

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

KIRA KRIKŠTANAVIČIENĖ

BIOSKAIDŽIŲ
POLIHIDROKSIBUTIRAT-KO-VALERATO
MIKROPLUOŠTINIŲ STRUKTŪRŲ KŪRIMAS
BEI SAVYBIŲ VERTINIMAS

Daktaro disertacija
Technologijos mokslai, Medžiagų inžinerija (08T)

2015, Kaunas

Disertacija rengta 2010–2014 metais Kauno technologijos universitete, Mechanikos inžinerijos ir dizaino fakultete, Medžiagų inžinerijos katedroje, remiant Lietuvos valstybiniam ir mokslo studijų fondui 2012 metais ir Lietuvos mokslo tarybai 2013 metais.

Mokslinis vadovas:

Prof. dr. Sigitas Stanys (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – 08T).

©K. Krikštanavičienė,
2015

SANTRUMPŲ SĄRAŠAS

GA:	glikolio rūgštis;
HV:	hidroksi valeratas;
HB:	hidroksibutiratas;
iPP:	izotaktinis polipropilenas;
LA:	pieno rūgštis;
NaCl:	natrio chloridas (valgomoji druska);
PA:	poliamidas;
PAA:	poli (akrilo rūgštis);
PAN:	poliakrilnitrilas;
PDLA:	poli-D,L-laktidas;
PGA:	poliglikolidas;
PGLA:	poli (pieno-ko-glikolio) rūgštis;
PE:	polietilenas;
PES:	poliesteris;
PET:	polietilentereftalatas;
PHA:	poli (hidroksi alkaonatas);
PHB:	poli (hidroksibutiratas);
PHBHHx:	poli (3-hidroksibutirat-ko-3-hidroksiheksanoatas);
PHBV:	poli (hidroksibutirat-ko-valeratas);
PLA:	poli (pieno rūgštis);
PLLA:	poli (L-laktidas);
PMMA:	polimetilmetakrilatas;
PP:	polipropilenas;
PS:	polistirenas;
PTFE:	politetrafluoretilenas;
PTT:	politrimetilen tereftalatas;
PU:	poliuretanas;
PVA:	poli (vinilo alkoholis);
PVC:	polivinilchloridas;
TFE:	tetrafluoretilenas;
UV:	ultravioletiniai spinduliai;
<i>pH</i> :	vandenilio jonų rodiklis;
°:	laipsnis;
b_o, b_i, b_{ij}, b_{ii} :	regresijos koeficientai;
<i>D</i> :	sraigto skersmuo, mm;
<i>d</i> :	vidutinis gijų / siūlo skersmuo, μm
<i>E</i> :	tampros modulis, cN/tex;
γ :	paviršiaus įtempis, mN/m;
ε :	ištįsa trūkimo metu, %;
ε_r :	santykinė dielektrinė skvarba;
<i>f</i> :	trūkimo jėga, cN/tex;
F_i :	informatyvumo kriterijus;
F_{ii} :	lentelinis informatyvumo kriterijus;

FM :	lenkimo modulis, MPa;
$h1$:	sraigto skersmuo – įkrovos zona, mm;
$h2$:	sraigto skersmuo – dozavimo zona, mm;
ρ :	tankis, g/cm ³ ;
δ_a :	santykinė atsitiktinė paklaida, %;
σ_B :	trūkimo įtempis, Mpa;
σ_f :	stipris tempiant, Mpa;
σ_y :	takumo įtempis, MPa;
$L1$:	įkrovos zonos ilgis, cm;
$L2$:	virsmo zonos ilgis, cm;
$L3$:	dozavimo zonos ilgis, cm;
MFI :	takumo indeksas, g/10 min
MVR :	lydalo tekėjimo greitis, cm ³ /10 min;
$n1$:	sraigto sukimosi dažnis, m ⁻¹ ;
$n2$:	lydalo tiekimo greitis, m ⁻¹ ;
$P1$:	ekstruderio slėgis, MPa;
$P2$:	siurblio slėgis, Mpa;
R :	trūkimo jėga, cN/tex;
R^2 :	apibrėžties koeficientas;
S :	vidutinis kvadratinis nuokrypis;
T :	ekstruderio zonų temperatūra, °C;
T :	ilginis tankis, tex;
T_g :	stiklėjimo temperatūra, °C;
T_m :	minkštėjimo temperatūra, °C;
T_{lyd} :	lydymosi temperatūra, °C;
φ :	aplinkos drėgnis, %
X_1, X_2 :	veiksniai;
W :	trūkimo darbas, J;
W_i :	masės pokyčio rodiklis, %.

TURINYS

ĮVADAS	6
1. LITERATŪROS APŽVALGA	8
1.1. Mikropluoštinių struktūrų taikymas medicinoje	8
1.2. Chirurgijoje naudojamos medžiagos iš mikrogijų.....	10
1.3. Polimerai, naudojami medicinoje.....	22
1.4. Mikropluoštinių struktūrų gavimo būdai.....	27
1.4.1. Struktūrų iš mikrogijų formavimas	27
1.4.2. Veiksniai, įtakojantys ekstruzijos būdu formuojamų siūlų struktūrą....	29
Literatūros apžvalgos apibendrinimas	35
2. DARBO METODOLOGIJA	37
2.1. Naudotos medžiagos ir jų apibūdinimas	37
2.2. Skysčiai, naudoti siūlų sąveikos su skysčiais analizei.....	38
2.3. Polimerų mišinių paruošimas	39
2.4. Eksperimento plano parinkimas ir regresijos modelio tyrimas	39
2.5. Daugiagijų siūlų iš polimerų granulių formavimas	43
2.5.1. iPP daugiagijų siūlų gamyba taikant matematinį modeliavimą.....	45
2.5.2. PHBV daugiagijų siūlų gamyba taikant matematinį modeliavimą.....	46
2.5.3. Daugiagijų siūlų gamyba iš PHBV, iPP ir PLA polimerų ir iš jų mišinių	47
2.6. Struktūriniai tyrimo metodai	48
2.7. Mechaninių savybių tyrimo metodai.....	48
2.8. Skysčių paviršių įtempių matavimo metodika	49
2.9. Vilgymo proceso tyrimo metodika.....	50
2.10. Destrukcijos proceso tyrimo metodika.....	51
2.11. Eksperimentų rezultatų statistinė ir matematinė analizė	51
3. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	53
3.1. Technologinių parametų įtaka iPP daugiagijų siūlų struktūrai	53
3.2. Technologinių parametų įtaka PHBV daugiagijų siūlų struktūrai	63
3.3. Dvikomponenčių daugiagijų siūlų gamyba iš PHBV, iPP ir PLA polimerų mišinių	73
3.4. Daugiagijų siūlų vilgymo tyrimas	81
3.5. Dvikomponenčių daugiagijų siūlų iš PHBV, iPP ir PLA polimerų mišinių destrukcijos tyrimas	88
IŠVADOS.....	96
LITERATŪRA	97
MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS	112
PRIEDAI	114

ĮVADAS

Tiriamosios problemos pagrindimas ir darbo aktualumas

Naujų biosuderinamų medžiagų kūrimas ir tyrimas yra aktuali biomedicinos ir biotechnologijų problema. Nepaisant didelės pažangos šiose srityse, dar nepavyko sukurti medžiagų, visiškai suderinamų su gyvu organizmu. Pagrindiniai faktoriai, trukdantys platų reikalaujamų bioskaidžių polimerinių gaminių panaudojimą, yra ribotas šių medžiagų pasirinkimas, o taip pat dar neišspręsta šių gaminių funkcionavimo ir destrukcijos problema. Medicininių bioskaidžių produktų rinkoje dominuoja gaminiai iš chemiškai susintetintų polimerų, tokių kaip poli (pieno rūgštis) (PLA) arba poli (glikolio rūgštis) (PGA), kurie laikomi greitai skaidomomis biomedžiagomis. Gaminių iš šių medžiagų savybės dažnai neatitinka medicinos gaminiams keliamų reikalavimų (pvz., sudėtinga kontroliuoti jų destrukcijos procesus).

Polihidroksibutirat-ko-valeratas (PHBV) – mikrobiologinės kilmės, termoplastinis, bioskaidus ir biosuderinamas polimeras, kurio panaudojimo galimybės potencialiai plačios ir gali apimti rekonstrukcinę chirurgiją, ląstelių ir audinių inžineriją bei transplantologiją. Šios klasės polimerų tyrimai aktyviai vykdomi visose išsivysčiusiose šalyse, bet įvairių mokslinių tyrimų rezultatai yra fragmentiški ir dažnai prieštaringi. Tai susiję su šių polimerų rūšių gavimo technologijomis (mikroorganizmo rūšis, biosintezės sąlygos ir kt.), polimerinių gaminių iš šių polimerų technologiniais gamybos procesais bei tolimesniais šių gaminių savybių tyrimais.

Remiantis literatūros analize, galima teigti, kad ekstruzijos būdu formuojamų gaminių rūšis, struktūra (forma, sandara ir kt.) priklauso nuo naudojamo polimero rūšies, jo fizikinių ir mechaninių savybių bei nuo technologinių parametrų (ekstuderio zonų temperatūros, slėgio, sraigto sukimosi greičio ir kt.). Tačiau nagrinėtose literatūros šaltiniuose nėra pateikta tyrimų, kurie sietų bioskaidžių daugiagijų siūlų sandaros rodiklius, jų fizikines savybes ir technologinius gamybos parametrus.

Šio darbo tyrimai orientuoti į PHBV kopolimero pagrindu, ekstruderiu suformuotų daugiagijų siūlų kompleksinius tyrimus, atsižvelgiant į konkrečius uždavinius ir suformuluotus praktinio taikymo pagrindus.

Darbo tikslas

Šio darbo tikslas – suformuoti ir ištirti bioskaidžias mikropluoštines struktūras (daugiagijus siūlus) iš PHBV kopolimero ir nustatyti technologinių gamybos parametrų įtaką jų mechaninėms ir fizikinėms savybėms.

Darbo uždaviniai

- Matematinio modeliavimu nustatyti technologinių gamybos parametrų įtaką ekstruzijos būdu formuojamų daugiagijų siūlų sandarai ir mechaninėms savybėms.
- Optimizuoti PHBV kopolimero bioskaidžių daugiagijų siūlų formavimo technologinius parametrus.

- Ištirti PLA ir izotaktinio polipropileno (iPP) polimerų įmaišymo įtaką ekstruzija formuojamų PHBV bioskaidžių daugiagijų siūlų mechaninėms savybėms.
- Ištirti suformuotų bioskaidžių daugiagijų siūlų vilgumo įvairiais skysčiais kinetiką.
- Ištirti suformuotų daugiagijų siūlų destrukcijos mechanizmą, imituojant gyvo organizmo terpę ir nustatyti šio proceso įtaką siūlų mechaninėms savybėms.

Darbo naujumas ir jo reikšmė

Nagrinėjant literatūros šaltinius apie PHBV kopolimero pagrindu formuojamą ekstruzijos būdu asortimentą pastebėta, kad iki šios dienos dar nėra suformuoti bioskaidūs daugiagijai siūlai šio kopolimero pagrindu. Taip pat nėra sudarytos bendros metodikos, leidžiančios apibrėžti ir fiksuoti technologinių gamybos parametrų. Formuojamų gaminių struktūra bei jų savybės priklauso nuo polimero tipo, jo savybių, visos verpimo įrenginio sistemos technologinių parametrų. Literatūros šaltiniuose dažniausiai pateikti tik du ekstruderio technologiniai parametrai (zonų temperatūra, sraigto sukimosi greitis), kurių nagrinėjama įtaka formuojamų gaminių savybėms ir kurie taikytini tik tam tikrai PHBV kopolimero rūšiai. Todėl atliekant naujus tyrimus – formuojant bioskaidžius daugiagijus siūlus ekstruderiu, kaip paaiškėjo eksperimento metu, remtis literatūros šaltiniais negalima.

Tyrimų rezultatai parodė, kad ekstruderio slėgio ir lydalo tiekimo greitis taip pat turi įtaką tyrimų rezultatams. Darbe įrodyta, kad PLA ir iPP polimerai, savo fizikinėmis ir mechaninėms savybėmis artimi PHBV kopolimero savybėms, gali būti naudojami kaip efektyvūs šio kopolimero modifikatoriai, gerinantys jo mechanines, deformacines ir eksploatacines savybes. Darbe nustatyta, kad įmanoma ekstruderiu suformuoti bioskaidžius dvikomponenčius daugiagijus siūlus PHBV kopolimero pagrindu.

Tiriant daugiagijų siūlų vilgumą ir destrukciją, buvo tiriami skysčiai (dezinfektantas, pirmos grupės kraujas ir natrio chlorido 0,9 % injekcinis tirpalas), naudojami medicinos praktikoje ir artimi gyvo organizmo terpei. Tai leidžia įvertinti šių procesų sąryšį, bioskaidžių daugiagijų siūlų sąveikos su skysčiais dinamiką bei įtaką siūlų fizikinėms savybėms.

Gauti rezultatai turi praktinę reikšmę, nes gali pasitarnauti specialios paskirties PHBV kopolimerų pagrindu sukurtų produktų gamybai medicinos reikmėms (pvz., chirurginių siūlų, tinklinių struktūrų).

Ginamieji disertacijos teiginiai

- Ekstruderio zonų temperatūra, lydalo tiekimo greitis ir ekstruderio slėgis turi įtakos formuojamų daugiagijų siūlų struktūrai ir mechaninėms savybėms.
- Bioskaidžius daugiagijus siūlus galima suformuoti maišant PHBV kopolimerą su PLA ar iPP polimerais.
- Skysčių rūšis (kraujas, dezinfektantas) ir daugiagijų siūlų sandara (gijinė struktūra) turi įtakos daugiagijų siūlų vilgumui.
- Bioskaidžių daugiagijų siūlų fizikinės savybės priklauso nuo bioskaidymo proceso trukmės ir daugiagijų siūlų sandaros.

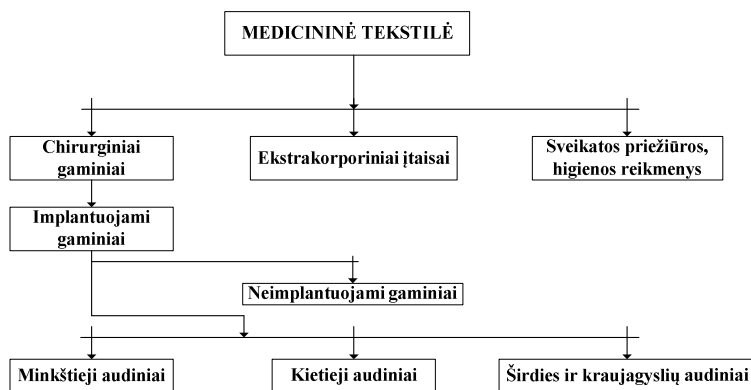
1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Mikropluoštinių struktūrų taikymas medicinoje

Kiekvienais metais vis dinamiškiau plėtojami medicininiai ir biologiniai tyrimai, taip pat naujų medžiagų paieška, tyrimas ir gamyba. Daug lėšų ir dėmesio skiriama mikromedžiagoms ir technologijoms kurti. Naujų, aplinkai nekenksmingų polimerinių medžiagų, apimančių biosferos ciklus, projektavimas ir kūrimas atitinka ekologišką darnią pramonės plėtros koncepciją. Ekologiškai švarių, naudingomis savybėmis pasižyminčių medžiagų kūrimas išlieka viena pagrindinių problemų šiandien.

Technikoje ir buityje naudojama daug įvairių pluoštų. Jie skirstomi pagal kilmę (gamtiniai, cheminiai), elementinę grandinės sudėtį (angliagrandininiai, heterogeniniai) ir pagal paskirtį [1]. Atsižvelgiant į žaliavų poreikį tekstilės pramonėje, sintetiniai pluoštai sudaro daugiau kaip 40 %. Daugiau kaip 80 % sintetinio pluošto naudojama techninės tekstilės pramonėje. Pramoninė sintetinių pluoštų gamyba išplėtė cheminio pluošto asortimentą. Atsirado naujų pluoštų, pasižyminčių natūraliems ir dirbtiniams pluoštams nebūdingomis savybėmis, masinė gamyba [2-5]. Paskyrimas priklauso ne tik nuo naudojamos žaliavos, pluošto ar technologijos, taip pat nuo produkto galutinio panaudojimo.

Pluošto gamyba medicinai – sparčiai auganti pramonės šaka visame pasaulyje. Medicininė tekstilė gali būti suskirstyta į šias kategorijas [6] (1.1 pav.):



1.1 pav. Medicininės tekstilės taikymo sritis [6]

- ekstrakorporiniai įtaisai: dirbtiniai inkstai, dirbtinės kepenys;
- sveikatos priežiūros ir higienos reikmenys: operacinės drabužiai, kaukės; ligoninės patalynės, vystyklai ir t. t.;
- neimplantuojamos tekstilės medžiagos: tvarslava, pleistrai, skysčius sugeriantys įklotai ir t. t.;
- implantuojami tekstilės gaminiai: chirurginiai siūlai, kraujagyslių protezai, dirbtinės sausgyslės, dirbtiniai raiščiai, tinkleliai išvaržoms gydyti, dirbtinė oda ir t. t.

Sintetiniai pluoštai, pasižymintys geresnėmis mechaninėmis, fizikinėmis savybėmis ir biologiniu suderinamumu, lyginant su natūraliomis medžiagomis, rado

savo nišą medicinoje, klinikinėje praktikoje kaip implantai, endoprotezai, minkštųjų audinių sutvirtinimo priemonės ir kt. gaminiai [6].

Ypatinga problema yra naujų medžiagų, skirtų kontaktui su gyvo organizmo terpe, kūrimas chirurginių priemonių gamybai, pažeistų audinių regeneracijai ir dirbtinių organų bei audinių gamybai. Aktuali yra specializuotų biosuderinamų medžiagų paieška per pastaruosius keletą metų susiformavusiai, naujai medicinos medžiagotyros šakai – ląstelių ir audinių inžinerijai, susijusiai su biodirbtinių organų vystymu [7, 8].

Diegiant naujas medžiagas medicinoje, tarp prioritetinių problemų iškyla biologinis suderinamumas. Biosuderinamų medžiagų kūrimas laikiniems implantams yra sudėtingas uždavinys, kadangi tokios medžiagos bei gaminiai skirti kompensuoti audinių ir organų defektus, ateity pakeičiant susiformavusiomis biologinėmis struktūromis griežtai apibrėžtų laikų [9-11]. Nepaisant per pastaruosius metus biomedžiagotyroje įvykusios didelės pažangos, kol kas dar nepavyko sukurti medžiagos, kuri būtų visiškai suderinama su gyvu organizmu. Tarp rengiamų ir taikomų šiuo metu biomedžiagų – alifatiniai poliesteriai, poliamidas (PA), segmentuoti poliesterio uretanai, tokie polimerai kaip poli (pieno rūgštis) (PLA) ir poliglikolidas (PGA), polietilentereftalatas (PET) ir poliesteris (PES), taip pat polimerai, gaminami mikroorganizmų pagalba, įvardyti kaip poli (hidroksialkaonatai) (PHA) [8]. Pagrindiniai faktoriai, stabdantys polimerinių biodegruojančių medžiagų naudojimą medicinoje – mažas šių medžiagų asortimentas ir kol kas neišspręsta problema, susijusi su šių medžiagų skaidymo proceso reguliavimu ir kontrole organizme.

Medžiagų, skirtų medicinos tikslams, tyrimai apima šiuos tarpusavyje susijusius uždavinius [12]:

- biomedžiagų sąveikos su krauju ir jo komponentais tyrimas;
- metodų, įvertinančių mechanines ir fizikines, medicinines-technines biomedžiagų ir gaminių iš jų savybes parengimas;
- naujų medžiagų kūrimas arba jų modifikavimo metodų tyrimas;
- eksperimentinis – klinikinis medžiagų ir gaminių iš jų tyrimas sąlytyje su krauju.

Biomedžiagos su reikiamomis mechaninėmis, fizikinėmis ir cheminėmis savybėmis turi būti biologiškai suderinamos su organizmo audiniais, skysčiais ir kitomis biologinėmis terpėmis. 1994 m. „biosuderinamumo“ sąvoka buvo pasiūlyta kaip medžiagos, gaminio ar prietaiso gebėjimas vykdyti savo funkcijas organizme be pastebimo klinikinio atsako [12].

Kaip minėta, kuriant gaminius medicinos tikslams, naudojamos įvairios natūralios ir dirbtinės medžiagos, įskaitant sintetinius polimerus, biopolimerus, metalus, keramiką, hidroksiapatitus, anglį, biologinės kilmės audinius, hibridus, suprojektuotus remiantis biomedžiagų ir funkcionuojančių įvairių audinių bei organų ląstelių kombinuotu panaudojimu.

Biologiškai suderinamos medžiagos, kontaktuojančios su krauju, priskiriamos prie hemosuderinamųjų medžiagų. Visos hemosuderinamos medžiagos yra biosuderinamos, bet ne kiekviena biosuderinama medžiaga skirta sąlyčiui su krauju [13, 14].

Apibendrinant esamus samprotavimus apie svetimkūnio sąveiką su biologinėmis žmogaus organizmo struktūromis, buvo suformuluoti pagrindiniai reikalavimai, keliami gaminio biologinėms savybėms. Šios medžiagos neturi [15-17]:

- pasižymėti toksiškumu, sukelti alerginių ir uždegiminių reakcijų;
- aktyvuoti fermentines sistemas (koaguliacijos, fibrinolizės, komplemento sistemos);
- turėti neigiamo poveikio baltymams, kraujo kūneliams, audiniams bei organams;
- sukelti antigeninio ir kancerogeninio poveikio;
- išprovokuoti infekcinio vystymosi;
- sukelti metabolizmo nukrypimų;
- sutrukdyti elektrolitų pusiausvyros;
- keisti savo medicininių, techninių savybių, esant nepageidaujamai kalcifikacijai ir/arba biodegradacijai.

Biomedžiagos turi būti: patvarios, lengvai apdirbamos, pasižymėti baktericidinėmis savybėmis; priklausomai nuo naudojimo specifikos, turi būti atsparios eksploatacijos poveikiams; pasižymėti funkcinėmis savybėmis [18-21].

Medicinos gaminių biosuderinamumas priklauso nuo kelių veiksnių: fizikinių ir cheminių medžiagos sudedamųjų savybių, konstrukcijos gamybos technologijos ir gaminio eksploataavimo sąlygų, paciento būklės bei amžiaus. Reikėtų pabrėžti, kad biomedžiagos ir kraujo tarpusavio įtaka priklauso nuo gaminio funkcionavimo laiko (nuo kelių valandų iki kelių dienų, mėnesių ar metų). Šiuo atveju, regeneratyvių procesų greitis ir stabilumas priklauso nuo gyvojo organizmo stabilumo, pažeisto organo perfuzijos, paciento gyvenimo sąlygų, nervų sistemos būklės ir jos trofinės funkcijos bei kt. faktorių. Žaizdų gijimo procesai susideda iš trijų etapų: I etapas – uždegimo fazė (nuo 1–5 d.), II etapas – regeneracijos fazė (nuo 6–14 d.), III etapas – epitelizacijos ir rando formavimosi fazė (nuo 15 parų iki 6 mėn.) [3, 13, 19, 21-23].

Apibendrinimas. Nėra tokių chirurginių priemonių/medžiagų, kurios būtų visiškai biologiškai suderinamos su organizmo audiniais ir pasižymėtų visomis reikiamomis mechaninėmis, cheminėmis ir fizikinėmis savybėmis. Tariant fizikines ir chemines chirurginės siuvimo medžiagos savybes, būtina atsižvelgti į gaminio naudojimo paskirtį, sąlygas ir trukmę. Taip pat reikia nepamiršti galutinės gaminio kainos, kuri priklauso nuo žaliavos, gamybos proceso ir nuo gaminio panaudojimo srities.

1.2. Chirurgijoje naudojamos medžiagos iš mikrogijų

Kiekvienais metais plečiasi įvairių sričių biomedžiagų, praktinio panaudojimo nomenklatūra. Implantas (lot. *plant, plantum* – sodinimas, auginimas) – tai medicininis įtaisas, įauginamas į žmogaus organizmą, kad jame pakeistų neveikiantį ar sustiprintų silpnai veikiantį organą ar audinį arba atliktų funkciją, kurios žmogaus organizmas iš viso neatlieka. Tekstiliniai implantai, kontaktuojantys su gyvo organizmo skysčiais [5, 8, 11, 14, 17, 18]:

- kraujagyslių protezai, širdies vožtuvų protezai, stentai (implantuojamas vamzdelis, išplečiamasis darinys, padedantis išlaikyti kraujagyslės kanalo vientisumą);
- audinių sujungimo medžiagos (chirurginiai siūlai, biologiniai klijai, kaulų cementas).

Chirurginiai endoprotezai pagal gamybos būdą skirstomi: į austus, megztus, pintus ir veltus. Moksliniais tyrimais įrodyta, kad megztiniai gaminiai labiau tinka protezavimo medžiagoms, nes yra elastingesni, lankstesni nei kitos struktūros. Megztiniai gaminiai gali būti: skersiniai – iš jų gaminamos dirbtinės kraujagyslės, odos implantai; metmeniniai (plačiausiai taikomi) – iš jų gaminamos dirbtinės kremzlės, raiščiai, sausgyslės, kraujagyslės, šlapimtakiai, šlapimo pūslės protezai, tinkleliai išvaržoms gydyti ir kt. [24].

Pačioje implantavimo pradžioje chirurgai susidūrė su implanto medžiagos ir konstrukcijos problemomis, susijusiomis su mechaniniais gedimais, korozija ir prastu biologinių medžiagų suderinamumu. Komplikacijos, susijusios su implantuotais tekstilės gaminiiais, tiriamos jau gana ilgai. Chirurgijoje vis daugiau dėmesio kreipiama į audinių sutvirtinimo medžiagų (siūlų, tinklelių ir kt. protezų) svarbą operacijoms, nes inkapsuluotas tekstilės gaminytis neretai būna lėtinio skausmo, aseptinio uždegimo šaltiniu [19, 23]. Toliau pateikiami ir aptariami tekstiliniai medicinos gaminiai ir jų panaudojimo galimybės chirurgijoje.

Minkštųjų audinių sutvirtinimo priemonės

Chirurginiai siūlai. Visos atliekamos chirurginės procedūros, nepaisant jų įvairovės, grindžiamos dviem aspektais – tai minkštųjų audinių atskyrimas ir vėlesnis jų sujungimas. Chirurginės siuvimo medžiagos – tai siūlai, naudojami biologinių audinių (žaizdos kraštų, organų sienelių ir t. t.) sujungimui po chirurginių procedūrų ir esant sužalojimams, kad formuotųsi randas ar vyktų epitelizacija [17].

Chirurginės praktikos tikslas – naudoti mažiausio skersmens medžiagas. Tokia praktika minimizuoja traumą ir užtikrina minimalų implantuotos medžiagos kiekį žmogaus organizme. Medžiagos kokybė, cheminė sudėtis ir struktūra nulemia operacijos sėkmę bei pooperacinių komplikacijų nebuvimą [15].

Chirurginių siuvimo medžiagų savybės priklauso nuo naudotų polimerų, įvairių priedų kilmės, gamybos proceso parametrų, aplinkos sąlygų ir kt. veiksnių. Šių medžiagų projektavimas pagrįstas tokiomis savybėmis, kaip: mechaninė jėga, elastingumas, laidumas elektros srovei/orui, šiluminis laidumas, sąveika su skysčiais, biostabilumas, stiprumas rišant mazgą ir kt. [24].

Renkantis chirurginius siūlus, reikia atkreipti dėmesį į jų skersmenį, tempimo ir stiprumo savybes bei panaudojimo sritį žmogaus organizme. Siūlų skersmens charakteristikos aprašomos skaitmenine forma (1.1 lent.) [17, 25, 26].

1.1 lentelė. Chirurginių siūlų klasifikacija pagal storį ir panaudojimo sritis [26, 27]

Sąlyginis Nr.	Skersmuo, mm	Siūlų panaudojimo sritys chirurgijoje
12–0	0,001-0,009	
11–0	0,01-0,019	Oftalmologija, mikrochirurgija
10–0	0,02-0,029	

1.1 lentelės tęsinys sekančiame puslapyje

1.1 lentelės tęsinys

9-0	0,03-0,039	
8-0	0,04-0,049	
7-0	0,05-0,069	
6-0	0,07-0,099	Veidas, kraujagyslės
5-0	0,10-0,149	Veidas, kaklas, kraujagyslės
4-0	0,15-0,199	Gleivinė, kaklas, visos galūnės, sausgyslės, kraujagyslės
3-0	0,20-0,249	Visos galūnės, liemuo, žarnynas, kraujagyslės
2-0	0,30-0,339	Liemuo, fascia, vidaus organai, kraujagyslės
0	0,35-0,399	
1	0,40-0,499	
2	0,50-0,599	
3	0,60-0,659	
4	0,659-0,699	Ortopedinės operacijos, pilvo sienos užsiuvimas, fascia, arterijos ir kt.
5	0,70-0,799	
6	0,80-0,899	
7	0,90-0,999	
8	1,0	

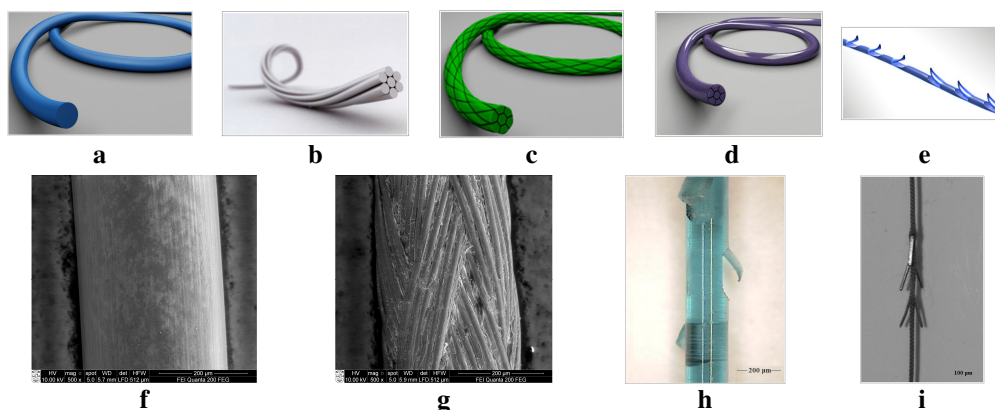
Šiuolaikinės chirurginės siuvimo medžiagos klasifikuojamos: [17, 18, 27, 28]:

- Pagal cheminę sudėtį:
 1. biologiniai siūlai: gyvulinės kilmės (kolagenas, šilkas ir kt.), augalinės kilmės (celiuliozė, lininiai, medvilniniai);
 2. sintetiniai: iš sintetinių polimerų (polipropilenas (PP), politetrafloretilenas (PTFE), PA ir kt.), plačiai naudojami siūlai;
 3. neorganiniai metaliniai siūlai: iš sidabro, tantalio, nerūdijančiojo plieno.
- Pagal kilmę:
 1. rezorbuojantys – siūlai ištirpsta patys (pvz., kolagenas, PGA). (Per 1–12 savaičių praranda atsparumą plyšimui ir visiškai išnyksta iš organizmo po vieno mėnesio ar kelerių metų. Šis laikas priklauso nuo medžiagos tipo, siūlų storio);
 2. nesirezorbuojantys – šiai grupei priskiriami siūlai iš PA, PP, PET ir kitų sintetinių polimerų, kurie lėtai keičia savo savybes. Siūlai, esant būtinybei, turi būti pašalinami.
- Pagal gamybos būdą (pagal į siūlų sudėtį įeinančių pluoštų skaičių):
 1. vienagijai – siūlai, sudaryti iš vienos gijos;
 2. daugiagijai – siūlai, sudaryti iš kelių gijų (nuo 5 iki < 70).

Literatūros šaliniuose [28, 29] išskiriamos dvi papildomos chirurginių siūlų grupės:

3. pseudovienagijai siūlai – siūlas, sudarytas iš kelių vienagijų siūlų, bendrai padengtas polimerine medžiaga;
4. kombinuotieji siūlai – vienagijis siūlas, apipintas arba apvytas daugiagijais siūlais.

Kaip matyti, chirurginių siūlų asortimentas labai platus. 1.2 paveiksle (žr. 13 psl.) pristatomi galimi chirurginių siūlų sandaros variantai.



1.2 pav. Siūlių sandaros variantai: a) vienagijis siūlas; b) daugiagijis suktas siūlas; c) daugiagijis pintas siūlas; d) pseudovienagijis siūlas, e) vienagijis spygliuotas siūlas [31]. Chirurginių siūlių SEM nuotraukos: f) Prolene vienagijis PP siūlas; g) Darwin daugiagijis pintas PGA siūlas; h) vienagijis spygliuotas PP siūlas; i) daugiagijis spygliuotas siūlas [31-34]

Daugiagijiai siūlai, skirti medicininiam poreikiams, pagal sandaros ypatybes skirstomi į pintus, suktus, spygliuotus siūlus; pagal apdailą – į įmirkytus arba dengtus polimerine medžiaga [27-29].

Pagrindinės savybės dominančios mokslininkus, tyrinėjančius siūlus, skirtus medicinai, yra stiprumo, kapiliarumo, elastingumo, manipuliavimo charakteristika ir siūlo stiprumas mazge bei skaidymo trukmė [35, 36, 37].

Atraumatinė savybė. Visi sukti, pinti siūlai pasižymi paviršiaus nevienodumu. Traukiant siūlą per organizmo audinius, atsiranda „pjūklo“ efektas, kuris sukelia audinių pažeidimą ir didina uždegiminę reakciją. Todėl dauguma pintų, suktų daugiagijų siūlų padengiami polimerine danga [38, 39]. Tradicinės dengimo medžiagos yra bičių vaškas, parafino vaškas, silikonas, PTFE ir kt. Dangos tipas priklauso nuo siūlo tipo – skaidomas jis ar ne. Absorbuojamos dangos yra poloksameras 188 bei kalcio stearatas su glikolio rūgšties (GA) ir pieno rūgšties (LA) kopolimeru. Neskaidomi siūlai taip pat gali būti padengiami vašku, silikonu, fluoru ir t. t. [40].

Su paviršutinėmis siūlo savybėmis susijusi mazgo rišimo stiprumo savybė. Paprastai, kuo lygesnis siūlo paviršius (kaip vienagijų siūlų), tuo silpnesnis mazgas. Vienagijų siūlų naudojimas priverčia rišti didesnį mazgų skaičių (6–8 mazgai). Tyrimais nustatyta, kad, nepriklausomai nuo mazgo tipo, vienagijuose siūluose mazgo praslydimas yra didesnis nei daugiagijuose siūluose [41]. Vienas iš šiuolaikinės chirurgijos reikalavimų siuvimo medžiagoms – minimalus mazgų skaičius, nes bet koks papildomas mazgas – papildoma implantuota medžiaga, galinti padidinti uždegiminę reakciją [19, 25, 42].

Elastingumas – vienas pagrindinių fizikinių siūlo parametrų. Siūlas turi būti lengvai manipuliuojamas, lankstus, neturintis „atminties“ efekto bei pasižymėti žemu trinties koeficientu. Siūlo nelankstumas priveda prie didesnio audinių pažeidimo. Formuojantis randui, susiuvimo vietoje audiniai patinsta; didėjant audinių apimčiai, elastingas siūlas pailgėja, neelastingas – minkštus audinius

prapjauna. Pernelyg didelis siūlo elastingumas taip pat nepageidaujamas, nes priveda prie žaizdos eventeracijos. Yra laikoma, kad optimalus chirurginio siūlo pailgėjimas – 10–20 % susiūtoje žaizdoje, lyginant su pradiniu ilgiu [19, 25, 27, 29, 42].

Siūlo stiprumas. Kuo siūlas stipresnis, tuo mažesnio skersmens siūlu galima siūti minkštus audinius, mažiau implantuotos medžiagos lieka organizme, mažiau ryški organizmo reakcija. Klinikiniai tyrimai parodė, kad 0,2 mm skersmens (Nr. 4–0) siūlas priveda prie dvigubai mažesnės audinių reakcijos nei 0,3 mm (Nr. 2–0) storio siūlas. Taip pat turi būti atsižvelgta į chirurginio siūlo stiprumą mazge, nes dauguma siūlų praranda nuo 10 iki 50 % pradinio stiprumo. Skaidomoms medžiagoms aktualus stiprumo praradimo greitis. Jis neturi viršyti audinių rando atsiradimo greičio [19, 25, 27, 29].

