 3 skirtingos LE variacijos, kai ME sąlygos viso proceso metu buvo pastovios. Taip suformuota 13 unikalių pluoštinių filtrinių medžiagų variacijų.

## 2.2. Morfologinių ir filtravimo savybių analizė

Visų trijų eksperimentų metu suformuoti pluoštinių medžiagų mėginiai analizuoti naudojant skenuojančią elektronų mikroskopiją (SEM) (Carl Zeiss EVO MA10, Vokietija), o nuotraukos analizuotos naudojant programą ImageJ (NIH, USA). Nuotraukos darytos 1 cm<sup>2</sup> plote. Gijų storių mediana, geometrinis vidurkis, interkvartilinis rodiklis (IQR) apskaičiuoti pagal gautus rezultatus naudojant skaičiuoklės programinę įrangą (Excel 2016; Microsoft Corp., USA).

Atsitiktine tvarka padaryta po 10 visų I ir II eksperimentų metu suformuotų mėginių nuotraukų. Ruošiant mišraus gijų storio mėginius SEM analizei, jie buvo 30 sek. panardinti į skystą azotą ir perkirpti pusiau, išsaugant skerspjūvio morfologiją. Siekiant apskaičiuoti skaitinį santykį tarp mikro- ir submikrostorio gijų, priklausomai nuo mėginio storio, padaryta po 5–10 SEM kiekvieno iš jų nuotraukų. Kiekviena nuotrauka padalinta į segmentus, atskirtus linijomis, suskaičiuotos visos linijas kertančios gijos ir apskaičiuotas vidutinis jų skaičius vienai linijai. III eksperimento gijų skaičiavimo schema pateikta 3 pav.



3 pav. III eksperimento gijų skaičiavimo schema

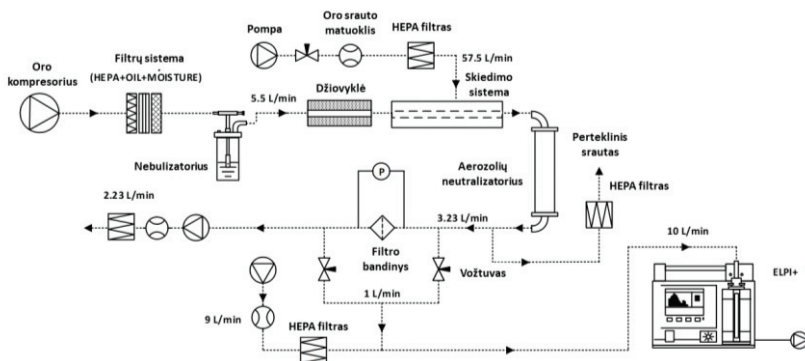
## 2.3. Filtravimo savybių tyrimai

Kadangi elektroverpimo būdu formuotos pluoštinės medžiagos potencialiai gali turėti didelį paviršiaus krūvį, filtravimo efektyvumo

bandymai atlikti su neutralizuotais ir „originaliais“ (ne neutralizuotais) mėginiais. Krūvis buvo nuimtas 10 min. pamerkiant filtrus į izopropanolį ( $\geq 98\%$ , Sigma Aldrich, USA) ir paliekant džiuti 48 val., kol grįžo į pradinį svorį<sup>32</sup>.

### 2.3.1. II Eksperimentas

II eksperimento metu sufomuočių medžiagų filtravimo savybėms ištirti buvo sukonstruota sistema, panaši į aprašytą Matulevičiaus ir kt. (2016) (4 pav.). Eksperimente naudotas NaCl aerosolis.



4 pav. Filtrų testavimo sistema, naudota II eksperimento metu

NaCl aerosolis paruoštas dejonizuotame vandenyje (0,1% w/v) ištirpinus druską ir tirpalą leidžiant per nebulizatorių (Collison nebuliser, Model CN 24 J, BGI Inc., USA). Išpurkštos dalelės išdžiovintos silikageliu užpildytoje džiovyklėje ir praskiestos sausu oru. Gautas aerosolis neutralizuotas naudojant dvipolinį neutralizatorių (3054 A, TSI Inc.).

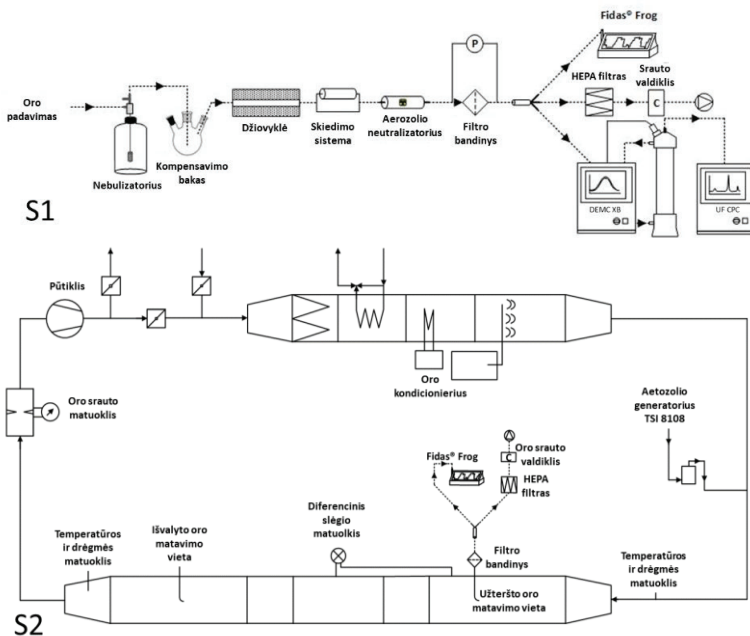
Filtravimo efektyvumui ir oro slėgiui matuoti buvo paruošta po 3 kiekvieno bandinio apvalius filtriukus, kurių diametras buvo 37 mm. Aerozolių koncentracijos prieš filtrą ir už jo matuotos elektriniu žemo slėgio smogtuvu (*en. electrical low-pressure impactor*) (ELPI+, Dekati Ltd., Finland). Oro slėgio nuostoliai prieš ir už filtro matuoti slėgio jutikliu (Model P300-5-in-D, Pace Scientific Inc., USA). Viso eksperimento metu srauto greitis ties filtru buvo 5,3 cm/s<sup>10</sup>.

### 2.3.2. III eksperimentas

Siekiant nustatyti III eksperimento metu suformuoto filtravimo efektyvumą ir oro slėgio nuostolius, tyrimai atlikti Energetikos ir aplinkosauginių technologijų institute, Vokietijoje (IUTA, Duisburgas). Siekiant ištirti filtrų efektyvumą plačiam dalelių dydžių intervalui, pasirinktos dvi testavimo sistemos (S1 ir S2), kurias taikant naudotos skirtingo dydžio

dalelės (5 pav.). Mažos (0,02–5 μm) aerozolių dalelės matuotos S1 sistemoje (5 pav. – S1), aerozoliui generuoti naudojant 5 % NaCl tirpalą. Filtrų efektyvumas ir dalelių dydis matuotas Fidas® Frog (Palas Gmb, Karlsruhe, Germany) optiniu dalelių matuokliu ir SMPS DEMC 3000 su DEMMC XB valdikliu (Palas Gmb, Karlsruhe, Germany).

Didesnės dalelės (0,17–10 μm) generuotos naudojant didelių dalelių aerozolio generatorių TSI 8108 (TSI, Shoreview, USA), kuris atitiko ISO/TS 11155-1, ASHRAE 52.2 ir ISO 16890 standartų reikalavimus, keliamus filtrams testuoti. Dalis viso sugeneruoto srauto buvo nukreipta į testavimo sistemą su filtru, kur aerozolių koncentracijai matuoti naudotas Fidas® Frog optinis dalelių matuoklis (5 pav.– S2). Šiuo atveju dėl aerozolių generatoriaus ir filtrų testavimo įrangos specifikos aerozolio dalelėms generuoti naudotas 12,5 % KCl tirpalas.



5 pav. Eksperimentinės filtrų testavimo sistemos efektyvumui ir oro slėgio nuostoliams matuoti (S1 – mažos NaCl dalelės; S2 – didelės KCl dalelės)

#### 2.4. Filtravimo medžiagų charakterizavimas

Filtravimo efektyvumo skaičiavimai atlikti remiantis ISO 16890-1:2016 standartu. Kiti parametrai: tankis, porėtumas ir kokybės faktorius apskaičiuoti pagal formules:



$$\alpha = \frac{W}{Z \times \rho} \quad (1)$$

$$\varepsilon = \left(1 - \frac{m}{Z \times A \times \rho}\right) \times 100 \% \quad (2)$$

Kur  $\alpha$  – filtro tankis ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ),  $\varepsilon$  – porėtumas (%),  $\rho$  – polimero tankis ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ),  $Z$  – filtro storis (cm), išmatuotas mikrometru,  $W$  – filtro ploto tankis ( $\text{g}/\text{cm}^2$ ),  $m$  – filtro svoris (g), o  $A$  – filtro plotas ( $\text{cm}^2$ ).

Kokybės faktorius (QF;  $\text{Pa}^{-1}$ ) apskaičiuotas pagal formulę:

$$QF = - \frac{\ln(1-\eta)}{\Delta P} \quad (3)$$

kur  $\eta$  – filtravimo efektyvumas,  $\Delta P$  – oro slėgio nuostoliai (Pa).

Dėl atlikto tyrimo specifikos buvo įtrauktas naujas matavimo vienetas – skaitinis gijų santykis, kuris nusako skaitinį santykį tarp mikro- ( $\geq 1 \mu\text{m}$ ) ir submikro- ( $< 1 \mu\text{m}$ ) storio gijų. Šis matavimo vienetas naudotas kaip indikatorius, skirtas nustatyti ryšį tarp medžiagos struktūros ir jos filtrinių savybių.

## 2.5. Kokybės užtikrinimas

Visi eksperimentai suplanuoti ir atlikti minimizuojant ir atsitiktines, ir sisteminės paklaidas. Atsitiktinės paklaidos mažintos eksperimentus atliekant atsitiktine tvarka. Visų eksperimentų metu palaikyta pastovi  $21 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  temperatūra ir  $65 \pm 5 \%$  drėgmė. Taip pat atlikta ne mažiau kaip po 3 visų verpimų pakartojimus, o filtravimo efektyvumo matavimai atlikti bent po 3 kartus keičiant švarių ir aerozoliu užterštų dujų srautus. Apskaičiuotos visų matavimų ir skaičiavimų vidutinės reikšmės, o filtravimo efektyvumo kokybė tikrinta kas 10 matavimų naudojant žinomo efektyvumo filtrą. Sisteminės paklaidas siekta minimizuoti užtikrinant tinkamą prietaisų kalibravimą.

I ir II eksperimentų rezultatai analizuoti naudojant MODDE 10 (Umetrics AB, Sweden), o Microsoft Excel® ir SPSS (IBM Corp) programinė įranga naudota visų eksperimentų rezultatų analizei atlikti. Elektroverpimo parametru įtaka pluoštams tirta pasitelkiant aprašomąją statistiką.

## 3. Rezultatai ir diskusija

### 3.1. Pirminis lydalo elektroverpimo parametru tyrimas (I eksperimentas)

Pagrindiniai lydalo elektroverpimo parametrai – polimero padavimo greitis, atstumas tarp antgalio ir kolektoriaus, jo sukimosi greitis, lydimo temperatūra ir įtampa. Atlikta nemažai tyrimų nagrinėjant šių parametru įtaką gijų skersmeniui <sup>34</sup>, tačiau tik keliuose iš jų gilintasi į šių veiksnių sąveiką <sup>35</sup>.

Dėl to I eksperimento metu buvo nuspręsta optimizuoti LE parametrus, siekiant gauti kuo mažesnes gijas.

### 3.1.1. Gijų skersmenų pasiskirstymas

Kadangi pluoštams formuoti naudotos skirtingos antgalio / kolektoriaus atstumų, lydalo temperatūrų ir įtampų kombinacijos, rezultatai parodė platų gijų diametrų spektrą. Gijų diametras kito vidutiniškai nuo  $2,40 \pm 0,3$  iki  $14,97 \pm 2,43$   $\mu\text{m}$ , o mediana –  $2,48$ – $15,10$   $\mu\text{m}$  (3 lentelė)

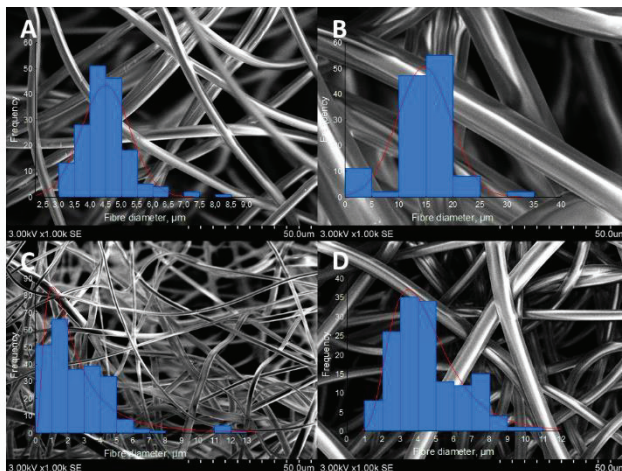
**3 lentelė.** Eksperimentų parametrai ir gautos gijų storio reikšmės

Mėginio kodas	Antgalio / kolektoriaus	Temperatūra, °C	Įtampa, KV	Vidutinis diametras $\pm$ SN, $\mu\text{m}$	Diametro mediana, $\mu\text{m}$	Gijų storio pasiskirstymo tipas
N1	1	261	8	$14,97 \pm 2,43$	15,10	Normalusis
N2*	8,5	230	8	–	–	–
N3	1	349	8	$2,73 \pm 0,72$	2,23	Log-normalusis
N4*	8,5	353	8	–	–	–
N5*	1	230	30	–	–	–
N6	8,5	267	30	$4,48 \pm 0,17$	4,45	Normalusis
N7*	1	353	30	–	–	–
N8	8,5	354	30	$5,44 \pm 0,93$	5,07	Log-normalusis
N9*	1	291,5	19	–	–	–
N10	8,5	298	19	$4,50 \pm 0,66$	4,20	Log-normalusis
N11	4,75	263	19	$2,94 \pm 0,33$	2,49	Log-normalusis
N12	4,75	353	19	$3,20 \pm 0,81$	2,64	Log-normalusis
N13	4,75	291,5	8	$9,72 \pm 0,49$	9,53	Normalusis
N14	4,75	292	30	$2,40 \pm 0,35$	2,48	Normalusis
N15	4,75	291	19	$4,70 \pm 0,62$	4,54	Normalusis
N16	4,75	290	19	$2,60 \pm 0,77$	2,19	Log-normalusis
N17	4,75	294	19	$4,79 \pm 0,82$	4,45	Log-normalusis

\* Gijoms formuoti netinkamos sąlygos

Atlikus SEM nuotraukų analizę, pastebėta, kad gijų skersmenys pasiskirsto pagal normalųjį (6 pav., A ir B) arba log-normalųjį (6 pav., C ir D) skirstinius. Būtent antrojo tipo skirstinys dominavo tarp mėginių ir visais log-

normaliojo skirstinio atvejais. Aukščiausias kreivės taškas buvo pasislinkęs į mažesniųjų gijų pusę ir turėjo mažiau storųjų gijų.



**6 pav.** Skirtingų mėginių SEM nuotraukos ir jų diametrų histogramos (A – N6; B – N1; C – N16; D – N10)

Nors A ir B mėginių (6 pav.) diametrų skirstiniai buvo panašūs, jų diametrai skyrėsi net 3–4 kartus. Šie rezultatai sutampa su gautais kitų autorių tyrimų metu, kuriuose teigiama, kad variacijos tarp gijų storių pasiskirstymo aptinkamos jas formuojant ir tirpiklinio (Park et al., 2018; Beigmoradi, Samimi, & Mohebbi-Kalhari, 2018), ir lydalo elektroverpimo metodais (Nazari & Garmabi, 2018). Taip gali būti dėl aukštos įtampos, žemos polimero klampos arba dėl specifinių polimero savybių. Vadovaujantis gautais duomenimis (3 lentelė), galima teigti, kad tokio tipo pasiskirstymą greičiausiai lemia tam tikros parametų kombinacijos, o ne kuris nors vienas parametras.

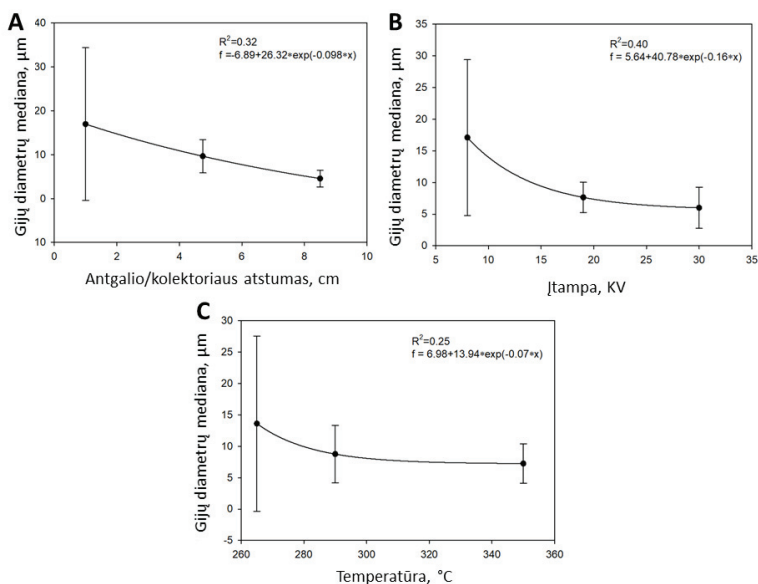
### **3.1.2. Antgalio / kolektoriaus atstumo, įtampos ir lydalo temperatūros įtaka gijų skersmeniui**

Atlikus atskirų parametų įtakos gijų skersmeniui analizę, pastebėta, kad atstumas tarp antgalio ir kolektoriaus bei lydalo temperatūra turėjo šiek tiek įtakos diametrui, tuo metu įtampos įtaka buvo kur kas didesnė. Panašūs rezultatai gauti ir kitų tyrimų metu (Yu et al., 2018; Ko, Ahsani, Yao, & Mohtaram, 2016). Nustatyta, kad įtampa labiausiai veikė gijų diametrą, jai esant tarp 8 ir 10 KV, o toliau keliant nebebuvo tokia stipri. Kai kurie autoriai pastebėjo, kad tolesnis įtampos didėjimas gali lemti net ir gijų skersmens didėjimą (Yu et al., 2018; Shen et al., 2016). Shen, kartu su kitais autoriais

(2016) teigė, kad šis efektas gali būti nulemtas per stipraus elektros lauko, atsirandančio esant aukštai įtampai.

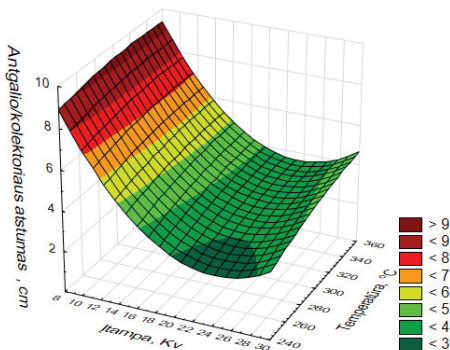
Aukštesnė lydalo temperatūra taip pat turėjo įtakos mažesniai gijų diametrai. Vis dėlto pastebėta, kad temperatūrai pasiekus  $\approx 300$  °C ar daugiau, ji tapo nebereikšminga. Tokia temperatūros ir gijų diametro sąveika yra naudinga tuo, kad žemesnei temperatūrai palaikyti reikalingas mažesnis energijos kiekis. Taip pat taip išvengiama potencialaus polimero skilimo.

Aptartų parametų įtaka gijų diametrai pavaizduota 7 pav. Remiantis šiomis priklausomybėmis, sukurtas kombinuotas atsako-paviršiaus (*en response-surface*) grafikas (8 pav.), siekiant atrasti optimalias gijų formavimo sąlygas. Panašus optimizavimo procesas taikytas Dayan ir kt. (2018).



**7 pav.** Skirtingų parametų poveikis gijų diametrai (A – antgalio / kolektoriaus atstumas; B – įtampa; C – temperatūra)

Apjungus visus tris nagrinėtus parametrus (8 pav.), pastebėta, kad gijų skersmenį labiausiai lėmė atstumas tarp antgalio ir kolektoriaus. Esant nedideliui atstumui (iki 2 cm), gijos smarkiai plonėjo, o jam didėjant diametras taip pat šiek tiek didėjo. Didesnį gijų diametrą esant minimaliam atstumui gali lemti įtampa. Taip yra todėl, kad ją keliant, esant mažam antgalio / kolektoriaus atstumui, gali susiformuoti išlydis.