Didesniu stiprumu tempiant pasižymi daugiagijai pinti siūlai. Jie išlaiko didesnę stiprumą mazge (vienagijai siūlai mazge silpnesni). Endoskopinėse operacijose dažniau naudojami daugiagijai siūlai. Tai susiję su specifine mazgo rišimo technologija, kuri vykdoma instrumentų pagalba. Vienagijis siūlas kartais neatlaiko įrankio suspaudimo ir tiesiog plyšta [17].

Kapiliarumas – medžiagos gebėjimas įsisavinti sekretą ir praleisti jį tarp siūlo gijų [19]. Daugiagijų siūlų yra didesnis kapiliarumas. Ši savybė yra kaip neigiama, taip ir teigiama, nes skatina mikroorganizmų dauginimąsi transportuojant skysčius, bet tuo pačiu skatina greitesnę matrikso formavimąsi. Taip pat daugiagijai siūlai demonstruoja palankesnes technologines savybes ir medžiagos lankstumą nei įvairių dydžių vienagijai siūlai [43]. Daugiagijai siūlai bei pagaminti iš jų tinkleliai yra minkštesni, plastiškesni, pasižymi mažesniu „atminties“ efektu. Daugiagijai siūlai nelinkę susisukti, todėl jais lengviau manipuliuoti. Vienagijis siūlas lengviau praeina pro minkštuosius audinius, tačiau daugiagijis pintas siūlas per 5–6 dienas spėja „prisijungti“ prie audinio, o tai užtikrina greitesnę rando formavimąsi [17].

Biosuderinamumas/inertiškumas. Chirurginės medžiagos biosuderinamumas apibūdinamas kaip medžiagos gebėjimas nesukelti stiprios neigiamos organizmo reakcijos. Vienagijai siūlai sukelia mažesnę uždegiminę reakciją nei daugiagijai siūlai.

Tos pačios cheminės sudėties didžiausiu elastingumu pasižymi sukta daugiagijis siūlas, didesniu mechaniniu atsparumu tempiant pasižymi pintas daugiagijis siūlas, vienagijis siūlas mažiau traumuoja audinius. Daugiagijis siūlas sukurtas siekiant sujungti kuo didesnę kiekį teigiamų siūlo savybių, tačiau tai ne visada pasiekama, nes įmirkant ar padengiant siūlą polimerine ar bet kokia kita medžiaga, prarandamos tokios savybės, kaip elastingumas ir lankstumas [17, 24, 27, 28].

Įvairios fizikinės charakteristikos bei siūlo konfigūracija yra veiksniai, turintys įtakos žaizdų infekcijos laipsniui. Tyrimai parodo, kad cheminė sudėtis vaidina ypač svarbų vaidmenį esant siūlo ir bakterijų sąveikai, ir gali būti viena iš pagrindinių indukcijos, sunkumo ir žaizdų infekcijos užsilaikymo priežasčių. Tyrimai parodė, kad PA siūlai mažiausiai kaupė bakterijas ant siūlo paviršiaus, tuo tarpu, kai ant siūlo iš PGA paviršiaus prisitvirtino didžiausias bakterijų kiekis [43].

Fizinė siūlo konfigūracija turi pakankamai nedidelę įtaką infekcijos plėtimuisi. Infekcijos lygis užterštuose audiniuose su implantuotais neskaidomais vienagijais

siūlais buvo mažesnis, nei audiniuose su implantuotais daugiagijais siūlais iš tos pačios žaliavos, tačiau šie skirtumai nebuvo statistiškai reikšmingi. Daugiagijų siūlų danga iš silikono, teflono ar vaško nepakeičia infekcijos lygio atsiradimo audiniuose. Siuvimo medžiagų su antibakterinėmis savybėmis skilimo produktai parodė mažėjantį infekcijos laipsnį infekuotuose audiniuose [44].

Bendrieji kriterijai, lemiantys polimero pasirinkimą chirurginiams siūlams, turi atitikti mechanines savybes ir skaidymo laiką, priklausomai nuo siūlų taikymo srities. O. Claude ir kt. [45] palygino neskaidomus siūlus, dažniausiai naudojamus kraujagyslių anastomozėje, su skaidomais siūlais, retai naudotais tokio tipo operacijose. Pateikti makroskopinių, histologinių ir funkcinių vertinimų rezultatai neatskleidė jokių reikšmingų skirtumų tarp šių dviejų siūlų tipų, bet uždegiminė vietinių ląstelių reakcija buvo didesnė į neskaidomus siūlus.

Neskaidomų siūlų, tokių kaip PP panaudojimas, paprastai užvėlina rando formavimąsi masiniame pjūvio uždaryme arba sukelia ankstyvą žaizdos kraštų dehiscenciją. Dehiscencijos problemos priežasčių gali būti daug, tačiau tikėtina, jog įtakos jai gali turėti siūlo struktūra ir storis [46]. A. Chunder su bendraautoriais [47] patvirtino, kad, naudojant PGA siūlus, aktualus yra žaizdos uždarymo metodas, kuris tolygiai paskirsto įtampą gijose. M. Andrade su bendraautoriais [48] vertino siuvimo medžiagos modifikacijas, atsirandančias joms sąveikaujant su skirtingais audiniais. Pastebėta, kad skaidomos siuvimo medžiagos sukelia diferencijuotas audinių reakcijas ir morfologinius paviršiaus pokyčius, kas byloja apie tai, kad medžiaga turi būti parenkama individualiai. Audinių reakcijos dydis į siuvimo medžiagą taip pat priklauso nuo audinio tipo [49]. R. Ferguson [50] su bendraautoriais nustatė, kad seilės pagreitina kaip sintetinių, taip ir siūlų iš natūralių medžiagų skaidymą.

Tinklinės minkštųjų audinių sutvirtinimo struktūros. Tam tikrų chirurginių atvejų gydymui (sausgyslių, išvaržų ir kt. minkštųjų audinių) pasitelktas susiuvimo metodas, naudojant chirurginį siūlą, ne visada yra tinkamas, nes aplinkiniai audiniai per daug įtempiami arba įsitempia gijimo metu ir yra recidyvo tikimybė [51, 52].

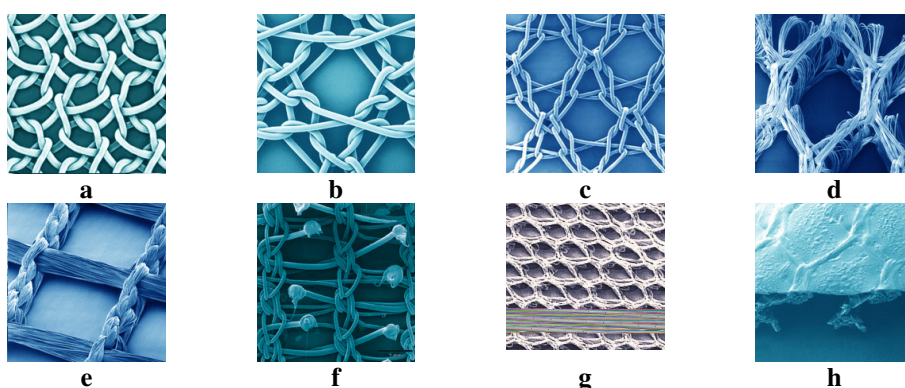
Išvaržų plastika yra antroji dažniausia operacija Lietuvoje ir trečioji pasaulyje [3]. Įvairių struktūrų megztiniai endoprotezai ir tinkliniai gaminiai „jungiamajam audiniui sutvirtinti“ gaminami iš siūlų, savo struktūra bei savybėmis panašių į chirurginius. Tam tikslui naudojama daugybė įvairių rūšių medžiagų – nuo siūlų pluoštus surišančių medžiagų iki gyvūninių baltymų ir sintetinių medžiagų [15].

Pirmasis nemetalinis tinklelis, sėkmingai naudotas išvaržų chirurgijoje, buvo išmegztas iš PES polimero (Somervilis, Naujasis Džersis, JAV) ir pavadintas Dacron (gamintojas Ethicon, prekybinis vardas Mersilene). Laikui bėgant, klinikinė praktika parodė, kad šis tinklelis neatsparus infekcijai, po kelerių metų žmogaus organizme susitraukia iki 40 % [15, 52].

Chirurgijos profesorius F. Usher į rinką išleido tinklelį, pagamintą iš PP polimero (prekybinis vardas Marlex). Šis endoprotezas buvo lankstesnis, elastiškesnis bei atsparesnis infekcijai negu Dacron tinklelis. Prolene (Ethicon), Surgipro (Surgical Coporation, JAV) yra Marlex tinklelio analogai. Dėl sąlyginai nedidelės kainos šiuo metu tai populiariausia implantuojama medžiaga. Kaip ir visi alotransplantai, jie pasižymi trūkumais – šių tinklelių negalima dėti tiesiai ant žarnų,

nes susiformuoja fistulės. Tinklelis, panaudotas audinių defekto dengimui, po 14–21 d. tampa visiškai atsparus išoriniam poveikiui [15, 52]. Tinklinė struktūra iš PTFE polimero (prekybinis vardas Gore – Tex STP) yra stipresnė negu Marlex, Prolene arba Mersilene. Trūkumas tas, kad ši medžiaga nepasižymi kapiliarumu ir yra labai brangi, bet ją galima naudoti pilvo vidaus organų tiesioginiam dengimui [15, 52].

Įmonė Sofradim International (Prancūzija) atrado naują požiūrį į PES tinklelį. Parietex 2D ir 3D struktūros, palyginti su esamais produktais, ilgaamžiškesnės ir tvirtesnės (1.3 pav., d, e). Gore Soft Tissue Patch – patobulintas gaminytis, kurio mikrostruktūra leidžia fibroblastams ir kolagenui peraugti implantą, todėl jis geriau fiksuojasi prie natūralių audinių [15].



1.3 pav. Tinklinių struktūrų pavyzdžiai: a) „Surgipro“; b) „Parietene“ PP; c) „Parietene Light“, „Parietex monolight TCM“; d) „Parietex“ 3D TET; e) „Parietex“ 2D TEC; f) „Parietene ProGrip“ PP DR/DL, G (arba „Parietex ProGrip“ TEM DR/DL, G); g) „Parietex Composite“ PCO; h) „Parietene Composite“ PPC [54]

Šiuo metu pasaulinėje klinikinėje praktikoje chirurginės siuvimo medžiagos naudojamos tokiems susirgimams gydyti, kaip išvaržos, šlapimo nelaikymas, makšties prolapsas, krūtinės ląstos plastika, kraujagyslių anastomozų sutvirtinimas, krūtų bei raiščių plastika ir kt. [53].

Bandoma gaminti medžiagas, kurios būtų dalinai arba visiškai skaidomos ir sąlyginai nebrangios. Medžiagos bioskaidymas gali trukti nuo 2 mėnesių iki 2 metų. Pavyzdžiui, į PP tinklelį įpintas besirezorbuojantis Vicryl daugiagijis siūlas (PGLA, poli (pieno-ko-glikolio) rūgštis), kuris yra lankstus ir elastingas. Po kelių mėnesių jis ištirpsta ir visiškai pašalinama iš organizmo, tačiau tokio gaminio kaina nusileidžia tik PTFE tinkleliui [52]. Kitas Vicryl ir Prolen derinys – VYPRO II tinklelis. Jis pagamintas iš vienodo kiekio skaidomų daugiagijų PGA siūlų ir neskaidomų daugiagijų PP siūlų. PP siūlai, naudojami VYPRO II tinklelio gamybai, pagal savo struktūrą yra identiški Prolene chirurginiams siūlams, naudojamiems minkštųjų audinių susiuvimui. Daugiagijų siūlų iš PGA polimero dėka chirurginis tinklelis yra standesnis, o tai palengvina manipuliavimą tinkleliu operacijos metu [55, 56].

Chirurginė siuvimo medžiaga ir jos skaidymo produktai neturėtų būti mikroorganizmų dauginimosi terpė. Bakteriologiniai tyrimai parodė, kad stafilokoko bakterija greičiau pašalinama iš daugiagijo pinto PES siūlo nei iš daugiagijo sukto

siūlo. Leukocitų gebėjimas prasiskverbti į daugiagiję siuvimo medžiagą priklauso nuo siūlo tipo ir struktūros. Bakterijos, patekdamos į tarpus tarp siūlo gijų, tampa neprieinamos leukocitams (baltieji kraujo kūneliai, kovojantys su infekcijomis ir organizmui svetimomis medžiagomis). Norint to išvengti, būtinas siūlo dengimas arba įmirkytas antibakteriniu preparatu [57].

Megzti endoprotezai naudojami norint sumažinti recidyvų skaičių. Poringa struktūra projektuojama, siekiant sukurti tinkamą biologinį suderinamumą su žmogaus audiniais. Nuo medžiagos elastingumo bei porų dydžio ir kiekio priklauso ląstelių diferenciacija. Poringumas negali būti mažesnis už tam tikrą vertę, pavyzdžiui, poros, kurios didesnės nei 12 μm stabdo audinių vaskuliarizaciją. Bendrosios chirurginės medžiagos savybės priklauso nuo daugelio atskirų savybių. Pavyzdžiui, tūsumo, tamprumo savybės priklauso nuo parinktų pynimų, nuo siūlų ilginio tankio, siūlo sandaros ir polimero rūšies. Megztiniai gaminiai iš daugiagijų siūlų yra lankstesni, elastingesni ir stipresni nei iš vienagijų siūlų [53, 58].

Aloplastiniai tinkleliai taip pat turi teigiamų ir neigiamų savybių. Privalumai, lyginant su chirginiais siūlais: operacijos atliekamos be tempimo, padengiami dideli audinių defektai, mažiau skausminga, greičiau įmanoma normali veikla, mažiau recidyvų (25 % autoplastika ir ~ 1 % naudojant tinklelius). Trūkumai: galima pažeisti nervus ir kraujagysles (priklausomai nuo tinklelio tipo ir panaudojimo srities), ypač padengiant didesnius defektus, gali būti lėtinis skausmas, retkarčiais tinklelis jaučiamas po oda, galima tinklelio migracija [52].

Medžiagos širdies ir kraujagyslių chirurgijoje

Kiekvienais metais daugėja pacientų, kuriems protezuojami širdies vožtuvai. Širdies vožtuvų protezų konstrukcijas galima suskirstyti į dvi grupes [59-62] (1.2 lent.):

- *biologiniai* – ksenograftai (gyvūnų vožtuvas, homograftai (žmogaus donoro vožtuvas), autograftai (vietoje plautinio kamieno vožtuvo įstatomas ksenograftas arba homograftas);
- *mechaniniai* – rutulio/disko formos uždaromasis elementas, dviejų plokštelių uždaromasis elementas.

1.2 lentelė. Biomedicininės medžiagos, naudojamos širdies ir kraujagyslių chirurgijoje bei jų taikymo sritys [21, 64]

Panaudojimo sritis	Dažniausiai naudojamos medžiagos
<i>Sintetinės medžiagos</i>	
Širdies vožtuvai ir dirbtinės širdies elementai	Epoksidinė derva, poliamidas, poliesterio ketonai, polisulfonai, poliuretanas
Kraujagyslių protezai	Anglies fluoras
Vamzdžiai	Poliolefininiai elastomerai, polivinilchloridas
<i>Bioskaidomos medžiagos</i>	
Chirurginės siūvimo medžiagos, dangos	Šilkas, laktido ir glikolido kopolimerai, polihidroksibutiratas, poliortoesteriai,

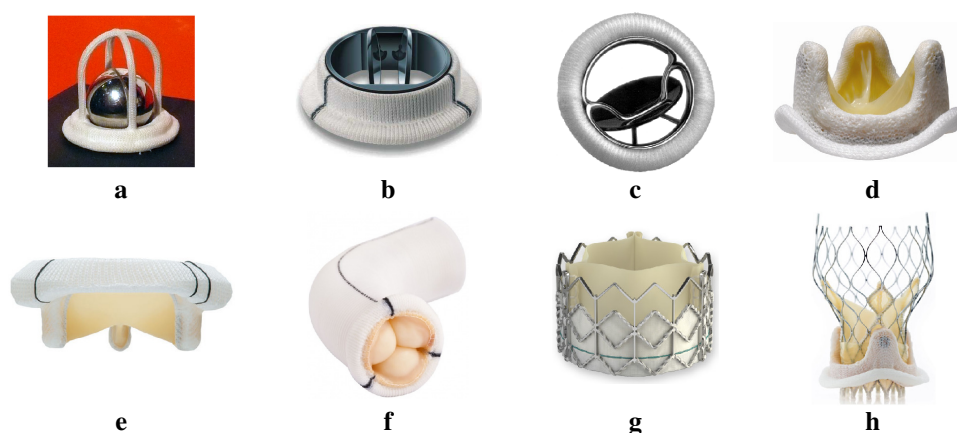
1.2 lentelės tęsinys sekančiame puslapyje

1.2 lentelės tęsinys

	polikaprolaktanas; Polianhidridai, poliamino rūgštys
<i>Medžiagos iš bioaudinių</i>	
Kraujagyslių protezai	Virkštelės vena, galvijų arterijos ir venos
<i>Kompozicinės medžiagos</i>	
Medžiagos diskams, žiedams ir karkasams ir t. t.	Anglies pluoštas, matricos pagrindu iš epoksidinės dervos, poliesterio ketonų, poliimido ir polisulfono ir t. t.

Statistikos duomenimis, Lietuvoje 1999–2003 m. implantuota 17 % biologinių ir 83 % mechaninių širdies vožtuvo protezų [62, 63].

Širdies vožtuvų protezams gaminti naudojami korozijai atsparūs metalai ir jų lydiniai (1.4 pav.). Metalinis vožtuvo žiedas aptrauktas sintetine austa arba megzta medžiaga (pvz., teflonu, dakronu), kuri prisiuvama prie natūralaus širdies vožtuvo žiedo. Tai leidžia sumažinti siūlų įtempimą. Pašalinus pažeistą vožtuvą, žiedas lieka [60].



1.4 pav. Mechaninių (a – c) ir biologinių (d – h) širdies vožtuvų protezų pavyzdžiai padengti austa arba megzta medžiaga: a) Starr – Edwards rutulinis vožtuvas; b) St. Jude dvivartis vožtuvas; c) Bjork – Shiley diskinis vožtuvas; d) Medtronic Mosaic bestentinis kiaulės širdies vožtuvas; e) Carpentier – Edwards Magna stentinis gyvulių vožtuvas; f) Medtronic Freestyle aortos šaknies kiaulės vožtuvas g) Edward Sapien perkutaninis aortos vožtuvas; h) savaime besiplečiantis perkutaninis vožtuvas [65-67]

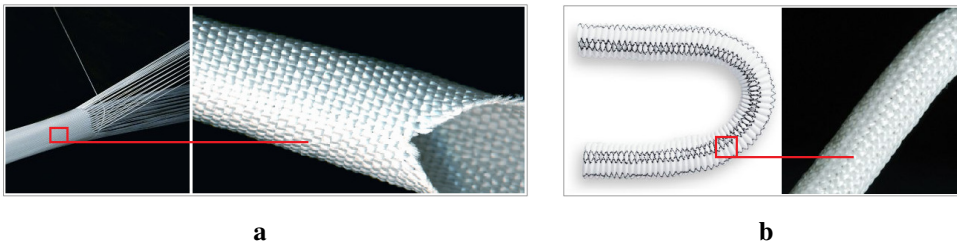
Dažniausiai pasitaikanti po protezavimo komplikacija yra trombozė (kraujo krešėjimas) su gyvybiškai svarbių organų tromboembolija (embolija – kraujagyslių užkimšimas įvairiomis kraujyje cirkuliuojančiomis dalelėmis: kraujo krešuliais, riebalų lašeliais, svetimkūniais ir t. t.). Tačiau didžiausią reikšmę trombozės profilaktikoje dirbtinės širdies ertmėse ir jos sujungimo magistralėse turi polimerinių medžiagų, kontaktuojančių su krauju, atsparumas trombozei. Didžiausias trombų susidarymo širdies ertmėse ir jos sujungimo magistralėse procentas pastebėtas protezų konstrukcijose naudojant anksčiau paminėtą Dacron veliūrą (iš polietileno (PE) ir PES pluoštų), polimetilmetakrilatą (PMMA) ir lateksą. Mažiausias

kompliakijų procentas pastebėtas naudojant silicio organinį kaučiuką ir poliuretaną (PU) [18, 68].

Parinkti tinkamą medžiagą yra viena iš pagrindinių dirbtinių organų ir protezų projektavimo problemų. Labai svarbus yra medžiagos mechaninis patvarumas, nes protezai labai apkraunami. Medžiagos patvarumas plyšimui, elastingumo modulis, santykinis pailgėjimas, atsparumas ištempimui turi nesikeisti per visą įtaiso darbo laiką. Parenkant medžiagas, būtina įvertinti medžiagos įtaką kraujui ir aplinkiniams audiniams, nes, ilgai būnant chirurginei siuvimo medžiagai arba endoprotezui tam tikroje terpėje, gali keistis medžiagos savybės, polimerų irimo dalelės gali kauptis audiniuose ir sukelti infekciją. PET pasižymi geru biosuderinamumu, todėl plačiai naudojamas medicinoje. Jau daugiau kaip 50 metų iš jo gaminamos dirbtinės kraujagyslės [18, 23, 60, 69, 70].

Homosuderinamosioms medžiagoms, skirtoms kraujagyslių protezų gamybai, ypač mažo skersmens venų ir arterijų protezams, keliami ypač griežti reikalavimai. Kraujagyslių homosuderinamumas priklauso nuo naudojamos žaliavos, medžiagos tipo, protezo gamybos technologijos ir nuo tokių veiksnių, kaip protezo skersmuo ir konstrukcija/dizainas, mechaninės ir fizinės savybės, poringumas ir deformacija radialine ir išilgine kryptimis, lengva manipuliacija rankose, plastiškumas, lankstumas, hemodinamikos sąlygos protezo implantavimo vietoje, infekcijos ir kitų pooperacinių komplikacijų vystymasis [71, 72].

Atsižvelgiant į medžiagos sintetinę arba biologinę kilmės rūšį, šiuolaikinius komercinius laboratorinius protezus galima suskirstyti į keletą grupių, kiekviena iš kurių turi savo privalumus ir trūkumus. Šiuo metu klinikinėje praktikoje naudojami trijų rūšių kraujagyslių protezai (1.5 pav.) [64]: **biologiniai implantai** (arterijos/kojos venos), **pusiau biologiniai implantai** – protezai, kurie susideda iš sintetinių pluoštų ir baltyminio tipo natūralių polimerų (kolageno). Implantavus protezą į organizmą, baltyminė medžiaga laipsniškai rezorbuojasi ir sintetinio pluošto porose formuojasi paciento jungiamasis audinys; – **dirbtinės kraujagyslės** – šie protezai turi pasižymėti tinkamu porėtumu, kuris apibūdinamas vandens pralaidumu, pvz., 5000 ml H₂O/min/cm².



1.5 pav. Dirbtinių kraujagyslių protezų pavyzdžiai: a) austa struktūra (PES); b) megzta struktūra (PES) [74, 75]

Kraujagyslių protezai gaminami naudojant šias polimerines medžiagas ir jų junginius [73]:

- poli (L-laktido) (PLLA) ir PU siūlų derinys;
- siūlus iš PTFE (Dacron, Teflon, Gore – Tex);
- siūlus iš PU;

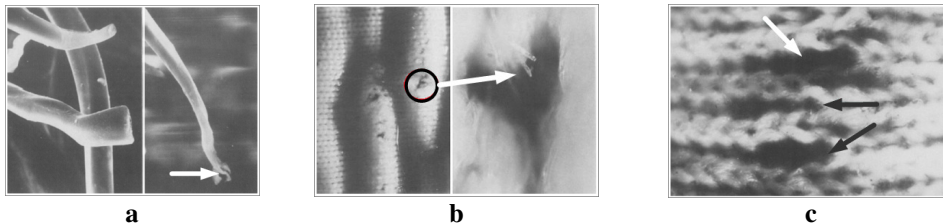
- austą medžiagą iš PTFE su protezo vidinio paviršiaus apdirbimu tetrafluoretilenu (TFE);
- austą veliūrinę medžiagą iš PET su padengimu iš PP;
- kompozicinę medžiagą, sudarytą iš natūralių gyvo organizmo kraujagyslių ir PTFE pluošto (Dacron);
- hibridinius kraujagyslių protezus, pagamintus iš sintetinių medžiagų mišinio (PU, poli (akrilo rūgšties) (PAA), poli (vinilo alkoholio) (PVA) su fibrinu arba kolagenu;
- ir kitus natūralius audinius.

Per pastaruosius 15 metų klinikinėje praktikoje plačiausiai naudojami sintetiniai kraujagyslių protezai iš PTFE pluošto. Implantuoti PTFE protezai sukelia minimalią aplinkinių audinių reakciją. Be to, pati medžiaga nekeičia savo cheminių ir fizikinių, biologinių savybių. Neartuotų PTFE protezų trūkumas tas, kad gali vystytis aortos aneurizma [76].

Viena pagrindinių problemų – patikimų funkcinių kraujagyslių protezų, pagamintų iš sintetinės medžiagos mažo skersmens protezo (≥ 4 mm skersmens), pvz., koronariniam šuntavimui, stoka. Komplikacijos, susijusios su dirbtiniais protezais, taip pat apima protezo sandarumo pažeidimą (pvz., kraujavimas pro tarpus), protezo migraciją, trombozę, siūlų trūkumą ir judėjimą, kas gali sukelti kraujavimą, medžiagos deformaciją, plyšių atsiradimą [73, 77].

Kraujagyslių protezai tarpusavyje skiriasi konstrukcija, sienelės storium, svoriu, gebėjimu plėstis, porėtumu, medžiagos kiekiu/cm² ir išsidėstymo būdu. Skiriami trys pagrindiniai kraujagyslių protezų tipai: austas; megztas ir veltas [18].

Austas kraujagyslių protezas iš PTFE pluošto yra mažo aktyvumo (H₂O pralaidumas – 350 ml/min/cm²), atsparus tempimui ir naudojamas aortos lanke atliekamoms operacijoms. Jų masė yra didesnė negu megztų protezų [18, 73]. S. Attaran su bendraautoriais [78] patvirtino gautus rezultatus [79], kad arterijos protezai iš PTFE pluošto greitai nusidėvi ~ nuo 3 iki 15 vnt. per metus. PTFE pluošto pablogėjimas buvo tiriamas nagrinėjant 493 vnt. megztų protezų: Meadox Wesolowski Weavenit, Golaski Microknit ir dviejų tipų USCI Savage veliūrinius protezus. Nusidėvėjimo metu dėl mechaninio nuovargio lūžinėjo gijos, išretėjo gaminio struktūra bei įvyko protezo dilatacija (1.6 pav.).



1.6 pav. Dirbtinių protezų defektai: a) gijų trūkimas; b) siūlų išretėjimas priveda prie skylių atsiradimo; c) gaminio struktūros išretėjimas [79]

Kai kurie iš šių sutrikimų pasireiškė iš karto po implantavimo. Tempimo stiprumo bandymai parodė, kad pluoštas susilpnėja netolygiai per visą gaminį. Siūlų lūžimas dažniausiai buvo susijęs su gaminio krašto užspaudimu. Dirbtinės austos aortos, pagamintos iš PE ir PA, išsiplėtimas po vienerių metų implantavimo privedė

prie PE plyšimo ir visiškos PA fragmentacijos. PA pluoštas seniai laikomas prastu pluoštu protezų gamybai dėl tempimo stiprumo nuostolių. F. Dieval su bendraautoriais [80] pastebėjo, kad dėl mechaninio nuovargio mezgtame PET proteze atsiranda išilginiai plyšimai. Dacron protezo struktūrinis pažeidimas yra vėlyva komplikacija, atsirandanti dėl implanto struktūros vientisumo praradimo. H. Zhao su bendraautoriais [81] nagrinėjo austus PET endoprotezus, naudodami pagreitinto nuovargio bandymus. Jie pasirinko tris varginimo ciklus: $0,26 \cdot 10^6$ ir $100 \cdot 10^6$, kurie atitinka 0, 10 ir 38,5 implantuoto protezo žmogaus organizme mėnesius. Buvo vertinami tokie parametrai, kaip karkaso skersmuo, medžiagos storis, masė, poringumas, vandens pralaidumas ir gaminio stiprumas. Rezultatai parodė tekstilės gaminio parametrų ir eksploatacinių parametrų priklausomybę. Austa medžiagos struktūra, siūlų storis ir tipas – visi šie parametrai turėjo įtakos nuovargio bandymų rezultatams. Bandinių pavyzdžiai su ruoželinio pynimu buvo labiau pažeisti, nei bandiniai su drobininiu pynimu. Medžiagos, pagamintos iš siūlų su didesniu ilginiu tankiu, lengviau pažeidžiamos, tačiau medžiagos iš daugiagijų siūlų yra patvaresnės.

Siekiant sumažinti neatitikimus tarp natūralių ir Dacron kraujagyslių protezų, kurių paklusnumas 10 kartų mažesnis už natūralių arterijų, Y. Cheng [73] su bendraautoriais pasiūlė vietoj PTFE pluošto naudoti politrimetilen tereftalato pluoštą (PTT). Eksperimentiniuose tyrimuose jis taip pat nagrinėjo gaminių savybes, taikant pagreitinto varginimo bandymus (1.7 pav.).



1.7 pav. Varginimo ciklų skaičiaus įtaka austos medžiagos struktūrai: a) kontrolinis bandinys; b) po $26 \cdot 10^6$ ciklų; c) po $100 \cdot 10^6$ ciklų [73]

Iš PTT polimero pagaminti daugiagijai siūlai yra elastingesni ir mažesnio tampros modulio nei PET siūlai. Įtempimų relaksacijos tyrimai parodė, kad siūlų atsipalaidavimo greitis yra mažesnis ir PTT siūlų tamprumas yra geresnis nei PET siūlų. PTT medžiagos pastebėti mažesni sandaros pokyčiai po gaminių varginimo testų nei PET gaminių. Todėl autoriaus teigimu, siūlai iš PTT polimero gali būti tinkamesni austiems kraujagyslių protezams.

Pavyzdžiui, protezai iš PES siūlų yra stipresni, tačiau pasižymi prastu lankstumu, o protezai iš PU yra lankstesni, tačiau gana silpni. Derinant PES ir PU polimerus, H. Yang su bendraautoriais [82] sukūrė skersinio mezgimo kraujagyslių protezą. Mechaninių charakteristikų tyrimo rezultatai parodė, kad nuo 3 mm iki 8 mm skersmens protezai, pagaminti iš šio siūlų derinio, yra elastingesni, pasižymi kraujo nepralaidumu, stiprumu, konstrukcijos stabilumu dėl skersinio mezgimo sandaros. Tempimo rezultatai skersine kryptimi parodė, kad protezas iš mišrių siūlų yra stipresnis už gaminių iš gryno PU. Stiprumas didėja, esant atviresnei PES/PU gaminio struktūrai. Didinant PU kiekį mišinyje, padidėja medžiagos stiprumas, kas

savo ruožtu pagerina mišraus kraujagyslių protezo jėgą ir tampros modulį, tačiau taip pat didėja medžiagos storis, kas gali būti neigiamas faktorius projektuojant tam tikro dydžio gaminius.

Austų kraujagyslių protezų medžiagos tankį, storį, poringumą bei mechanines ir fizikines savybes apsprendžia naudojamos žaliavos. Austos protezų struktūros gali būti pagamintos iš plonos 4–50 μm storio medžiagos (pvz., širdies kraujagyslių protezai). Austi kraujagyslių protezai dažnai naudojami, nes pasižymi lengvumu, stiprumu, lankstumu. Aktualus yra protezo prisitaikomumas, produkto gebėjimas atitikti arterijos formą, nesukeliant nepatogumų pacientui. Jis turi likti teisingoje padėtyje [83].

Alternatyva austiems protezams yra megzti skersiniai ir metmeniniai kraujagyslių protezai. Skersiniai mezginiai pasižymi dideliu tamprumu, bet matmenų stabilumas gali būti sudarytas, jei kilpų sujungimui nenaudojami papildomi siūlai [83]. Metmeniniai mezginiai yra universalūs, šios struktūros gali būti transformuojamos imituojant austų medžiagų savybes. Tokie dydžiai, kaip pynimas, siūlų ilginis tankis, žaliava bei kilpos ilgis, nulemia megztos medžiagos sandarą bei savybes. Skersiniai pynimai lengvai ardosi ištraukiant siūlą, tuo tarpu metmeniniai pynimai beveik neyra [84]. Keičiant mezginio tankį, kontroliuojamas gaminio lankstumas ir medžiagos poringumas. Megzti protezai yra lankstesni ir artimesni natūraliai arterijai. Jų vandens pralaidumas yra 2300–5300 ml/min/cm². Siekiant padidinti kraujagyslių biosuderinamumą, protezai dažnai impregnuojami kolagenu, fibrinu ir t. t. [18, 73, 84].

Apibendrinimas. Šiuo metu pasaulyje aktuali problema yra specializuotų biosuderinamų medžiagų kūrimas chirurginių siuvimo priemonių gamybai. Pramonė siūlo didelį spektrą sintetinių siuvimo, aloplastinių medžiagų, pasižyminčių įvairiomis savybėmis. Apibendrinti klinikiniai duomenys rodo, kad standartinės plačiai naudojamos PP siuvimo medžiagos ir iš jų pagaminti endoprotezai yra pernelyg sunkūs ir stiprūs, kas veda prie komplikacijų. Chirurginės siuvimo priemonės iš PLA ir PGA polimerų yra greitai skaidomos medžiagos. Daugiagijai siūlai, sudaryti iš daugiau nei iš vienos gijos, gali būti stipresni, tuo pačiu metu elastingesni ir lengviau manipuliuojami nei vienagijai siūlai. Projektuojant naują siūlą, turi būti atsižvelgta į daugelį veiksnių. Aktualu yra siūlo storis, stiprumas, elastingumas ir skaidymo proceso greitis visame siūlo ilgyje. Absorbuojamo komponento (PGA arba PLA) panaudojimas padidina gaminio stiprumą artimiausiu pooperaciniu laikotarpiu, kol ant siuvimo medžiagos suformuojamas jungiamasis audinys, kuris perima didžiąją apkrovos dalį. Taip pat suteikia gaminiui tam tikrą standumą, kas palengvina manipuliavimą operacijos metu. Išanalizavus gaminių asortimentą, galima teigti, kad su šiuolaikinėmis chirurginėmis siuvimo medžiagomis rekonstrukcinė chirurgija pasiekė laimėjimų, tačiau tobula medžiaga jungiamajam audiniui sutvirtinti, kuri atitiktų visus išskeltus reikalavimus, dar neišrasta.

1.3. Polimerai, naudojami medicinoje

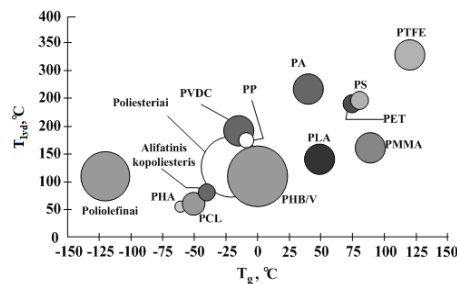
Polimerai pasižymi skirtingomis savybėmis, kas daro juos naudingais įvairių sričių programoms. Polimeras gali būti naudojamas kaip gryna medžiaga, kaip

kopolimeras, maišant skirtingų rūšių polimerų granules/miltelius arba naudojant įvairius priedus bei plastifikatorius. Polimerų mišiniai gali būti naudojami siekiant pagerinti jų mechanines ir fizikines savybes. Taip pat gali padėti kurti naujus sąlyginai nebrangius produktus, pasižyminčius geresnėmis eksploatacinėmis savybėmis.

Pagrindiniai privalumai ir bendrieji kriterijai, taikomi polimerams medicinos reikmėms: polimeras turi pasižymėti stipruminėmis savybėmis; biosuderinamumu; neturi sukelti toksinio atsako; metabolizuotis kūne įvykdžius savo paskirtį, nepalikant jokių liekanų bei pėdsakų; turėti galimybę keisti sudėtį ir mechanines ir fizikines savybes; pasižymėti mažu trinties koeficientu; imobilizuoti ląsteles ar biomolekules paviršiuje arba viduje; turi būti lengvai perdirbamas galutiniam produktui; būti lengvai sterilizuojamas. Nepageidaujamos savybės: medžiagų buvimas, kurios gali išleisti į kūną (toksinius) monomerus, katalizatorius, priedus po skilimo; lengva biomolekulių ir vandens absorbcija iš aplinkos; žemos mechaninės charakteristikos. Galutinės medžiagos savybės priklauso nuo polimero molekulinės struktūros bei nuo vykstančių cheminių ir mechaninių procesų [85, 86].

Pagrindinis sintetinių polimerų privalumas tas, kad jų cheminė struktūra yra gana paprasta, jie yra stabilesni, esant temperatūros pokyčiams, nei gamtiniai analogai. Kalbant apie medicinos sritį, organizmas gerai toleruoja sintetinius polimerus, jie nesukelia alergijos [87]. Laikui bėgant, anksčiau įvardintus reikalavimus polimerui bei chirurginėms siuvimo medžiagoms atitiko iki šios dienos plačiai taikoma PP sintetinė medžiaga. Daugelis mokslininkų iki šių dienų bando suformuoti chirurgines siuvimo medžiagas, pasižyminčias geresnėmis mechaninėmis ir fizikinėmis savybėmis, PP polimero pagrindu.

Izotaktinis polipropilenas (iPP) yra reguliari PP polimero forma. iPP yra tipiškas termoplastas, kuris yra pakankamai standus, skaidrus ir netoksiškas sintetinis polimeras. Gaminiai iš šio polimero pasižymi ypač geru cheminiu atsparumu bei geru atsparumu varginimui. Polimeras nesunkiai gaminamas ir perdirbamas, dėl ko jo kaina yra itin nedidelė ir palanki [88-90]. Skirtingai nei pvz., PTFE, iPP polimeras gali būti operatyviai perdirbamas aukštesiose temperatūrose. Jo lydymosi temperatūra 160–176 °C turi didesnę tampro modulį ir jis yra stipresnis ($\sigma_f = 35$ MPa) už mažo ir didelio tankio PE (10 MPa, 31 MPa atitinkamai) (1.8 pav.).



1.8 pav. Įvairių polimerų lydymosi ir stiklėjimo temperatūrų palyginimas [91]

iPP atsparus rūgščių ir šarmų veikimui, kambario temperatūroje ($T = 20\text{--}25$ °C) netirpsta organiniuose tirpikliuose. Yra lengviausias iš termoplastų (tankis

0,91 g/cm³). iPP pluoštas yra stiprus ir elastingas kaip PA, tačiau už jį lengvesnis, kas ypač aktualu chirurginėms siuvimo medžiagoms ir endoprotezams [2, 90, 92]. Tačiau deguonies neturintis iPP polimeras yra visiškai nebioskaidus. Tuo tarpu alifatiniai poliesteriai, priešingai nei aromatiniai, paprastai yra bioskaidūs. Būdami bioskaidūs, polimerai yra termoplastiški ir, kaip bet koks kitas polimeras, gali būti ekstrahuojami ir sudaryti pluoštus bei plėveles. Iš jų išsamiau bus aptarti PLA ir poli (hidroksibutirat) (PHB) polimerai.

Iš sintetinių bioskaidžių pluoštus sudarančių polimerų tik PLA polimeras gaminamas pramoniniu būdu iš atsinaujinančių gamtinių išteklių (iš kukurūzų ar kviečių krakmolo fermentinės hidrolizės būdu). PLA gamybos tobulinimui iki šiol skiriama daug dėmesio, nes šio polimero vis daugiau naudojama bioskaidžiai tekstilei gaminti. PLA, kaip ir daugelis termoplastų, gali būti perdirbamas liejimo, pūtimo būdais bei ekstruzijos būdu formuojant pluoštą [93, 94]. Nepaisant gamtinės kilmės PLA polimeras pasižymi geru standumu ir stiprumu lyginant su kitais naftos produktais (1.3 lent.). PLA polimero ištįsa trūkimo metu yra mažesnė negu PS, kas įrodo, kad PLA yra trapesnis už PS polimerą [93].

1.3 lentelė. Polimerų mechaninės ir fizikinės savybės [93-96]

Polimeras	PLA	PP	PS	PA 6
Takumo įtempis, MPa	49	35	49	35
Ištįsa, %	3,5	33	5,6	16
Atsparumas lenkimui, MPa	70	49	60	66
Tampros modulis, GPa	3,2	1,4	3,4	2,5

Kaip minėta, polimerai gali būti tarpusavyje maišomi, siekiant pagerinti vieno ar kito polimero mechanines ir fizikines charakteristikas. Pridėjus 10 % PLA polimero į PP mišinį, padidinamas bandinių atsparumas lenkimui ir tamprumo modulis, lyginant su bandiniais iš gryno PP. Reikšmingo poveikio bandinių stipruminėms charakteristikoms nenustatyta, tačiau PP/PLA (90/10 %) mišiniai parodė gebėjimą skaidytis. Praėjus 8 savaitėms, bandiniai parodė didžiausią masės praradimo procentą – 1,3 %, lyginant su bandiniais su mažesniu PLA (5 %) procentu mišinyje [97].

M. Bijarimi su bendraautoriais [98] nagrinėjo PLA/PP bandinių mechanines charakteristikas, esant 90/10 mišinio procentiniam santykiui atitinkamai. Rezultatai parodė, kad, pridėjus 10 % PP į PLA mišinį, tempiamasis stipris sumažėjo nuo 62,9 MPa iki 32,2 MPa, tamprumo modulis sumažėjo ~ 40 %, stipris lenkiant sumažėjo ~ 87 %, tačiau ištįsa padidėjo 4 %.

Terminis PLA stabilumas nėra pakankamai didelis, kad šį polimerą būtų galima naudoti kaip alternatyvą daugelyje komercinių programų [94]. PLA polimeras minkštėja, kai temperatūra artėja prie stiklėjimo temperatūros $T_g = 55$ °C, o tamprumo modulis negali būti paremtas kristališkumu, nes po apdorojimo PLA yra paprastai amorfinis [99-101]. Priešingai nei PP, PLA polimero kaina yra itin didelė. Šiai dienai esamų chirurginių siuvimo medžiagų iš PLA polimero pagrindinis trūkumas tas, kad gaminiai iš šio polimero yra greitai bioskaidomi (skaidymo laikas iki 90 d.). Tačiau PLA polimero mechaninis stiprumas ir biosuderinamumas yra

pakankamos savybės, siekiant patenkinti disertaciniam darbe numatytų tyrimų poreikius.

PHB homopolimeras ir poli (hidroksibutirat-ko-valerato) (PHBV) kopolimeras yra labiausiai žinomi polimerai iš bioskaidžių PHA polimerų šeimos. PHA yra alifatiniai termoplastiniai bakteriniai poliesteriai – vieni iš įdomiausių ir prieštaringiausiai vertinamų bioskaidžių polimerų klasių. Šį polimerą sintetina tokios bakterijos, kaip *Alcaligenes europus* ir *Bacillus megaterium* [102, 103]. Pagrindinis jų privalumas – jie gaunami iš atsinaujinančių šaltinių, yra visiškai bioskaidūs, suderinami su gyvais audiniais, kieti ir stiprūs. Esminis jų trūkumas: terminis nestabilumas (dėl to sunku formuoti gaminius), menkai elastingi šildant, gana trapūs (polimerui senstant ši problema mažėja) ir yra brangūs. Kitos PHB polimero savybės – tai izotaktiškumas, jis netirpsta vandenyje ir yra palyginti atsparus hidrolizei. Tuo PHB skiriasi nuo kitų šiuolaikinių bioskaidžių plastikų, kurie yra tirpūs arba praleidžia drėgmę. Jis gerai praleidžia deguonį, yra atsparus ultravioletiniams (UV) spinduliams, bet lengvai ardomas rūgščių ir šarmų; tirpsta chloroforme ir kitose chlorintuose angliavandeniliuose. Jo lydymosi temperatūra $T_{lyd} = 180$ °C. PHB tapo įdomus pramonei dėl savo fizikinių savybių, kurios panašios į iPP, nors cheminė šių polimerų sandara yra skirtinga. PHB trūkimo stipris ~ 40 MPa (tuo jis panašus į iPP); jis skęsta vandenyje (iPP lengvesnis už vandenį), netoksiškas. [102, 104-107]. PHB maža kristalizacija, susijusi su mažu nevienalyčiu nukleacijos tankiu, standžia grandimi, trumpais grandinės segmentais ir rezultate maža stiklėjimo temperatūra $T_g = 10-15$ °C [94, 108, 109]. PHB naudojimą stabdo šio polimero trapumas ir dideli gamybos kaštai.

PHB homopolimerą perdirbant ekstruzijos būdu, dar nebaigus suformuotam ekstrudatui kristalizuotis, įvyksta rekristalizacija, dėl ko gaminiai tampa labai trapūs. Kadangi PHB yra termiškai nestabilus, jo labai siauras perdirbimo langas. Polimero degradacija gali vykti jau perdirbimo metu dėl atsitiktinės grandinės nutrūkimo [108, 110]. PHB kopolimerizacija, turint 3HV (hidroksivalerato), 4HV ir hidroksiheksaonatų-ko-monomerų, pakeičia pirminio PHB mechanines ir fizines savybes, tokias kaip plastiškumas, minkštumas, trapumas ir perdirbimo temperatūra. PHB, PHBV ir kiti kopolimerai yra biosuderinami ir bioskaidūs [102, 111, 112].

PHBV kopolimeras gali turėti įvairų 3HV molinį procentą. HV įtraukimas į PHB polimero sandarą keičia PHB polimero mechanines savybes. Molinis 3HV procentas neturi didelės įtakos PHB kristališkumui, nes PHB polimeras savyje turi tam tikrą kiekį HV elementų. Įtraukimas 3HV elementų padaro polimerą lankstesniu ir sumažina tvirtumą: ištįsa yra $\epsilon = 2,25$ %, $T_m = 153$ °C, kristališkumas yra 58,7 %, o $T_g = 6$ °C. Tuomet PHBV kopolimero perdirbimo procesas yra lengvesnis nei gryno PHB polimero [113].

Siekiant tobulinti ir modifikuoti PHB medžiagų mechanines ir fizikines savybes, jie kaip ir daugelis kitų polimerų, gali būti maišomi su plastifikatoriais arba bioskaidžiais ir neskaidžiais polimerais. Maišymas tokių polimerų buvo aptariamas keliuose literatūros šaltiniuose [113-118]. Maišant polimerus su plastifikatoriais taip pat siekiama pagerinti polimero technologines perdirbimo galimybes ir sumažinti termodestrukcijos riziką perdirbimo metu. Plastifikatoriai įtakoja PHB polimerą tuo, kad mažina jo klampą ir stiklėjimo temperatūrą. Plastifikatorių pridėjimas sukelia

tampumo modulio sumažėjimą, santykinę pailgėjimą trūkio metu ir kietumą. Paprastai, dėl nedidelio kiekio plastifikatorių stiklėjimo temperatūra mažėja, nes dauguma plastifikatorių molekulės yra mažos ir paslankios, turi labai žemą stiklėjimo temperatūrą [119]. Reikia pabrėžti, kad ne visi polimerai yra suderinami su PHB polimeru. Pavyzdžiui, PHB ir PLLA sudaro vienalytį mišinį tik tuomet, kai PLLA molekulinė masė yra mažesnė nei 11700 Da [120].

Dauguma tyrimų, aprašytų literatūros šaltiniuose [121-126], susijusių su PLA ir PHB polimerų maišymu, aprašo plėvelių gamybą liejimo būdu. Iš visų analizuojamų mišinių buvo nustatyta, kad dauguma jų nesimaišo, išskyrus tuos PLA [122] ir PHB [123] polimerus, kurių buvo mažos molekulinės masės. Palyginti nedaug buvo atlikta tyrimų parengiant ir charakterizuojant PLA/PHA polimerų lydalo maišymą, nepaisant to, kad abu polimerai yra termoplastiški ir jų perdirbimas panašus į vieną iš klasikinių polimerinių naftos produktų. M. Zhang su bendraautorais [127] tyrė PLA/PHB mišinių (50/50 ir 75/25) morfologiją, kristalizacijos elgesį, mechanines savybes bei jų skilimą. Tyrimai parodė, kad PLA/PHB mišinyje PHB komponentas suformuoja nedidelius sferolitus, kurie gerai disperguoti amorfinėje PLA matricoje. PHB komponentas žymiai pagerina ir pagreitina PLA kristališkumą ir kristalizacijos procesą. Medžiagos pakartotino kaitinimo metu pastebima PLA komponento rekristalizacija. PHB komponentas rodo stabilų lydymąsi, kas savo ruožtu rodo geresnį šiluminį stabilumą, sukeltą PLA ir PHB polimerų sąveikos. Mišinys rodo geresnes mechanines savybes ir šiluminės deformacijos temperatūrą. Autoriaus teigimu, PHB komponento pridėjimas į PLA mišinį pagerina medžiagos mechanines savybes tempiant dėl smulkių PHB kristalų didinamo poveikio.

Kalbant apie PHB medžiagų taikymą medicinos srityse, reikia paminėti, kad gyvoji organizmo aplinka yra pakankamai agresyvi: $37\text{ }^{\circ}\text{C}$, $pH = 5,5-7,4$. PHB ir jo kopolimerų biologinis skilimas buvo tiriamas tokiose aplinkose, kaip dirvožemis ir aktyvus dumblas. 0,07 mm storio plėvelių, suformuotų iš PHB homopolimero ir 3HB/4HB (91/9 %), 3HB/3HV (50/50 %) kopolimerų, bioskaidumo tyrimai parodė, kad greičiausias bioskaidymo lygis buvo bandinių, suformuotų iš 3HB/4HB (91/9 %) mišinio. Aktyviajame dumble šios rūšies bandiniai skyla po dviejų savaičių [128].

PHB sugeba ištirpinti druskas ir palengvinti jų perdavimą per hidrofobinius barjerus, apibrėžiant potencialią PHB nišą ląstelių medžiagų apykaitoje. Remiantis šiuo atradimu, mokslininkai spėja, kad PHB, jo oligomerai ir monomerai yra netoksiški ląstelėms [129]. S. Williams [130] ir D. Martin [131] ištyrė, kad PHA (P4HB ir 4HV) oligomerų monomerai netgi gali teikti tam tikrą terapinę ir maistinę vertę.

V. Sevastianov su bendraautorais [132], B. Nebe ir kt. [133, 134] ištyrė, kad PHB ir PHBV plėvelės per sąlytį su krauju ne aktyvavo hemostazės sistemų ląstelių atsaką, bet aktyvavo krešėjimo sistemas ir komplemento reakciją. Skirtingos kilmės ląstelių kultūros, įskaitant fibroblastus, endotelio ląsteles ir izoliuotus hepatocitus, sąlytyje su PHB ir PHBV plėvelėmis, buvo kultivuojamos ant plėvelių paviršiaus ir parodė aukšto lygio ląstelių adheziją.

Ląstelių adhezijos tyrimas [135] taip pat parodė, kad PLLA/PHB mišiniai (esant 60/40 ir 50/50 procentiniai sudėčiai) pagerina ląstelių augimą ir jų išlaikymą gaunant ant jų paviršiaus užląstelinį matriksą.

Tyrimais įrodyta [136], kad pelės fibroblastų ląstelės prastai dauginasi ant plėvelių, suformuotų iš gryno PHB ir PLA polimerų. Tuo tarpu poli (3-hidroksibutirat-ko-3-hidroksiheksanoato) (PHBHHx) polimeras su skirtingu 3HV kiekiu mišinyje parodė geresnius rezultatus. Teigiamo rezultato tikėtimumo laipsnis priklauso nuo mišinio kiekio. Taip pat nustatyta, kad PHB pluoštas gali būti naudojamas kaip karkaso apvalkalas matricų komponentams ir ląstelėms, kurie palaiko neuronų išlikimą ir regeneraciją po nugaros smegenų traumos. PHB transplantantas sumažina ląstelių nykimą iki 50 %.

Apibendrinimas. Šiuo metu tyrimai su PHB ir PHBV polimerais aktyviai vykdomi daugelyje išsivysčiusių šalių, tačiau daugelis klausimų, susijusių su aukštos kokybės PHB polimero gavimu ir medicininės paskirties PHB specializuotų produktų gamybos metodais, lieka atviri. Polimerų medicinos reikmėms įvairovė gana plati, todėl disertacijoje pasirinkti nagrinėti PHBV, iPP ir PLA polimerai. iPP ir PLA polimerai plačiai naudojami tyrimuose bei chirurginėms siuvo medžiagoms ir endoprotezams gaminti. Jie pasižymi geromis mechaninėmis savybėmis plačiame temperatūrų diapazone. Tačiau, kaip minėta, iPP trūkumas – chirurginės paskirties gaminiai iš jo yra pakankamai sunkūs ir, svarbiausia, nebioskaidūs, o gaminių iš PLA skilimo laikas gana trumpas (iki ~ 90 d.), t. y. gana greitai pakinta vientisa gaminio struktūra ir mechaninės charakteristikos. Alternatyva šiems polimerams yra PHBV kopolimeras, kuris yra bioskaidus, biosuderinamas ir taip pat pasižymi mechaninėmis savybėmis, kurios iš esmės yra panašios į iPP ir PLA. Trūksta aiškaus supratimo apie produktų iš PHBV sąveikos su gyvo organizmo aplinka bei įvairių struktūrų audiniais. Gaminių iš PHBV polimerų perdirbimo ir skilimo dėsningumai nėra visiškai ištirti.

1.4. Mikropluoštinių struktūrų gavimo būdai

1.4.1. Struktūrų iš mikrogijų formavimas

Literatūros šaltiniuose [137-140] paminėta keletas mikropluošto gavimo būdų. Vienas iš jų – formuoti dvikomponentį mikropluoštą iš lydalo, kai siūlo apvalkalas yra, pvz., iš PES polimero, o šerdis – iš PA polimero. Lydalas spaudžiamas per mažą ertmę ir iškart aušinamas šalto vandens srove. Tokio proceso metu atsiskiria 8 trikampio formos sluoksniai. 100 km tokio siūlo sveria tik 6 g [141]. Siūlai iš mikrogijų taip pat gali būti formuojami iš polimero lydalo, iš polimero tirpalo „sausuoju“ būdu, iš polimero tirpalo „šlapiuoju“ būdu. Visais atvejais cheminių pluoštų formavimo (verpimo) procesas vyksta naudojant formuojantį instrumentą – verpimo galvutę (filjerę).

Gaminant siūlus „šlapiuoju“ būdu, iš polimero tirpalo, iš pradžių polimeras tirpinamas organiniame tirpiklyje (dimetilformamidas, dimetilacetamidas, acetonas) arba silpnoje neorganinėje rūgštyje (cinko chloridas, natrio tiocianatas). Verpimo procesas per filjerę vyksta vonioje su koagulantais (pvz., dimetilacetamidas). Gijos susidaro išsodinimo tirpale. Po to vyksta papildomas siūlų valymas vandens vonioje ir siūlų suvyniojimas į ritę. Tokiu būdu gaminami akriliniai, viskoziniai, aramidiniai,

poliakrilnitriliniai (PAN), vario amoniakiniai, PU, PVA, polivinilchloridiniai (PVC) siūlai [137-140].

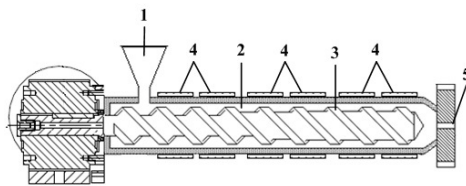
Gaminant siūlus „sausuoju“ būdu, iš tirpalo per filjerę išeinantys siūlai patenka į cirkuliuojančio karšto oro arba dujų šachtą, kurioje iš suformuotų gijų išgarinamas tirpiklis. Po šachtos, kaip ir „šlapio“ verpimo atveju, siūlai gali būti papildomai plaunami, įriebinami ir įvyniojami į ritę. Taip gaunami acetatiniai, akriliniai siūlai [137-140].

Technologinis procesas, naudojant didelės koncentracijos ir klampos tirpalą, vyksta tokia seka. Didelės molekulinės masės $(0,5-1,0) \cdot 10^6$) lanksčiagrandis polimeras (pvz., PE) ištirpinamas lakiamame tirpiklyje, kad susidarytų praskiestas izotropinis tirpalas, kuris praspaudžiamas per filjerę ir patenka į šalto vandens vonią. Vonioje susidaro gėlinis pluoštas. Tirpiklis, esantis gijoje, šalinamas garinant ir tuo pat metu šildo gijas ir tempia. Tokiu būdu susidaro didelio makromolekulių orientacijos laipsnio gijos, kurios vėliau suvejamos į ritę [137-140].

Kitas pluošto iš mažesnės molekulinės masės polimerų formavimo būdas yra ekstruzija – verpimas iš lydalo. Ekstruzija vadinamas gaminių periodinis arba nepertraukiamas formavimo procesas, kai žaliava (plastikas), esanti plastiškame arba klampiatakiame būvyje, praspaudžiama per filjerę. Naudojama žaliava gali būti granuliu arba miltelių pavidalo. Koku būdu bus gaminami siūlai priklauso nuo perdirbamos žaliavos ir galutinio produkto paskirties. Tokiu būdu verpiami siūlai iš PES, PA, iPP, PE ir kt. polimerinių medžiagų [138, 142].

Visais paminėtais pluošto verpimo atvejais suformuojamas mikropluoštas. Daugelis mokslininkų bando rasti būdą, kaip iš įvairių bioskaidžių polimerų rūšių ar jų mišinių suformuoti vienagijus ar daugiagijus siūlus medicinos paskirčiai. Įvertinus tai, kad literatūros šaltiniuose nagrinėjami pluošto formavimo procesai priklauso nuo daugybės faktorių, naudojamų polimerų, priedų kilmės ir kt. veiksmų, siūlų, pagamintų iš polimero lydalo ekstruzijos būdu, privalumas tas, kad nebėra tirpiklio regeneracijos operacijos. Tokiu būdu pasiekiamas didesnis siūlų formavimo našumas. Atsižvelgiant į disertacijos darbe daugiagijų siūlų formavimui iš mikrogijų pasirinktus polimerus (PHBV, iPP ir PLA), formavimo našumą bei galimų technologinių gamybos parametrų įtaką, šiame darbe eksperimentiniams bandiniams formuoti buvo pasirinktas verpimas iš lydalo ekstruzijos būdu.

Ekstruzijos būdu siūlai gaminami, naudojant viensraigčius ekstruderius, daugiasraigčius bei galimi diskiniai ekstruderiai (gaminami juosteliniai siūlai). Eksperimentiniams bandiniams formuoti buvo naudojamas vienasraigti ekstruderis (1.9 pav.).



1.9 pav. Ekstruderio principinė veikimo schema: 1 – pakrovimo bunkeris; 2 – ekstruderio cilindras; 3 – sraigtas; 4 – ekstruderio šildymo zonos; 5 – išleidimo anga [143]

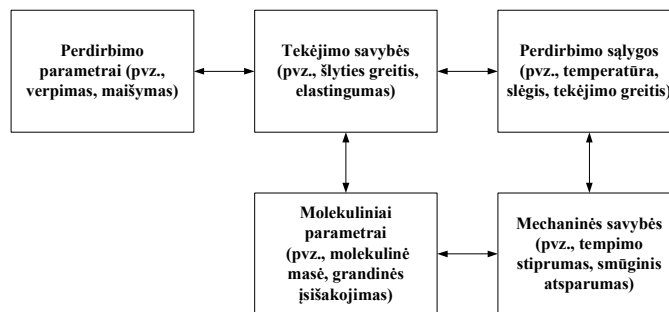
Trumpai ekstruzijos procesą (verpimas iš lydalo) galima paaiškinti sekančiai. Žaliava iš pakrovimo bunkerio (1) (žr. 1.9 pav. žr. 28 psl.) patenka į ekstruderio cilindrą (2). Cilindro viduje sukasi sraigtas (3). Sraigtas laikomas pagrindine ekstruderio dalimi, kuri atlieka sekančias funkcijas: transportuoja medžiagą, perduoda tam tikrą šilumos kiekį perdirbamam polimerui ir homogenizuoja medžiagą. Cilindro korpusą šildo keletas šildymo zonų (4). Šios šildymo zonos aušinamos ventiliatoriumi. Veikiant slėgiui ir šilumai, iš birios medžiagos cilindre susidaro plastiko masė, kurios konsistencija priklauso nuo polimero rūšies, cilindro temperatūros, sraigto formos ir sukimosi greičio. Dėl slėgio, šilumos ir maišymo judesių įtakos medžiaga lydoma ir plastifikuojama. Susidaro homogeniška plastiko masė, kuri išspaudžiama iš išleidimo angos (5) [143]. Tolesnis lydalo judėjimas priklauso nuo įrenginio konstrukcijos ir galutinio produkto paskirties. Gaminant siūlus Dr. Collin[®] mikrogijų formavimo įrenginiu, kuris buvo panaudotas šios disertacijos eksperimentinių bandinių gamybai, iš išleidimo angos lydalo masė toliau patenka į formavimo galvutę.

Formavimo galvutės pagrindinė sudedamoji dalis –siurblys, tiekiantis lydala. Didelės galios kaitinimo įdėklai sušildo siurblių iki režimo temperatūros. Siurblys tiekia pastovų lydinio masės kiekį. Iš ekstruderio lydalo srovė per jungtį tiekama į siurblių ir purkštuką. Per smėlį (pasirenkamasis priedas) ir filtrą lydinys teka į skirstytuvą. Skirstytuve jis paskirstomas į atskirus lydymo kanalus. Lydinys praspaudžiamas pro filjerės angas. Filjerėje susidaro didelės slėgio vertės, priklausomos nuo polimerinio lydalo savybių, temperatūros pasiskirstymo tolygumo lydale, lydalo tekėjimo greičio filjerės kanalu bei filjerės kanalo geometrinį parametru. Filjerė gali būti fiksuojama pačiame ekstruderyje arba verpimo galvutėje (pvz., COLLIN CMF 100 laboratorinis įrenginys). Taip kuriama pirminė pluošto struktūra. Susidarę plaušai toliau patiria daugkartinį tempimą ant pašildomų pratampos velenėlių ir yra suvyniojami į ritę. Norint pagaminti skirtingo ilginio tankio ir formos gijas, naudojamos įvairių kapiliarų dimensijų ir formų verpimo filjerės [143].

1.4.2. Veiksniai, įtakojantys ekstruzijos būdu formuojamų siūlų struktūrą

Mikrostruktūros sandara priklauso nuo ją sudarančio polimero, naudojamų priedų kilmės, gavimo būdo, perdirbimo sąlygų ir tarpusavio santykio. Ekstruzijos būdu formuojamų siūlų struktūra (skerspjūvio forma, skersmuo, paviršiaus ypatumai) priklauso nuo (1.10 pav., žr. 30 psl.) [144]:

- naudojamo polimero savybių (pvz., molekulinės masės, kristalizacijos bei lydymosi temperatūros, hidrolizės laipsnio, *pH* dydžio);
- polimerinio tirpalo/lydalo savybių (pvz., klampos, paviršiaus įtempio);
- technologinių parametru: polimero perdirbimo temperatūros, slėgio, sraigto apsisukimų skaičiaus, lydalo tiekimo greičio, ekstrudato temperatūrinio aušinimo režimo, pratampos velenėlių tiekimo greičio, pratampos tarp velenėlių, siūlo vyniojimo greičio ir kt.



1.10 pav. Perdirbimo/molekulinių parametru ir tekėjimo parametru priklausomybė [144]

Visų pluoštų bendra savybė – juos sudaro tam tikro kovalentiškumo laipsnio iš dalies orientuotų linijinių makromolekulių agregatai. Mikrogijų stiprumą, standumą lemia kovalentiniai ryšiai, esantys makromolekulės grandyje ir tarp grandžių. Didžiausią reikšmę turi tarpmolekulinė sąveika, kuri skiriasi nuo silpnų van der Valso jėgų (pvz., poliolefinai) iki stiprių van der Valso ryšių (pvz., celiuliozė). Nuo molekulinės masės priklauso negrįžtamoji pluoštų deformacija ir stiprumas. Mažos molekulinės masės frakcijos medžiaga pluoštus plastifikuoja, didina negrįžtamąją deformaciją, mažina stiprį ir atsparumą cheminėms medžiagoms. Itin didelės molekulinės masės frakcijos trukdo orientuoti pluoštus juos formuojant ir todėl neleidžia gauti didelio stiprumo gaminių. Tik esant tam tikro dydžio molekulinei masei, plastinė deformacija tampa minimali [141, 144].

D. Niche'iti ir I. Was – Zloczower [145] nagrinėjo molekulinių parametru įtaką medžiagos savybėms ekstruzijos metu. Tyrimų rezultatai parodė, kad PS polimero molekulinė masė ir medžiagos polidispersiškumas turi įtakos suvartojamos energijos kiekiui perdirbimo metu. Medžiagoms su platesniu molekulinės masės pasiskirstymu reikalingos mažesnės spaudimo vertės, vadinasi, mažiau suvartojama elektros energijos ekstruzijos metu. Kita vertus, esant tam pačiam sraigto greičiui, mėginiai su siauresniu molekulinės masės pasiskirstymu bus pagaminami didesnės vertės. Autoriai pabrėžia, kad, padidinus vidutinę molekulinę masę, išlaikant tą patį medžiagos polidispersiškumo laipsnį, bus padidinta gamyba, o taip pat ir energijos sąnaudos.

Perdirbant PS polimerą nustatyta, kad kuo didesnė pradinė PS molekulinė masė, tuo labiau pastebimas jos mažėjimas po ekstruzijos proceso. Lydalo takumo indekso didėjimas liudija apie klamos molekulinės masės sumažėjimą. PS polimero termomechaninis stabilumas yra gana geras, esant mažiems ir vidutiniams sraigto sukimosi greičiams, bet stabilumas mažėja, didėjant šlyties įtampai. Siekiant ją sumažinti, reikia padidinti temperatūrą verpimo galvutėje arba panaudoti priedus, kurie skatina slydimą [146, 147].

Daugelį biopolimerų sunku apdoroti, nes jų temperatūrų diapazonas tarp lydymosi ir destrukcijos yra labai siauras. Visų zonų temperatūra turi būti atidžiai parenkama, nes medžiagos, pvz.: PHBV, PLA, yra higroskopinės, jautrios drėgmei bei temperatūros pokyčiams [148]. Tokiu atveju granules prieš ekstruzijos procesą rekomenduojama džiovinti, kad būtų išvengta pernelyg didelės hidrolizės (molekulinės masės sumažėjimo), kuri gali pakenkti fizikinėms polimero savybėms.

Paprastai polimerai yra išdžiovinami iki mažiau nei 100–250 ppm (0,1 % s/s). Esant aukštomis perdirbimo temperatūroms (~ 240 °C), polimero žaliava turi būti išdžiovinama iki mažiau nei 50 ppm, siekiant maksimaliai išsaugoti molekulinę masę. Džiūvimo laikas priklauso nuo džiovinimo temperatūros. Įprastai džiovinimo procesai niekuo nesiskiria, atsižvelgiama tik į temperatūrą, kuriai jautri konkreti polimero rūšis. PHBV polimeras gali būti džiovinamas $T = 70\text{--}110$ °C temperatūroje, o PLA – $T = 65\text{--}87$ °C temperatūroje [149-155].

Ekstruzijos perdirbimo sąlygų įtaką PLLA polimero destrukcijai tyrė V. Taubner ir R. Shishoo [156]. Tyrimams buvo parinktos dvi perdirbimo temperatūros $T = 210$ °C ir 240 °C bei du sraigto sukimosi greičiai $n = 20$ min⁻¹ ir 120 min⁻¹. Siekiant ištirti drėgmės įtaką terminiam skilimui ekstruzijos metu, PLLA granulės buvo džiovinamos 100 °C temperatūroje 5 val. Toliau jos buvo išlaikomos 24 h standartinėse aplinkos sąlygose ($T = 20$ °C, $\varphi = 65$ %). Rezultatai parodė, kad, esant 210 °C perdirbimo temperatūrai, egzistuoja sausų granuliu molekulinės masės pokyčio priklausomybė nuo sraigto sukimosi dažnio. Molekulinės masės vertės sumažėjo 10,1 % nuo pradinės vertės. Padidinus perdirbimo temperatūrą iki 240 °C, molekulinės masės vertės atitinkamai sumažėjo 46,8 %. Esant šioms perdirbimo sąlygoms: $T = 240$ °C ir $n = 20$ min⁻¹, molekulinės masės vertė nepriklauso nuo drėgmės kiekio granulėse. Manoma, kad taip yra dėl to, kad, esant perdirbimo temperatūrai 240 °C, polimero skaidymo laipsnis yra toks didelis, kad drėgmės buvimas granulėse neturi įtakos pačiam destrukcijos procesui. Nuo destrukcijos ir molekulinės masės verčių dydžio priklauso įtempimo ir ištįsios trūkimo metu vertės. Perdirbant PLLA polimerą 220–240 °C temperatūrų ribose, pluošto stiprumas sumažėja nuo 95,4 MPa iki 60,9 MPa ir ištįsa sumažėja nuo 395 % iki 4,19 % [157].

Tam tikri temperatūros lygiai ir perdirbimo greičiai visada siejami su polimero destrukcija ir molekulinės masės svyravimais. Polimerinė medžiaga gali pasižymėti terminiu stabilumu, tačiau mechaniniai įtempiai, sukelti medžiagų perdirbimo metu, gali pagreitinti destrukciją bei molekulinės masės sumažėjimą net esant žemoms temperatūroms [158].

Perdirbant PS polimerą, buvo nustatytas nepertraukiamas temperatūros kilimas iki pat filjerės. Esant adiabatinėms sąlygoms, temperatūra cilindre ties išėjimo anga mažai paveikia temperatūrą ties įkrovos zona. Tokioje situacijoje didžioji šilumos dalis kyla dėl klampos disipacijos. Rezultatai parodė, kad didesnis sraigto apsisukimų skaičius daugiau atitinka temperatūros kilimą (+ 60 °C) ties išėjimo anga, negu temperatūrą, nustatytą eksperimentiškai. Polimero temperatūra tarp sraigto sparnų ir cilindrų tik 4–5 °C aukštesnė nei aplinkinio polimero lydalo temperatūra. Tai rodo, kad nors šioje vietoje polimerui taikomi aukšti įtempiai ir vyksta klampos disipacija, plonas polimero sluoksnis, kontaktuojant su sraigtu, leidžia efektyviai perduoti šilumą, tuo pačiu apribojant temperatūros kilimą [158].

Perdirbamo polimero reologinės savybės turi esminę įtaką ekstruzijos proceso išvesties parametrų. Taigi, slėgis ekstruderyje ties išėjimo anga ženkliai padidėja, didėjant pradinei polimero klampai. Klampos temperatūrinio koeficiento didėjimas taip pat veda prie slėgio didėjimo ties ekstruderio išėjimo anga. Polimero sąnaudų dydžiui turi įtakos pradinė polimero klampa bei klampos anomalijos, tačiau vyrauja klampos temperatūrinio koeficiento įtaka. Vidutinė polimero temperatūra ties

ekstrudiero išėjimo anga didėja, didėjant pradinei klampai bei klamos anomalijoms, nes šiuo atveju didėja ir energijos disipacija klampesniame lydale. Lydalo vidutinei temperatūrai reikšmingą įtaką turi klamos temperatūrinis koeficientas, kuriam didėjant, didėja klampa [159].