**8 pav.** TLE parametrų įtakos gijų skersmenų atsako-paviršiaus grafikas

### 3.1.3. Lydalo elektroverpimo proceso optimizavimas

Siekiant optimizuoti lydalo elektroverpimo procesą ir patikrinti rezultatų atsikartojamumą, pasinaudota programos MODDE 10 (Umetrics) funkcija – „Optimizer“ bei iš naujo atlikti 5 verpimo bandymai. Formavimo sąlygos ir gauti gijų diametrai pateikiami 4 lentelėje.

**4 lentelė.** Pakartotinio ir optimizavimo eksperimentų parametrai ir rezultatai

Nr.	Kodas	Antgalio/ kolektoriaus atstumas, cm	Temp. °C	Įtampa, kV	Vidutinis gijų diametras ± SN, μm	Gijų diametrų mediana, μm
1.	N15 II	4,75	263	19	4,35±0,48	4,48
2.	N11 II	4,75	290	19	3,07±0,52	3,02
3.	N14 II	4,75	290	26	2,59±0,25	1,94
4.	N12 II	4,75	348	19	2,60±0,57	2,46
5.	N8 II	8,5	347	30	4,50±1,13	5,14
6.	Optim.	3	348	19	1,53±0,22	1,27

Atlikus pakartotinius verpimus, pastebėta, kad skirtumas tarp gijų skersmenų, lyginant pirmuosius ir pakartotinius verpimus, skiriasi standartinio nuokrypio ribose. Mažiausias gijų diametras buvo optimizuotomis „Optim“ sąlygomis (4 lentelė). Dėl tokios sąlygų kombinacijos maža polimero klampa užtikrino ritmingus lydalo judesius (angl. whipping motion) gijų formavimo metu. Dėl to vidutinis gijų diametras sumažėjo 1,06 μm, palyginti su mažiausią vidutinį diametrą turėjusiu N14 II mėginiu.

Šio eksperimento metu nustatyta, kad atliekant verpimo sąlygų optimizavimą galima gauti norimos morfologijos ir diametrų pluoštą. Kadangi

šiam etape nagrinėta tik dalis parametrų, kitame etape nuspręsta iširti padavimo greičio, įtampos ir antgalio diametro įtaką verpimo procesui. Taip pat nuspręsta eksperimentus atlikti nebe su vienu, o su 5 polimerais.

### **3.2. Lydalo elektroverpimo metodu paruoštų pluoštinių medžiagų charakterizavimas ir filtravimo savybių analizė (II eksperimentas)**

#### **3.2.1. Proceso parametrų įtaka gijų skersmeniui**

Kaip ir pirmojo eksperimento metu (3.1.2 *Poskyryje „Antgalio / kolektorius atstumo, įtampos ir lydalo temperatūros įtaka gijų diametrai“*) pastebėta, kad didėjant įtampai gaunamos mažesnio diametro gijos. Ši tendencija sutampa su daugeliu atliktų tyrimų verpiant ir tirpiklinio <sup>41</sup>, ir lydalo<sup>42</sup> elektroverpimo metodais, o šiuo atveju ji užfiksuota su 4 iš 5 polimerais. Tik gijų, suformuotų iš polimero E, diametras nežymiai didėjo keliant įtampą. Taip pat pastebėta, kad trimis iš penkių atvejais aukštesnė įtampa lėmė mažesnę diametrų dydžių sklaidą.

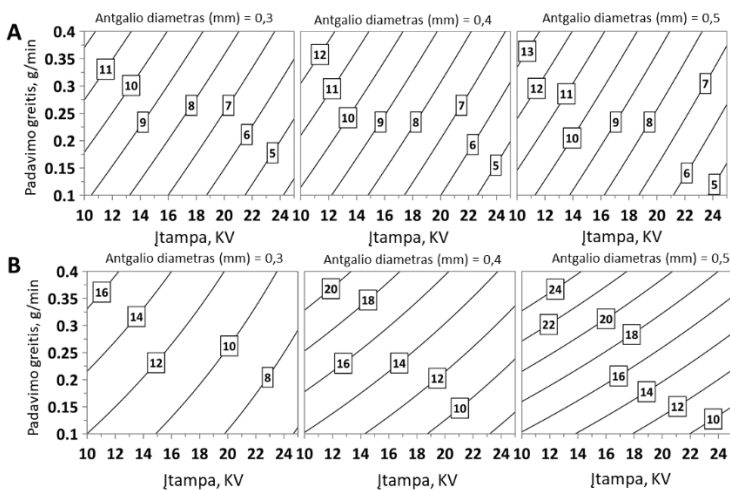
Priešingai nei dėl įtampos, dėl didelio polimero padavimo greičio dažniausiai gaunamos storesnės gijos. Doustgani ir kt.<sup>43</sup> teigė, kad tokia tendencija lemia didesnis medžiagos kiekis, tekantis per antgalį. Šis efektas būdingas visiems mėginiams, išskyrus tuos, kuriems formuoti naudotas polimeras B, kurio gijų diametrai statistiškai svarbų poveikį turėjo tik įtampa.

Pastebėta, kad padavimo greitis turėjo didelės įtakos ir gijų diametrai, ir jų skirstiniui, mėginiams, formuotiems iš polimero E. Taip nutiko dėl šio polimero žemo takumo indekso ir mažos tampros. Dėl šių savybių tapo sudėtinga polimerą išstumti per mažą antgalio diametrą. Jis dažnai kimšosi. Stabilus procesas buvo pasiektas tik sumažinus polimero padavimo greitį.

Nors antgalio diametro poveikio vidutiniam gijų diametrai ar medianai nepastebėta, nustatyta, kad jis turi tiesioginės įtakos gijų diametrų skirstiniui. Panašūs buvo ir kitų autorių tyrimų rezultatai<sup>44</sup>. Šis elektroverpimo parametras labiausiai paveikė iš polimero C suformuotus mėginus.

#### **3.2.1.1. Parametrų modeliavimas norimo skersmens gijoms formuoti**

Pagal antrojo eksperimento rezultatus buvo sukurti atsako paviršiaus grafikai. Nagrinėtas kombinuotas įtampos ir polimero padavimo poveikis gijų diametrai, verpiant skirtingais antgaliais. Kaip matyti 10 pav., diametrų medianai, skirtingai nei dispersijai (vaizduojama kaip IQR), didesnės įtakos turėjo polimero padavimo greitis nei įtampa. Abu šie parametrai lėmė mažesnių gijų diametrų skirstinio mažėjimą. Tuo metu didinant antgalio diametrą, ir skirstinys, ir diametras didėjo.



9 pav. TLE parametrų poveikis gijų diametru,  $\mu\text{m}$  (A – medijana; B – IQR)

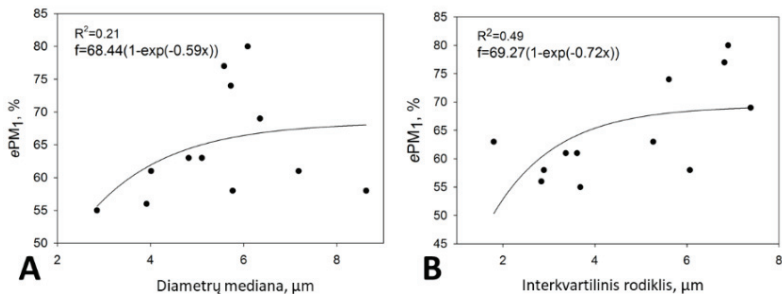
### 3.2.2. Filtravimo savybių analizė

#### 3.2.2.1. Filtravimo efektyvumas

Prieš pradėdant filtravimo efektyvumo eksperimentus, atlikta vizualinė analizė, po kurios dalis mėginių atmesti kaip netinkami dėl akivaizdžių trūkumų: lygiagrečiai išsidėsčiusių gijų, nepakankamo jų sluoksnio. Todėl 38 mėginiai atrinkti filtrinio efektyvumo tyrimams, iš kurių 12 atitiko minimalią  $\text{PM}_{10}$  klasifikacijos ribą ( $e\text{PM}_{10,\text{min}} \geq 50\%$ ). Visi šiam dalelių dydžiui klasifikuoti mėginiai suformuoti naudojant polimerą A.

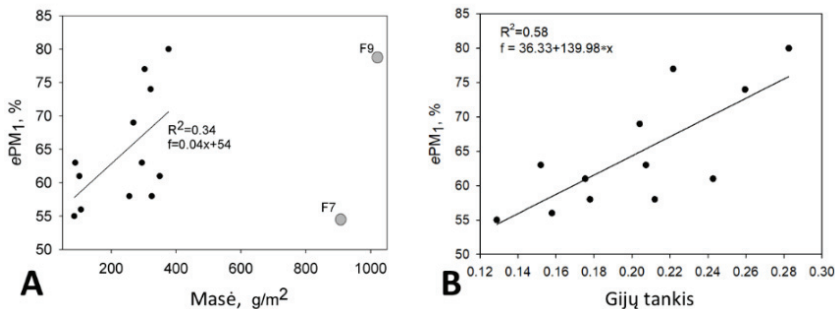
Geriausių mėginių  $e\text{PM}_{10}$  siekė 55–80 %, kurie pagal EN 779 standartą atitiko F7-F9 filtrų klases. Didžiausias buvo N5A mėginio filtravimo efektyvumas ( $e\text{PM}_{10} = 80\%$ ).

Gilinant  $\mu$  parametrus, lemiančius pluoštų filtravimo efektyvumą, pastebėta, kad LE metodu suformuotiems filtrams gijų diametras įtakos beveik neturėjo (11 pav. – A;  $R^2 = 0,21$ ). Tuo metu didesnė gijų diametru sklaida teigiamai veikė filtravimo efektyvumą (11 pav. – B).



**10 pav.**  $ePM_1$  priklausomybė nuo gijų diametro (A – mediana; B – IQR)

Panašius tyrimo rezultatus gavo Kadam ir kt. (2018). Pastebėta, kad didesni gijų diametro skirstinį turintys pluoštai pasižymi mažesniais oro slėgio nuostoliais, palyginti su turinčiais tolygias gijas. Taip yra todėl, kad storesnės gijos veikia kaip pagrindas plonesniosioms, sumažinant pluošto tankį ir išlaikant efektyvumą.