Tačiau negalima vienareikšmiškai teigti, kad visais atvejais, esant didesniam sraigto apsisukimų greičiui, didėja polimero vidutinė temperatūros vertė. Didėjant sraigto sukimosi greičiui, didėja polimero lydalo slinkimo greitis ekstrudiero kanale, kas priveda prie efektyvaus polimerinio lydalo klamos mažėjimo ir kaip pasekmė mažėja disipacija ir temperatūra ties ekstrudiero išėjimo anga [159]. Temperatūrinė klamos priklausomybė turi esminę įtaką polimerų technologinėms savybėms, nes klamos jautrumas temperatūros pasikeitimui nustato perdirbimo režimo parinkimą, gaminių kokybę bei įrenginio kontrolės ir reguliavimo reikalavimus.

Žinoma, kad PA sugeba absorbuoti didelį kiekį drėgmės. Tai veda prie T_g sumažėjimo. Šiuo atveju drėgmė veikia kaip plastifikatorius [160]. Panašius rezultatus patvirtino keli autoriai [161, 162], teigdami, kad, perdirbant PHB polimerą, vanduo gali veikti kaip plastifikatorius. Nagrinėjant vandens poveikį PHB kristalizacijai buvo nustatyta, kad T_g sumažėjo nuo 4 °C iki 3 °C. PVC $T_g = 80$ °C irgi mažėja, pridėjant tokius plastifikatorius kaip dioktilftalatas ir diizodeciltalatas [163]. Pridėjus plastifikatorius [164], pvz., tributiriną, glicerolį, triacetiną, acetil trietilcitrata ir acetil tributilcitrata, PHB polimero stiklėjimo temperatūra mažėja. Stiklėjimo temperatūros reikšmė priklauso kaip nuo plastifikatoriaus rūšies, taip ir nuo jo koncentracijos.

Kristalizacijos procesas yra medžiagos perėjimas iš skystos fazės į kietą po aušinimo. PHB kristalizacijos greitis ir mišinių kristališkumas mažėja, didinant priedų kiekį. Kristališkumas ir kristalų dydis priklauso nuo kristalizacijos temperatūros, molekulinės masės ir lydalo aušinimo greičio. Greitas lydalo aušinimas veda prie mažesnio kristalizacijos laipsnio formuojant daug mažų sferulitų. Tai veda prie gaminio mechaninių savybių keitimosi, pvz., padidėja pailgėjimas trūkstant > 400 % ir padidėja medžiagos kietumas [165].

Apibendrinus galima teigti, kad nėra vienos bendros nuomonės apie drėgmės įtaką gaminių, formuojamų iš PHB ir PHBV polimerų, mechaninėms ir fizikinėms savybėms. Galima daryti prielaidą, kad drėgmė turi įtakos formuojamų PHB medžiagų struktūrai ir kuri priklauso nuo naudojamo polimero rūšies ir drėgmės kiekio.

Neizoterminė ir izoterminė PHB ir jo mišinių kristalizacija charakterizuojama kaip poveikio trukmės ir esamos šilumos funkcija. Ilgesnis lydymo laikas sumažina kristalizacijos greitį ir PHB lydymosi temperatūrą. PHB mišiniai pasižymi greitesne kristalizacija, nei grynas PHB polimeras; taip pat nėra jokių lydymosi temperatūros pokyčių po kristalizacijos. Nustatyta, kad, didinant lydalo išlaikymo terminą, mišinio entalpijos kristalizacija tampa didesnė, t. y. mišiniai yra termiškai stabilūs, kaip ir grynas PHB. Aukštesnės PHB lydalo perdirbimo temperatūros ir ilgesnis lydymo laikas veda prie proceso destruktijos ir molekulinės masės sumažėjimo. Taigi, kristalizacijos temperatūros vertės tampa mažesnės, t. y. kristalizacija trunka ilgiau dėl mažesnio užuomazgų tankio. Polimero grandinių destruktija perdirbimo metu gali būti sumažinama, naudojant tokius tepalus kaip glicerolio monostearatas,

glicerolio tristearatas, 12-hidroksistearatas ir 12-hidroksi stearino rūgštis. Tuomet PHB polimerinė medžiaga gali būti perdirbama 170–180 °C temperatūroje [165, 166].

E. Hablot su bendraautoriais [167] ir M. Kuniaka su bendraautoriais [168] pastebėjo, kad 180–220 °C temperatūrų intervale destrukcija vyksta dėl atsitiktinio grandinės nutrūkimo (iš 6 žiedų) ir sąlygoja molinės masės sumažėjimą. Molinės masės sumažėjimas, esant dideliame sraigto sukimosi greičiui, sukelia lipnumą ant metalo paviršiaus ir prailgina kristalizacijos laiką. Todėl perdirbimo sąlygos stipriai veikia mechanines savybes [169, 170].

PHB polimerai jautrūs perdirbimo temperatūros pokyčiams. Depolimerizacijos ir esterifikacijos reakcijos įvyksta tarp hidroksilo ir karboksilo grupių, naudojant aukštą lydymosi temperatūrą ir didelius sraigto apsisukimų greičius. Tai veda prie molekulinės masės, taip pat lydalo klampos sumažėjimo, kristalizacijos temperatūros poslinkio link žemesnių verčių ir lėtesnės kristalizacijos kinetikos [163].

PLA polimerų perdirbimo sąlygos turi reikšmingą įtaką formuojamo pluošto morfologijai. Kylant perdirbimo temperatūrai, gijų paviršius tampa lygesnis, o esant žemoms temperatūroms, paviršius yra šiurkštesnis. Polimero dalelės, patvirtinančios netolygų polimero lydymąsi, matomos gijų paviršiuje. Šio tipo defekto galima išvengti pratempiant gijas ant įkaitintų velenų. Tempiant gijas, tamprumo modulis padidėja nuo 2,8 GPa iki 4,1 GPa, beveik pastovios vertės pasiekiamos esant didesniems velenėlių greičiams. Takumo įtempis ir stiprumas proporcingai didėja, greičiui didėjant nuo 128 GPa ir 209 GPa atitinkamai. Mažą pluošto tampros modulį, esant 1,8 m/min verpimui, nulėmė per ankstus lūžis, sukeltas netolygių temperatūros pasiskirstymų pluošte pratempimo metu [157].

Ekstruzijos greitis ir siūlo vyniojimo greitis vaidina dominuojantį vaidmenį pluošto struktūros ir charakteristikų vystyme. Ekstruzijos greičio didinimas veda prie didesnės pluošto orientacijos ir kristalizacijos padidėjimo. Tačiau kiti autoriai [171] nenustatė ryšio tarp ekstruzijos greičio ir pluošto kristališkumo, o pluošto tempiamasis stipris sumažėjo, didėjant ekstruzijos greičiui. J. Southern ir R. Ballmann [172] teigimu, siūlo mechaninių savybių mažėjimas tempiant gali būti polimero srauto nestabilumo rezultatas.

Pluošto struktūrą reglamentuoja įsisavinimo greitis, pratempimo temperatūra ir pratempimo santykis. Tinkamos šių kintamųjų reikšmės privalo optimizuoti pluošto tempimo savybes. Buvo nustatyta, kad PLA pluošto stiklėjimo temperatūra didėja nuo 61,7 °C iki 63,5 °C, o kristališkumas padidėja nuo 0 % iki 32 %, atitinkamai didėjant pratampai nuo 1 iki 3. Žemesnė pratempimo velenėlių temperatūra ir didesnė pratampa padidina pluošto kristališkumą. Esant pratempimo velenėlių temperatūrai 160 °C, didėjant siūlo vyniojimo greičiui nuo 1,8 iki 5 m/min, tampros modulis padidėja nuo 7,0 GPa iki 9,2 GPa, tempiamasis stipris padidėja nuo 0,66 GPa iki 0,87 GPa ir ištiesa sumažėja nuo 24,5 % iki 18,7 % [173].

H. Yamane su bendraautoriais [174] nagrinėjo suverptų vienagijų PHB siūlų mechanines charakteristikas ir nustatė, kad dalinė kristalizacija įvyksta siūlų pratempimo metu. Ortorombinėje sistemoje figūruoja dviejų rūšių α ir β kristalų formos. β formos frakcija didėja didėjant siūlų pratampai. Tuo tarpu nekeičiant

pratamos parametro, bet didinant pratamos velenėlių temperatūrą, pasiekiamas α ir β formų sumažėjimas. Iš kitos pusės, didinant pratamos velenėlių temperatūrą ir pratampą, didėja β formos frakcija. PHB siūlų mechaninės charakteristikos didėja ne tik didėjant α kristalinei formai, bet ir didėjant β formos frakcijai.

G. Volova su bendraautorais [175] tyrė galimybę vienasraigčiu ekstruderiu suformuoti vienagijus siūlus iš PHBV kopolimero su skirtingu HV kiekiu (10, 15 ir 21 %) kopolimere. Temperatūrų režimas bei paskirstymas išilgai ekstruderio buvo parinktas kiekvienam kopolimerui individualiai. Technologinių gamybos parametrų įtakos vienagijų PHBV siūlų formavimui tyrimas parodė, kad ekstruzijos stabilumas ir ekstrudato kokybė iš esmės priklauso nuo temperatūros, esančios ties verpimo galvute. Buvo nustatyta, kad siūlų ilginis tankis ir orientacijos laipsnis priklauso nuo siūlų įvyniojimo greičio (įvyniojimo diapazonas iki 40 m/min), bet neturi įtakos siūlų kokybei. Gauti vienagijai siūlai (0,17–0,20 skersmens) pasižymi šiomis mechaninėmis charakteristikomis: stiprumas – iki 306 MPa, tampros modulis iki 3 GPa, ištįsa – 24 %, kurios išliko stabilios 3 mėn. laikotarpyje.

Pratampa turi įtakos galutiniam siūlo ilginiam tankiui, tvirtumui, molekulinei orientacijai, dažų įsisavinimui ir vienodumui, susitraukimui, pluošto stiprumui tempiant ir t. t. [176].

Iš poli (D, L-pieno rūgšties) (PDLA) ir PLLA, naudojant ekstruzijos metodą, buvo pagaminti siūlai 57,8 tex. Gamybos metu buvo taikoma pratampa nuo 4 iki 12, siekiant gauti 2,5 GPD stiprumo siūlus. Siūlų skaidymas buvo tiriamas natrio chlorido (NaCl) tirpale esant 25 °C. Kristališkumo padidėjimas gali būti susijęs su fragmentiškų tinklų kristalizacijos kumuliacijos efektu ir amorfinių sričių praradimu per hidrolizę. Šie rezultatai buvo patvirtinti *in vivo*, praėjus 52 savaitėms po PLLA siūlo implantacijos. Kristališkumo vertės buvo didesnės nei 96 %. Pastebėta, kad amorfiniai bandiniai išlaiko savo pradinę masę iki 40 savaičių. Kristalinė medžiaga parodė molekulinės masės praradimą iki 70 % jau po 10 savaičių [39, 177].

C. – K. Liu su bendraautorais [178] ekstruzijos būdu suformavo iPP vienagijus siūlus, kurių didžiausias stiprumas tempiant siekė 70 kg/mm², esant 25 % ištįsai. Mažiausias siūlo stiprumas buvo nustatytas 36 kg/mm², esant 44 % ištįsai.

Kristališkumo procentas PET siūlų mažėja, didinant gijų sukrumą. S. Ghosh su bendraautorais [179] nustatė, kad tekstūruoto siūlo stiprumas didėja, kai didinama pratamos reikšmė. V. Gupta [180] su bendraautorais ir K. Yildirim [181] taip pat nustatė, kad siūlo stiprumas tempiant iki nutrūkimo didėja nuo 2,85 cN/dtex iki 3,25 cN/dtex, pratampai didėjant nuo 1,55 iki 1,65 atitinkamai. Tyrimais nustatyta, kad pratampa turi įtakos galutiniam siūlo ilginiam tankiui, tvirtumui, molekulinei orientacijai, dažų įsisavinimui ir vienodumui, susitraukimui, pluošto stiprumui tempiant ir kitoms mechaninėms charakteristikoms [181, 182].

Pagal G. Peng [183], formuojamo PAN pluošto paviršius tampa šiurkštesnis didinant ekstruzijos greitį. Tyrime taip pat buvo paminėta, kad, didinant sraigto sukimosi greitį, gali padidėti šlyties greitis, kuris indukuoja kristalizaciją, tačiau tai priveda prie didesnio defektų skaičiaus atsiradimo ant ekstrudato paviršiaus.

Polimerui išeinant iš filjerės kanalo, dažnai stebimas polimero pūtimosi reiškinys. Šiam reiškiniui didelę įtaką turi pasireiškianti tampriųjų deformacijų grįžtis. Pūtimosi laipsnis bus tuo didesnis, kuo trumpesnis filjerės kanalo ilgis.

Ilgėjant deformavimo trukmei, tampriųjų deformacijų grįžtis mažėja. Dėl pasireiškiančio pūtimosi efekto gali būti iškraipyti gaminio matmenys, nes polimeras pučiasi netolygiai. Todėl filjerės išėjimo angos matmenys turi skirtis nuo galutinio produkto matmenų.

Pūtimo laipsnis taip pat gali priklausyti nuo perdirbamo polimero kilmės. Polimerų matmenys gali padidėti nuo 70 % iki 300 % (pvz., aukšto tankio polietilenas). PVC šis laipsnis kinta 10–20 % ribose, nes jis perdirbamas sąlyginai žemoje temperatūroje (165–175 °C). Dėl lydalo tekėjimo nestabilumo filjerės kanale gali susidaryti ekstrudato defektai: paviršiaus matiškumas, lydalo skilinėjimas, „ryklio odos“ defektas, spiralės defektas ir kt. Panašių defektų atsiradimo priežastys yra skirtingos ir plačiai nagrinėjamos, bet vienareikšmių išvadų nėra. Defektai susiformuoja filjerės kanale, kurio intensyvumas priklauso nuo temperatūros ir linijinio ekstruzijos greičio, netinkamo filjerės matmenų, L/D santykio, polimero kilmės. Tačiau pagrindine priežastimi nurodoma kritinių tampriųjų deformacijų, kritinių šlyties įtempių verčių viršijimas. Šių defektų galima išvengti perdirbant polimerus, turinčius platesnes molekulinės masės kitimo ribas, mažinant ekstruzijos greitį ir keliant temperatūrą ties filjere [183-190]. Apibendrinant galima teigti, kad iki šiol yra daug problemų, susijusių su polimerų perdirbimu, susitraukimo, deformacijos, skilimų prognozavimu, kurios lieka neišspręstos.

Apibendrinimas. Ekstruzija yra sudėtingas procesas, apimantis įvairių technologinių operacijų visumą, kurias vykdant, vyksta polimerinės medžiagos būklės, formos ir savybių pokyčiai, kol pasiekiamos iš anksto nustatytos eksploatacinės gaminio savybės. Galima teigti, kad visi anksčiau paminėti rodikliai mažiau ar daugiau turi įtakos struktūrų morfologijai iš mikrogijų. Tokie rodikliai, kaip polimero molekulinė masė, klampa, perdirbimo temperatūra, sraigto sukimo greitis bei kt. yra susiję tarpusavyje. Nagrinėjant literatūros šaltinius galima pastebėti, kad polimerinio tirpalo reologinių savybių įtaka formuojamoms struktūroms iš mikrogijų polimerų lydams taip pat nėra pastovi ir vienoda. Tą patį polimerą, perdirbant skirtingomis sąlygomis, gali būti pasiektos kitokios gaminio savybės.

Literatūros apžvalgos apibendrinimas

Biotekstilė suprojektuota siekiant ją naudoti konkrečioje biologinėje aplinkoje, kur efektyvumas vertinamas pagal biologinį suderinamumą ir stabilumą; taip pat priklauso nuo gaminio mechaninių, fizikinių bei cheminių charakteristikų, sąveikos su įvairios struktūros audiniais ir biologiniais skysčiais.

Šiuo metu aktuali problema yra specializuotų biosuderinamų medžiagų kūrimas chirurginių siuvimo priemonių gamybai. Problemos, susijusios su chirurginės paskirties polimeriniais gaminiais – ribotos mechaninės savybės, fiksuotas gaminio skaidymo laikas, citotoksiniai skilimo produktai, ląstelių augimo modeliavimas ir t. t. Atitinkamai tai padidina keliamus reikalavimus polimerinių medžiagų mechaninėms, fizikinėms, cheminėms ir biologinėms savybėms. Dėl to, šiuolaikinės medicinos ir chemijos viena svarbiausių krypčių lieka polimerų paieška ir sintezė medicinos paskirčiai, iš jų suformuotų gaminių biologinių, mechaninių ir

fizikinių savybių tyrimas bei įvertinimas, panaudojimo galimybės įvairioms paraiškoms.

Dėl sintetinių polimerų, taikomų medicinoje, asortimentui keliamų skirtingų reikalavimų gausos, disertacijoje yra išskiriami ir nagrinėjami tik trys polimerai: PHBV, iPP ir PLA. Analizuojant polimerų, naudojamų medicinoje bei chirurginės paskirties gaminių ir (endo) protezų asortimentą nustatyta, kad PLA ir iPP polimerai savo mechaninėmis ir fizikinėmis savybėmis artimi PHBV kopolimero savybėms. Apibendrinti klinikiniai duomenys rodo, kad standartiniai plačiai naudojami iPP siuvimo medžiagos ir (endo) protezai yra pernelyg sunkūs ir stiprūs, kas veda prie komplikacijų atsiradimo. Šiuo atveju bioskaidus PLA polimeras, kuris naudojamas daugelyje biomedicinos programų, taip pat pasižymi geromis mechaninėmis savybėmis, kurios iš esmės yra panašios į iPP. Iki šios dienos, esamų chirurginių siuvimo medžiagų iš PLA polimero pagrindinis trūkumas – gaminiai iš šio polimero yra greitai bioskaidomi, todėl ieškoma naujų polimerų, pasižyminčių geresnėmis fizikinėmis savybėmis.

Šiame darbe daugiagijus siūlus iš mikrogijų siūloma formuoti iš PHBV kopolimero. Daugelis tyrėjų pabrėžia, kad PHBV kopolimeras turi didelį potencialą medicinoje, chirurgijoje ir farmacijoje. Tai naujos klasės gamtinis poliesteris, kuris nelinkęs sparčiai abiotiškai hidrolizei, jo savybės (molekulinė masė, kristališkumas, mechaninis stiprumas ir skaidymas) gali labai varijuoti. Kopolimero naudojimo tinkamumą sąlygoja jo biodestrukcija, biosuderinamumas ir visiškas nekenksmingumas organizmui. Nagrinėjant literatūros šaltinius taip pat pastebėta, kad esminis PHBV kopolimero trūkumas – terminis nestabilumas (dėl to sunku formuoti gaminius). Todėl šiame darbe iPP ir PLA polimerai bus naudojami kaip efektyvūs šio kopolimero modifikatoriai, gerinantys jo mechanines, deformacines ir eksploatacines savybes.

Remiantis ankstesnių darbų apžvalga, PHBV kopolimeras gali būti perdirbamas ekstruzijos būdu. Siūlų, pagamintų iš polimero lydalo ekstruzijos būdu, privalumas tas, kad nebėra tirpiklio regeneracijos operacijos. Tokiu būdu pasiekiamas didesnis siūlų formavimo našumas. Šiuo atveju, mikrostruktūros sandara priklauso nuo ją sudarančio polimero, naudojamų priedų kilmės, gavimo būdo, perdirbimo sąlygų, technologinių parametų tarpusavio santykio. Yra keli pagrindiniai technologiniai gamybos parametrai: ekstruderio zonų temperatūra, sraigto sukimosi greitis bei pratampa, kurių įtaka formuojamų gaminių savybėms plačiai nagrinėjama. Literatūros apžvalga parodė, kad yra nedaug šaltinių, kuriuose būtų nagrinėjamas gaminių formavimas PHBV kopolimero pagrindu ekstruzijos būdu bei šių gaminių fizikinių ir mechaninių savybių tyrimas. Taip pat nėra informacijos apie kitų pagrindinių technologinių parametų (lydalo tiekimo greičio bei ekstruderio slėgio) įtaką PHBV kopolimero pagrindu formuojamų daugiagijų siūlų iš mikrogijų struktūrai.

Dėl informacijos nebūvimo ar trūkumo, šie klausimai tampa prioritetiniais esamiems ir tolimesniems tyrimams apie PHBV kopolimero perdirbimą bei jo pagrindu suformuotus daugiagijų siūlus ir jų charakteristikas.

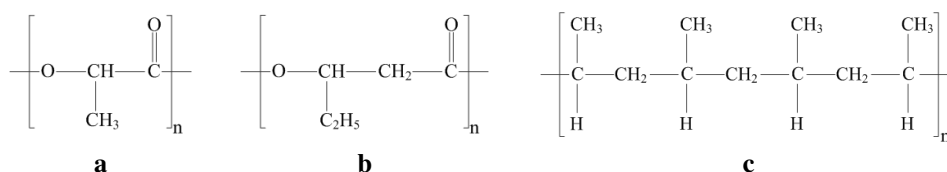
2. DARBO METODOLOGIJA

2.1. Naudotos medžiagos ir jų apibūdinimas

Tyrimams naudotos polimerinės medžiagos pateiktos 2.1 lentelėje. Šiame darbe daugiagijai siūlai buvo formuojami iš polihidroksibutirat-ko-valerato (PHBV 8 % HV) kopolimero, izotaktinio polipropileno (iPP) ir poli (pieno rūgštis) (PLA) granulių bei iš jų mišinių. 2.1 paveiksle pateiktos tyrimų metu naudotų polimerų monomerų struktūrinės formulės [24, 191].

2.1 lentelė. Naudotų polimerinių medžiagų sąrašas

Medžiagos pavadinimas	Kompanija, šalis gamintoja
Polihidroksibutirat-ko-valeratas (PHBV 8 % HV)	Nature Plast, Prancūzija
Izotaktinis polipropilenas (iPP Moplen 462R)	Basell Service, B. V., Vokietija
Poli (pieno rūgštis) (PLA 6201D)	Nature Woks, JAV



2.1 pav. Polimero monomero struktūrinė formulė: a) PHBV, b) PLA, c) iPP [24, 191]

Tyrimams naudotų polimerinių medžiagų savybės pateiktos 2.2 lentelėje. PHBV kopolimeras yra vienas iš PHA, sintetinio biopolimero, atstovų. PHBV kopolimeras yra dirvožemio ar kitų mikroorganizmų bakterijų fermentacijos produktas (žr. 1.3 posk.). PHBV savybės: trūkimo įtempis σ – 33 MPa, trūkimo ištįsa ε – 4 %, tamprumo modulis E – 2800–3500 MPa, lenkimo modulis FM – 3520–4170 MPa [192-194].

2.2 lentelė. PHBV, PLA ir iPP polimerų fizikinės ir mechaninės savybės [192-194]

Savybė	Termoplastikas		
	PHBV	iPP	PLA
T_{lyds} , °C	165–175	160–176	130–230
T_g , °C	5	15–20	55–60
Lydalo indeksas, g/10 min (230 °C / 2,16 kg)	15–30	25	15–30
ρ , g/cm ³	1,24	0,91	1,08
σ_y , MPa	31	34	15–71
Granulės dydis, mm	3	3	3

Šio kopolimero savybės iš dalies panašios iPP ir kitus elastomerus. Iš esmės PHBV savybės priklauso nuo kopolimero sudedamosios dalies bei jo molinės procentinės dalies. PHBV kopolimeras yra trapus, jo mažas pailgėjimas ir pasižymi nedideliu mechaniniu patvarumu. Žemas polimero kristalizacijos laipsnis susijęs su mažu heterogeninės nukleacijos tankiu, grandinės gana standžios, tačiau grandinės

segmentai trumpi. Šis polimeras biologiškai skaidus, netoksiškas ir biologiškai suderinamas su žmogaus audiniais. Pagrindinė šio polimero taikymo sritis – medicina [194-197].

iPP polimero tankis, esant didžiausiam kristališkumo laipsniui, ~ 940 kg/m³. Polipropileno tūrinis lydalo tekėjimo greitis (*MVR*) (230 °C/2,16 kg) – 34 cm³/10 min, trūkimo ištįsa – $\epsilon > 50 \%$, lenkimo modulis $FM = 1450$ MPa. iPP santykinė dielektrinė skvarba, esant 10⁶ Hz, $\epsilon_r = 2,0 \div 2,4$ [192, 193, 198]. Kitos būdingos iPP savybės: medžiagos atsparumas mikroorganizmams, maža drėgmės absorbcija, nesukelia alergijos. iPP yra nepavojingas žmogaus sveikatai. Jis plačiai naudojamas medicinoje, maisto pramonėje, geotekstilėje ir kitose sferose. Šis polimeras lengvai perdirbamas ekstruzijos būdu. iPP kas antras grandinės anglies atomas yra tretinis, dėlto jis mažiau atsparus oksidacinei destrukcijai už kitus termoplastikus [1]. Žinodami, kad termoplastikai atsparūs destrukcijai, biopolimerai, tokie kaip PHBV ir PLA, gali būti gera alternatyva gaminiami iš naftos.

PLA polimero savybės: lyginamasis svoris – 1,24, sąlyginė klampa – 1 g/dl, esant 30 °C (chloroforme) – 3,1, kristalinės dalies lydymosi temperatūra – 160–170 °C, lydalo takumo indeksas (*MFI*) – 3–6 g/10 min, drėgmės absorbcija – 0,3 %. PLA polimeras netoksiškas, biologiškai skaidus ir pasižymi biosuderinamumu [199-200].

2.2. Skysčiai, naudoti siūlų sąveikos su skysčiais analizei

Grupė eksperimentų daugiagijų siūlų vilgumui tirti buvo atlikta su dvių tipų skysčiais: dezinfekciniu tirpalu Cutasept F (Cutasept[®] F Bode, Chemie – Pharm, Vokietija) ir pirmos grupės krauju. Grupė eksperimentų daugiagijų siūlų skaidymui tirti buvo atlikta su natrio chlorido 0,9 % injekciniu tirpalu (Fresenius Kabi, Lenkija). Tyrimams naudoti skysčiai pateikti 2.3 lentelėje.

2.3 lentelė. Naudojamų skysčių sąrašas

Medžiagos pavadinimas	Kompanija, šalis gamintoja
Cutasept F	Cutasept [®] F Bode, Chemie – Pharm, Vokietija
Fresenius Natrio chlorido 0,9 % injekcinis tirpalas	Fresenius Kabi, Lenkija
Pirmos grupės kraujas	Donoro kraujas

Skysčių charakteristikų santraukos pateiktos žemiau:

- **Dezinfektantas – Cutasept F**

Tirpalo veikliosios medžiagos – alkoholis ir ketvirtinis amonio junginys. 100 g tirpalo yra 63,0 g 2 propanolio alkoholio ir 0,025 g benzalkonio chlorido. Tirpalas yra bespalvis, skaidrus skystis, paruoštas naudojimui. Tirpalo $pH = 8,5$, tankis (20 °C) – 0,87 g/cm³. Tirpalas, skirtas odos dezinfekavimui prieš procedūras: injekcijas, kraujo ėmimą, kateterizavimą, punkcijas; odos dezinfekavimui prieš invazines procedūras, esant smulkiems sužeidimams; odos dezinfekavimui esant bakterinės ir grybelinės kilmės egzematozinėms infekcijoms; prieš ir pooperaciniam odos paruošimui, higieninei ir chirurginei rankų dezinfekcijai. Veikia bakterijas,

įskaitant TB, grybelius, inaktyvuoja HBV, ŽIV, lipofilinius, Rota, Herpes simplex 1-o tipo virusus [201].

- **Pirmos grupės kraujas**

Kraujas – tai cirkuliuojantis jungiamasis audinys, sudarytas iš skystos tarpląstelinės medžiagos: kraujo plazmos (apie 55–60 %), kraujo ląstelių (apie 40–45 %) (raudonieji kraujo kūneliai, baltieji kraujo kūneliai) ir kraujo plokštelių (trombocitai) [202]. Iškart po donorystės antikoaguliantas – veiklioji medžiaga (3,8 % natrio citratas) buvo įtraukta į 20 ml kraujo mėginį. Po to kraujas buvo perkeltas į eksperimentinę laboratoriją, kur buvo atliekami skysčio paviršinio įtempimo matavimai bei vilgumo tyrimai.

- **Natrio chlorido 0,9 % injekcinis tirpalas**

Veiklioji tirpalo medžiaga – natrio chloridas (0,9 %), pagalbinė medžiaga – injekcinis vanduo (99,1 %). Tirpalas yra skaidrus, bespalvis ir bekvapis skystis. Tirpalo $pH = 4,5-7,0$. Natrio ir chloro jonai yra būtini žmogaus organizmo veiklai. Izotoninis natrio chlorido tirpalas yra skystis, kuris pagal osmosinį slėgį ir natrio jonų koncentraciją yra panašus į kraujo plazmą. Jis vartojamas kai kuriems švirkščiamiems vaistams tirpinti. Be to, didesnis šio tirpalo kiekis tinka organizmo natrio ir chloro jonams bei dehidracijos atveju skysčiams papildyti. Tirpalą galima vartoti iš išorės, švirkšti po oda, į raumenis, į veną ir į kitus organizmo audinius bei ertmes. Natrio chlorido izotoninis 9 mg/ml injekcinis tirpalas naudojamas kaip medikamentų skiediklis ar tirpiklis. Be to, juo galima plauti ir drėkinti žaizdas [203].

2.3. Polimerų mišinių paruošimas

Dvikomponenčiai daugiagijai siūlai buvo formuojami iš PHBV/PLA ir PHBV/iPP polimerų granulių mišinių esant 70/30 santykiu atitinkamai. PLA polimero panaudojimą tyrime lėmė pagamintų PHBV daugiagijų siūlų mechaninių ir fizikinių charakteristikų rezultatai. Esant pasirinktai mišinio sudėčiai, PHBV kiekis kompozicijoje yra didesnis negu PLA ir iPP. Toks procentinis santykis parinktas ir nustatytas eksperimentiškai, siekiant išlaikyti didesnę PHBV kiekį mišinyje ir tuo pačiu pagerinti PHBV kopolimero perdirbimą bei galutinio produkto mechanines, deformacines bei eksploatacines savybes. Mišiniai buvo ruošiami taip: reikiamas mišinio komponento kiekis buvo pasveriamas antros klasės analitinėmis svarstyklėmis KERN EW150-3M (Kern & Sohn GmbH, D-72336 Balingen, Vokietija), kurių tikslumas sudarė ne mažiau 0,5 % bendro jų svorio (Medžiagų inžinerijos katedra, KTU). Polimerų granulės buvo maišomos rankiniu būdu. Gauti mišiniai buvo pakraunami į ekstrudero pakrovimo bunkerį.

2.4. Eksperimento plano parinkimas ir regresijos modelio tyrimas

Daugiagijų siūlų savybės ir taikymo galimybės priklauso nuo daugelio kontroliuojamų ir nekontroliuojamų veiksnių, t. y. projektuojant siūlus, labai sunku įvertinti visų technologinių gamybos parametru ir įvairių veiksnių įtaką. Atliekant eksperimentinius tyrimus, technologinių parametru optimizavimas – laiko reikalaujantis procesas, paprastai netinkamas efektyviai parametru perdirbimo atrankai. Todėl vienas iš galimų būdų pašalinti šią kliūtį – naudoti matematinį eksperimento planavimo metodą, leidžiantį susieti skirtingus veiksnius bei

reiškinius. Šis metodas palengvina proceso modeliavimą – pasirenkant technologinius režimus, siekiama gauti siūlus su reikiamomis savybėmis. Projektavimo metu pasirenkami esminiai technologiniai parametrai ir eliminuojami nereikšmingi. Rezultate gaunamas matematinis modelis – optimizavimo parametru ir veiksnių priklausomybė [204-207]. Šis matematinis modelis gali būti aprašomas supaprastinta lygtimi:

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_k); \quad (2.1)$$

čia: y – optimizavimo kriterijus (proceso parametras), x_1, x_2, \dots, x_k – veiksniai, susieti su (y) optimizavimo kriterijumi.

Plano pasirinkimas, susijęs su nustatytų eksperimento taškų skaičiumi ir jų išdėstymu erdvėje, leidžia, esant minimaliam eksperimentų skaičiui, gauti reikiamą informaciją sprendimui priimti.

Atsižvelgiant į daugiagijų siūlų gamybos technologinius ypatumus, literatūroje pateiktus duomenis [208] ir polimerinių medžiagų fizikines savybes, iš daugelio veiksnių, turinčių įtakos daugiagijų siūlų sandaros, mechaniniams, fizikiniams ir kitiems rodikliams, darbo tyrimams išskirti šie pagrindiniai veiksniai: ekstruderio zonų temperatūra, lydalo tiekimo greitis ir ekstruderio slėgis. Kiekvieno individualaus eksperimento atveju buvo tiriami tik šiam tyrimui parinkti veiksniai. Visi kiti veiksniai laikomi nekintamais. Kadangi yra žinoma, jog iPP polimeras verpiasi, pirmi veiksnių įtakos tyrimai buvo atliekami su iPP polimeru.

Gaminant daugiagijus siūlus iš iPP polimero, buvo tiriama:

1. ekstruderio zonų temperatūra – X_1 ;
2. lydalo tiekimo greitis – X_2 .

Gaminant daugiagijus siūlus iš PHBV polimero, buvo tiriama:

1. ekstruderio zonų temperatūra – X_1 ;
2. ekstruderio slėgis – X_2 .

Parinkti veiksniai yra reikšmingi, savarankiški, tarpusavyje suderinami ir nėra ištirti perdurbant PHBV kopolimerą. Galimas šis parinktų veiksnių keitimo žingsnis: ekstruderio zonų temperatūra – 1°C , lydalo tiekimo greitis – $0,5 \text{ min}^{-1}$, ekstruderio slėgis – $0,1 \text{ MPa}$.

Šiame darbe tyrimas aprašytas naudojant D – optimalųjį antros eilės matematinį eksperimento planą 2^k (k – kintamųjų skaičius, $k = 2$). Nepertraukiamas D – optimalus planas sudarytas iš k – kintamųjų kube, susijusių su eksperimentų įgyvendinimu. Jų skaičius nustatomas pagal santykį [205, 209]:

$$N = 2^k + k \cdot 2^{k-1} + \frac{k(k-1)}{2} \cdot 2^{k-2}. \quad (2.2)$$

Šis planas leidžia ištirti maksimalią faktorių platumą ir tiksliai įvertinti pasirinktų veiksnių poveikį, esant minimaliam faktorinio eksperimento matricos eilučių skaičiui. D – optimalusis antros eilės matematinis eksperimento planas 2^2 yra sudarytas iš keturių branduolinių taškų, keturių žvaigždinių ir vieno centrinio taško. Bendras plano eilučių skaičius – 9 [204, 209].

Taikant eksperimento planavimo metodą, sudaroma matematinio modelio regresijos lygtis [204]:

$$\hat{y} = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{i=1}^k b_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^k b_{ii} x_i^2; \quad (2.3)$$

čia: k – veiksmų skaičius, b_0 – laisvasis narys, b_i – tiesinis koeficientas, b_{ij} , b_{ii} – veiksmų dvigubos sąveikos koeficientai, x_i , x_j – veiksmo koduoti reikšmė.

Šiuo atveju dviejų faktorių eksperimento ($k = 2$) regresijos lygtis (2.3) įgauna antro laipsnio polinomo išraišką [204]:

$$\hat{y} = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_{12} x_1 x_2 + b_{11} x_1^2 + b_{22} x_2^2; \quad (2.4)$$

čia: x_1 , x_2 – eksperimento metu koduotų verčių kontroliuojami veiksniai (faktoriai).

Matematinio modelio regresijos koeficientai: b_0 , b_i , b_{ij} ir b_{ii} apskaičiuojami matriciniu būdu pagal standartinę metodiką [1, 7, 8], naudojant EKSPLA kompiuterinę programą, esančią Medžiagų inžinerijos katedroje (KTU). Įvedus plano duomenis, apskaičiuojamos plano charakteristikos ir randami regresijos lygties koeficientai. Daugiagijų siūlų projektavimui naudojami tie regresijos koeficientai, kurie tenkina nelygbę [204, 208, 210]:

$$C < C_{lent}; \quad (2.5)$$

čia: C ir C_{lent} – atitinkamai apskaičiuotas ir lentelinis Cochrano kriterijus (atitinkantis pasikliaujamąją tikimybę $\alpha = 0,95$). Cochrano kriterijumi (C) patikrinamas dispersijų vienaarūšiskumas [210]:

$$C = \frac{S_{max}^2}{\sum_{i=1}^N S_i^2}; \quad (2.6)$$

čia: S_{max}^2 , $\sum_{i=1}^N S_i^2$ – atitinkamai maksimalioji eksperimento taškų dispersija ir visų dispersijų suma.