**11 pav.** Filto masės (A) ir tankio (B) poveikis  $ePM_1$

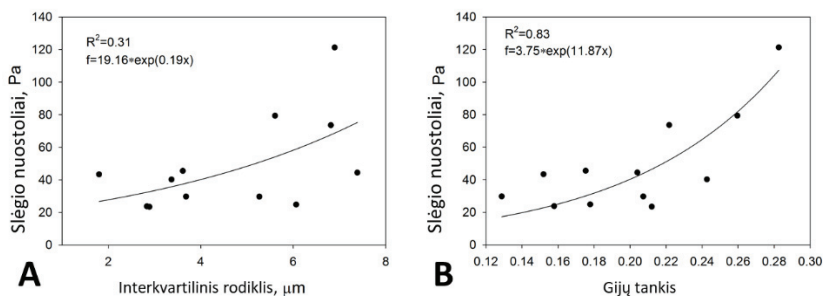
Kaip ir gijų skersmenų mediana, filto masė efektyvumui didelės įtakos neturėjo ( $R^2 = 0,34$ ; 12 pav.-A). Vis dėlto, palyginti su komerciškai prieinamais filtrais, LE metodu formuotų medžiagų efektyvumas prilygo F9 klasės filtrams, turint perpus mažesnę masę. Todėl naudojant šiuo metodu pagamintus filtras, galima sutaupyti daug medžiagų. Pluošto tankis turėjo kur kas didesni poveikį filtravimo efektyvumui, nei kiti aptarti parametrai ( $R^2 = 0,58$ , 12 pav.–B). Tai nestebina, nes didesnio tankio medžiagos turi mažesnes poras ir dėl to sulaiko daugiau aerozolių<sup>46</sup>.

### 3.2.2.2. Oro slėgio nuostoliai



Oro slėgio nuostoliai tarp aukščiausią filtravimo efektyvumą turėjusių mėginių svyravo tarp 23,5 ir 112,3 Pa, o vidutinė reikšmė siekė 50,0 Pa. Nors LE filtrų efektyvumas nėra toks aukštas, kaip TE metodu formuotų medžiagų (77,7–99,616 %), skirtumas tarp oro slėgio nuostolių yra akivaizdus (tirpiklinio elektroverpimo: 282–1243 Pa)<sup>47</sup>.

Kaip matyti 13 pav. A grafike, esant didesniajam gijų diametru skirstiniui, oro slėgio nuostoliai, nors nežymiai, tačiau didėjo. Taip yra todėl, kad vyraujantis lognormalusis gijų skirstinys labiau pasislinkęs į mažesniųjų gijų pusę, tad dėl didesnio jų kiekio sumažėja porų dydis, ir orui sunkiau prasiskverbti<sup>48</sup>. Tokią tendenciją puikiai iliustruoja 13 pav. B dalis, kurioje matyti, kad net mažas gijų tankio didėjimas sukelia eksponentinį oro slėgio nuostolių augimą. Panašūs rezultatai aptarti ir kituose moksliniuose darbuose<sup>49</sup>.



**12 pav.** Gijų skersmenų IQR (A) ir gijų tankio (B) poveikis oro slėgio nuostoliams

### 3.2.2.3. Filtravimo kokybės faktorius

Kuriant kiekvieną filtrą, labai svarbu palaikyti balansą tarp filtravimo efektyvumo ir oro slėgio nuostolių. Jį puikiai iliustruoja kokybės faktorius (QF). Apskaičiavus tirtų filtrų kokybės faktorius, pastebėta, kad bandinio N5A, kurio efektyvumas buvo didžiausias ( $ePM_1 = 80\%$ ), oro slėgio nuostolius (121,3 Pa), nustatytas žemiausias kokybės faktorius ( $QF = 0,013\text{ Pa}^{-1}$ ). Aukščiausią kokybės faktorių ( $QF = 0,037\text{ Pa}^{-1}$ ) turėjo bandinys N4A, kurio filtravimo efektyvumas buvo vidutinis ( $ePM_1 = 58\%$ ), o oro slėgio nuostoliai mažiausi (23,5 Pa). Taip pat pastebėta, kad LE metodu formuotų filtrų kokybės faktorius buvo aukštesnis negu panašaus efektyvumo komercinių filtrų (0,017–0,036  $\text{Pa}^{-1}$ , lyginant su 0,018  $\text{Pa}^{-1}$  – komercinio F7 filtro).

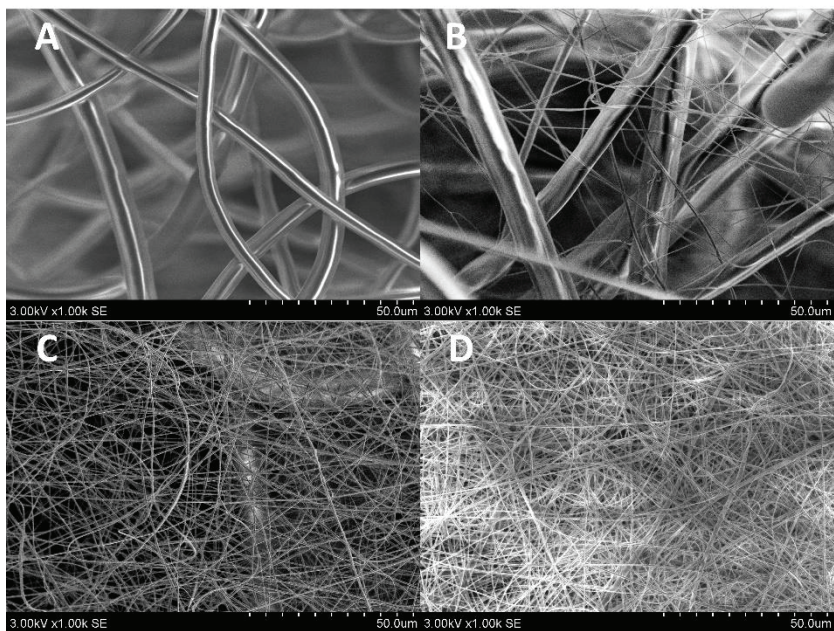
Antrojo eksperimento metu išryškėjus plataus spektro gijų diametru filtravimo savybių pranašumams, nuspręsta labiau išsiginėti į šį fenomeną. Dėl to buvo suplanuotas trečiasis eksperimentas, kurio metu apjungti abu, t. y.

tirpiklinio ir lydalo elektroverpimo metodai. Eksperimento rezultatai pateikti kitame skyriuje.

### 3.3. Daugiasluoksnių oro filtrų formavimas: submikro / mikrogijų formavimas kombinuoto elektroverpimo metodu (III eksperimentas)

#### 3.3.1. Pluoštinių medžiagų charakterizavimas

Žvelgiant į pluoštų paviršių, aiškiai išsiskyrė keturi kombinuoto elektroverpimo morfologijos tipai (14 pav.). Stebint paviršiaus morfologiją, iškart matomi gijų, formuotų skirtingais elektroverpimo metodais, skirtumai (14 pav. A – LE; D – TE). Sujungus šiuos metodus ir keičiant tirpiklinio elektroverpimo trukmę bei laiką pluošto formavimo procese, gautos tarpinės struktūros. TE įterpus į LE ciklo vidurį, gautas pluoštas, turintis nemažai supermikrometrinių gijų ir dideles poras (Figure 4B). Tuo metu mėginiai, kur abu metodai taikyti viso proceso metu, pasižymėjo tankiu submikrometrinių gijų tinklu, suformuotu ant atsiktine tvarka išsidėsčiusių supermikrometrinių gijų (Figure 4C).



**13 pav.** Pluoštų, formuotų skirtingomis procesų kombinacijomis, SEM nuotraukos, esant x1000 didinimui (A – M; B – M\_MS\_M; C – MS; D – S)

Pagrindiniai pluoštų, suformuotų trečiojo eksperimento metu, parametrai, pateikti 5 lentelėje. Pluoštų analizė parodė, kad LE būdingas didelis porėtumas (vidutiniškai – 92,8 %), ženkliai nepasikeitė verpiant kombinuotu elektroverpimu (vidutiniškai – 94,9 %). Tuo metu pluoštų, suformuotų tik tirpikliniu elektroverpimu, porėtumas buvo beveik perpus mažesnis (47,67 %).

**5 lentelė.** Pluoštų parametrai

	Svoris, g/m <sup>2</sup>	*Grynasis svoris, g/m <sup>2</sup>	Slėgio nuostoliai, Pa	**Gijų santykis, µm:nm	Porėtumas, %	Storis, mm
S	57,94	10,67	140,80	Tik nm	47,67	0,02
M(I)	85,78	38,52	4,33	0,31	97,64	1,60
MS(I)	75,51	28,24	15,92	2,31	97,67	1,19
MS_M(I)	86,10	38,84	23,67	2,03	96,44	1,07
M_MS_M(I)	75,13	27,86	16,00	2,29	97,02	0,92
M(II)	121,87	74,61	6,17	Tik µm	93,80	1,18
MS(II)	119,34	72,08	20,33	15,62	91,76	0,86
MS_M(II)	132,40	85,14	15,50	1,19	92,27	1,08
M_MS_M(II)	125,94	78,68	7,33	0,90	92,72	1,06
M(III)	77,44	30,18	7,00	0,21	87,02	0,23
MS(III)	82,37	35,10	50,17	7,38	95,99	0,86
MS_M(III)	84,54	37,28	14,17	1,11	95,91	0,89
M_MS_M(III)	80,18	32,92	8,08	0,40	95,07	0,66

\* Grynasis svoris – filtro svoris be pagrindo, ant kurio buvo formuotas

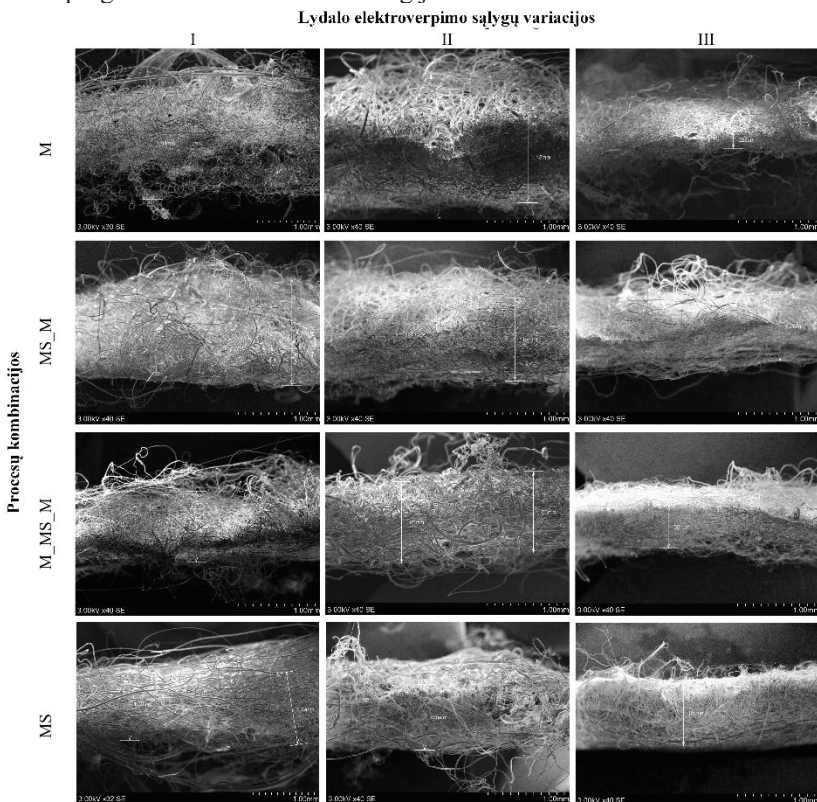
\*\*Santykis tarp sub-mikro ir mikro- storio gijų (<1 µm: >1µm atitinkamai).

Atlikus pluoštų skerspjūvių analizę, pastebėta struktūrinių skirtumų tarp skirtingomis sąlygomis formuotų mėginių (15 pav.). Nors įtampa ir antgalio diametras buvo pastovūs visų eksperimentų metu, padavimo greitis ir atstumas tarp antgalio bei kolektoriaus keisti išgaunant tris skirtingas sąlygų variacijas.

Taikant I sąlygų variaciją, gautas storas gijų sluoksnis, pasižymintis dideliu porėtumu ir daugmaž vienodo storio gijomis. Tuo metu II sąlygų variacija dėl nemažo polimero padavimo greičio (1,8 g/h) turėjo nemažai

kaspino formos gijų. Kaip aptarta poskyryje 3.2.1. „*Filtrų morfologija*“, kaspino formos gijos gaunamos esant polimero pertekliui formavimo metu.

Dėl didesnio atstumo tarp antgalio ir kolektoriaus (70 mm), taikant III sąlygų variaciją, gauti beveik du kartus plonesni pluoštų sluoksniai. Šiuo atveju polimero lydidas, keliaudamas didesniu atstumu, turėjo daugiau laiko išsitempti gaunant mažesnio diametro gijas<sup>50</sup>.

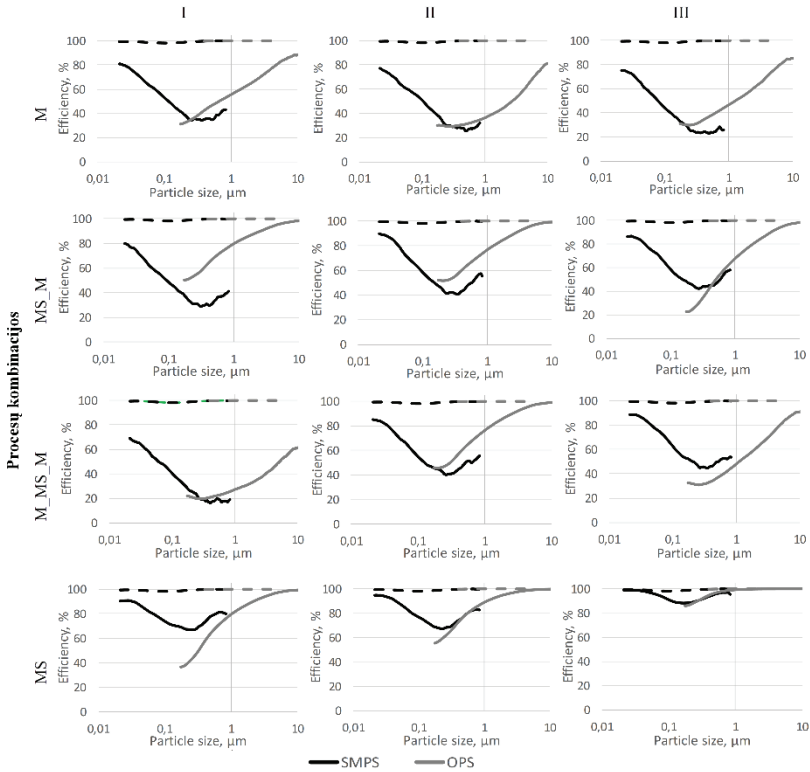


**14 pav.** Skirtingomis sąlygomis formuotų pluoštų skerspjūviai (be pagrindo)

### 3.3.2. Filtravimo efektyvumas, slėgio nuostoliai ir kokybės faktorius

Mažesnių aerozolių dalelių (NaCl; 0,02 – 5µm), efektyvumo tyrimai atlikti naudojant S1 sistemą, o didesnių (KCl 0,17 – 10µm) – S2 sistemą. Suformuotų pluoštų filtravimo efektyvumas pateiktas 16 pav.

### Lydimosi elektroverpimo sąlygų variacijos



15 pav. Suformuotų pluoštų filtravimo efektyvumas (—LE, --- TE)

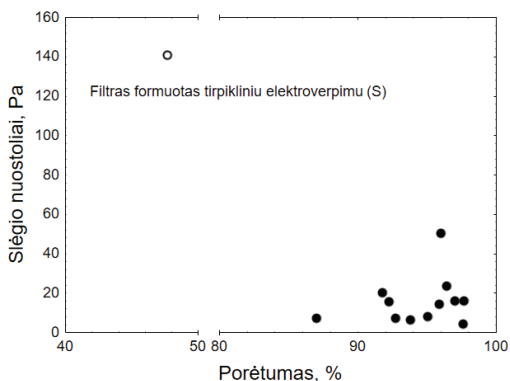
Filtrų efektyvumo eksperimentas parodė aiškius skirtumus tarp skirtingomis sąlygomis gautų mėginių. Nepriklausomai nuo parametrų, pluoštų, formuotų tik lydalo metodu (M), filtravimo efektyvumas buvo mažiausias (16 pav. M). Tai visai nenustebina, nes didelis super mikrometrinių gijų kiekis turi ribotas dalelių sugaudymo galimybes.

Visais atvejais, kai į nuolatinį LE procesą buvo įtrauktas dalinis tirpiklinis elektroverpimas (MS\_M ir M\_MS\_M), filtravimo efektyvumas didėjo. Didesniu efektyvumu pasižymėjo tie mėginiai, kuriuose submikrometrinės gijos į procesą įtrauktos formavimo pradžioje (MS\_M), nei tie, kur jos įterptos viduryje (M\_MS\_M). Toks skirtumas tarp šių kombinacijų galėjo atsirasti dėl LE suformuoto sluoksnio, kurio sukurta varža galėjo trukdyti plonesnių gijų formavimuisi.

Didžiausias filtravimo efektyvumas (neskaitant TE pluošto) priklausė mėginiams, kur abu elektroverpimo metodai taikyti per visą verpimo trukmę

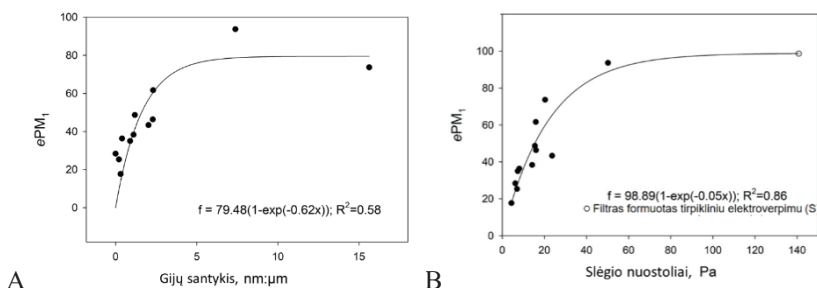
(MS). Priklausomai nuo aptartų sąlygų, šių bandinių efektyvumas buvo 2–3 kartus didesnis nei kitų variacijų.

Analizuojant filtrinių savybių priklausomybes nuo pluoštų charakteristikos, pastebėta, kad oro slėgio nuostoliai mažesni esant didesniai filtrų porėtumui (17 pav.). Tokia sąveika nestebina, nes didesnės poros leidžia orui lengviau praslysti. Šį efektą aprašo ir kiti autoriai <sup>51,52</sup>.



16 pav. Koreliacija tarp porėtumo ir oro slėgio nuostolio

Šiame darbe siekta įrodyti, kad mišraus gijų storio filtrai – daug žadanti naujų filtravimo sistemų sritis. Atlikus tyrimus, pastebėta, kad esant didesniai super- ir sub- mikrometrinių gijų santykiui pluoštuose, didesnis ir jų filtravimo efektyvumas (18 pav. A).



17 pav. Gijų skersmenų santykio (super-:sub- micrometer – nm:µm) (A) ir oro slėgio nuostolių (B) įtaka filtravimo efektyvumui

Ryšys tarp filtravimo efektyvumo ( $ePM_1$ ) ir oro slėgio nuostolių vaizduojamas 18 – B paveiksle. Kaip ir tikėtasi, matoma aiški tendencija, kad

didėjant filtravimo efektyvumui, daugėja ir oro slėgio nuostolių. Vis dėlto, tirpiklio elektroverpimo metodu suformuoti filtrai, nors ir efektyviai filtravo, jų oro slėgio nuostoliai buvo beveik du kartus didesni. Tai turėjo įtakos mažam šio mėginio filtravimo kokybės faktoriui ( $0,031 \text{ Pa}^{-1}$ ), kuris buvo daugiau nei du kartus žemesnis už kombinuoto elektroverpimo metodu suformuotų bandinių filtravimo kokybės faktorius ( $\text{MS(II) QF} - 0,085 \text{ Pa}^{-1}$ ).

Filtravimo rodiklių analizė parodė kombinuoto elektrinio verpimo metodo pranašumus ir trūkumus, palyginti su tirpiklio elektrinio verpimo būdu. Nors taikant kombinuotą elektrinio verpimo metodą tirpiklių naudojimo išvengti nepavyko, tačiau skirtingai nei tirpalo elektrinio verpimo atveju tirpiklių pluošto formavimo metu sunaudota daug mažiau. Be to, papildomos ekonominės ir aplinkosauginės naudos gauta dėl mažų filtrų oro slėgio nuostolių, kurie lėmė mažesnes energijos sąnaudas. Nežiūrint to, šis tyrimas – tik vienas iš pirmųjų žingsnių taikant kombinuotą elektrinį verpimą oro filtrams gaminti. Naujas pluoštų formavimo metodas atveria galimybes jį taikyti ir kitose srityse.