Esant vienaarūšėms dispersijoms ir vienodam stebėjimų skaičiui, kiekvieno eksperimento metu apskaičiuojama eksperimento dispersija [204]:

$$S_y^2 = \frac{1}{N} \sum_{u=1}^N \left(y_{uj} - \bar{y}_u \right)^2; \quad (2.7)$$

čia: y_{uj} – vieno stebėjimo rezultatas, \bar{y}_u – vidutinė kriterijaus vertė (eksperimento rezultatas).

Vidutinė eksperimento bandymų dispersija apskaičiuojama [204]:

$$S_{(\bar{y})}^2 = \frac{S_y^2}{n}; \quad (2.8)$$

čia: S_y^2 – išmatuotų verčių vidurkio dispersija, n – matavimų skaičius vieno bandymo metu.

D – optimalaus antros eilės plano atveju nustatomos regresijos koeficientų reikšmės [204]:

$$S_{(b_0)}^2 = a_8 S_{(\bar{y})}^2; \quad S_{(b_1)}^2 = a_9 S_{(\bar{y})}^2; \quad S_{(b_{ii})}^2 = a_{10} S_{(\bar{y})}^2; \quad S_{(b_{ij})}^2 = a_{11} S_{(\bar{y})}^2; \quad (2.9)$$

čia: $S_{(\bar{y})}^2$ – vidutinė dispersija, a_8, a_9, a_{10}, a_{11} – koeficientai, parenkami atsižvelgiant į pasirinktą planą.

Nereikšmingi regresijos koeficientai nustatomi apskaičiuojant pasiklovimo intervalą (Δb) visiems regresijos lygties koeficientams [204]:

$$\Delta b = t_{0.95}(f_E) \sqrt{S^2(b_i)}; \quad (2.10)$$

čia: $t_{0.95}(f_E)$ – Stjudento kriterijus, $S^2(b_i)$ – regresijos koeficientų dispersijos.

Stjudento kriterijus priklauso nuo laisvės laipsnių skaičiaus [204]:

$$f_E = N \cdot (n - 1); \quad (2.11)$$

čia: N – plano eilučių skaičius, n – matavimų skaičius vieno bandymo metu ($n = 25$).

Regresijos lygties koeficientai laikomi reikšmingais, jeigu tenkina sąlygą [204]:

$$b_0, b_i, b_{ij}, b_{ii} \geq \Delta b. \quad (2.12)$$

Matematiniai regresijos modeliai naudojami siekiant įvertinti dispersijų vienarūšiškumą pagal informatyvumo kriterijų (F_i). Eksperimento informatyvumas patikrinamas Fišerio kriterijumi [204]:

$$F_i = \frac{S_{i \max}^2}{S_{i \min}^2}. \quad (2.13)$$

Matematinis modelis laikomas informatyviu, jeigu tenkinama sąlygą [204]:

$$F_i > F_{it}; \quad (2.14)$$

čia: F_i, F_{it} – atitinkamai apskaičiuotas ir lentelinis Fišerio kriterijus (esant pasikliaujamajai tikimybei $\alpha = 0,95$). Priešingu atveju modelis yra neinformatyvus.

Lentelinis informatyvumo kriterijus (F_{it}) randamas iš lentelės, apskaičiuavus laisvės laipsnių skaičius f_1 ir f_2 [204, 211]:

$$f_1 = NM - I; \quad (2.15)$$

$$f_2 = N - N_{reikš} - I; \quad (2.16)$$

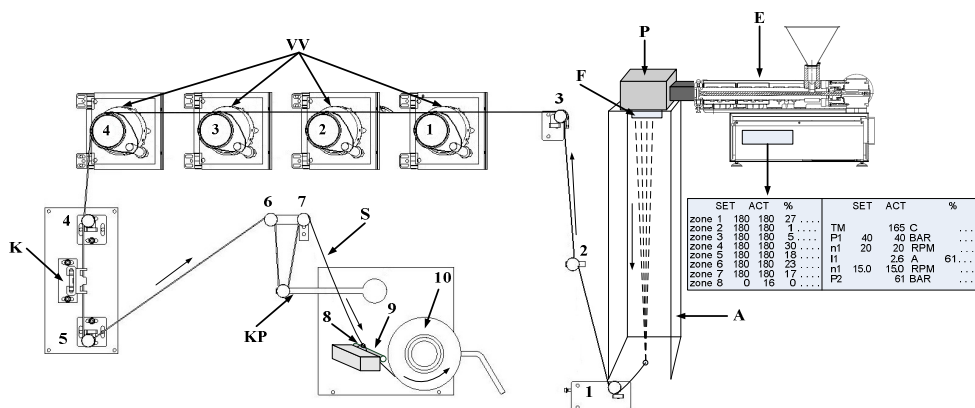
čia: N – bandymų skaičius eksperimente, M – bandymų skaičius eksperimento plano taške, $N_{reikš}$ – reikšmingų koeficientų skaičius.

Dvifaktoriinių eksperimentų rezultatų prognozavimas ir aiškinimas atliekamas sukuriant trimačius paviršius, apibūdinančius pasirinktas priklausomybes. Grafinis vaizdavimas atliekamas naudojant Microsoft Excel paketą. Priklausomybės pavaizduotos esant tokioms koduotosioms faktorių vertėms:

$$-1; -0,75; -0,5; -0,25; 0; +0,25; +0,5; +0,75; +1. \quad (2.17)$$

2.5. Daugiagijų siūlų iš polimerų granulių formavimas

Daugiagijai siūlai iš polimero PHBV, iPP, PLA granulių ir iš jų mišinių buvo formuojami COLLIN[®] CMF 100 įrenginiu (Dr. Collin GmbH, Vokietija), esančiu Medžiagų inžinerijos katedroje (KTU). Laboratorinio įrenginio technologinė schema ir jo veikimo principas pateikti 2.2-2.5 paveiksluose.

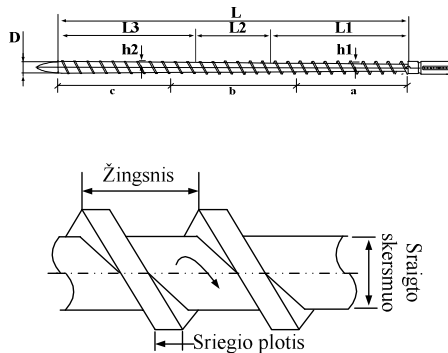


2.2 pav. Principinė COLLIN CMF 100 įrenginio schema [143]: E – ekstruderis, P – lydalo tiekimo siurblys, F – filjerė, A – aušinimo šachta, VV – verpimo velenėliai, K – siūlų kompaktavimo įrenginys, KP – kontrolinio matavimo prietaiso petys, S – siūlas, 1 – tiesinimo ritinėlis, 2-7 – kreipiamieji velenėliai, 8 – siūlo kreiptuvas, 9 – mažo kampo velenėlis, 10 – ritės tūta

COLLIN[®] CMF 100 – nepertraukiamo veikimo vienasraigtis ($L/D = 25:1$) ekstruderis. Per apvalaus skerspjūvio įkrovos bunkerį granulių pavidalu medžiaga pilama į ekstruderį (2.2 pav., E). Medžiaga byra veikiami tik gravitacinių jėgų. Sraigtas (2.3 pav., a, žr. 44 psl.) ir ekstruderio cilindras yra orientuoti horizontaliai. Medžiagos judėjimas cilindre vyksta dėl jos sąveikos su sraigto ir cilindro paviršiais. Ekstruderio cilindro kaitinimas vyksta 7 zonose. Visos zonos yra nepriklausomos viena nuo kitos ir temperatūra jose parenkama bei fiksuojama nuo 10 °C iki 300 °C,

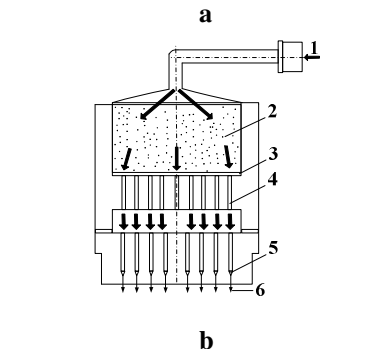
priklausomai nuo naudojamos polimerinės medžiagos. Eksperimentinio darbo pradžioje su kiekviena polimerine medžiaga (iPP ir PHBV) buvo atlikti pirminiai bandymai, kurių metu buvo nustatytos technologinių gamybos parametrų vertės, dėl kurių technologinis procesas vyksta stabiliai. Gaminant pirminius daugiagijų siūlų bandinius nustatyta, kad optimalus vidutinis sraigto sukimosi dažnis $n_l = 20 \text{ min}^{-1}$. Visų kitų technologinių gamybos parametrų vertės buvo parenkamos kiekvienai polimerinei medžiagai individualiai (žr. 2.5.1, 2.5.2 ir 2.5.3 posk.).

Veikiant šilumai, slėgiui, homogenizuota medžiaga patenka į verpimo galvutę, kurios pagrindinė dalis – siurblys (2.2 pav., P; 2.3 pav., b). Siurblys tiekia pastovų polimero lydalo kiekį. Iš ekstruderio lydalo srovė (2.3 pav., b – 1) per jungtį, per smėlį (2) ir filtrą (3) teka į skirstytuvą (4). Skirstytuve lydalas paskirstomas į atskirus lydymo kanalus. Lydalas išteka per filjerės (2.2 pav., F) verpimo purkštukų angas (2.3 pav., b – 5) [143].



Sraigto ilgis $L = 25 L/D$:

- įkrovos zonos ilgis $L1 = 8 \text{ cm}$;
- virsmo zonos ilgis $L2 = 6 \text{ cm}$;
- dozavimo zonos ilgis $L3 = 11 \text{ cm}$;
- sraigto skersmuo $D = 20 \text{ mm}$;
- sraigto skersmuo:
 - įkrovos zona $h1 = 12 \text{ mm}$;
 - dozavimo zona $h2 = 17,8 \text{ mm}$;
- sriegio plotis – $2,5 \text{ mm}$;
- sriegio gylis: įkrovos zona – $4,0 \text{ mm}$;
- dozavimo zona – $1,1 \text{ mm}$;
- sriegio žingsnis – $20 \text{ mm} (1D)$.



- 1 – lydalo srovė;
- 2 – smėlis;
- 3 – filtras;
- 4 – skirstytuvai;
- 5 – verpimo purkštukai;
- 6 – plaušeliai (gijos).

2.3 pav. COLLIN CMF 100 įrenginio [143]: a) sraigto schema; b) verpimo galvutės schema

Ekstruderio dalies paskirtis yra transportuoti medžiagą iki filjerės, užtikrinant tam tikrą slėgį ir medžiagos konsistenciją. Filjerėje pradedamas polimero formavimas. Šiame eksperimentiniame darbe naudojama filjerė, kurios skersmuo $\varnothing = 50 \text{ mm}$, kanalo skersmuo – $0,45 \text{ mm}$, kanalo ilgis $1,3 \text{ mm}$ ir kapiliarų skaičius – 24. Lydalas, tekėdamas pro filjerės kanalus, suformuoja gijas (2.3 pav., b – 6), kurios patenka į pratempimo bloką. Filjerės, kuri buvo naudojama tiriamajame darbe, nuotrauka pateikta 2.4 paveiksle (žr. 45 psl.).

Suformuotos gijos patenka į oru aušinamą bloką, kur reguliuojama gijų sustingimo ir aušinimo proceso oro srovė. Gijų aušinimas vykdomas aušinimo šachtoje esant nustatytai 12 °C temperatūrai.



a



b

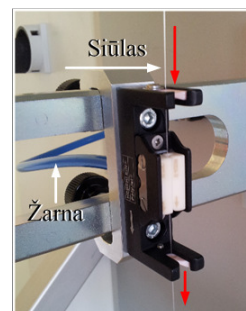
2.4 pav. Filjerė (mastelis 1:2): a) išorinė filjerės pusė; b) filjerės pusė esanti prie filtro

Iš šachtos 24 gijos per tiesinimo ritinėlį (2.2 pav., 1, žr. 43 psl.) ir nukreipimo velenėlius (2.2 pav., 2, 3) tiekiamos į pratempimo bloką. Keliaujant pro tiesinimo ritinėlį (1), gijos sudrėkinamos alyva (Basofil, Vokietija), skirta siūlų gamybai [143].

Daugiagijo įrenginio pratempimo bloko konstrukcija pritaikyta trims (angl. FOY – *full oriented yarns* – visiškai orientuoti siūlai, POY – *partially oriented yarns* – iš dalies orientuoti siūlai ir MONOFIL – *monofil* – monosiūlas) iš anksto pasirinktiems skirtingiems gijų užtaisymo ant šildomųjų verpimo velenėlių režimams [143]. Šiame tiriamajame darbe buvo naudojamas FOY režimas.

Kiekvienas iš verpimo velenėlių valdomas atskirai, greičio diapazonas yra nuo 50 ÷ 800 m/min ir temperatūros diapazonas nuo 0 °C iki 220 °C. Velenėliai šildomi indukcinio būdu [143]. Šildomųjų verpimo velenėlių greitis ir temperatūra parenkami iPP ir PHBV polimerinėms medžiagoms individualiai. Tyrimams parinktas bendras verpimo velenėlių pratempimo santykis – 2,525.

Parinkus FOY režimą, gijos 3 kartus apvyniojamos aplink kiekvieną verpimo velenėlį su tiesinimo ritinėliu (2.2 pav., VV). Produktas tiesiamas per kreipiamąjį velenėlį (4) ir praeina pro gijų kompaktavimo įrenginį rodyklės kryptimi (žr. 2.5 pav., raudona rodyklė). Per reguliavimo vožtuvą ir žarną patenkantis oras ($\geq 0,7$ MPa [143]) kompaktuoja siūlo gijas. Kompaktuotas siūlas tiesiamas per kreipiamuosius velenėlius (2.2 pav., 5, 6), kontrolinio matavimo prietaiso petį (KP), kreipiamąjį velenėlį (7); siūlas uždedamas į kreiptuvą (8) bei apvyniojamas apie mažo kampo velenėlį (9) ir ritės tūtą (10).



2.5 pav. Kompaktavimo įrenginys

2.5.1. iPP daugiagijų siūlų gamyba taikant matematinį modeliavimą

Kaip minėta (žr. 2.4 posk.), daugiagijai siūlai iš iPP polimero (A1 – A9 bandinių serija) buvo gaminami pagal D – optimalųjį antros eilės matematinį eksperimento planą 2^2 , keičiant šiuos technologinius gamybos parametrus: ekstrudero zonų temperatūrą (X_1) ir lydalo tiekimo greitį (X_2). 2.4 lentelėje pateiktos

faktinės testuojamų gamybos proceso parametrų diapazono vertės bei jų atitikimas koduotame pavidale.

2.4 lentelė. Proceso parametrų faktinės ir koduotosios vertės

Parametras	(-1)	(0)	(+1)
Ekstruderio zonų temperatūra T , °C	195	233	271
Lydalo tiekimo greitis n_2 , min ⁻¹	10	18,7	27,4

Ekspimento planavimo matrica [204] bei koduotųjų ir tikrųjų verčių atitikimas pateikti 2.5 lentelėje. Nekintami technologiniai gamybos parametrai pateikti 2.6 lentelėje.

2.5 lentelė. D – optimalaus plano matrica iPP siūlų gamybai

Varianto numeris		A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9
Koduotoji vertė	X_1	+1	+1	+1	0	0	0	-1	-1	-1
	X_2	+1	0	-1	+1	0	-1	+1	0	-1
Faktinė vertė	Ekstruderio zonų temperatūra T , °C	271	271	271	233	233	233	195	195	195
	Lydalo tiekimo greitis n_2 , min ⁻¹	27,4	18,7	10	27,4	18,7	10	27,4	18,7	10

2.6 lentelė. Nekintami gamybos parametrai

Ekstruzija			Verpimas				Pratampa
Kanalo skersmuo, mm	Kanalo ilgis, mm	Ekstruderio slėgis, MPa	Verpimo velenėlių temperatūra °C/greitis, min ⁻¹				
			Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	
0,45	1,3	5	81/316	97/632	107/727	120/799	2,525

2.5.2. PHBV daugiagijų siūlų gamyba taikant matematinį modeliavimą

Gaminant daugiagijus siūlus iš PHBV kopolimero (B1 – B9 serija) pagal matematinį eksperimento planą, buvo keičiami šie technologiniai gamybos parametrai: ekstruderio zonų temperatūra (X_1) ir ekstruderio slėgis (X_2). 2.7 lentelėje pateiktos faktinės testuojamų gamybos proceso parametrų diapazono vertės bei jų atitikimas koduotame pavidale. Ši bandinių serija buvo gaminama esant optimaliam lydalo tiekimo greičiui $n_2 = 15$ min⁻¹.

2.7 lentelė. Proceso parametrų faktinės ir koduotosios vertės

Parametras	(-1)	(0)	(+1)
Ekstruderio zonų temperatūra T , °C	180	184	188
Ekstruderio slėgis PI , MPa	3,2	3,6	4,0

Ekspimento planavimo matrica [204] bei koduotųjų ir tikrųjų verčių atitikimas pateikti 2.8 lentelėje (žr. 47 psl.) Nekintami technologiniai gamybos parametrai pateikti 2.9 lentelėje (žr. 47 psl.).

2.8 lentelė. D – optimalaus plano matrica PHBV siūlų gamybai

Varianto numeris		B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9
Koduotoji vertė	X_1	+1	+1	+1	0	0	0	-1	-1	-1
	X_2	+1	0	-1	+1	0	-1	+1	0	-1
Faktinė vertė	Ekstruderio zonų temperatūra T , °C	188	188	188	184	184	184	180	180	180
	Ekstruderio slėgis PI , MPa	4,0	3,6	3,2	4,0	3,6	3,2	4,0	3,6	3,2

2.9 lentelė. Nekintami gamybos parametrai

Ekstruzija		Verpimas				Pratampa
Skylės skersmuo, mm	Kanalo ilgis, mm	Verpimo velenėlių temperatūra °C/greitis, aps./min				
		Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	
0,45	1,3	69/99	75/198	78/228	85/250	2,525

2.5.3. Daugiagijų siūlų gamyba iš PHBV, iPP ir PLA polimerų ir iš jų mišinių

Trečia bandinių serija (C1 – C5 bandinių grupė) buvo pagaminta atsižvelgiant į technologinius gamybos parametrus, naudotus gaminant iPP (A1 – A9) ir PHBV (B1 – B9) daugiagijus siūlus (žr. 3.3 posk., 73 psl.). Ištirta šių siūlų sandara, mechaniniai rodikliai, apskaičiuotos jų statistinės charakteristikos. Išanalizavus pateiktus duomenis bei rezultatus, buvo sukurta nauja siūlų gamybos technologija, kuri pritaikyta ne tik iPP, PHBV daugiagijams siūlams gaminti, bet ir siūlams, pagamintiems iš PLA polimero bei PHBV/PLA ir PHBV/iPP mišinių. Pagamintų bandinių skaičius – 5.

Atliktų tyrimų dėka buvo parinkti nauji technologiniai gamybos parametrai, leidžiantys pagaminti daugiagijus siūlus iš mikrogijų iš suformuotų polimerinių mišinių (2.10 lent.).

2.10 lentelė. Technologiniai C1 – C5 bandinių grupių gamybos parametrai

Parametras	Vienetai	
Ekstruzija		
Ekstruderio zonų temperatūra T , °C	188	
Sraigto sukimosi dažnis $n1$, min ⁻¹	20	
Ekstruderio slėgis PI , MPa	3,2	
Lydalo tiekimo greitis $n2$, min ⁻¹	13	
Filjerės kanalo skersmuo, mm	0,45	
Filjerės kanalo ilgis, mm	1,3	
Aušinimo šachtos oro srauto temperatūra T , °C	12	
Verpimas		
Verpimo velenėlių temperatūra, °C/greitis, min ⁻¹	Nr. 1	69/99
	Nr. 2	75/198
	Nr. 3	78/228
	Nr. 4	85/250
Pratampa	2,525	

2.6. Struktūriniai tyrimo metodai

Skenuojanti elektroninė mikroskopija (SEM). Daugiagijų ir dvikomponenčių siūlų paviršiaus struktūra ir morfologija buvo tirta: skenuojančiu elektroniniu mikroskopu Hitachi S-3400N (Hitachi High Technologies America, JAV) (Vandenilio energetikos technologijų centras, Lietuvos energetikos institutas), Quanta 200 FEG (FEI, JAV) (Mechanikos inžinerijos ir dizaino fakultetas, KTU). Hitachi S-3400N techninės specifikacijos parametrai: greitinančioji įtampa – 3,0 kV, didinimas – 300 kartų, detektorius – antriniai elektronai, darbinis atstumas – 5,7-8,2 mm. Quanta 200 FEG techninės specifikacijos parametrai: greitinančioji įtampa – 10 kV, didinimas – 1000 kartų, detektorius – žemo vakuumo SED (LFD), darbinis atstumas – 9,6 mm.

Bandinių rezultatai buvo nagrinėjami ir lyginami vertinant nuotraukas, padarytas tuo pačiu mikroskopu, esant vienodam masteliui ir didinimui. Gijų skersmuo nustatytas naudojant Lucia Image 5.0 kompiuterinę vaizdų analizės programą (Medžiagų inžinerijos katedra, KTU). Iš kiekvienos SEM nuotraukos buvo matuotos visos gijos ties viena gijų vieta, kuri pasirenkama laisvai. Vidutinis skersmuo nustatomas išmatavus gijas, matomas trijuose SEM nuotraukose.

2.7. Mechaninių savybių tyrimo metodai

Prieš atliekant bandymus, siūlų bandiniai išlaikyti standartiniame bandymų klimato ne mažiau kaip 24 valandas ($T = 20 \pm 2$ °C, $\phi = 65 \pm 5$ %). Daugiagijų siūlų rodikliai tirti, esant standartinėms aplinkos sąlygoms $T = 20 \pm 2$ °C, $\phi = 65 \pm 5$ % (ISO 139 [212]).

Siūlų ilginiam tankiui (T , tex) nustatyti naudotasi ISO 2060 standartu [213]. Prieš paruošiant sruogas bandymams, nuo pakuotės buvo nuvejamas paviršinis siūlų sluoksnis (ne mažiau 10 m). Siūlų ilginis tankis nustatomas naudojant pervijimo įrenginį Zweigle L232 (Zweigle Textilprüfmaschinen GmbH & Co. KG, Vokietija), pasveriant 200 m ilgio sruogas (Medžiagų inžinerijos katedra, KTU). Sruogų svėrimas buvo atliekamas antros klasės analitinėmis svarstyklėmis KERN EW 150-3M. Kiekvieno bandinio ilginio tankio vidutinis rezultatas apskaičiuotas atlikus penkis individualius matavimus (1 g tikslumu), apvalinant rezultatus 1 tex tikslumu.

Eksperimentinių bandinių mechaninės savybės buvo įvertintos naudojantis ISO 2062 standartu [214]. Daugiagijų siūlų mechaninėms savybėms nustatyti buvo atlikti puscikliai bandymai universale tempimo mašina Zwick/Z005 (Zwick GmbH & Co. KG, Vokietija), naudojant testXpert® programinę įrangą (Medžiagų inžinerijos katedra, KTU). Kiekvienas bandinys bandytas vienodomis sąlygomis iki siūlo nutrūkimo, jam suteikiant pradinį įtempį 0,5 cN/tex, kai:

- atstumas tarp spraustuvų – 250 ± 1 mm;
- viršutinis spraustuvus juda pastoviu greičiu – 500 mm/min;
- vienos pakuotės bandymų skaičius – 35.

Bandymų rezultatai pateikiami skaitine ir grafine formomis. Gautos siūlų tempimo diagramos yra informatyvus dokumentas, iš kurio buvo nustatytos siūlų savitosios trūkimo jėgos (f , cN/tex), santykinės trūkimo ištiesos (ϵ , %), trūkimo darbo (W , J) ir tamprumo modulio (E , cN/tex) vertės [215].

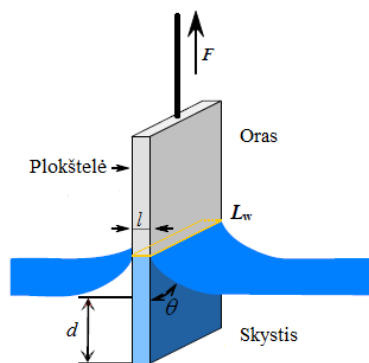
Tampros modulis (E) apskaičiuojamas [216]:

$$E = \frac{F}{A_0 \varepsilon}; \quad (2.18)$$

čia: E – tampros modulis, cN/tex; F – trūkimo jėga, cN/tex; A_0 – bandinio skerspjūvio pradinis plotas, mm², ε – trūkimo ištįsa, %.

2.8. Skysčių paviršių įtempių matavimo metodika

Tyrimuose naudotų skysčių (žr. 2.2 posk.) paviršių įtempiai buvo matuojami naudojant DataPhysics DCAT₂₁ tensiometrą (DataPhysics Instruments GmbH, Vokietija), esantį Medžiagų inžinerijos katedroje (KTU). Paviršiaus įtempiai matuoti buvo pasirinktas dinaminis Vilhelmo plokštelės metodas, DIN 53915 ir ASTM – 971. Paviršiaus įtempis buvo matuojamas šimtųjų mN tikslumu [217]. Vilhelmo platininės plokštelės parametrai: storis – 0,2 mm, ilgis – 10 mm, plotis – 19,9 mm. Skysčių paviršiaus įtempių matavimo principas, naudojant Vilhelmo plokštelę, pateikiamas 2.6 paveiksle [218].



2.6 pav. Principinė skysčių paviršiaus įtempio matavimo Vilhelmo plokštelės metodu schema [218]

Matavimo principas paremtas traukimo jėgų matavimu. Eksperimentinio proceso metu plokštelė pakabinama sandūroje ir išlaikoma šioje padėtyje veikiant jėgai, kuri subalansuoja plokštelės svorį ir skysčio menisko jėgą, veikiančią apatiniame plokštelės krašte. Ši jėga proporcinga paviršiaus įtempiai [218]:

$$\gamma_l = \frac{F}{p \cdot \cos \theta}; \quad (2.19)$$

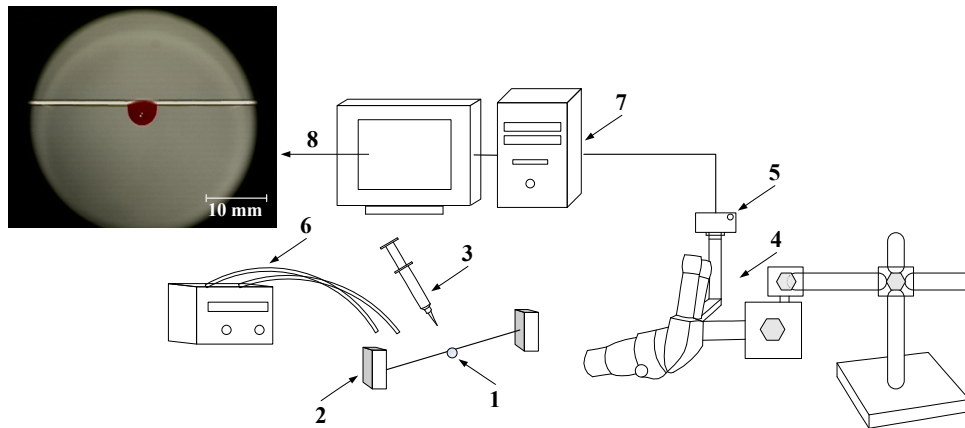
čia: γ_l – paviršiaus įtempis, mN/m; F – plokštelės traukimo iš skysčio jėga, mN; p – tarpfazinio kontakto atkarpos perimetras ($l \cdot L_w$), mm; θ – Vilhelmo plokštelės ir skysčio sąlyčio kampas; d – plokštelės suvilgymo aukštis, mm (laisvai pasirenkamas dydis).

Esant aplinkos temperatūrai $T = 20 \pm 2$ °C, plokštelė automatiškai panardinama į skystį ($d = 3$ mm gylį), po to automatiškai grąžinama į pradinę padėtį ir

apskaičiuojamas paviršiaus įtempis. Pakartotini plokštelės panardinimo ir traukimo ciklai atliekami 1 mm/s greičiu. Atlikus penkis individualius matavimus, buvo suskaičiuotos vidutinės paviršiaus įtempimų matavimų vertės.

2.9. Vilgymo proceso tyrimo metodika

Siūlų vilgymo tyrimas buvo atliekamas ant horizontalaus siūlo uždėdam skysčio lašą ir filmuojant lašą elgseną laikui bėgant. Principinė eksperimento atlikimo schema pateikiama 2.7 paveiksle.

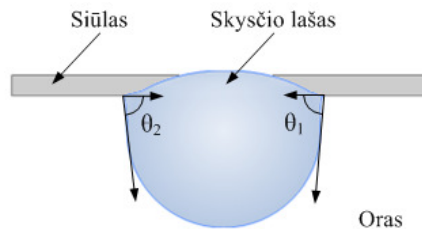


2.7 pav. Principinė siūlų vilgymo tyrimo schema: 1 – skysčio lašas ant siūlo, 2 – siūlo įtvirtinimo sistema, 3 – lašintuvas, 4 – stereomikroskopas, 5 – skaitmeninė kamera, 6 – šviesos šaltinis, 7 – kompiuteris, 8 – filmuoto vaizdo pavyzdys

Skystis, šiuo atveju, kraujo/dezinfektanto lašas, uždėtas iš ~ 0,2 cm aukščio ant užfiksuoto horizontalaus siūlo. Užlašinamo skysčio masė – $0,005 \pm 0,001$ g. Svėrimas buvo atliekamas analitinėmis svarstyklėmis KERN EW 150-3M. Nustatyta, kad skysčio masės santykinė paklaida neviršijo 0,5 %. Siūlo bandiniai filmuoti iš šono. Vykstantis procesas fiksuotas stereomikroskopu Nikon Stereoscopic Zoom microscope SMZ 800 (Nikon Corporation, Japonija) ir skaitmenine kamera Nikon Coolpix 4500 (Nikon Corporation, Japonija), prijungta prie kompiuterio.

Laiko intervalas matuotas nuo tada, kai skysčio lašas uždėtas ant siūlo. Laikui bėgant, lašas pamažu prarado savo stabilią formą. Proceso pabaigos momentu laikomas momentas, kada, lašas visiškai įsigerė į siūlą arba kai lašo kitimas tapo visiškai nereikšmingu. Nufilmuotas vaizdo įrašas buvo skaidomas į kadrus pasirinktais laiko intervalais, kurie tinkamai atspindi vilgymo procesą. Pasirinkti šie vilgymo proceso vaizdo fiksavimo momentai: pirmosios 10 sekundžių – vienos sekundės intervalu, sekančias 120 sekundžių – 20 s intervalu. Rezultatai gauti ant kiekvieno siūlo pavyzdžio uždėjus po dešimt kiekvieno skysčio lašų.

Vilgymo kampai, kuriuos skysčiai suformavo su siūlu, buvo matuojami Lucia Image 5.0 vaizdų analizės programa (Medžiagų inžinerijos katedra, KTU). 2.8 paveiksle (žr. 51 psl.) patektas vilgymo kampų matavimo metodas.



2.8 pav. Vilgymo kampų matavimo metodas

Tangentinių linijų pagalba buvo matuojami dešinysis (θ_1) ir kairysis (θ_2) vilgymo kampai. Atlikus dešimt individualių matavimų, buvo suskaičiuotos vidutinės vilgymo kampų vertės [217, 219].

2.10. Destrukcijos proceso tyrimo metodika

Siūlų destruktijos tyrimas atliktas siūlų bandinius tris mėnesius laikant natrio chlorido 0,9 % injekciniam tirpale ($pH = 5,5$), 37 °C temperatūroje. Destrukcija tiriama fiksuojant siūlų masės pokyčius.

Bandymams naudoti penki siūlo tipų pavyzdžiai, kur kiekvienas siūlo variantas – 100 cm ilgio ir vienodos masės. Tokiu būdu destruktijos bandymams buvo paruošti 25 siūlų pavyzdžiai. Kiekvieno siūlo tipo penki bandiniai dedami į 400 ml talpos rezervuarus su natrio chlorido tirpalu. Rezervuarai su tirpalu patalpinti į cirkuliuojančio vandens vonią su termostatu Lauda Econoline E100, 011 (Lauda Dr. R. Wobser, Vokietija), (Medžiagų inžinerijos katedra, KTU). Vandens temperatūra vonioje parinkta atsižvelgus į normalią žmogaus kūno temperatūrą – 37 °C. Natrio chlorido tirpalo atnaujinimas rezervuaruose vyko kas tris dienas.

Po dešimties dienų išlaikymo bandiniai buvo ištraukiami iš injekcinio tirpalo, praplaunami distiliuotu vandeniu ir džiovinami 24 h, esant aplinkos sąlygoms $T = 20 \pm 2$ °C, $\varphi = 65 \pm 5$ %. Apskaičiuotas siūlų masės netekties rodiklis W_t , lyginant su pradine mase W_0 [194, 220]:

$$W_t (\%) = \frac{W_m - W_0}{W_0} \cdot 100; \quad (2.20)$$

čia: W_0 – pradinė siūlo masė prieš destruktijos tyrimą, g; W_m – siūlo masės netektis po 10 d. išlaikymo natrio chlorido tirpale, g.

Svėrimas buvo atliekamas 0,001 g tikslumu analitinėmis svarstyklėmis KERN EW 150-3M. Sudaryta metodika leido nustatyti siūlų destruktijos rodiklius.

2.11. Eksperimentų rezultatų statistinė ir matematinė analizė

Atlikti visų gautų matavimo rezultatų statistiniai skaičiavimai [221]:

- aritmetinis vidurkis (\bar{x});

- vidutinis kvadratinis nuokrypis (S):

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}; \quad (2.21)$$

čia: $n-1$ – laisvės laipsnių skaičius.

- variacijos koeficientas (v):

$$v = \frac{S}{\bar{x}} \cdot 100\%; \quad (2.22)$$

- matematinė rezultatų pasikliautinė paklaida (Δ_a):

$$\Delta_a = \frac{t_a \cdot S}{\sqrt{n}}; \quad (2.23)$$

- matavimo rezultatų santykinė pasikliautinė paklaida (δ_a):

$$\delta_a = \frac{\Delta_a}{\bar{x}} \cdot 100\%. \quad (2.24)$$

Ekspimento rezultatų matematinė analizė atlikta remiantis Cochrano kriterijumi (C), įvertinant dispersijų vienarūšiškumą (2.5, 2.6 formulės). Remiantis Fišerio kriterijumi (F_i), įvertintas eksperimentų informatyvumas (2.13, 2.14 formulės). Kaip minėta 2.4 poskyryje, tik informatyviam eksperimentui nustatomos empirinės tiriamojo gaminio savybės ir kintamojo faktoriaus lygtis. Lygties atitikimui eksperimentiniams taškams įvertinti apskaičiuotas determinacijos (apibrėžties) koeficientas (R^2).

3. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1. Technologinių parametru įtaka iPP daugiagijų siūlų struktūrai

Kaip minėta, siūlų formavimo ekstruderiu metu reguliuojama daugelis technologinių gamybos parametru: ekstruderio zonų temperatūra, ekstruderio slėgis, sraigto sukimosi dažnis, siūlų įrietimas į įrietimo tūtą, atitinkamai reguliuojant temperatūrą, greitį ir kt. Literatūros apžvalga parodė, kad polimerų lydalo pasišyrimui skirtinga klampa, kuri varijuoja priklausomai nuo lydalo temperatūros ir šlyties greičio. Mažėjanti lydalo temperatūra verpimo galvutėje didins lydalo klampą ir slėgį. Todėl temperatūrinė klamos priklausomybė turi esminę įtaką polimerų technologinėms savybėms, nes klamos jautrumas temperatūros pasikeitimui nustato perdirbimo režimo parinkimą, gaminių kokybę bei įrenginio kontrolės ir reguliavimo reikalavimus. Dėl šios priežasties ekstruderio temperatūros reguliavimas ir lydalo tiekimo greičio parinkimas gali vaidinti svarbų vaidmenį tolesniame pluošto struktūros ir charakteristikų vystymesi.