## Išvados

1. Lydalo elektroverpimo parametrai: elektros įtampa, padavimo greitis ir purkštuko antgalio skersmuo, yra pagrindiniai kintamieji, darantys įtakos pluošto gijos skersmeniui ir gijų skersmenų sklaidai. Jungtinis pluošto gijų skersmenų dydžio ir jų sklaidos poveikis yra svarbus veiksnys, lemiantis filtravimo efektyvumą. Gijų skersmeniui didžiausios įtakos turi ne kažkuris vienas lydalo elektroverpimo proceso parametras, o jų derinys. Atitinkamai buvo sukurta proceso parametų atsako-paviršiaus diagrama, kuri leidžia nustatyti parametų vertes pageidaujamo skersmens pluošto gijoms suformuoti.
2. Dvylika iš 68 lydalo elektroverpimo būdu suformuotų bandinių atitiko  $e\text{PM}_1$  reikalavimus (ISO 16890). Iš poliamido 12 (Vestamid™ L1600) pagamintos pluoštinės medžiagos dėl mažos gijų skersmenų sklaidos medianos pasižymėjo geriausiomis filtravimo savybėmis. Jų filtravimo efektyvumas svyravo tarp 55 % ir 80 %.
3. Suprojektuotas pluošto formavimo įrenginio prototipas, kurio veikimas paremtas kombinuotu lydalo ir tirpalo elektroverpimo principais. Sukurtas naujas metodas, skirtas mišrių nano-submikrometrinio ir supermikrometrinio skersmens pluoštų struktūroms gaminti.
4. Lydalo elektroverpimo metodu gauti bandiniai turėjo didžiausią porėtumą (94,78 %), kombinuoto elektroverpimo metodu suformuoti bandiniai pasižymėjo tik nedaug mažesniu porėtumu (92,82 %), o tirpiklio elektrinio verpimo būdu gautų mėginių porėtumas buvo beveik dvigubai mažesnis (47,67 %).

Nepriklausomai nuo elektrinio verpimo parametrų, pluoštų, suformuotų lydalo elektrinio verpimo būdu, filtravimo efektyvumas buvo mažiausias. Didesnis filtravimo efektyvumas pasiektas derinant lydalo-tirpiklio elektrinio verpimo būdus ( $ePM_1=93,7\%$ ;  $ePM_{2,5}=96,0\%$ ;  $ePM_{10}=98,5\%$ , o didžiausias filtravimo efektyvumas ( $98,7-99,0\%$ ) visose dalelių dydžio kategorijose buvo pasiektas taikant tirpiklio elektrinio verpimo būdą.

5. Vidutinė tirpiklio elektrinio verpimo būdu suformuotų pluoštų filtravimo kokybės faktoriaus vertė –  $0,031 Pa^{-1}$ , o kombinuotu lydalo-tirpiklio elektrinio verpimo būdu suformuotų pluoštų filtravimo kokybės faktoriaus vertės svyravo tarp  $0,068$  ir  $0,085 Pa^{-1}$ . Tokios aukštos filtravimo kokybės faktoriaus vertės pasiektos dėl mažų slėgio nuostolių ( $15,92-50,17 Pa$ ). Nano- ir submikro- skersmens gijų susimaišymas su grubesnės struktūros pluoštine medžiaga didina filtravimo kokybės faktorių. Kompozitinės medžiagos, kuriose buvo daugiau nano- ir submikro- skersmens gijų, pasižymėjo aukštesniais filtravimo kokybės faktoriais.

## Literatūros sąrašas

1. Cui X, Li F, Xiang J, et al. Cardiopulmonary effects of overnight indoor air filtration in healthy non-smoking adults: A double-blind randomized crossover study. *Environ Int.* 2018;114 (December 2017):27-36. doi:10.1016/j.envint.2018.02.010
2. Matson U. Indoor and outdoor concentrations of ultrafine particles in some Scandinavian rural and urban areas. *Sci Total Environ.* 2005;343(1-3):169-176. doi:10.1016/j.scitotenv.2004.10.002
3. Bräuner EV, Forchhammer L, Møller P, et al. Indoor particles affect vascular function in the aged: An air filtration-based intervention study. *Am J Respir Crit Care Med.* 2008;177(4):419-425. doi:10.1164/rccm.200704-632OC
4. Anderson JO, Thundiyil JG, Stolbach A. Clearing the Air: A Review of the Effects of Particulate Matter Air Pollution on Human Health. *J Med Toxicol.* 2012;8(2):166-175. doi:10.1007/s13181-011-0203-1
5. Martin J, Demokritou P, Woskie S, Bello D. Indoor Air Quality in Photocopy Centers, Nanoparticle Exposures at Photocopy Workstations, and the Need for Exposure Controls. *Ann Work Expo Heal.* 2017;61(1):110-122. doi:10.1093/annweh/wxw016
6. Oliveira MLS, Navarro OG, Crissien TJ, et al. Coal emissions adverse human health effects associated with ultrafine/nano-particles role and resultant engineering controls. *Environ Res.* 2017;158(May):450-455. doi:10.1016/j.envres.2017.07.002
7. Singer BC, Delp WW, Black DR, Walker IS. Measured performance



- of filtration and ventilation systems for fine and ultrafine particles and ozone in an unoccupied modern California house. *Indoor Air*. 2017;27(4):780-790. doi:10.1111/ina.12359
8. Zhu M, Hua D, Pan H, et al. Journal of Colloid and Interface Science Green electrospun and crosslinked poly ( vinyl alcohol )/ poly ( acrylic acid ) composite membranes for antibacterial effective air filtration. *J Colloid Interface Sci*. 2018;511:411-423. doi:10.1016/j.jcis.2017.09.101
  9. Zhang S, Liu H, Zuo F, Yin X, Yu J, Ding B. A Controlled Design of Ripple-Like Polyamide-6 Nanofiber/Nets Membrane for High-Efficiency Air Filter. *Small*. 2017;13(10):1-10. doi:10.1002/smll.201603151
  10. Matulevicius J, Kliucininkas L, Prasauskas T, Buivydiene D, Martuzevicius D. The comparative study of aerosol filtration by electrospun polyamide, polyvinyl acetate, polyacrylonitrile and cellulose acetate nanofiber media. *J Aerosol Sci*. 2016;92:27-37. doi:10.1016/j.jaerosci.2015.10.006
  11. Xu H, Yamamoto M, Yamane H. Melt electrospinning: Electrodynamics and spinnability. *Polymer (Guildf)*. 2017;132:206-215. doi:10.1016/j.polymer.2017.11.006
  12. Esmailirad A, Ko J, Rukosuyev M. The effect of nozzle-exit-channel shape on resultant fiber diameter in melt-electrospinning. *Mater Res*. 2017. doi:10.1088/2053-1591/4/1/015302
  13. Choi H, Kumita M, Hayashi S, et al. Filtration Properties of Nanofiber/Microfiber Mixed Filter and Prediction of its Performance. 2017:1052-1062. doi:10.4209/aaqr.2016.06.0256
  14. Balgis R, Murata H, Goi Y, Ogi T, Okuyama K, Bao L. Synthesis of Dual-Size Cellulose-Polyvinylpyrrolidone Nanofiber Composites via One-Step Electrospinning Method for High-Performance Air Filter. *Langmuir*. 2017;33(24):6127-6234. doi:10.1021/acs.langmuir.7b01193
  15. Lee KS, Hasolli N, Jeon SM, et al. Filter layer structure effect on the most penetrating particle size of multilayered flat sheet filter. *Powder Technol*. 2019;344:270-277. doi:10.1016/j.powtec.2018.12.041
  16. Sidaraviciute R, Buivydiene D, Krugly E, Valatka E, Martuzevicius D. A composite microfibre-supported short-nanofibre photocatalyst for environmental pollutant decomposition. *J Photochem Photobiol A Chem*. 2019;368(September 2018):7-14. doi:10.1016/j.jphotochem.2018.09.017
  17. WHO | Air pollution. *WHO*. 2019.
  18. Bayat R, Ashrafi K, Shafiepour Motlagh M, et al. Health impact and related cost of ambient air pollution in Tehran. *Environ Res*.

- 2019;176(June). doi:10.1016/j.envres.2019.108547
19. Zhao CN, Xu Z, Wu GC, et al. Emerging role of air pollution in autoimmune diseases. *Autoimmun Rev.* 2019;18(6):607-614. doi:10.1016/j.autrev.2018.12.010
  20. Pratali L, Marinoni A, Cogo A, et al. Indoor air pollution exposure effects on lung and cardiovascular health in the High Himalayas, Nepal: An observational study. *Eur J Intern Med.* 2019;61(October 2018):81-87. doi:10.1016/j.ejim.2018.10.023
  21. Rautiainen P, Hyttinen M, Ruokolainen J, Saarinen P, Timonen J, Pasanen P. Indoor air-related symptoms and volatile organic compounds in materials and air in the hospital environment. *Int J Environ Health Res.* 2018;29(5):479-488. doi:10.1080/09603123.2018.1550194
  22. Mao N. *Nonwoven Fabric Filters*. Vol i.; 2017. doi:10.1016/B978-0-08-100573-6.00005-8
  23. Wang LY, Yong WF, Yu LE, Chung TS. Design of high efficiency PVDF-PEG hollow fibers for air filtration of ultrafine particles. *J Memb Sci.* 2017;535(April):342-349. doi:10.1016/j.memsci.2017.04.053
  24. Leung WWF, Chau YT. Experiments on filtering nano-aerosols from vehicular and atmospheric pollutants under dominant diffusion using nanofiber filter. *Sep Purif Technol.* 2019;213(December 2018):186-198. doi:10.1016/j.seppur.2018.12.021
  25. Song X, Dong P, Gravesande J, Cheng B, Xing J. UV-mediated solid-state cross-linking of electrospinning nanofibers of modified collagen. *Int J Biol Macromol.* 2018;120:2086-2093. doi:10.1016/j.ijbiomac.2018.09.029
  26. You X, Ye C, Guo P. Electric field manipulation for deposition control in near-field electrospinning. *J Manuf Process.* 2017;30:431-438. doi:10.1016/j.jmapro.2017.10.005
  27. Reneker DH, Yarin AL. Electrospinning jets and polymer nanofibers. *Polymer (Guildf).* 2008;49(10):2387-2425. doi:10.1016/j.polymer.2008.02.002
  28. Burger C, Hsiao BS, Chu B. Nanofibrous Materials and Their Applications. *Annu Rev Mater Res.* 2006;36(1):333-368. doi:10.1146/annurev.matsci.36.011205.123537
  29. Cuvellier A, Torre-Muruzabal A, Kizildag N, et al. Coaxial electrospinning of epoxy and amine monomers in a pullulan shell for self-healing nanovascular systems. *Polym Test.* 2018;69(February):146-156. doi:10.1016/j.polymertesting.2018.05.023

30. Zhao X, Wang S, Yin X, Yu J, Ding B. Slip-Effect Functional Air Filter for Efficient Purification of PM 2.5. *Sci Rep.* 2016;6(July):1-11. doi:10.1038/srep35472
31. Balakrishnan P, Gardella L, Forouharshad M, Pellegrino T, Monticelli O. Star poly( $\epsilon$ -caprolactone)-based electrospun fibers as biocompatible scaffold for doxorubicin with prolonged drug release activity. *Colloids Surfaces B Biointerfaces.* 2018;161:488-496. doi:10.1016/j.colsurfb.2017.11.014
32. Schumacher S, Spiegelhoff D, Schneiderwind U, Finger H, Asbach C. Performance of New and Artificially Aged Electret Filters in Indoor Air Cleaners. *Chem Eng Technol.* 2018;41(1):27-34. doi:10.1002/ceat.201700105
33. *ISO 16890-1:2016 - Estonian Centre for Standardisation.* <https://www.evs.ee/products/iso-16890-1-2016>. Accessed October 17, 2018.
34. Yu S-X, Zheng J, Yan X, et al. Morphology control of PLA microfibers and spheres via melt electrospinning. *Mater Res Express.* 2018;5(4):045019. doi:10.1088/2053-1591/aab9f4
35. Dayan CB, Afghah F, Okan BS, et al. Modeling 3D melt electrospinning writing by response surface methodology. *Mater Des.* 2018;148:87-95. doi:10.1016/j.matdes.2018.03.053
36. Park HK, Joo W, Gu BK, Ha MY, You SJ, Chun HJ. Collagen/poly(D,L-lactic-co-glycolic acid) composite fibrous scaffold prepared by independent nozzle control multi-electrospinning apparatus for dura repair. *J Ind Eng Chem.* 2018;66:430-437. doi:10.1016/j.jiec.2018.06.010
37. Beigmoradi R, Samimi A, Mohebbi-Kalhari D. Fabrication of polymeric nanofibrous mats with controllable structure and enhanced wetting behavior using one-step electrospinning. *Polymer (Guildf).* 2018;143:271-280. doi:10.1016/j.polymer.2018.04.025
38. Nazari T, Garmabi H. The effects of processing parameters on the morphology of PLA/PEG melt electrospun fibers. *Polym Int.* 2018;67(2):178-188. doi:10.1002/pi.5486
39. Ko J, Ahsani V, Yao S, Mohtaram N. Fabricating and controlling PCL electrospun microfibers using filament feeding melt electrospinning technique. *J.* 2016. doi:10.1088/1361-6439/aa4fd9
40. Shen Y, Liu Q, Deng B, Yao P, Xia S. Experimental study and prediction of the diameter of melt-electrospinning polypropylene fiber. *Fibers Polym.* 2016;17(8):1227-1237. doi:10.1007/s12221-016-6303-4
41. Cengiz F, Krucińska I, Gliścińska E, Chrzanowski M, Göktepe F. Comparative analysis of various electrospinning methods of nanofibre

- formation. *Fibres Text East Eur.* 2009;72(1):13-19.
42. Jason Lyons, Christopher Li FK. Melt-electrospinning part I: processing parameters and geometric properties. *Polymer (Guildf)*. 2014;45(22):1-5. doi:10.1016/j.matlet.2016.04.070
  43. Doustgani A, Ahmadi E. Melt electrospinning process optimization of polylactic acid nanofibers. *J Ind Text.* 2016;45(4):626-634. doi:10.1177/1528083715610297
  44. Javier Macossay, Alexis Marruffo, Roman Rincon TE and AK. Effect of needle diameter on nanofiber diameter and thermal properties of electrospun poly(methyl methacrylate). *Polym Adv Technol.* 2007;(February):180–183. doi:10.1002/pat
  45. Kadam V V., Wang L, Padhye R. Electrospun nanofibre materials to filter air pollutants – A review. *J Ind Text.* 2018;47(8):2253-2280. doi:10.1177/1528083716676812
  46. Wang C, Fang CY, Wang CY. Electrospun poly(butylene terephthalate) fibers: Entanglement density effect on fiber diameter and fiber nucleating ability towards isotactic polypropylene. *Polymer (Guildf)*. 2015;72:21-29. doi:10.1016/j.polymer.2015.07.001
  47. Amin A, Merati AA, Bahrami SH, Bagherzadeh R. Effects of porosity gradient of multilayered electrospun nanofibre mats on air filtration efficiency. *J Text Inst.* 2016;5000(June):1-9. doi:10.1080/00405000.2016.1264856
  48. Frising T, Thomas D, Contal P, Bémer D, Leclerc D. Influence of filter fibre size distribution on filter efficiency calculations. *Chem Eng Res Des.* 2003;81(9):1179-1184. doi:10.1205/026387603770866353
  49. Wang Z, Pan Z. Preparation of hierarchical structured nano-sized/porous poly(lactic acid) composite fibrous membranes for air filtration. *Appl Surf Sci.* 2015;356:1168-1179. doi:10.1016/j.apsusc.2015.08.211
  50. Deshawar D, Chokshi P. Analysis of axisymmetric instability in polymer melt electrospinning jet. *J Nonnewton Fluid Mech.* 2018;255(March):1-12. doi:10.1016/j.jnnfm.2018.03.003
  51. Wang Z, Zhao C, Pan Z. Porous bead-on-string poly(lactic acid) fibrous membranes for air filtration. *J Colloid Interface Sci.* 2015;441:121-129. doi:10.1016/j.jcis.2014.11.041
  52. Wang N, Si Y, Wang N, et al. Multilevel structured polyacrylonitrile/silica nanofibrous membranes for high-performance air filtration. *Sep Purif Technol.* 2014;126:44-51. doi:10.1016/j.seppur.2014.02.017

## INFORMACIJA APIE AUTORIŲ

Dalia Buivydienė (Abariūtė) gimė 1990 m. rugsėjo 18 d. Kėdainiuose.

2009 m. baigė Akademijos vidurinę mokyklą, Kėdainių r.

2009–2013 m. Vytauto Didžiojo universitete, Gamtos mokslų fakultete, įgijo aplinkotyros bakalauro kvalifikacinį laipsnį.

2013–2015 m. Kauno technologijos universitete, Cheminės technologijos fakultete, įgijo aplinkos inžinerijos magistro kvalifikacinį laipsnį.

2015–2019 m. studijavo Kauno technologijos universitete, Cheminės technologijos fakultete, aplinkos inžinerijos krypties doktorantūros studijose.

Elektroninis paštas: [dalia.buiv@gmail.com](mailto:dalia.buiv@gmail.com)

## MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS

### Straipsniai *Web of Science* sąrašo leidiniuose

1. Buivydiene, Dalia; Dabasinskaite, Lauryna; Krugly, Edvinas; Kliucininkas, Linas. Formation of PA12 fibres via melt electrospinning process: parameter analysis and optimisation // Journal of Polymer Engineering. Berlin : Walter de Gruyter. ISSN 0334-6447. eISSN 2191-0340. 2020, vol. 40, iss. 1, p. 49-56. DOI: 10.1515/polyeng-2019-0190. [Science Citation Index Expanded (Web of Science); Scopus] [IF: 1,072; AIF: 3,469; IF/AIF: 0,309; Q4 (2018, InCites JCR SCIE)] [CiteScore: 1,17; SNIP: 0,691; SJR: 0,282; Q3 (2018, Scopus Sources)] [M.kr.: T 004]
2. Buivydiene, Dalia; Krugly, Edvinas; Ciuzas, Darius; Tichonovas, Martynas; Kliucininkas, Linas; Martuzevicius, Dainius. Formation and characterisation of air filter material printed by melt electrospinning // Journal of aerosol science. London : Elsevier. ISSN 0021-8502. eISSN 1879-1964. 2019, vol. 131, p. 48-63. DOI: 10.1016/j.jaerosci.2019.03.003. [Science Citation Index Expanded (Web of Science); Scopus] [IF: 2,240; AIF: 3,576; IF/AIF: 0,626; Q2 (2018, InCites JCR SCIE)] [CiteScore: 1,97; SNIP: 1,039; SJR: 0,696; Q2 (2018, Scopus Sources)] [M.kr.: T 004]

### Konferencijų pranešimų medžiagoje

1. Buivydiene, D.; Krugly, E.; Todea, A.; Asbach, C.; Kliucininkas, L.; Martuzevicius, D. Novel air filtration materials via combined melt-solution electrospinning // ISESISIAQ 2019, Kaunas, Lithuania: joint meeting of the International Society of Exposure Science and the International Society of Indoor Air Quality and Climate, August 18-22, 2019: abstracts. [S.l.] : [s.n.]. 2019, SU-PO-72, TU-PO-10, p. 48. [M.kr.: T 004]

2. [P2a; DE] Buivydienė, D.; Krugly, E.; Kliučininkas, L.; Martuzevičius, D. Additive printing of fibre mats based on melt electrospinning from polymer filaments // *Filtech: The filtration event*, March 13 – 15, 2018, Cologne, Germany. [S.l.] : [s.n.], 2018, F06-02. eISBN 9783941655157. p. 1-7. [M.kr.: T 004]
3. Buivydienė, Dalia; Krugly, Edvinas; Kliučininkas, Linas; Martuzevičius, Dainius. Analysis of polymer fiber formation by melt electrospinning // *Chemistry and chemical technology 2017 : proceedings of the international conference*, April 28th, 2017, Kaunas. Kaunas : Kauno technologijos universitetas. ISSN 2538-7359. 2017, p. 63. [M.kr.: N 003]
4. Buivydienė, Dalia; Krugly, Edvinas; Kliučininkas, Linas; Martuzevičius, Dainius. Factors affecting solvent-free electrospinning process for nanofibre production // *Baltic polymer symposium 2016 : Klaipeda, September 21-24, 2016 : programme and abstracts / Kaunas University of Technology, Vilnius University, Klaipeda University*. Kaunas : Kaunas University of Technology, 2016. ISBN 9786090212356. p. 86. [M.kr.: T 005]
5. Buivydienė, Dalia; Kliučininkas, Linas. Review: biodegradable polymers and melt electrospinning method for nanofiber fabrication // *Chemistry and chemical technology : international conference of Lithuanian Society of Chemistry : Lithuanian Academy of Science, Vilnius, Lithuania, April 28-29, 2016 : book of abstracts / Fizinių ir technologijos mokslų centras, Vilniaus universitetas, Lietuvos mokslų akademija, Kauno technologijos universitetas*. [S.l.] : [s.n.], 2016. ISBN 9786099551135. p. 231. [M.kr.: T 005]

### **KITOS PUBLIKACIJOS**

1. Sidaraviciute, Ruta; Buivydiene, Dalia; Krugly, Edvinas; Valatka, Eugenijus; Martuzevicius, Dainius. A composite microfibre-supported short-nanofibre photocatalyst for environmental pollutant decomposition // *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*. Amsterdam : Elsevier. ISSN 1010-6030. 2019, vol. 368, p. 7-14. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2018.09.017. [Science Citation Index Expanded (Web of Science); Scopus] [IF: 3,261; AIF: 5,836; IF/AIF: 0,558; Q2 (2018, InCites JCR SCIE)] [CiteScore: 3,22; SNIP: 0,851; SJR: 0,657; Q1 (2018, Scopus Sources)] [M.kr.: T 004]
2. Jankūnaitė, Dalia; Tichonovas, Martynas; Buivydienė, Dalia; Radžiūnienė, Inga; Račys, Viktoras; Krugly, Edvinas. Removal of diclofenac, ketoprofen, and carbamazepine from simulated drinking water by advanced oxidation in a model reactor // *Water, Air and Soil Pollution*. Dordrecht : Springer. ISSN 0049-6979. eISSN 1573-2932.