Kaip žinoma, iPP polimeras plačiai naudojamas tyrimuose, nes pasižymi geromis mechaninėmis savybėmis plačiame temperatūrų diapazone. Jis nesunkiai perdirbamas ir jo kaina yra nedidelė bei palanki. Atsižvelgiant į tai, pirminiai eksperimentiniai tyrimai atlikti su iPP polimeru. Buvo svarbu nustatyti ir optimizuoti technologinių ekstruzijos perdirbimo parametru: ekstruderio zonų temperatūros ir lydalo tiekimo greičio įtaką iPP daugiagijų siūlų savybių kitimui.

2.4 skyriuje minėta, kad tiriamieji daugiagijai siūlai iš iPP polimero yra gaminti pagal D – optimalųjį antros eilės matematinį eksperimento planą 2^2 . Rodiklių prognozavimas atliktas sudarius ir išaiškinus šių technologinių siūlų gamybos parametru: ekstruderio zonų temperatūros (X_1) ir lydalo tiekimo greičio (X_2), kai kiti rodikliai pastovūs, priklausomybę. Šiam tikslui įgyvendinti sukurti trimačiai grafikai, apibūdinantys minėtąsias priklausomybes. Koduotosios veiksnių vertės, kurių skaičiavimai reikalingi grafiniam priklausomybių vaizdavimui, pateiktos 2.4 poskyryje (žr. 43 psl., 2.17 formulę).

Matematinų regresijos modelių tyrimas apima [208]:

- modelio dispersijos įvertinimą jos vienaarūšiškumo požiūriu;
- lygčių koeficientų įvertinimą (esant pasikliautinumo $\alpha = 0,95$ lygmeniui);
- modelio informatyvumo tyrimą.

Eksperimento plano, pagal kurį pagaminti tiriamieji iPP daugiagijai siūlai, planavimo matrica bei koduotųjų ir tikrųjų verčių atitikimas pateikti 2.5.1 poskyryje, 2.4 ir 2.5 lentelėse; nekintami gamybos parametrai pateikti 2.6 lentelėje.

Lygčių, apibūdinančių iPP daugiagijų siūlų mechaninių charakteristikų priklausomybę nuo daugiagijų siūlų gamybos parametru, regresijos koeficientų vertės pateiktos 3.1 lentelėje. Parinkti parametrai, charakterizuojantys siūlo kokybę ir elgseną eksploatavimo metu – savitoji trūkimo jėga (f , cN/tex), santykinė trūkimo ištįsa (ε , %), trūkimo darbas (W , J), tamprumo modulis (E , cN/tex) ir ilginis tankis (T , tex).

3.1 lentelė. Lygčių, išreiškiančių iPP daugiagijų siūlų mechaninių charakteristikų ir siūlų technologinių gamybos parametrų priklausomybę, regresijos koeficientų skaitinės vertės

Koeficientai	f , cN/tex	ε , %	W , J	E , cN/tex	T , tex
b_0	11,57	73,11	1,08	96,29	21,18
b_1	(-2,51)	6,46	(-0,09)	4,52	(-1,57)
b_2	(-2,64)	14,27	0,49	(-95,1)	10,13
b_{12}	(1,05)	(-1,80)	(-0,04)	(3,71)	(-0,40)
b_{11}	2,50	(1,57)	0,22	10,67	(0,23)
b_{22}	(0,53)	(-7,40)	(-0,03)	54,14	(0,53)

* nereikšmingi regresijos koeficientai pateikti skliaustuose

Atliekant 3.1 lentelėje pateiktą duomenų palyginamąją analizę matyti, kad šiuo atveju tirtieji iPP daugiagijų siūlų gamybos technologiniai parametrai – ekstruderio zonų temperatūra (X_1) nereikšmingai veikia tirtų siūlų mechanines savybes, tuo tarpu lydalo tiekimo greitis (X_2) turi įtakos tirtų siūlų mechaninėms charakteristikoms ir ilginiam tankiui. Daugeliu atveju regresijos koeficientai statistiniu požiūriu yra reikšmingi, išskyrus ilginio tankio ir savitosios trūkimo jėgos parametrus, kurių keturi kiekvieno parametro priklausomybę išreiškiantys koeficientai yra nereikšmingi ir du reikšmingi. Daugiagijų siūlų santykinės trūkimo ištjosos ir trūkimo darbo priklausomybės nuo technologinių gamybos parametrų lygties trys koeficientai yra nereikšmingi ir trys reikšmingi. Tamprumo modulį aprašančios lygties keturi koeficientai yra reikšmingi ir tik du nereikšmingi, t. y. daugiau nei kitų nagrinėtų mechaninių charakteristikų.

Sekantis daugiagijų siūlus aprašančių matematinių modelių tyrimo etapas yra jų informatyvumo nustatymas. Kaip minėta 2.4 poskyryje, tyrimo informatyvumas tikrinamas Fišerio kriterijumi. Iš (2.14) sąlygos matyti, kad reikia gautą matematinio modelio informatyvumo kriterijų (F_i) palyginti su lenteliniu informatyvumo kriterijumi (F_{it}) (žr. 2.15, 2.16 formules). Matematinis modelis bus laikomas informatyviu, kai yra tenkinama $F_i > F_{it}$ sąlyga, kuri parodo, ar egzistuoja ryšys tarp tiriamųjų technologinių gamybos parametrų, daugiagijų siūlų ilginio tankio ir mechaninių charakteristikų. iPP daugiagijų siūlų tiriamų rodiklių matematinių modelių informatyvumo kriterijaus F_i palyginimas su lenteliniu informatyvumo kriterijumi F_{it} ir pateikiamas 3.2 lentelėje.

3.2 lentelė. iPP siūlų geometrinių rodiklių modelių informatyvumo kriterijų F_i palyginimas su lenteliniu informatyvumo kriterijumi F_{it}

Rodiklis	F_i	F_{it}
Savitoji trūkimo jėga f , cN/tex	5,57	4,15
Santykinė trūkimo ištjsa ε , %	4,95	4,82
Trūkimo darbas W , J	3,77	4,82
Tamprumo modulis E , cN/tex	35,65	4,82
Ilginis tankis T , tex	2424,81	4,15

Iš 3.2 lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad daugiagijų siūlų savitosios trūkimo jėgos, santykinės trūkimo ištiesos, tamprumo modulio, ilginio tankio ir X_1 , ir X_2 veiksnių priklausomybių matematiniai modeliai yra informatyvūs. Ypač aukštas informatyvumo lygis yra ilginio tankio ($F_i = 2424,81$) ir tamprumo modulio ($F_i = 35,65$) rodiklių. Kaip parodė tyrimas, tik trūkimo darbo rodiklio ir X_1 , X_2 faktorių priklausomybę apibūdinantis matematinis modelis yra neinformatyvus ($F_i = 3,77$ kai $F_{it} = 4,82$).

Apibendrinant galima daryti išvadą, kad iš sudarytų matematinių modelių, apibūdinančių iPP daugiagijų siūlų ilginio tankio ir mechaninių rodiklių priklausomybes nuo siūlų gamybos technologinių parametrų, 80 % yra informatyvūs.

Įvairios charakteristikos skirtingai apibūdina tiriamų bandinių savybes. Pusciklės charakteristikos rodo, kaip siūlą veikia vienkartinės apkrovos. Apkraunant bandinį iki trūkimo, išryškinamos siūlo maksimalios mechaninės galimybės. Pagamintų iPP daugiagijų siūlų ilginio tankio ir mechaninių charakteristikų vertės pateiktos 3.3 lentelėje.

3.3 lentelė. iPP daugiagijų siūlų ilginio tankio ir mechaninių charakteristikų vertės

Nr.	T, tex	δ_a , %	Nustatyta vertė/santykinė atsitiktinė paklaida δ_a , %							
			f, cN/tex	δ_a , %	ε , %	δ_a , %	W, J	δ_a , %	E, cN/tex	δ_a , %
A1	30,00	2,4	10,43	2,4	86,62	2,1	1,74	4,5	65,23	3,2
A2	20,00	1,9	10,72	3,1	78,77	2,7	1,06	3,1	115,14	4,5
A3	10,60	2,1	14,05	2,8	63,22	1,8	0,72	3,3	262,29	1,9
A4	32,00	1,4	10,67	3,4	83,96	2,2	1,47	3,7	69,82	2,6
A5	21,00	2,6	11,04	2,7	68,20	2,4	0,96	5,2	95,73	3,7
A6	11,60	2,7	14,58	3,2	52,38	2,5	0,72	4,5	231,57	3,4
A7	34,00	0,7	12,26	3,1	75,50	2,5	1,81	5,0	52,18	5,9
A8	23,00	2,3	17,95	3,5	72,49	2,6	1,63	6,5	99,32	4,8
A9	13,00	3,2	20,59	4,6	41,88	1,9	0,65	3,8	264,08	3,1

* iPP daugiagijų siūlų verpimo parametrai: A1) $T = 271$ °C, $n_2 = 27,4$ min⁻¹; A2) $T = 271$ °C, $n_2 = 18,7$ min⁻¹; A3) $T = 271$ °C, $n_2 = 10$ min⁻¹; A4) $T = 233$ °C, $n_2 = 27,4$ min⁻¹; A5) $T = 233$ °C, $n_2 = 18,7$ min⁻¹; A6) $T = 233$ °C, $n_2 = 10$ min⁻¹; A7) $T = 195$ °C, $n_2 = 27,4$ min⁻¹; A8) $T = 195$ °C, $n_2 = 18,7$ min⁻¹; A9) $T = 195$ °C, $n_2 = 10$ min⁻¹

Analizuojant tempimo charakteristikų rezultatus (3.3 lent.) nustatyta, kad, naudojant didesnę ekstruderio zonų temperatūrą $T = 271$ °C, galima pasiekti mažesnę siūlų ilginį tankį (3.3 lent., A1, A2, A3). Didinant ekstruderio zonų temperatūrą nuo 195 °C iki 271 °C, buvo pastebėta iPP daugiagijų siūlų ilginio tankio mažėjimo tendencija. Ilginis tankis mažėja tiesiškai (3.4 lent., žr. 56 psl.). iPP daugiagijų siūlų variantų ilginio tankio ir ekstruderio zonų temperatūrų priklausomybės aprašytos tiesinėmis lygtimis, kurių apibrėžties koeficientai yra intervale 0,9643 ir 1, kas rodo stiprų ryšį. Bandinių A1 ir A7 ilginio tankio skirtumas yra 11,76 %, A2 ir A8 – 13,04 %, A3 ir A9 – 18,46 %. Tokią priklausomybę galima būtų aiškinti tuo, kad, didėjant temperatūrai, elastiškosios būsenos polimero grandžių judesiai greitėja, lydale panaikinamos kristalinės struktūros ir polimeras tampa labai takus. Šią nuomonę patvirtina ir kitų autorių tyrimų rezultatai [222].

3.4 lentelė. iPP daugiagijų siūlų variantų ilginio tankio ir mechaninių charakteristikų pokyčių priklausomybių nuo ekstruderio zonų temperatūros empirinės lygtys su apibrėžties koeficientais (žr. priedą Nr. 1)

Rodiklis	Siūlų variantai		
	A1, A4, A7	A2, A5, A8	A3, A6, A9
T, tex	$y = -0,0526x + 44,263$ $R^2 = 1$	$y = -0,0395x + 30,531$ $R^2 = 0,9643$	$y = -0,0316x + 19,091$ $R^2 = 0,9908$
$f, \text{cN/tex}$	$y = -0,0241x + 16,73$ $R^2 = 0,8465$	$y = -0,0951x + 35,402$ $R^2 = 0,7831$	$y = -0,0861x + 36,457$ $R^2 = 0,8103$
$\varepsilon, \%$	$y = 0,1463x + 47,935$ $R^2 = 0,9169$	$y = 0,0826x + 53,9$ $R^2 = 0,3489$	$R^2 = 0$
W, J	$R^2 = 0,038$	$y = -0,0075x + 2,9642$ $R^2 = 0,6218$	$y = 0,0009x + 0,4821$ $R^2 = 0,75$
$E, \text{cN/tex}$	$y = 0,1717x + 22,401$ $R^2 = 0,5083$	$y = 0,2082x + 54,896$ $R^2 = 0,5867$	$R^2 = 0,0024$

* Priklausomybė nuo ekstruderio zonų temperatūros

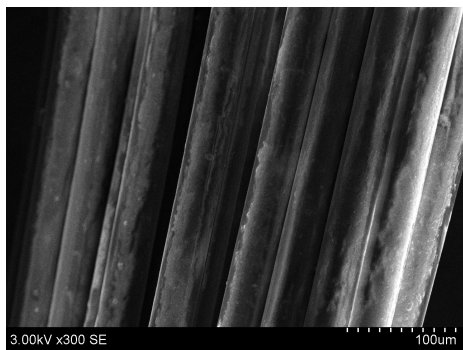
Esant tolimesnėms vienodoms bandinių formavimo, tempiant žemesnėje negu lydymosi temperatūroje, sąlygoms, suformuojami mažesnio ilginio tankio daugiagijai siūlai. Ekstruderio lydalo tiekimo greičio įtaką daugiagijų siūlų deformacijai taip pat galima matyti 3.3 lentelėje. Didinant lydalo tiekimo greitį nuo 10 min^{-1} iki $27,4 \text{ min}^{-1}$, pluošto ilginis tankis atitinkamai didėjo.

3.5 lentelė. iPP daugiagijų siūlų variantų ilginio tankio ir mechaninių charakteristikų pokyčių priklausomybių nuo lydalo tiekimo greičio empirinės lygtys su apibrėžties koeficientais (žr. priedą Nr. 2)

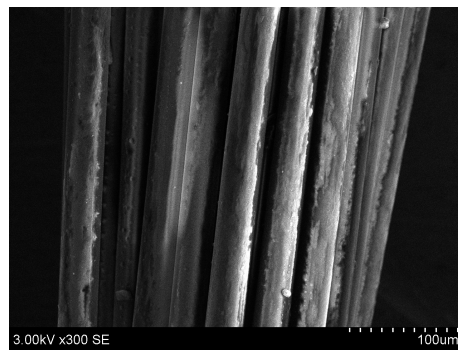
Rodiklis	Siūlų variantai		
	A1, A2, A3	A4, A5, A6	A7, A8, A9
T, tex	$y = 1,1149x - 0,6494$ $R^2 = 0,9997$	$y = 1,1724x - 0,3908$ $R^2 = 0,998$	$y = 1,2069x + 0,7644$ $R^2 = 0,9992$
$f, \text{cN/tex}$	$y = -0,208x + 15,624$ $R^2 = 0,8097$	$y = -0,2247x + 16,299$ $R^2 = 0,8203$	$y = -0,4787x + 25,886$ $R^2 = 0,9572$
$\varepsilon, \%$	$y = 1,3448x + 51,055$ $R^2 = 0,9652$	$y = 1,8149x + 34,241$ $R^2 = 1$	$y = 1,9322x + 27,158$ $R^2 = 0,8166$
W, J	$y = 0,0586x + 0,0771$ $R^2 = 0,9643$	$y = 0,0431x + 0,244$ $R^2 = 0,9586$	$y = 0,0667x + 0,1167$ $R^2 = 0,8632$
$E, \text{cN/tex}$	$y = -11,325x + 359,34$ $R^2 = 0,9249$	$y = -9,296x + 306,21$ $R^2 = 0,8666$	$y = -12,178x + 366,26$ $R^2 = 0,9069$

* Priklausomybė nuo lydalo tiekimo greičio

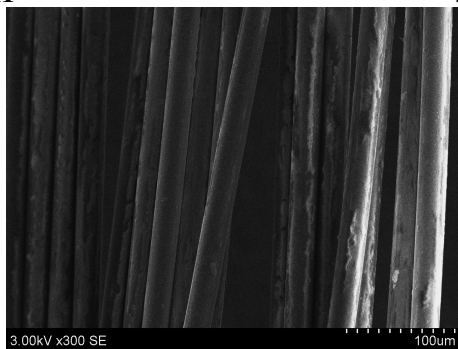
Bandinių A1 ir A3 ilginio tankio skirtumas yra 64,6 % A3 bandinio vertės, A4 ir A6 – 3,7 % A6 bandinio vertės, A7 ir A9 – 61,7 % A9 bandinio vertės. Lydalo tiekimo greičio didinimas sąlygoja santykinės trūkimo ištjos padidėjimą. Didžiausios santykinės trūkimo ištjos ir trūkimo darbo vertės būdingos daugiagijų siūlų A1, A4 ir A7 variantams, pagamintiems taikant aukščiausias gamybos parametrų reikšmes, t. y ekstruderio septynių zonų temperatūrą $T = 271 \text{ }^\circ\text{C}$ ir lydalo tiekimo greitį $n_2 = 27,4 \text{ min}^{-1}$.



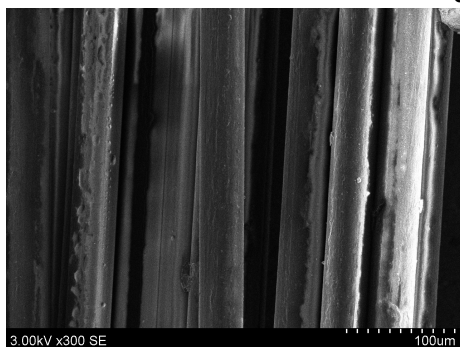
a – A1



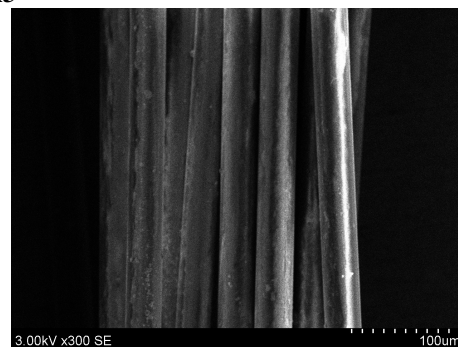
b – A2



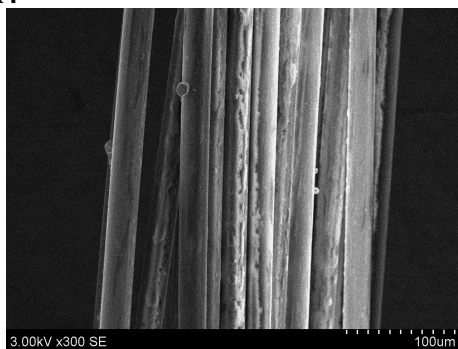
c – A3



d – A4



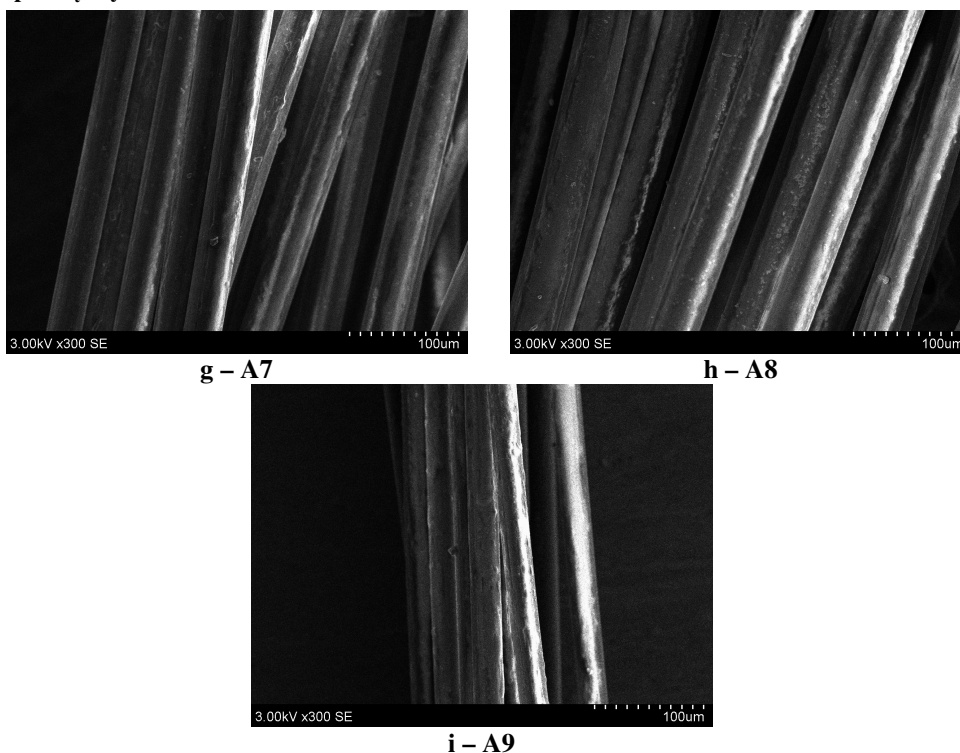
e – A5



f – A6

3.1 pav. tęsinys sekančiame puslapyje

3.1 pav. tęsinys



3.1 pav. SEM nuotraukos iPP daugiagijų siūlų, suformuotų esant šiems verpimo parametrų: a) $T = 271\text{ }^{\circ}\text{C}$, $n_2 = 27,4\text{ min}^{-1}$; b) $T = 271\text{ }^{\circ}\text{C}$, $n_2 = 18,7\text{ min}^{-1}$; c) $T = 271\text{ }^{\circ}\text{C}$, $n_2 = 10\text{ min}^{-1}$; d) $T = 233\text{ }^{\circ}\text{C}$, $n_2 = 27,4\text{ min}^{-1}$; e) $T = 233\text{ }^{\circ}\text{C}$, $n_2 = 18,7\text{ min}^{-1}$; f) $T = 233\text{ }^{\circ}\text{C}$, $n_2 = 10\text{ min}^{-1}$; g) $T = 195\text{ }^{\circ}\text{C}$, $n_2 = 27,4\text{ min}^{-1}$; h) $T = 195\text{ }^{\circ}\text{C}$, $n_2 = 18,7\text{ min}^{-1}$; i) $T = 195\text{ }^{\circ}\text{C}$, $n_2 = 10\text{ min}^{-1}$

Naudojant siūlus medicinoje (chirurgijoje), vienas iš svarbių rodiklių yra savitoji trūkimo jėga. Šio rodiklio vertės turi būti kuo didesnės, kas įgalintų naudoti plonesnius siūlus, pasižyminčius tuo pačiu stiprumu. A9, A8, A6 ir A3 daugiagijai siūlai pasižymi didžiausiais savitosios trūkimo jėgos rodikliais – 20,59 cN/tex, 17,95 cN/tex, 14,58 cN/tex ir 14,05 cN/tex atitinkamai. Trys iš šių siūlų variantų (A3, A6 ir A9) buvo pagaminti naudojant $T = 195\text{ }^{\circ}\text{C}$ iPP polimero ekstruzijos temperatūrą, esant lydalo tiekimo greičiui $n_2 = 10,0\text{ min}^{-1}$.

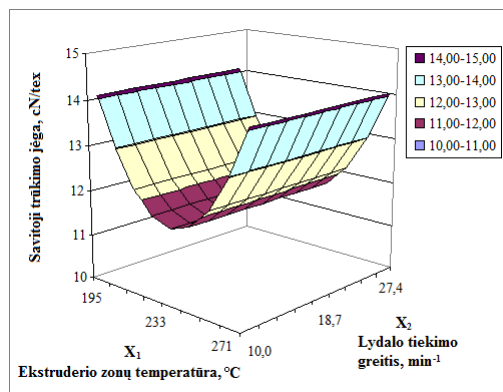
Polimerų klampa ir šlyties efektas jautrūs temperatūros pasikeitimams dėl molekulių sąveikos relaksacijos. Pastebėta tendencija, kad, keičiant numatytus darbinus režimus, siūlų trūkimo jėga mažėja, o siūlų santykinė trūkimo ištįsa didėja. Keičiasi iPP daugiagijų siūlų struktūra, kas savo ruožtu lemia jų mechaninių charakteristikų pokyčius. Ši tendencija buvo nuosekli. Kuo aukštesnė temperatūra, tuo greitesnis polimero molekulių šiluminis judėjimas ir silpnesnė tarpmolekulinė sąveika. Todėl pluošto trūkimo jėga, tamprumo modulis mažėja, o tūsumas didėja [208, 223]. Tokiu būdu, šiame darbe, polimero ekstruzijos temperatūra turi nedidelę įtaką iPP daugiagijų siūlų ilginiam tankiui, kas savo ruožtu ne itin reikšmingai veikia trūkimo jėgą ir kitas siūlų mechanines charakteristikas.

Tamprumo modulis svarbus praktiškai, nes daugelyje technologinių operacijų siūlus veikia jėgos, atitinkančios 1–2 % santykinės deformacijos dydį [224]. Šis rodiklis reikalingas nustatant siūlų ar gaminių iš jų optimalius įrašų parametrus įvairiose gamybinėse operacijose. Suformuotų daugiagijų iPP siūlų tamprumo modulis varijuoja plačiame diapazone – nuo 52,18 cN/tex (A7) iki 264,08 cN/tex (A9). Gautų rezultatų analizė parodė, kad bandinių, suformuotų esant mažiausiam lydalo tiekimo greičiui ($10,0 \text{ min}^{-1}$), tamprumo modulio rodikliai yra didžiausi (nuo 231,57 cN/tex iki 264,08 cN/tex). Didžiausią tamprumo modulio vertę turi A9 bandinys (264,08 cN/tex), tačiau nėra tiesinės ekstruzijos temperatūrų ir tampros modulio ($R^2 = 0,0024$, 3.4 lent.) priklausomybės. Jeigu bandinys pasižymi mažu tamprumo moduli, jis yra lengvai deformuojamas ir atvirkščiai, t. y. esant didesnėms tamprumo modulio vėrtėms, bandiniai atsparesni deformacijoms. Tamprumo modulio statistinės analizės rezultatai rodo, kad variacijos koeficientas yra intervale nuo 2,3 % iki 5,7 %. Siūlų variantai A1, A2, A4, A5 ir A7 yra nepakankamai stiprūs ir standūs, tačiau yra tasesni, lyginant su kitais bandiniais.

Energijos kiekį, išsekvotą bandiniui nutraukti, apibūdina trūkimo darbo rodiklis. A7 varianto daugiagijai siūlai pasižymi didžiausiu trūkimo darbo rodikliu – 1,81 J, A9 varianto siūlai – mažiausiu (0,65 J). Šis rodiklis mažiausias tų siūlų variantų, kurie pagaminti naudojant mažiausią lydalo tiekimo greitį ($10,0 \text{ min}^{-1}$). Šiuo atveju pastebima tiesinė lydalo tiekimo greičio ir trūkimo darbo charakteristikos priklausomybė, esant vienodoms ekstruzijos proceso temperatūroms (3.5 lent.). Trūkimo darbo rodiklio pokyčio priklausomybės nuo lydalo tiekimo greičio empirinių lygčių apibrėžties koeficientai yra $R^2 = 0,8632$ – $0,9643$ intervale. Palyginus tarpusavyje A1, A2 ir A3 siūlo variantų trūkimo darbo rodiklius matyti, kad, esant vienodai ekstruzijos proceso temperatūrai $T = 271 \text{ }^\circ\text{C}$, bet skirtingiems lydalo tiekimo greičiams $10,0 \text{ min}^{-1}$ iki $27,4 \text{ min}^{-1}$, trūkimo darbo rodikliai yra 1,47 ir 1,64 karto didesni. Lyginant trūkimo darbo rodiklių vėrtes, esant skirtingoms ekstruzijos temperatūroms, siūlų variantų A1, A4 ir A7 tiesinė priklausomybė nenustatyta ($R^2 = 0,038$), tačiau A2, A5, A8 ir A3, A6, A9 siūlų variantų tiesinės lygtys pasižymi pakankamai aukštais apibrėžties koeficientais ($R^2 = 0,6218$ – $0,75$) (3.4 lent.).

iPP daugiagijų siūlų mechaninių rodiklių ir siūlų gamybos technologinių parametrų grafinės priklausomybės pateiktos 3.2-3.5 pav. Kadangi trūkimo darbui sudarytas matematinis modelis yra neinformatyvus, toliau šis rodiklis nenagrinėjamas. Iki šiol nebuvo atlikta tyrimų, kurie nustatytų optimalią ekstruzijos lydalo tiekimo greičio parametro vėrtę daugiagijų siūlų iš iPP gamyboje. Kaip jau buvo minėta, ekstrudero zonų temperatūra, ne itin reikšmingai veikia tirtų siūlų savitąją trūkimo jėgą ir ilginį tankį.

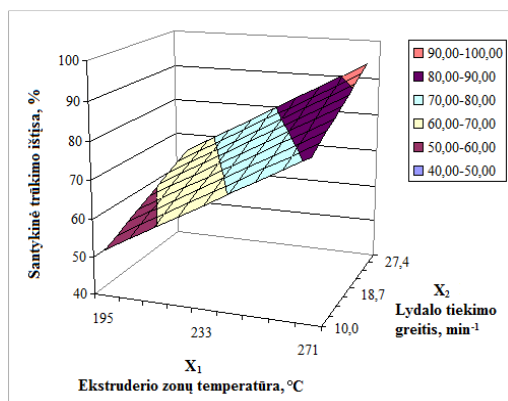
iPP daugiagijų siūlų savitoji trūkimo jėga gauta minimali, esant tokioms veiksnų vėrtėms: $X_1 = 271$, $X_2 = 27,4$ (3.2 pav.). iPP daugiagijų siūlų savitoji trūkimo jėga nustatyta maksimali, esant: $X_1 = 195$, $X_2 = 10,0$ veiksnų vėrtėms.



3.2 pav. iPP daugiagijų siūlų savitosios trūkimo jėgos priklausomybė nuo ekstrudero zonų temperatūros ir lydalo tiekimo greičio

iPP daugiagijų siūlų savitoji trūkimo jėga kinta: didėjant lydalo tiekimo greičiui, savitoji trūkimo jėga mažėja iki tam tikros minimalių verčių srities ir, ją pasiekus, pradeda didėti. Gaminio stipruminės savybės priklauso nuo makromolekulių orientacijos lydale. Makromolekulių orientacija mažėja pusgaminiui tolstant nuo filjerės, rezultate sukeliama produkto savybių anizotropija produkto tiekimo kryptimi. Orientacijos laipsnio skirtumas išilgai ir skersai gaminio priveda prie vidinių liekamųjų įtempių atsiradimo, kurie savo ruožtu gali sukelti gaminio deformaciją ir mechaninių charakteristikų pokyčius. Savitojo trūkimo darbo rodikliu įvertinamas siūlų stiprumas bei tūsumas, todėl sunku vienareikšmiškai paaiškinti šio rodiklio kitimo tendencijas.

Didinant lydalo tiekimo greitį ir ekstrudero zonų temperatūrą nuo mažiausių verčių iki didžiausių ($n_2 = 10,0\text{--}27,4 \text{ min}^{-1}$, $T = 195\text{--}271 \text{ }^\circ\text{C}$), santykinė trūkimo ištisa didėja (3.3 pav.).



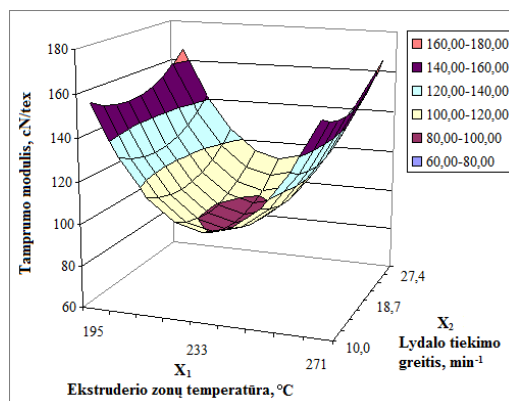
3.3 pav. iPP daugiagijų siūlų santykinės trūkimo ištisos priklausomybė nuo ekstrudero zonų temperatūros ir lydalo tiekimo greičio

Šis rodiklis yra didžiausias esant maksimalioms lydalo tiekimo greičio ir ekstrudero zonų temperatūros vėrtėms. iPP daugiagijų siūlų santykinė trūkimo ištisa

nustatyta minimali, kai veiksnių vertės: $X_1 = 195$, $X_2 = 10,0$. iPP daugiagijų siūlų santykinė trūkimo ištįsa nustatyta maksimali esant: $X_1 = 271$, $X_2 = 27,4$. Tyrimai parodė, kad iPP daugiagijų siūlų santykinė trūkimo ištįsa mažėja naudojant mažesnio lydalo tiekimo greičio parametą daugiagijų siūlų gamybos proceso metu.

Kaip minėta, trūkimo darbo ir X_1 , X_2 veiksnių priklausomybes aprašantis matematinis modelis buvo neinformatyvus, todėl tirta rodiklio grafinė priklausomybė nuo tiriamų veiksnių nepateikiama. Kaip matyti iš 3.2 lentelėje pateiktų domenų, tik daugiagijų siūlų ilginio tankio ($F_i = 2424,81$) ir tamprumo modulio ($F_i = 35,65$) bei X_1 ir X_2 veiksnių priklausomybes apibūdinantis matematiniai modeliai, lyginant su kitais gautais rezultatais, yra ypač informatyvūs.

Galima teigti, kad iPP daugiagijų siūlų tamprumo modulis kinta dėsningai (3.4 pav.), t. y. mažėjant temperatūrai, tamprumo modulis mažėja iki tam tikros minimalios verčių srities ir, ją pasiekęs, pradeda didėti.



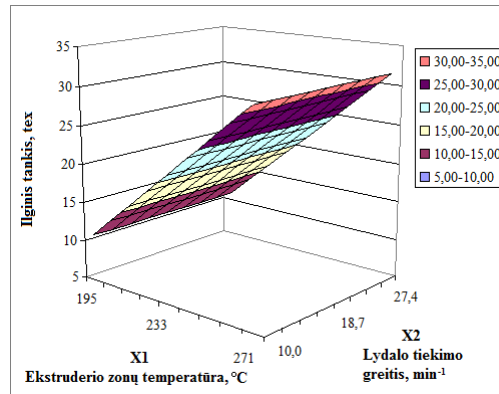
3.4 pav. iPP daugiagijų siūlų tamprumo modulio priklausomybė nuo ekstruderio zonų temperatūros ir lydalo tiekimo greičio

Šildant polimerinį kūną, tamprumo modulis mažėja, nes intensyvėja grandinės atomų virpesiai apie pusiausvyros padėtį, mažėja grandinių sąveikos energija bei didėja jų judrumas. Kai eksperimento sąlygos tos pačios, polimerinio kūno tamprumo modulio vertė priklauso nuo polimero cheminės sudėties ir struktūros.

Ilginis tankis tiesiogiai priklauso nuo gamybos proceso parametų (3.5 pav., žr. 62 psl.). Mažinant lydalo tiekimo greitį bei didinant ekstruderio zonų temperatūrą, iPP daugiagijų siūlų ilginis tankis mažėja. iPP daugiagijų siūlų ilginis tankis nustatytas minimalus, kai veiksnių vertės buvo: $X_1 = 271$, $X_2 = 10,0$. iPP daugiagijų siūlų ilginis tankis nustatytas maksimalus esant: $X_1 = 195$, $X_2 = 27,4$ veiksnių vertėms.

Perdirbimo temperatūra turi didelį poveikį pluošto verpimo procesui, nes turi įtakos polimero klampai, šilumos perdavimui tarp polimero ir oro. Palyginimui [225, 226] buvo atliekamas modeliavimas trijose skirtingose 180 °C, 230 °C ir 260 °C perdirbimo temperatūrose. Didėjant perdirbimo temperatūrai, pluošto skersmuo mažėjo. Aukštesnė temperatūra lemia mažesnę lydalo klampą, kuri leidžia lengvesnį polimero perdirbimą esant mažam oro srauto pasipriešinimui. Tuo tarpu aukštesnė

polimero perdirbimo temperatūra taip pat numato ilgesnį polimero lydalo atvėsimo laiką iki pilno struktūros sukietėjimo.