- 2017, Vol. 228, iss. 9, article 353, p. 1-15. DOI: 10.1007/s11270-017-3517-z. [Science Citation Index Expanded (Web of Science); Scopus; SpringerLink] [IF: 1,769; AIF: 3,009; IF/AIF: 0,587; Q3 (2017, InCites JCR SCIE)] [CiteScore: 1,90; SNIP: 0,733; SJR: 0,589; Q2 (2017, Scopus Sources)] [M.kr.: T 004]
3. Matulevičius, Jonas; Kliučininkas, Linas; Prasauskas, Tadas; Buivydienė, Dalia; Martuzevičius, Dainius. The comparative study of aerosol filtration by electrospun polyamide, polyvinyl acetate, polyacrylonitrile and cellulose acetate nanofiber media // Journal of aerosol science. Oxford : Elsevier. ISSN 0021-8502. eISSN 1879-1964. 2016, vol. 92, p. 27-37. DOI: 10.1016/j.jaerosci.2015.10.006. [Science Citation Index Expanded (Web of Science); Current Contents / Engineering, Computing & Technology; Current Contents / Physical, Chemical & Earth Sciences] [IF: 2,042; AIF: 3,011; IF/AIF: 0,678; Q2 (2016, InCites JCR SCIE)] [CiteScore: 2,21; SNIP: 1,234; SJR: 0,873; Q1 (2016, Scopus Sources)] [M.kr.: T 004]
  4. Denafas, Gintaras; Buivydienė, Dalia; Bučinskas, Algimantas; Misevičius, Simonas; Darčanova, Zoja. Atliekų tvarkymo pagrindai : laboratoriniai darbai. Kaunas : Technologija, 2019. 31 p. eISBN 9786090215951. DOI: 10.5755/e01.9786090215951. [M.kr.: T 004]

## SUMMARY

While solution electrospinning is widely used technique for fibre formation, limited control on fibre placement and toxic solvents usually used during process limits the use of products and rises concern for the environment. For those reasons more and more researchers are moving away from conventional electrospinning and shifting their research to melt electrospinning. Both processes use same principles but fibre formation from melt eliminates all concerns related to solvents being both cheaper and more sustainable. Despite growing interest and amount of publications there still are a lot of room for improvements.

Hierarchically structured nanofibers are gaining attention in the fields of energy and the environment, particularly for air filter and fluid membrane applications<sup>72,92,175</sup>. High-durability filters or membranes with high surface area and low pressure drop is essential for such applications. Synthesizing nanofibers with diameters less than 100 nm are one of the methods used to address these issues that is becoming increasingly common. This strategy has been proven to increase the performance of the air filter by allowing a higher surface area to trap more dust particles and introducing the presence of slip flow at the same time<sup>176,177</sup>. However, the durability is still questionable because, in general, nanofibers create high-density filters, in which the pressure drop may increase rapidly, even with the presence of slip flow

phenomena. The addition of either beads or submicron-size fibres among the nanofibres is a promising way to decrease the density of nanofiber layers<sup>23</sup>.

For those reasons we decide to look in to melt electrospinning suitability for air filtration applications. By optimising the process in order to generate fibres with preferred qualities. In order to further improve filtration efficiency, the technique for simultaneous melt/solution electrospinning was developed. Such technique offers one step creation of mixed size (submicro-/supermicro-) fibrous mat maximizing filtration efficiency with relatively low air pressure drop.

The obtained melt electrospun mats revealed a broad range of fibre morphologies, which were further grouped into several categories, as summarised in the supplementary material. The most common morphology exhibited a high dispersion of fibre diameters and. Such a structure has been reported to occur when the whipping motion of fibres travelling between electrodes is strong.

The solution electrospun (S) mat showed better filtration efficiency for all mass fractions, however pressure drop in average was twice lower for all MS mats, thus, S mat indicated more than twice lower quality factor ( $0.031 \text{ Pa}^{-1}$ ). In contrast to our research, other studies indicated extremely high filtration efficiencies, however, quality factors in average were more than two times lower for multilevel structured nanofibrous membranes.

One of our hypotheses was that blending nano-submicrometer and supermicrometer fibres into coarse fibrous filter media is a promising way to improve the filtration performance. It was found that higher ratio between nano-submicrometer fibres ( $<1 \mu\text{m}$ ) and supermicrometer ( $\geq 1 \mu\text{m}$ ) fibres in the mat structure leads higher filtration quality factor. Comparative analysis of quality factors and Numerical Fibre Ratios (NFR) showed good correlation  $R^2=0.58$ . The higher NFR values were obtained for all three MS mats.

Aim of the doctoral thesis

To develop novel melt electrospun fibrous structures, test their suitability for air filtration applications and optimise process parameters.

### **Objectives**

- To determine main variables effecting the process of melt electrospun fibre formation and optimise fibre formation parameters.
- To form melt electrospun fibrous materials and test filtration properties of the produced fibre mats.
- To design prototype fibre formation apparatus based on combined melt and solution electrospinning principles.



- To manufacture fibrous materials by combining melt and solution electrospinning, compare morphology and filtration efficiencies of the produced structures.
- To determine pressure drop and estimate filtration quality factors for the produced fibrous mats.

### **Scientific novelty**

The novel method for fibrous media formation when melt and solution electrospinning are simultaneously applied to form mixed size fibres has been developed. The filtration properties of these novel structures for different PM size classes in several model systems have been tested, thus, providing new knowledge on the filtration properties of such filter media.

### **Practical value of the work**

The novel morphology of a composite supermicron and nano-submicron structured fibrous material provides technologically and environmentally favourable opportunities to achieve superior air filtration properties. The presented work is aimed at the demonstration of technological feasibility of the developed fibrous materials. This research corresponds to the level 3 of Technology Readiness Level. The small-scale production can be already applied in personalized, low-capacity treatment plants for air quality improvement. Nevertheless, scaling up of the production of such filter media still poses a major research challenge. Possible applications of this research are being discussed with air filter manufacturers.

### **Author's contribution**

The data and results presented and discussed in the third chapter of this doctoral thesis are originally obtained and analysed by the author. The research was carried out in 3 consecutive experiments resulting in three research articles.

In the experiment #1 optimisation (D-optimal) of melt electrospinning parameters was performed. The author designed and conducted all fibre formation experiments, performed data analysis and prepared the manuscript for publication.

In the experiment #2 optimisation (D-optimal-interaction) was performed for the parameters left out in the experiment #1. In order to select the most suitable air filtration parameters four additional polymers for fibre formation were introduced. In the second set of experiments the author conducted the formation of a melt electrospun fibrous materials, performed hot-pressing, applied electrostatic discharge and tested filtration efficiency as well as pressure drop. Based on the analysis of experimental data author prepared the manuscript for publication.

In the experiment #3 combined melt and solution electrospinning methods were applied providing fibre mats with mixed nano-, sub- and super-micron structures. Author designed the system for combined electrospinning. Designed and conducted mat formation experiments, tested filtration efficiency and pressure drop, performed data analysis and prepared a manuscript for publication. The filtration efficiency and pressure drop testing was performed by author at the Institute for Energy and Environmental Technology (IUTA), Duisburg, Germany.

The published manuscripts of the research articles were prepared by the author under the professional guidance of supervisor and co-authors.

### Conclusions

1. The screening experiments proved that melt electrospinning process parameters, e.g., voltage, feed rate and nozzle diameter are the main variables effecting fibre diameter and fibre diameter dispersion. The combined effect of fibre diameter as well as fibre diameter dispersion is an important factor in achieving higher filtration efficiencies. No single process parameter but rather combination of process parameters results in a specific fibre diameter. Accordingly, this allows developing the combined response-surface plot of process parameters for production of fibrous mats with the desired fibre diameters.
2. 12 out of the 68 melt electrospinning produced fibre mats passed the standardised  $ePM_{10}$  test (ISO 16890). Polyamide 12 (Vestamid™ L1600), due to low fibre diameter dispersion median values, showed the most favourable filtration efficiencies ranging from 55% to 80%.
3. The prototype fibre printing apparatus, based on combined melt and solution electrospinning principles, was designed. The novel method for production of mixed nano-submicrometer and supermicrometer fibre diameter structures was developed.
4. Melt electrospun mats displayed the highest porosity (94.78%), the porosity of mats formed by using combined melt and solution electrospinning was 92.82%, while, the porosity of solution electrospun mats was significantly lower (47.67%). Regardless of the melt electrospinning parameters, mats formed by pure melt electrospinning had the lowest filtration efficiencies, higher filtration efficiencies were reached when both melt and solution electrospinning methods were applied, the electrospun mats showed the highest filtration efficiencies (98.7 - 99.0%) in all particle size categories.
5. The solution electrospun mats indicated  $0.031 \text{ Pa}^{-1}$  average filtration quality factor, while quality factor of melt/solution electrospun mats ranged

from 0.068 to 0.085 Pa<sup>-1</sup>. The high filtration quality factors of melt/solution electrospun mats were reached due to low values of pressure drop (15.92 - 50.17 Pa).

The blending of nano and sub-micron fibres into coarse fibrous media increases filtration quality factor. Higher amount of nano and sub-micron fibres within such composite materials resulted in a higher filtration quality factor.

UDK 677.022.3/.5+697.942](043.3)

SL344. 2020-05-12, 2,75 leidyb. apsk. I. Tiražas 50 egz.

Išleido Kauno technologijos universitetas, K. Donelaičio g. 73, 44249 Kaunas  
Spausdino leidyklos „Technologija“ spaustuvė, Studentų g. 54, 51424 Kaunas