3.5 pav. iPP daugiagijų siūlų ilginio tankio priklausomybė nuo ekstrudero zonų temperatūros ir lydalo tiekimo greičio

Analogiški rezultatai pateikti [227, 228] darbuose: temperatūros parametras turi didelį poveikį ekstruzijos proceso stabilumui ir pluošto kokybei; pluošto skersmuo mažėja, didėjant ekstruzijos proceso temperatūrai iki 210–290 °C.

Kaip parodė įvairių iPP daugiagijų siūlų morfologiniai ir mechaniniai tyrimai, esant parinktiems technologiniams gamybos parametrams, iš mikrogijų galima suformuoti tolygios struktūros iPP siūlus, pasižyminčius geromis mechaninėmis savybėmis. Ištyrus iPP daugiagijų siūlų SEM nuotraukas (žr. 3.1 pav.), buvo nustatyta, kad visų suformuotų bandinių atskiros gijos yra taisyklingos apskritos formos.

Daugiagijų siūlų formavimui matematinio eksperimento planavimo metodo taikymas gali būti naudingas kaip moksliniams, taip ir gamybiniais tyrimams atlikti. Planavimo teorija leidžia sumažinti laiko sąnaudas ir/ar efektyviai, mažiausiomis sąnaudomis optimizuoti arba modifikuoti procesą, išspendžiant praktinius uždavinius. Optimizavimo užduotis ypač būdinga ekstruzijos procesui, lemiant daugiagijų siūlų savybių rezultatus, keičiant proceso parametrus.

Apibendrinimas. Projektavimo metodų analizė ir prognozavimo rezultatai parodė, kad analizuojami technologiniai parametrai (ekstrudero zonų temperatūra – X_1 ir ekstrudero lydalo tiekimo greitis – X_2) turi įtakos iPP daugiagijų siūlų tempimo charakteristikoms. Buvo nustatyta, kad iš pateiktų matematinių modelių, apibendrinančių daugiagijų siūlų charakteristikų ir technologinių gamybos parametru priklausomybes, 80 % yra informatyvūs. Savitoji trūkimo jėga ir tamprumo modulis didėja, mažėjant ekstruzijos temperatūrai ir lydalo tiekimo greičiui; tuo tarpu santykinės trūkimo ištisos, trūkimo darbo ir ilginio tankio vertės mažėja.

Technologinių ekstruzijos parametru įtaka daugiagijų siūlų charakteristikoms parodė, kad mažo ilginio tankio iPP siūlų struktūra gali būti pasiekta, derinant aukštesnės polimero lydymo temperatūros ($T = 271$ °C) ir mažo lydalo tiekimo greičio ($n_2 = 10,0$ min⁻¹) parametrus. Šiame darbe suformuoti siūlai yra pakankamai

stiprūs, kad atlaikytų, pavyzdžiui, palaikomą 10–20 mmHg intraabdominalinį slėgį laparoskopinės pilvo operacijos metu [229]. iPP daugiagijų siūlų mechaninės charakteristikos leidžia pasirinkti gamybos proceso režimą, atsižvelgiant į siūlų paskirtį konkrečioje chirurgijos srityje.

3.2. Technologinių parametrų įtaka PHBV daugiagijų siūlų struktūrai

Analizuojant literatūros šaltinius buvo nustatyta, kad PHBV kopolimero mechaninės savybės artimos iPP polimero savybėms. Skirtingai nei iPP, literatūrose šaltiniuose nebuvo rasta duomenų apie daugiagijų siūlų iš PHBV kopolimero panaudojimą klinikinėje praktikoje bei formavimą ekstruzijos būdu.

Iš ankstesnio tyrimo (3.1 posk.) nustatyta, kad ekstruderio zonų temperatūros reguliavimas turi įtakos iPP daugiagijų siūlų ilginiam tankiui ir mechaninėms savybėms. Tikslinga ištirti daugiagijų siūlų sandaros ir mechaninių charakteristikų priklausomybę nuo skirtingų technologinių gamybos parametrų. Literatūrose apžvalga parodė, kad slėgis ekstruderyje ties išėjimo anga padidėja, didėjant pradinei polimero klampai. Klampos temperatūrinio koeficiento didėjimas taip pat veda prie slėgio didėjimo ties ekstruderio išėjimo anga. Todėl ekstruderio slėgio parametras gali turėti įtakos formuojamai pluošto struktūrai ir mechaninėms charakteristikoms.

Šios darbo dalies tikslas – suformuoti daugiagijus siūlus iš PHBV kopolimero ir nustatyti technologinių gamybos parametrų, tokių kaip ekstruderio zonų temperatūra (X_1) ir ekstruderio slėgis (X_2) įtaką PHBV daugiagijų siūlų savybėms.

Tiriamieji daugiagijai siūlai iš PHBV kopolimero yra gaminti pagal D – optimalųjį antros eilės matematinį eksperimento planą 2^2 . Tačiau prieš sudarant matematinį eksperimento planą, eksperimentiškai buvo nustatyta, kad ekstruderio zonų temperatūra ($T = 195, 233$ °C ir 271 °C), taikoma iPP daugiagijų siūlų gamyboje, netinka PHBV daugiagijų siūlų gamybai. Todėl tolimesnis tyrimas, t. y. rodiklių prognozavimas atliekamas sudarius ir išaiškinus dviejų technologinių siūlų gamybos parametrų: ekstruderio zonų temperatūros (X_1) ir ekstruderio slėgio (X_2), kai kiti rodikliai yra pastovūs, priklausomybę. Šiam tikslui įgyvendinti taip pat sukurti trimačiai grafikai, apibūdinantys minėtas priklausomybes. Koduotosios veiksnių vertės, kurių skaičiavimai reikalingi grafiniam priklausomybių vaizdavimui, pateiktos 2.4 poskyryje (žr. 44 psl., 2.17 formulę).

Eksperimento plano, pagal kurį pagaminti tiriamieji PHBV daugiagijai siūlai, planavimo matrica bei koduotųjų ir tikrųjų verčių atitikimas pateikti 2.5.2 poskyryje, 2.7 ir 2.8 lentelėse; nekintami gamybos parametrai pateikti 2.9 lentelėje.

Lygčių, apibūdinančių PHBV daugiagijų siūlų mechaninių charakteristikų priklausomybę nuo daugiagijų siūlų gamybos parametrų, regresijos koeficientų vertės pateiktos 3.6 lentelėje (žr. 64 psl.). Parametrai, charakterizuojantys siūlo kokybę ir elgseną eksploatavimo metu, yra sekantys: savitoji trūkimo jėga (f , cN/tex), santykinė trūkimo išūša (ε , %), trūkimo darbas (W , J), tampros modulis (E , cN/tex) ir ilginis tankis (T , tex).

Atliekant 3.6 lentelėje pateiktą duomenų palyginamąją analizę matyti, kad tirtieji PHBV daugiagijų siūlų gamybos technologiniai parametrai: ekstruderio zonų

temperatūra (X_1) ir ekstruderio slėgis (X_2) veikia tirtų siūlų struktūrą ir mechanines charakteristikas.

3.6 lentelė. Lygčių, išreiškiančių PHBV daugiagijų siūlų mechaninių charakteristikų ir siūlų technologinių gamybos parametrų priklausomybę, regresijos koeficientų skaitinės vertės

Koeficientai	f , cN/tex	ε , %	W , J	E , cN/tex	T , tex
b_0	4,52	(3,64)	(0,01)	180,14	39,80
b_1	(0,26)	(2,99)	(0,01)	9,70	(-12,66)
b_2	(-0,17)	(-4,11)	(-0,02)	(-14,61)	4,20
b_{12}	(-0,32)	(-4,31)	(-0,02)	(-8,20)	(-0,5)
b_{11}	(-0,08)	(-2,09)	(-0,01)	(-101,55)	(-0,2)
b_{22}	0,74	5,34	0,03	(6,66)	(-3,9)

* nereikšmingi regresijos koeficientai pateikti skliaustuose

Iš 3.6 lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad regresijos koeficientai statistiniu požiūriu yra tiek reikšmingi, tiek nereikšmingi. Keturi savitosios trūkimo jėgos, tamprumo modulio ir ilginio tankio parametrų priklausomybę išreiškiantys koeficientai yra nereikšmingi ir du – reikšmingi.

Daugiausia nereikšmingų regresijos koeficientų nustatyta tiriant PHBV daugiagijų siūlų santykinės trūkimo ištįsos ir trūkimo darbo rodiklių matematinius modelius. Abiejų rodiklių atveju gauta po penkis nereikšmingus ir vieną reikšmingą regresijos koeficientus. Atsižvelgiant į gautus rezultatus, pastarųjų rodiklių ir X_1 , X_2 veiksmų priklausomybės yra nedidelės.

Sekantis daugiagijų siūlus aprašančių matematinių modelių tyrimo etapas yra jo informatyvumo nustatymas. PHBV daugiagijų siūlų ilginio tankio ir mechaninių rodiklių matematinių modelių informatyvumo kriterijaus F_i palyginimas su lenteliniu informatyvumo kriterijumi F_{it} yra pateiktas 3.7 lentelėje. Kaip ir ankstesniame tyrime, matematinis modelis laikomas informatyviu, kai tenkinama $F_i > F_{it}$ sąlyga, kuri parodo, ar egzistuoja ryšys tarp tiriamųjų technologinių gamybos parametrų bei daugiagijų siūlų sandaros ir mechaninių charakteristikų.

3.7 lentelė. PHBV siūlų, geometrinių rodiklių modelių informatyvumo kriterijų F_i palyginimas su lenteliniu informatyvumo kriterijumi F_{it}

Rodiklis	F_i	F_{it}
Savitoji trūkimo jėga f , cN/tex	6,23	4,15
Santykinė trūkimo ištįsa ε , %	2,11	3,73
Trūkimo darbas W , J	2,43	3,73
Tamprumo modulis E , cN/tex	480,23	4,15
Ilginis tankis T , tex	105,24	4,15

Šio tyrimo rezultatai parodė, kad tirtų daugiagijų siūlų ilginio tankio ir mechaninių charakteristikų rodiklius veikia siūlų gamybos technologiniai parametrai, t. y. ekstruderio zonų temperatūra (X_1) ir ekstruderio slėgis (X_2). Iš 3.7 lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad daugiagijų siūlų ilginio tankio, savitosios

trūkimo jėgos, tamproso modulio ir X_1 , ir X_2 veiksnių priklausomybių matematiniai modeliai yra informatyvūs.

Lyginant visų modelių informatyvumą, ypač aukštu informatyvumo lygiu pasižymi tamproso modulio ($F_i = 480,23$) ir ilginio tankio ($F_i = 105,24$) rodikliai. Savitojo trūkimo jėgos rodiklio modelis taip pat yra informatyvus ($F_i = 6,23$). Tyrimas parodė, kad santykinės trūkimo ištisos ($F_i = 2,11$) ir trūkimo darbo ($F_i = 2,43$) rodiklių bei X_1 , X_2 veiksnių priklausomybes apibūdinantys matematiniai modeliai yra neinformatyvūs.

Apibendrinant galima daryti išvadą, kad iš sudarytų matematinų modelių apibūdinančių PHBV daugiagijų siūlų ilginio tankio ir mechaninių rodiklių priklausomybes nuo siūlų gamybos technologinių parametrų, 60 % yra informatyvūs.

Pagamintų PHBV daugiagijų siūlų ilginio tankio ir mechaninių charakteristikų vertės pateiktos 3.8 lentelėje. Siūlų kokybę ir elgseną eksploatacijoje metu charakterizuojantys parametrai yra tokie patys: savitoji trūkimo jėga, santykinė trūkimo ištisa, trūkimo darbas, tamproso modulis ir ilginis tankis.

3.8 lentelė. PHBV daugiagijų siūlų ilginio tankio ir mechaninių charakteristikų vertės

Nr.	T, tex	δ_a , %	Nustatyta vertė/santykinė atsitiktinė paklaida δ_a , %							
			f, cN/tex	δ_a , %	ε , %	δ_a , %	W, J	δ_a , %	E, cN/tex	δ_a , %
B1	29,00	1,7	4,00	1,8	1,60	1,4	0,003	1,6	120,31	4,7
B2	24,00	2,8	4,20	2,0	2,0	1,0	0,002	1,3	177,86	3,6
B3	20,00	1,7	5,80	2,8	13,40	2,6	0,01	3,8	226,37	4,4
B4	45,00	2,7	4,30	2,8	1,50	2,1	0,005	4,6	75,49	5,7
B5	43,00	2,1	4,60	1,8	1,60	2,1	0,006	2,9	80,47	5,5
B6	32,00	1,7	4,70	1,7	1,70	1,6	0,005	1,3	122,25	4,3
B7	54,00	2,4	4,50	2,4	2,00	3,4	0,007	3,9	63,53	4,5
B8	52,00	3,3	4,70	5,3	2,20	2,8	0,005	4,9	77,48	3,1
B9	43,00	4,3	6,60	3,0	19,70	3,8	0,08	3,4	78,99	3,5

* PHBV daugiagijų siūlų verpimo parametrai: B1) $T = 188$ °C, $PI = 4,0$ MPa; B2) $T = 188$ °C, $PI = 3,6$ MPa; B3) $T = 188$ °C, $PI = 3,2$ MPa; B4) $T = 184$ °C, $PI = 4,0$ MPa; B5) $T = 184$ °C, $PI = 3,6$ MPa; B6) $T = 184$ °C, $PI = 3,2$ MPa; B7) $T = 180$ °C, $PI = 4,0$ MPa; B8) $T = 180$ °C, $PI = 3,6$ MPa; B9) $T = 180$ °C, $PI = 3,2$ MPa

Analizuojant gautus PHBV daugiagijų siūlų tempimo tyrimo rezultatus ir atliekant jų palyginamąją analizę matyti, kad didesnė ekstruderio zonų temperatūra sudaro galimybę suformuoti mažesnio ilginio tankio siūlus. Kaip ir tikėtasi, panaši tendencija buvo gauta tiriant iPP daugiagijus siūlus. Ji nustatyta ir kitų autorių darbuose [2].

Šiuo atveju, didinant visų ekstruderio zonų temperatūrą nuo 180 °C iki 188 °C, PHBV siūlų ilginio tankio vertės sparčiai mažėja 54–20 tex intervale. Tiriant ilginio tankio rodiklio pasikeitimą, buvo gautas šis verčių skirtumas: tarp B1 ir B7 bandinių – 46,29 %, tarp B2 ir B8 – 53,84 %, tarp B3 ir B9 – 53,48 %. Lygčių apibrėžties koeficientai, apibūdinantys PHBV daugiagijų siūlų variantų ilginio tankio ir ekstruderio zonų temperatūros priklausomybę, yra aukšti ir patenka į 0,9592 ir 0,9994 intervalą. Tyrimų metu buvo pastebėta, kad nukrypimas keliais laipsniais

nuo eksperimentiniam tyrimui parinktų temperatūrų veda prie didelių lydalo klampos pokyčių. Pavyzdžiui, temperatūrai padidėjus 3–5 °C, PHBV lydalo klampa sumažėja tiek, kad medžiaga praslysta korpuso sienelėmis.

3.9 lentelė. PHBV daugiagijų siūlų variantų ilginio tankio ir mechaninių charakteristikų pokyčių priklausomybių nuo ekstruderio zonų temperatūros empirinės lygtys su apibrėžties koeficientais (žr. priedą Nr. 3)

Rodiklis	Siūlų variantai		
	B1, B4, B7	B2, B5, B8	B3, B6, B9
T, tex	$y = -0,3289x + 119,31$ $R^2 = 0,9745$	$y = -0,3684x + 125,51$ $R^2 = 0,9592$	$y = -0,3026x + 102,18$ $R^2 = 0,9994$
$f, \text{cN/tex}$	$y = -0,0066x + 5,7996$ $R^2 = 0,9868$	$y = -0,0066x + 6,0329$ $R^2 = 0,8929$	$R^2 = 0,1758$
$\varepsilon, \%$	$y = -0,0053x + 2,9263$ $R^2 = 0,5714$	$R^2 = 0,1071$	$R^2 = 0,118$
W, J	$y = -5E-05x + 0,0173$ $R^2 = 1$	$y = -4E-05x + 0,0135$ $R^2 = 0,5192$	$y = -0,0009x + 0,2463$ $R^2 = 0,6967$
$E, \text{cN/tex}$	$y = 0,7471x - 87,632$ $R^2 = 0,8996$	$y = 1,3208x - 195,81$ $R^2 = 0,7723$	$y = 1,9392x - 309,3$ $R^2 = 0,9462$

* Priklausomybė nuo ekstruderio zonų temperatūros

Esant intensyviai šilumos išsiskyrimui, per aukštai korpuso sienelių temperatūrai ir nepakankamai šilumos pašalinimui, prasideda išankstinis polimerinės medžiagos sluoksnio, kontaktuojančio su korpuso siena, lydymasis. Rezultate trinties jėga mažėja ir, medžiagai praslystant, jos judėjimas sraigto kanale nutraukiamas.

Ekstruderio slėgis taip pat gali būti naudojamas kaip pluošto gamybos proceso optimizavimo parametras. Ekstruderio slėgio poveikio PHBV siūlų deformacinėms savybėms rezultatai taip pat pristatomi 3.8 lentelėje. Buvo nustatyta, kad, didinant ekstruderio slėgį nuo 3,2 MPa iki 4,0 MPa, visi rodikliai tiesiškai mažėja (3.9 lentelė), išskyrus ilginį tankį. PHBV daugiagijų siūlų variantų ilginio tankio ir mechaninių charakteristikų pokyčių priklausomybių nuo ekstruderio slėgio empirinės lygtys su apibrėžties koeficientais pristatyti 3.10 lentelėje (žr. 67 psl.). Grafikai su empirinėmis lygtimis pateikti priede Nr. 3.

Ekstruderio slėgiui didėjant nuo 3,2 MPa iki 4,0 MPa, bandinių ilginio tankio verčių skirtumai yra šie: B1 – B3 yra 31 % ($X_1 = 188 \text{ °C}$), B4 – B6 yra 28,8 % ($X_1 = 184 \text{ °C}$) ir B7 – B9 yra 20,3 % ($X_1 = 180 \text{ °C}$). Santykinės trūkimo ištisos verčių priklausomybę nuo ekstruderio slėgio parametro sunku vienareikšmiškai aprašyti, nes ε rodiklio verčių pokytis gana skirtingas. Pavyzdžiui, išlaikant pastovią temperatūrą ($X_1 = 188 \text{ °C}$), bet mažinant slėgio parametą ($X_2 = 4,0\text{--}3,2 \text{ MPa}$), bandinio B3 santykinės trūkimo ištisos rodiklio vertė padidėjo 8,3 karto. Ta pačia tendencija pasižymi B9 bandinys, kurio ε vertė padidėjo 9,7 karto ($X_1 = 180 \text{ °C}$, $X_2 = 4,0\text{--}3,2 \text{ MPa}$).

Tuo pačiu metu savitosios trūkimo jėgos verčių pokytis, esant ekstruderio temperatūrai $X_1 = 184 \text{ °C}$ ir slėgiui $X_2 = 3,2\text{--}4,0 \text{ MPa}$, nežymus: B4 ir B6 bandinių – 11,7 %.

3.10 lentelė. PHBV daugiagijų siūlų variantų ilginio tankio ir mechaninių charakteristikų pokyčių priklausomybių nuo ekstruderio slėgio empirinės lygtys su apibrėžties koeficientais (žr. priedą Nr. 4)

Rodiklis	Siūlų variantai		
	B1, B2, B3	B4, B5, B6	B7, B8, B9
$T, \text{ tex}$	$y = 11,25x - 16,167$ $R^2 = 0,995$	$y = 16,25x - 18,5$ $R^2 = 0,8622$	$y = 13,75x + 0,1667$ $R^2 = 0,8811$
$f, \text{ cN/tex}$	$y = -2,25x + 12,767$ $R^2 = 0,8322$	$y = -0,5x + 6,3333$ $R^2 = 0,9231$	$y = -2,625x + 14,717$ $R^2 = 0,8207$
$\varepsilon, \%$	$y = -14,75x + 58,767$ $R^2 = 0,7754$	$y = -0,25x + 2,5$ $R^2 = 1$	$y = -22,125x + 87,617$ $R^2 = 0,7585$
$W, \text{ J}$	$y = -0,0088x + 0,0365$ $R^2 = 0,6447$	$y = -0,0913x + 0,3592$ $R^2 = 0,7295$	$R^2 = 0$
$E, \text{ cN/tex}$	$y = -132,58x + 652,12$ $R^2 = 0,9976$	$y = -58,45x + 303,16$ $R^2 = 0,8289$	$y = -19,325x + 142,9$ $R^2 = 0,8225$

* Priklausomybė nuo ekstruderio slėgio

Didžiausios santykinės trūkimo ištiesos vertės yra siūlų, pagamintų esant mažiausiam ekstruderio slėgio parametrai $X_2 = 3,2 \text{ MPa}$. Tai – B3, B6 ir B9 siūlų variantai. Siūlų ilginio tankio rezultatai rodo, kad ekstruderio slėgio įtaka priklauso nuo paduodamos medžiagos kiekio. Kuo slėgis didesnis, tuo ilginio tankio pokytis didėja. Šiai priklausomybei aprašyti taikyti tiesinės lygties apibrėžties koeficientai, kurie yra pakankamai aukšti ir varijuoja 0,811 ir 0,995 intervale. Kitų rodiklių priklausomybių analizė leidžia daryti prielaidą, kad ekstruderio slėgį gali veikti polimero molekulinė masė bei atitinkamai medžiagos padavimo greitis.

Ekstruderio temperatūros mažinimas nuo $188 \text{ }^\circ\text{C}$ iki $180 \text{ }^\circ\text{C}$ veda prie polimero klampos padidėjimo ir slėgio didėjimo verpimo galvutėje (pvz., nuo 6 MPa iki 11,2 MPa). Pasak kitų autorių [175], slėgio padidėjimas gali būti susijęs su tuo, kad optimali temperatūra verpimo galvutėje artima polimero lydymosi temperatūrai. Tokiu būdu, sumažėjus temperatūrai, polimerui nepakanka laiko homogenizuotis ir blokuojamas filjerės antgalis. Tai gali sukelti staigius slėgio šuolius.

Didėjant slėgiui ir (arba) medžiagos padavimo greičiui polimerinės medžiagos tekėjimo kryptimi, taip pat didėja makromolekulių orientacijos laipsnis. Vykstant orientacijai, kartu vyksta medžiagos sustiprinimas. Tačiau orientacijos laipsnis mažėja, polimerinei medžiagai tolstant nuo filjerės angų. Tokiu būdu lemiamą polimerinio gaminio savybę – anizotropiją tekėjimo kryptimi. Orientacijos laipsnio skirtumas (išilgai ir skersai) gaminyje sukelia vidaus liekamuosius įtempius, kurie gali sukelti produkto deformacijas ir trūkinėjimus. Tolesnis siūlo tempimas ant velenėlių plėtoja mikro–įtrūkimų formavimą ir atitinkamai gaunamas gaminyje, pasižymintis prastesnėmis mechaninėmis savybėmis [230 – 232].

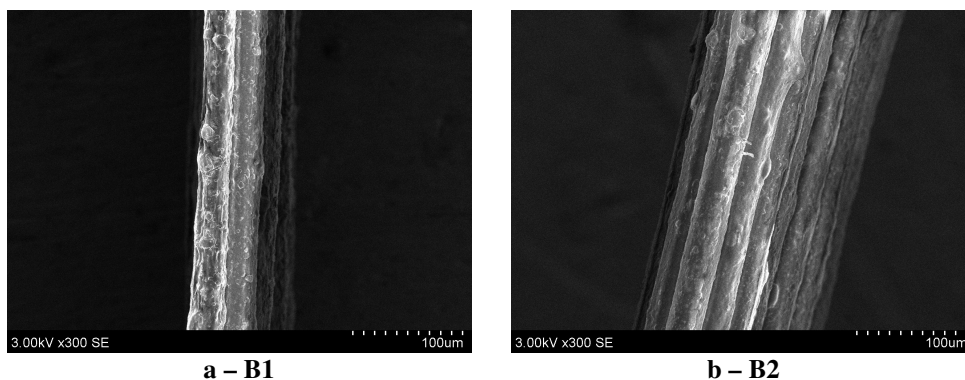
Kaip matyti iš 3.8 lentelėje pateiktų rezultatų (žr. 65 psl.), savitosios trūkimo jėgos vertės yra nedidelės, lyginant su iPP daugiagijų siūlų trūkimo jėgos rezultatais. Skirtumas tarp mažiausios (bandinys B1) ir didžiausios (bandinys B9) verčių yra pakankamai reikšmingas – 39,3 %. Bandant palyginti PHBV ir iPP daugiagijų siūlų savitosios trūkimo jėgos rodiklių rezultatus, B9 varianto siūlų didžiausia trūkimo

jėgos vertė (6,60 cN/tex) yra 67,9 % mažesnė už iPP daugiagijų siūlų didžiausią savitosios trūkimo jėgos vertę ($A_9 = 20,59$ cN/tex).

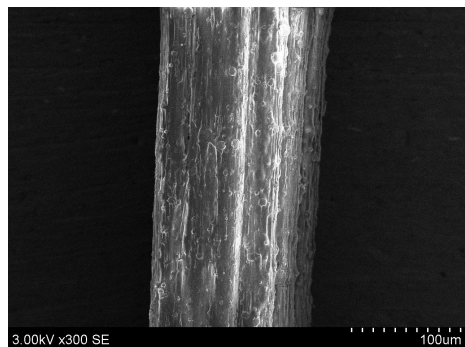
Keičiant ekstruderio temperatūros ir slėgio parametrus, trūkimo darbo rodiklio vertės reikšmingai nesikeičia. Esant aukštai ekstruderio temperatūrai, bet žemam slėgio parametrai, trūkimo darbo charakteristikos vertė bus didelė. Esant tai pačiai ekstruderio temperatūrai bei slėgio parametrai kylant nuo 3,2 MPa iki 4,0 MPa, trūkimo darbo rodiklio vertės mažėja. Tačiau šiuo atveju tiesinis ryšys neegzistuoja ($B_7 - B_9 R^2 = 0$) arba yra ne itin stiprus ($B_1 - B_3 R^2 = 0,6447$, $B_4 - B_6 R^2 = 0,7295$).

Nagrinėjant tamprumo modulio rezultatus matyti, kad rodiklio vertės yra pakankamai aukštos. PHBV siūlų tamprumo modulio vertės varijuoja plačiame diapazone: nuo 63,53 cN/tex (B_7) iki 226,37 cN/tex (B_3). Didėjant ekstruderio zonų temperatūrai nuo 180 °C iki 188 °C, PHBV siūlų tamprumo modulis tiesiškai didėja. Sudarytos tiesinės lygtys parodo, kad ryšys tarp šio rodiklio ir parametro egzistuoja $R^2 = 0,7723-0,9462$. Nustatyta, kad didžiausia pastaroji vertė yra siūlo, kuris pagamintas esant aukštai ekstruderio zonų temperatūrai $X_1 = 188$ °C ir minimaliam ekstruderio slėgio parametrai $X_2 = 3,2$ MPa. Bandiniai, pasižymintys mažu tamprumo moduli (B4, B5, B7 – B9), gali būti lengvai deformuojami. Tamprumo modulio atveju priklausomybė nuo ekstruderio slėgio yra tvirtesnė, nes gautos didesnės apibrėžties koeficientų vertės: $R^2 = 0,9976$ ($B_1 - B_3$), $R^2 = 0,8289$ ($B_4 - B_5$) ir $R^2 = 0,8225$ ($B_7 - B_9$). Lyginant šiame darbe išanalizuotus siūlų variantus, siūlų bandiniai B2, B3 ir B6 yra stiprūs ir standūs. Atlikus PHBV siūlų tempimo tyrimo statistinę rezultatų analizę gauta, kad B1 – B9 variantų mechaninių charakteristikų variacijos koeficientas dažniausiai patenka į intervalą iki 6,9 % ir tik trūkimo darbo rodiklio variacijos koeficientas siekia 8,3 % (B_3).

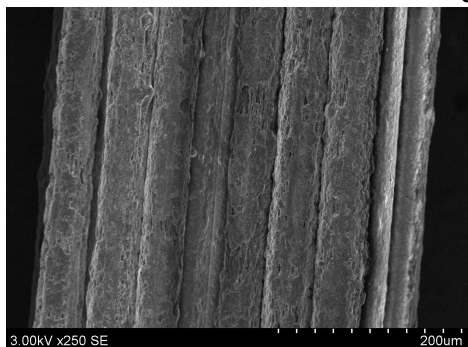
PHBV daugiagijų siūlų struktūra. PHBV daugiagijų siūlų paviršiaus morfologija gauta SEM pagalba ir pateikta 3.6 pav. Ištyrus PHBV daugiagijų siūlų SEM nuotraukas, buvo nustatyta, kad bendra visų suformuotų bandinių struktūra labiau primena vienagijo siūlo struktūrą.



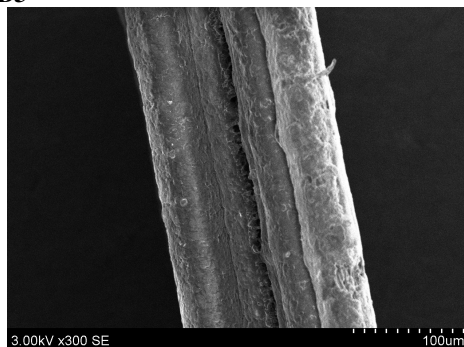
3.6 pav. tėsinsys sekančiame puslapyje



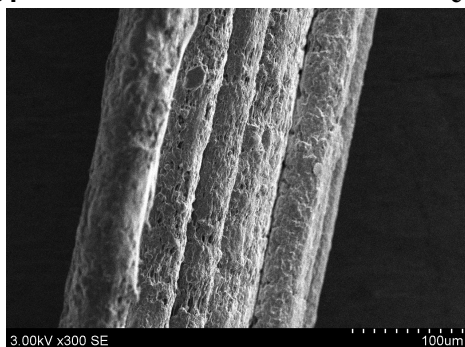
c – B3



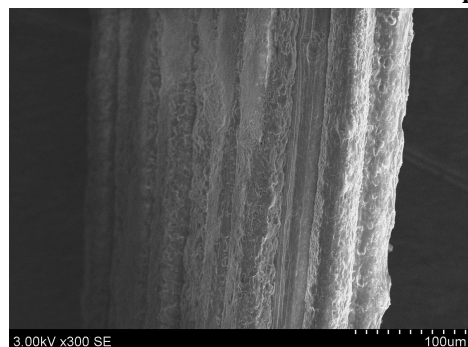
d – B4



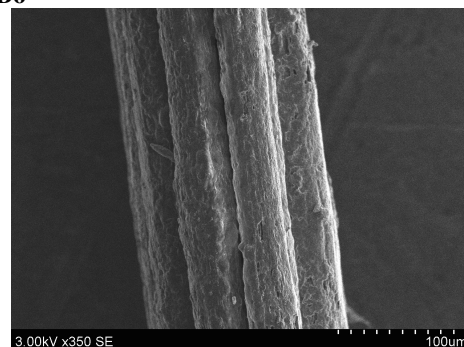
e – B5



f – B6



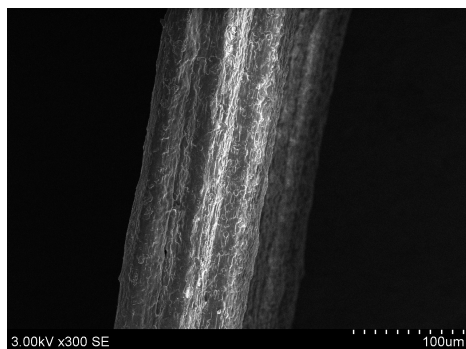
g – B7



h – B8

3.6 pav. ąšėnys sekanėiamė puolapyje

3.6 pav. tęsinys



i – B9

3.6 pav. SEM nuotraukos PHBV daugiagijų siūlų, suformuotų esant šiems verpimo parametrams: a) $T = 188\text{ }^{\circ}\text{C}$, $PI = 4,0\text{ MPa}$; b) $T = 188\text{ }^{\circ}\text{C}$, $PI = 3,6\text{ MPa}$; c) $T = 188\text{ }^{\circ}\text{C}$, $PI = 3,2\text{ MPa}$; d) $T = 184\text{ }^{\circ}\text{C}$, $PI = 4,0\text{ MPa}$; e) $T = 184\text{ }^{\circ}\text{C}$, $PI = 3,6\text{ MPa}$; f) $T = 184\text{ }^{\circ}\text{C}$, $PI = 3,2\text{ MPa}$; g) $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$, $PI = 4,0\text{ MPa}$; h) $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$, $PI = 3,6\text{ MPa}$; i) $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$, $PI = 3,2\text{ MPa}$

Praspaustos pro filjerės kapiliarus 24 gijos, praeidamos cirkuliacinio oro šachtą, patenka ant įkaitusių pratempimo velenėlių, kurių temperatūrų vertės pateiktos 2.9 lentelėje (žr. 47 psl.). Pastebėta, kad gijos patekusios ant pirmo pratempimo velenėlio, jau yra vientisos struktūros ir pratempimo metu ši struktūra galutinai užfiksuojama. Iš 3.6 pav. SEM vaizdų matyti, kad siūlo bendra struktūra sudaryta iš atskirų, tarpusavyje sulipusių, gijų, kurių paviršiui būdingas tam tikras šiurkštumas.

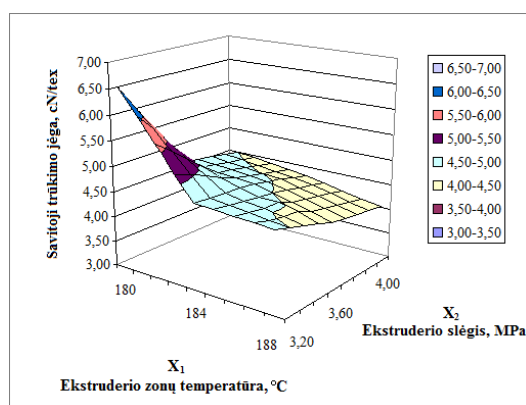
Galima teigti, kad šiuo atveju nepavyko suformuoti pilnavertės daugiagijos siūlo struktūros iš PHBV kopolimero. Manoma, kad priežastis gali būti cirkuliacinio oro šachte – $12\text{ }^{\circ}\text{C}$ oro srauto temperatūros nepakanka siekiant atvėsinti gijas tiek, kad jos nesudarytų vientisos „vienagijo siūlo“ struktūros; arba galima daryti prielaidą, kad $12\text{ }^{\circ}\text{C}$ oro srauto temperatūros vertė yra pakankama, tačiau atstumas tarp filjerės ir pirmo pratempimo velenėlio yra per mažas pilnam struktūrų užtvirtinimui. Šiuo atveju egzistuoja skirtumas tarp suformuotų gijų paviršiaus ir vidinių sluoksnių aušinimo spartos ir aušinimo laipsnio. Dėl sąlyčio su šaltu oru viršutinis gijų sluoksnis šiek tiek atvėsta, tačiau vidinių sluoksnių temperatūra išlieka pakankamai aukšta. Pasak kitų autorių [1, 233], polimero lydalą kaitinant aukštoje temperatūroje ir atvėsinant žemesnėje nei lydymosi temperatūra, kristalinė fazė susidaro lėčiau, nes kristalų užuomazgos, susidariusios lydymo metu, suardomos ir turi susidaryti iš naujo.

Esant tolesniam mechaniniam apdirbimui, veikiant velenėlių temperatūroms ir dideliems įtempimams, įvyksta bendros siūlo struktūros persitvarkymas. Iš literatūros duomenų žinoma [232], kad polimerinio gaminio patvarumas priklauso nuo išorinės jėgos pasiskirstymo vienodumo produkto struktūroje, t. y. kaip molekulės sąveikauja tarpusavyje. Molekulių apkrovos vienodumas apibrėžiamas molekulių segmentų lygiagretumu ir vienodumu tvirtinimo vietose. Esant nevienodai siūlo struktūrai, to paties siūlo stiprumas skirtingose vietose gali skirtis kelis kartus. Įvertinant, kad PHBV gijų formavimo metu galėjo vykti naujų kristalų užuomazgų susidarymas,

kas galėjo sukelti papildomus šiluminius įtempius medžiagoje ir tokiu būdu lemti jos struktūrinį nevienalytiškumą, kuris daro neigiamą įtaką PHBV siūlų stiprumo savybėms.

PHBV daugiagijų siūlų mechaninių rodiklių ir siūlų gamybos technologinių parametru grafinės priklausomybės pateiktos 3.7-3.9 pav. Kadangi santykinei trūkimo ištįsai ir trūkimo darbui sudaryti matematiniai modeliai yra neinformatyvūs, toliau šie rodikliai nenagrinėjami. Iki šiol nebuvo atlikta tyrimų, kurie nustatytų optimalią ekstruzijos slėgio parametro vertę daugiagijų siūlų iš PHBV gamybai.

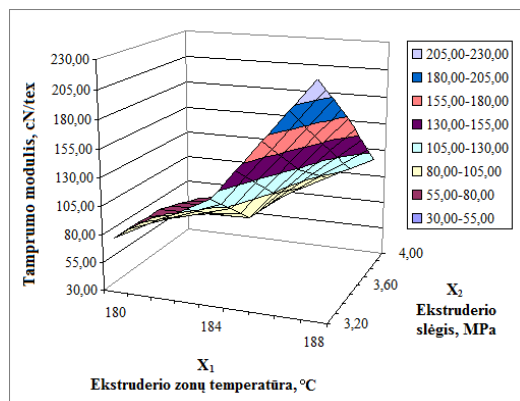
Tyrimai parodė, kad žemesnio ekstruderio slėgio naudojimas, išlaikant pastovią ekstruderio temperatūrą, PHBV daugiagijų siūlų gamybos procese sudaro galimybę didėti PHBV daugiagijų siūlų trūkimo ištįsos rodikliui. Kaip matyti iš savitosios trūkimo jėgos, ekstruderio zonų temperatūros bei slėgio ekstruderyje priklausomybės (3.7 pav.), siūlų trūkimo jėga mažėja, didėjant ekstruderio temperatūrai ir didėjant ekstruderio slėgiui.



3.7 pav. PHBV daugiagijų siūlų savitosios trūkimo jėgos priklausomybė nuo ekstruderio zonų temperatūros ir ekstruderio slėgio

PHBV daugiagijų siūlų savitoji trūkimo jėga gauta maksimali, esant tokioms veiksnių vėrtėms: $X_1 = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$, $X_2 = 3,2\text{ MPa}$ ($f = 6,6\text{ cN/tex}$) ir $X_1 = 188\text{ }^{\circ}\text{C}$, $X_2 = 3,2\text{ MPa}$ ($f = 5,8\text{ cN/tex}$). Slėgis ekstruderyje turi reikšmingos įtakos, nes esant maksimaliam slėgiui $X_2 = 4,0\text{ MPa}$, savitoji trūkimo jėga padidėjo 31 %.

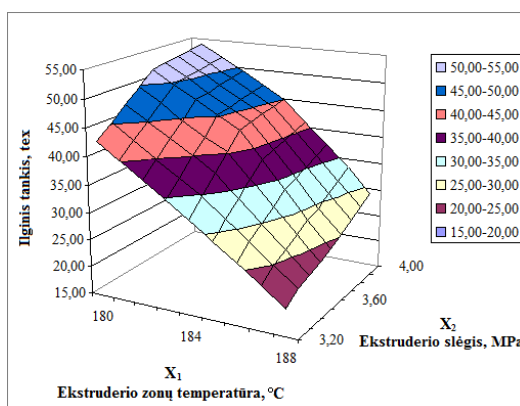
Kaip matyti iš 3.8 pav. pateiktos PHBV daugiagijų siūlų tamprumo modulio grafinės priklausomybės (žr. 72 psl.), kai X_1 nekinta, o ekstruderio slėgį didiname nuo minimalios vėrtės iki 4,0 MPa, visų tirtų daugiagijų siūlų variantų tamprumo modulio rodiklis kinta vienodai – mažėja. Pastebėta, kad daugiagijų siūlų tamprumo modulio kitimo pobūdis panašus į savitojo trūkimo jėgos rodiklio kitimą. Esant pastoviam ekstruderio slėgiui bei keičiant ekstruderio temperatūrą iki maksimalios vėrtės 188 °C, siūlų tampros modulis mažėja visais atvejais.



3.8 pav. PHBV daugiagijų siūlų pradinio tamprumo modulio priklausomybė nuo ekstruderio zonų temperatūros ir ekstruderio slėgio

Mažėjant ekstruderio slėgio vertei ir kylant ekstruderio temperatūrai, tamprumo modulio vertės didėja atitinkamai 47,19 %, 56,43 % ir 65,10 %. Dideliu tamprumo moduliui pasižymi siūlų variantai, kurių veiksmų vertės yra sekančios: $X_1 = 188$ °C ir $X_2 = 3,2$ MPa. Reikia pažymėti, kad visos didžiausios šio rodiklio vertės gautos esant skirtingoms X_2 veiksmų vertėms, tačiau tai pačiai $X_1 = 188$ °C veiksmo vertei.

Iš 3.9 pav. pateiktos PHBV daugiagijų siūlų ilginio tankio ir nagrinėjamo gamybos technologinių parametru grafinės priklausomybės matyti, kad PHBV siūlų variantų ilginis tankis mažėja, keičiant X_1 visame intervale.



3.9 pav. PHBV daugiagijų siūlų ilginio tankio priklausomybė nuo ekstruderio zonų temperatūros ir ekstruderio slėgio

Mažinant ekstruderio zonų temperatūrą nuo 188 °C iki 180 °C, kai $X_2 = 4,0$ MPa, daugiagijų siūlų ilginis tankis padidėja 86 %. Tokia pati rodiklio kitimo tendencija išlieka ir esant kitoms X_2 veiksmo vertėms. Mažiausios ilginio tankio vertės buvo pasiektos, ekstruderio zonų temperatūrai kintant anksčiau minėtame intervale, kai $X_2 = 3,2$ MPa. Šiuo atveju ilginis tankis kinta kiek intensyviau (padidėja 115 %). Kai ekstruderio temperatūra išlieka pastovi, o

ekstruderio slėgis keičiamas nuo minimalios vertės iki $X_2 = 4,0$ MPa, daugiagijų siūlų ilginis tankis, kiekvienos X_1 veiksnio vertės atveju, didėja – 25 %, 40 % ir 45 %.

Didžiausios geometrinių ir struktūrinių rodiklių vertės buvo pasiektos, kai koduotos tiriamų veiksnių vertės (X_1/X_2) buvo sekančios: +1/-1, 0/-1 ir -1/-1. Tai reiškia, kad aprašytame eksperimente optimali slėgio vertė buvo 3,2 MPa (koduotoji vertė -1). Mažiausios tiriamų rodiklių vertės buvo nustatytos, esant tikrajai veiksnio vertei $X_2 = 4,0$ MPa (koduotoji vertė +1).

Apibendrinimas. Šiame darbe nustatyta, kad nagrinėjami technologiniai gamybos parametrai (ekstruderio temperatūra – X_1 ir ekstruderio slėgis – X_2) turi įtakos ekstruzijos proceso stabilumui ir siūlų kokybei. Slėgis turi įtakos polimero homogenizavimuisi ekstruderyje, kas galutiniame rezultate gali turėti įtakos trūkumų atsiradimui gaminyje. Per didelę ekstruderio temperatūrą gali sukelti polimero destrukciją, kas irgi turės įtakos stipruminėms siūlų savybėms. Didesnio slėgio panaudojimas proceso metu veda prie savitosios trūkimo jėgos, santykinės trūkimo ištiesos ir tamprumo modulio sumažėjimo. Didėjant slėgiui ekstruderyje, skirtumas tarp siūlų bandinių ilginio tankio verčių siekia 20–31 %.

Tyrimų metu nustatyta, kad ekstruderio temperatūra turi didelę įtaką PHBV daugiagijų siūlų kokybei. Nustatyta, kad mažesnio ilginio tankio siūlus galima suformuoti naudojant aukštesnę polimero lydymosi temperatūrą ($T = 188$ °C) su žemesniu ekstruderio slėgiu ($PI = 3,2$ MPa). Siūlai, pagaminti taikant aukštesnę ekstruderio temperatūrą, yra mažiau elastingi ir pasižymi palyginti žemesne trūkimo jėga, nei siūlų bandiniai, pagaminti žemesnėje temperatūroje.

Matematiniai modeliai ištirti informatyvumo požiūriu, iš kurių 60 % yra informatyvūs. Atsižvelgiant į veiksnių reikšmingumo tyrimus nustatyta, kad tiriamieji technologiniai gamybos parametrai: ekstruzijos temperatūra X_1 ir ekstruderio slėgis X_2 gali būti naudojami kaip gamybos proceso optimizavimo parametrai.

Gauta PHBV daugiagijų siūlų struktūra nėra tobula. Tyrimas parodė, kad, siekiant gauti daugiagijų siūlų struktūrą iš PHBV kopolimero, turi būti prailintas polimerinio lydalo arba gijų aušinimo kelias. Gijos nespėja tinkamai atvėsti iki momento, kai atsiduria ant įkaitintų pratempimo velenėlių. Pakartotinis siūlo įšilimas skatina rekristalizaciją, kas savo ruožtu irgi gali turėti įtakos siūlų stipruminėms charakteristikoms.

3.3. Dvikomponenčių daugiagijų siūlų gamyba iš PHBV, iPP ir PLA polimerų mišinių

Atsižvelgiant į iPP ir PHBV daugiagijų siūlų veiksnių reikšmingumo tyrimus bei atlikus šių siūlų palyginamąją analizę (3.1, 3.2 posk.) nustatyta, kad didžiausią įtaką daugiagijų siūlų įvairiems rodikliams turi gamybos technologinis parametras – ekstruderio zonų temperatūra. Lyginant ekstruderio slėgio ir lydalo tiekimo greičio įtaką siūlų mechaniniams rodikliams, pastebimas didesnis ir intensyvesnis mechaninių charakteristikų pokytis, keičiant lydalo tiekimo greitį proceso metu. Nagrinėjant PHBV daugiagijų siūlų ir gamybos parametrų priklausomybes, galima būtų teigti, kad šiuo atveju ekstruderio slėgis mažai turi įtakos siūlų

charakteristikoms. Kiti mokslininkai [175] patvirtina, kad, polimero lydalui tekant per verpimo galvutę, slėgis, nustatytas ekstruderyje, „prarandamas“ ir filjerės kapiliaruose jis gali sudaryti apie 50 % įpurškiamo slėgio.

Nagrinėjant literatūros šaltinius apie verpimo procesą pastebėta, kad nėra vienos bendros nuomonės apie parametrų įtaką proceso našumui ir gaminių mechaninėms charakteristikoms. Iš 3.1 ir 3.2 poskyriuose pateiktų teiginių matyti, kad rezultatai nėra vienareikšmiai, todėl sunku paaiškinti skirtingas daugiagijų siūlų mechaninių rodiklių kitimo tendencijas. Vertinant suformuotų iPP ir PHBV daugiagijų siūlų kokybę, būtini kompromisiniai ir kompleksiniai sprendimai.

Rezultatai, pateikti ankstesniame tyrime, rodo, kad 100 % (PHB-8 % HV) bakterinis poliesteris pasižymi šiais trūkumais: termiškai neatsparus, dėl ko buvo sunku formuoti pluoštus; suformuoti siūlai yra menkai elastingi ir gana trapūs. Literatūros šaltiniuose minima, kad pastaroji savybė mažėja polimerui senstant [234]. Iš duomenų, pateiktų 3.2 poskyryje, matyti, kad suformuotų PHBV siūlų struktūra neatitinka daugiagijo siūlo struktūros reikalavimų, nes kaip minėta, ekstruzijos proceso metu 24 gijos sulimpa tarpusavyje.

Kadangi tyrimų metu nepavyko iš PHBV kopolimero suformuoti pilnaverčio gijinio siūlo, o taip pat, neesant galimybei, prailginti gijų aušinimo kelio, buvo priimtas sprendimas PHBV kopolimero granules sumaišyti su kitos rūšies polimerais. Tokiu būdu paruošti dvikomponenčiai polimerinių granuliu mišiniai, iš kurių bandoma suformuoti daugiagiją siūlų struktūrą PHBV kopolimero pagrindu.

Paprastai cheminiai ir/ar fizikiniai pakeitimai taikomi siekiant pagerinti polimerinių medžiagų savybes. PHBV kopolimero modifikacija, maišant jį su kitais polimerais, yra veiksmingas ir ekonomišką būdas bandyti išspręsti anksčiau minėtus trūkumus. Nauji dvikomponenčiai daugiagijai siūlai projektuojami, siekiant nustatyti siūlų gamybos technologinius parametrus, įgalinančius pagaminti daugiagijus siūlus, atitinkančius jiems keliamus reikalavimus.

Literatūroje nėra duomenų apie daugiagijus siūlus, suformuotus iš PHBV/iPP arba PHBV/PLA polimerinių mišinių. PLA polimero, kaip pagalbinės medžiagos, pasirinkimą lėmė tai, kad PLA yra bioskaidi polimerinė medžiaga, pasižyminti unikaliomis savybėmis, dėl kurių ji jau yra taikoma chirurginiams siūlams bei bioskaidžiai neaustinei tekstilei gaminti. Taip pat polimeras tinkamas kaip pagalbinė medžiaga, jeigu jo mechaninės charakteristikos yra artimos PHBV kopolimero savybėms. Ieškant pagalbinės polimerinės medžiagos gijinei siūlų struktūrai išgauti PHBV kopolimero pagrindu bei atsižvelgiant į literatūros apžvalgoje minėtas PLA polimero mechanines ir fizikines savybes, tikslinga buvo ištirti PHBV/PLA ir PHBV/iPP mišinių suderinamumą bei įtaką daugiagijų siūlų savybėms. Todėl šioje darbo dalyje PLA ir iPP polimerai buvo naudojami kaip pagalbinės medžiagos, siekiant pagerinti PHBV kopolimero perdirbimo procesą ir išgauti gijinę siūlo struktūrą, kuri būtų visiškai arba dalinai bioskaidi.

Įvertinus dviejų tyrimų (iPP ir PHBV daugiagijų siūlų) bandinių serijų rezultatus bei nagrinėjamų gamybos parametrų (ekstrudero zonų temperatūros, lydalo tiekimo greičio ir ekstrudero slėgio) įtaką formuojamų siūlų charakteristikoms, pasitelkus matematinį modeliavimą, buvo parinkti

kompromisiniai, optimalūs technologiniai gamybos parametrai naujų bandinių (C1 – C5) serijai gaminti.

Atsižvelgiant į tai, kad iPP ir PLA polimerai šiuo atveju yra tik pagalbinės medžiagos, eksperimentiškai buvo nustatyta, kad jų procentinė dalis mišinyje – 30 % ir dvikomponenčių siūlų bandiniai iš PHBV/PLA ir PHBV/iPP polimerų granulių mišinių bus gaminami esant 70/30 procentiniam santykiui. Vadinasi, naujų daugiagijų siūlų formavimui parenkami technologiniai gamybos parametrai, artimesni PHBV kopolimero perdirbimui, tuo pačiu atsižvelgiant į visų naudotų polimerų perdirbimo sąlygas (2.1 posk.), ankstesniuose tyrimuose gautų siūlų stipruminių charakteristikų vertes bei tyrimui keliamus reikalavimus.

Parinkant technologinius gamybos parametrus dvikomponenčių daugiagijų siūlų gamybai, buvo atsižvelgiama į tuos panaudotus technologinius gamybos parametrus, kuriems esant buvo pagaminti siūlai, pasižymintys mažiausiu ilginio tankiu ir geresnėmis mechaninėmis charakteristikomis. iPP daugiagijų siūlų formavimo atveju, mažiausio ilginio tankio siūlo struktūra, pasižyminti geromis stipruminėmis savybėmis, buvo pasiekta derinant aukštesnės polimero lydymo temperatūros ($T = 271\text{ }^{\circ}\text{C}$) ir mažo lydalo tiekimo greičio ($n_2 = 10,0\text{ min}^{-1}$) parametrus. PHBV daugiagijų siūlų formavimo atveju, mažiausio ilginio tankio siūlo struktūra buvo pasiekta derinant aukštesnės polimero lydymo temperatūros ($T = 188\text{ }^{\circ}\text{C}$) ir mažo ekstrudero slėgio ($PI = 3,2\text{ MPa}$) parametrus. Tačiau PHBV daugiagijų siūlų formavimo metu lydalo tiekimo greičio parametro vertė buvo $n_2 = 15,0\text{ min}^{-1}$. Eksperimentiškai nustatyta, kad, esant lydalo tiekimo greičio vertei $n_2 = 10,0\text{ min}^{-1}$, daugiagijų siūlų gamyba iš PHBV kopolimero neįmanoma. Įvertinus tai ir ankstesniuose tyrimuose pateiktų daugiagijų siūlų mechaninių charakteristikų rezultatus, buvo parinkta vidutinė $n_2 = 13\text{ min}^{-1}$ lydalo tiekimo greičio vertė. Likusieji technologiniai gamybos parametrai naujam dvikomponenčių daugiagijų siūlų (C1 – C5) asortimentui gaminti buvo analogiški B3 siūlo gamybos sąlygoms: ekstrudero zonų temperatūra $T = 188\text{ }^{\circ}\text{C}$, slėgis ekstruderyje $PI = 3,2\text{ MPa}$, sraigto sukimosi dažnis $n_1 = 20\text{ min}^{-1}$. Trečiosios bandymų serijos (C1 – C5) išsamūs siūlų gamybos technologiniai parametrai pateikti 2.5.3 poskyryje, 2.10 lentelėje.

Tempiamo siūlo stiprumo charakteristikos priklauso nuo jo fizikinės struktūros, kurią kontroliuoja pasirinkta medžiagos rūšis ir pluošto formavimo sąlygos. Siūlų rodiklių tyrimas buvo atliktas remiantis ta pačia tyrimo metodika.

3.11 lentelėje (žr. 76 psl.) pateiktos naujai suformuotų daugiagijų ir dvikomponenčių daugiagijų siūlų mechaninės charakteristikos. Kaip ir ankstesniuose tyrimuose, parinkti parametrai, charakterizuojantys siūlo kokybę ir elgseną eksploataavimo metu: savitoji trūkimo jėga (f , cN/tex), santykinė trūkimo ištiesa (ε , %), trūkimo darbas (W , J), tamprumo modulis (E , cN/tex) ir ilginis tankis (T , tex).

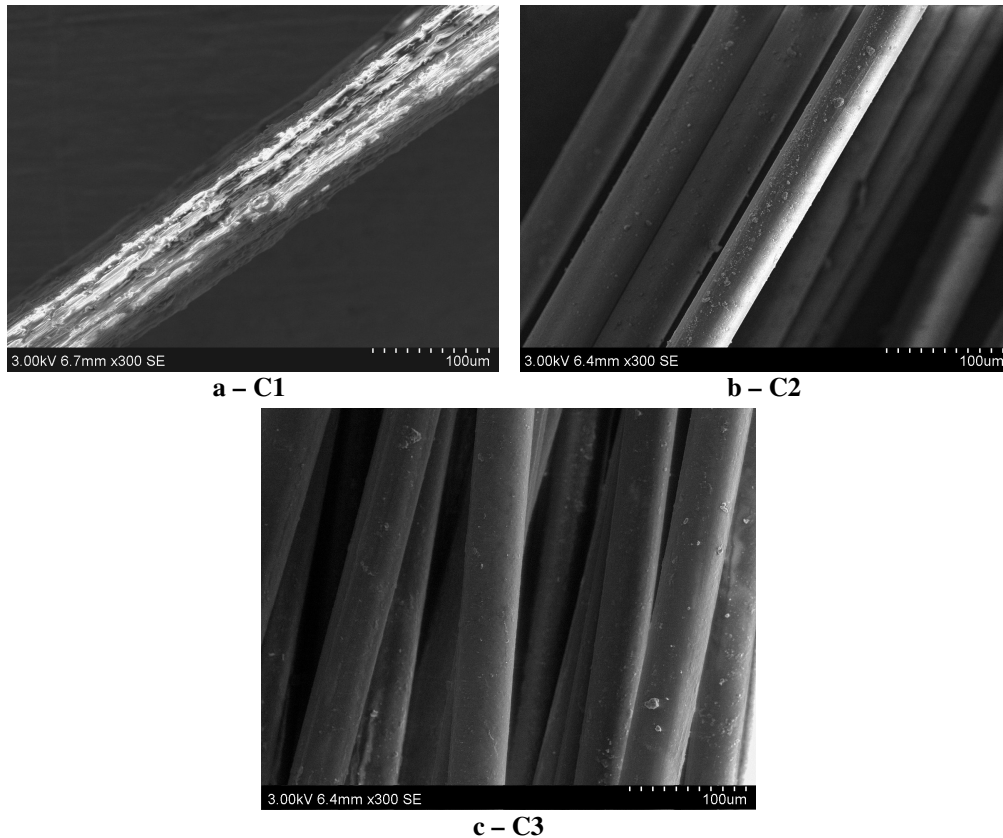
3.11 lentelė. Naujų eksperimentiškai suformuotų siūlų mechaninės charakteristikos

Siūlų variantas		T, tex	δ_a , %	Nustatyta vertė/santykinė atsitiktinė paklaida δ_a , %							
				f, cN/tex	δ_a , %	ϵ , %	δ_a , %	W, J	δ_a , %	E, cN/tex	δ_a , %
C1	PHBV 100 %	19,09	4,0	6,50	4,6	8,80	3,7	0,012	5,0	239,44	4,3
C2	PLA 100 %	53,69	3,4	10,52	4,5	146,90	4,4	1,208	4,7	63,88	5,4
C3	iPP 100 %	45,06	1,6	18,14	1,6	279,0	3,0	2,843	2,7	23,33	2,5
C4	PHBV/PLA 70/30 %	38,14	1,8	11,25	2,7	34,20	4,3	0,238	4,1	102,73	1,9
C5	PHBV/iPP 70/30 %	58,01	2,4	9,28	2,3	134,30	3,1	0,981	2,8	26,27	3,3

Pagrindinis siūlą apibūdinantis parametras yra jo ilginis tankis. Iš pateiktų duomenų (žr. 3.11 lent.) matyti, kad visų siūlų ilginiai tankiai skiriasi. Šiuo atveju siūlų ilginio tankio vertės negali būti lyginamos tarpusavyje, nes visi bandiniai pagaminti iš skirtingų žaliavų. Nors PHBV, PLA ir iPP polimerų lydymosi temperatūrų vertės yra artimos viena kitai, tačiau siūlų, formuojamų iš gryną polimerinių žaliavų, ilginio tankio vertės ryškiai skiriasi viena nuo kitos. Kaip matyti, ekstruderio temperatūros įtaka formuojamiems siūlų gaminiams yra didelė. Ankstesniame tyrime buvo nustatyta, kad mažo ilginio tankio PHBV siūlą galima pagaminti taikant aukštesnę polimero lydymo temperatūrą ($T = 188\text{ }^\circ\text{C}$) ir mažesnį slėgį ekstruderyje ($PI = 3,2\text{ MPa}$). Tačiau paminėta polimero lydymosi temperatūra yra didžiausia, kuri gali būti naudojama siūlų gamybai iš gryno PHBV kopolimero. Šioje darbo dalyje šis rezultatas buvo dar kartą patvirtintas. Skiriasi tik tuo, kad siūlo iš PHBV kopolimero (C1) ilginio tankio vertė sumažėjo 4,55 % (19,09 tex) ($B3 = 20\text{ tex}$, žr. 3.8 lent.). Tai paaiškinama: šiame tyrime siūlas buvo gaminamas esant mažesnei lydalo tiekimo greičio parametro vertei $n2 = 13\text{ min}^{-1}$, bet esant tiems patiems likusiems technologiniams gamybos parametrams (žr. 2.10 lent.). SEM pagalba buvo nustatytas ir apskaičiuotas vidutinis pavienių gijų skersmuo (naudotas Quanta 200 FEG FEI skenuojantis elektroninis mikroskopas). Analizuojant C1 bandinių SEM nuotraukas pastebima, kad šiuo atveju neįmanoma nustatyti atskirų gijų skersmenį. Todėl nustatytas vidutinis C1 bandinio skersmuo, kuris yra $d = 168,84\text{ }\mu\text{m}$ ($\delta_a = 3,92\%$). Analizuojant siūlą iš gryną žaliavų (C1 – C3) ilginio tankio vertes, maksimali vertė priklauso siūlui iš PLA polimero (C2 – 53,69 tex). C2 bandinio vidutinis atskirų gijų skersmuo siekė $d = 61,56\text{ }\mu\text{m}$ ($\delta_a = 4,78\%$). Siūlų bandinių C1 ir C2 skirtumas yra 182,57 % ir C1, ir C3 bandinių – 136,03 %. Šis palyginimas yra santykinis, nes C1 bandinio struktūra nėra gijinė. Nagrinėjant C3 bandinio pavienių gijų skersmenį nustatyta, kad šio bandinio vidutinis gijų skersmuo sudaro $d = 48,74\text{ }\mu\text{m}$ ($\delta_a = 4,42\%$). Matome, kad siūlų cheminė prigimtis, kaip ir technologiniai gamybos parametrai, turi gana didelę įtaką siūlo ilginiam tankiui.

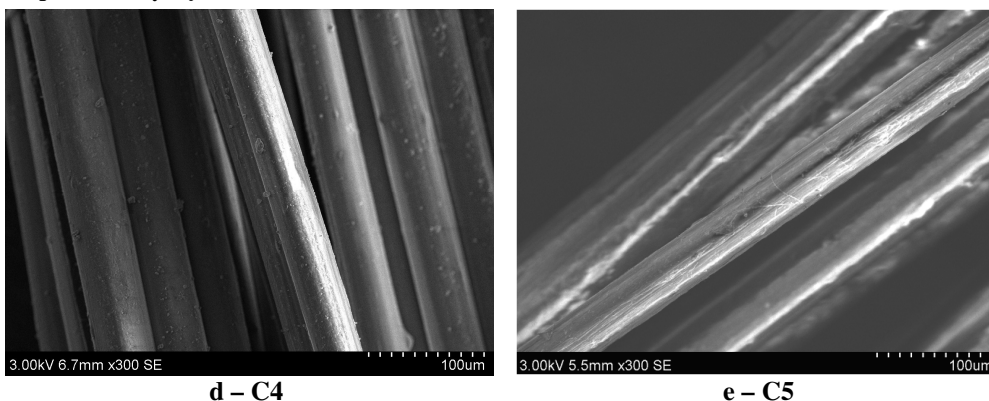
Kaip minėta, buvo priimtas sprendimas PHBV kopolimero granules maišyti su PLA ir iPP polimerų granulėmis, siekiant pagerinti PHBV kopolimero perdirbimą ir galutinio produkto mechanines ir fizikines charakteristikas. Analizuojant 3.11

lentelės duomenis matyti, kad, esant tiems paties siūlų gamybos technologiniams parametrų, 30 % PLA polimero granulių įvedimas į PHBV kopolimero mišinį padidina C4 bandinio ilginį tankį 99,79 % (38,14 tex), o 30 % iPP polimero padidina C5 bandinio ilginį tankį net 203,87 % (58,01 tex), lyginant su C1 bandinio ilginio tankiu. Tai didžiausia visų siūlų bandinių ilginio tankio vertė. Reiktų atkreipti dėmesį į tai, kad dėl PLA ir iPP polimerų įvedimo į PHBV kopolimero mišinį abiejų (C4 – PHBV/PLA ir C5 – PHBV/iPP) bandinių atveju pavyko suformuoti daugiagiją siūlo struktūrą. Iš 3.10 pav. pateiktų SEM vaizdų matyti, kad polimerinių medžiagų maišymo pasekoje, esant jų 70/30 procentiniam santykiui, pavyko suformuoti gijinę siūlo struktūrą. 3.10 pav. pateiktos daugiagijų ir dvikomponenčių daugiagijų siūlų SEM nuotraukos (naudotas Hitachi S-3400 N skenuojantis elektroninis mikroskopas).



3.10 paveikslas tęsinys sekanciam puslapyje

3.10 paveikslas tęsinys



d – C4

e – C5

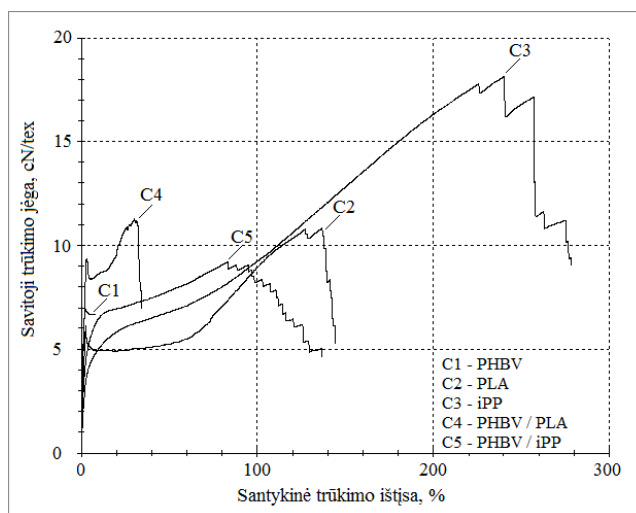
3.10 pav. SEM nuotraukos (100 μm mastelis) daugiagijų ir dvikomponenčių daugiagijų siūlų, suformuotų iš: a) 100 % PHBV kopolimero; b) 100 % PLA polimero; c) 100 % iPP polimero; d) PHBV (70)/(30) PLA polimerinio mišinio; e) PHBV (70)/(30) iPP polimerinio mišinio

Nagrinėjant pavienių gijų vidutinį skersmenį nustatyta, kad C4 mišinio atveju vidutinis gijų skersmuo sumažėjo 25,05 % ($d = 37,75 \mu\text{m}$, $\delta_a = 3,57 \%$), lyginant su C2 siūlo variantu. Tuo tarpu C5 bandinio vidutinis gijų skersmuo padidėjo 14,56 % ($d = 55,84 \mu\text{m}$, $\delta_a = 6,17 \%$) lyginant su C3 bandinio vidutinių gijų skersmeniu. Šiuo atveju C4 ir C5 bandinių vidutinio gijų skersmens palyginti su C1 bandinio skersmeniu neįmanoma, nes C1 bandinys nesudaro gijinės struktūros.

Siūlų stiprio vertinimui naudojama trūkimo apkrovos vertė iki siūlo nutrūkimo. Siūlo stiprumas – tai viena iš pagrindinių siūlo mechaninių charakteristikų, kuriai nemažą reikšmę turi ilginis tankis. Analizuojant pusciklių tempimo charakteristikų rezultatus matyti, kad didesnę specifinę trūkimo jėgos reikšmę parodė iPP (C3) siūlų bandiniai (18,14 cN/tex).

Lyginant juos su iPP (A9) siūlo bandiniais, suformuotais esant didesnėms technologinėms gamybos parametrų vertėms ($T = 195 \text{ }^\circ\text{C}$, $PI = 5,0 \text{ MPa}$), A9 bandinių ilginio tankio vertė buvo mažesnė net 71,1 % (13 tex), o savitosios trūkimo jėgos vertė buvo didesnė tik 8 % (20,59 cN/tex). Šis rezultatas patvirtina 3.1 ir 3.2 poskyriuose darytas išvadas, kad, mažėjant temperatūros ir ekstruderio slėgio parametrų vertėms, ilginio tankio ir trūkimo jėgos vertės didėja; didėjant lydalo tiekimo greičiui, savitosios trūkimo jėgos rodiklio vertės mažėja, o ilginio tankio vertės didėja. Siūlų bandinių iš gryno PLA (C2) polimero trūkimo jėgos vertė yra 10,52 cN/tex ir žemiausia vertė priklauso PHBV (C1) siūlų bandiniams (6,50 cN/tex). Šiame darbe C1 bandinys taip pat yra standus ir trapus. Įmaišius į PHBV kopolimero granules 30 % PLA ir iPP granulių kiekį, dvikomponenčių siūlų trūkimo jėgos rodiklio vertės ženkliai padidėjo 73,08 % ir 42,77 % atitinkamai. Savitosios trūkimo jėgos skirtumas tarp dvikomponenčių C5 ir C4 daugiagijų siūlų siekia 1,97 cN/tex, arba ~ 18 % C4 bandinio reikšmės ir ~ 30–42 % C1 bandinio reikšmės. Pastarasis skirtumas parodo, kokią didelę reikšmę turi PLA ir iPP polimerų, kaip priedų, įtaka galutinėms siūlų charakteristikoms.

Kiekvienam siūlo variantui buvo nustatyta ištiesos priklausomybės nuo jėgos kreivė (3.11 pav.), kuri gauta atliekant pusciklius bandymus. Yra laikoma, kad kuo didesnė kristalinė polimero struktūra, tuo tamproso modulio vertė mažesnė [235]. Termofiksacijos metu siūlų stiprumas ir tamprumo modulis didėja, o ištiesa mažėja [236]. Šiuo atveju analizuojamos siūlų mechaninės charakteristikos atsižvelgiant į tai, iš kokios polimerinės medžiagos jie buvo pagaminti.



3.11 pav. Daugiagijų ir dvikomponenčių daugiagijų siūlų tempimo diagrama

Remiantis duomenimis, pateiktais 3.11 paveiksle, matyti, kad C1 kreivė, atspindinti PHBV siūlo tempimo iki suirimo matavimo rezultatus, parodo ne itin aukšto lygio stiprumines vertes esant mažai ištiesai. Trapus siūlo trūkimo jėga didėja staiga ir rezultate tempiamasis bandinys nutrūksta gana greitai, nepriklausomai yra ar nėra maža plastinė deformacija. Analizuojant daugiagijų siūlų, pagamintų iš grynų polimerinių medžiagų, gautas kreives, gerai matyti, kad C3 kreivė pasižymi didžiausia savitąja trūkimo jėga (18,14 cN/tex) ir didžiausia santykinė trūkimo ištiesa (279,0%). C3 tempimo kreivės taško, atitinkančio maksimalią bandinio tempimo jėgą, koordinatės rodo ir didesnę išseiktos energijos kiekį šiam bandiniui nutraukti (2,843 J). C2 bandinio mechaninių charakteristikų vertės yra kiek žemesnės (~ 42–57%), nei C3 bandinio. Tirtų C2 siūlų variantų tempiamojo stiprio vertės artimos C4 dvikomponenčio bandinio vertėms.

Analizuojant dvikomponenčių daugiagijų siūlų tempimo iki suirimo rezultatus pastebima, kad 30% iPP granulių kiekis mišinyje 15 kartų padidina C5 (PHBV/iPP) bandinio trūkimo ištiesą, 43% savitąją trūkimo jėgą ir 81 kartą trūkimo darbo vertę; tuo tarpu 88% sumažina tamprumo modulį, lyginant su C1 bandinio tempimo kreivės rezultatais. Trūkimo darbo vertė padidėja, lyginant su C1 bandinio trūkimo darbo rodiklio rezultatu, ir sumažėja iki 65,49%, lyginant su C3 bandinio rezultatu. Šiuo atveju, analizuojant C5 ir C3 bandinių mechaninių charakteristikų kitimą, pastebima atvirkštinė mišinio sudėties įtaka, siūlo savybėms. 70% PHBV granulių mišinyje dvigubai sumažina C5 bandinio trūkimo ištiesą ir trūkimo jėgą, trūkimo

darbo vertė sumažėja iki 65,49 %, o tamprumo modulis padidėja iki 11,19 %, lyginant su C3 bandinio tempimo kreivės rezultatais.

C4 (PHBV/PLA) dvikomponenčių daugiagijų siūlų variantai parodė gerokai aukštesnio lygio trūkimo jėgos vertes esant žemesniam santykinės trūkimo ištiesos taškui. Aukštesnė trūkimo jėgos vertė (11,25 cN/tex) ir reikšmingas tampros modulio padidėjimas (102,73 cN/tex) byloja apie didesnę C4 bandinio standumą. C4 ir C1 mechaninių savybių tyrimai parodė analogišką charakteristikų kitimo tendenciją. Šiuo atveju, 30 % PLA granulių kiekis mišinyje keturis kartų padidina C4 bandinio trūkimo ištiesą, 73 % savitąją trūkimo jėgą ir 20 kartų trūkimo darbo vertę; tuo tarpu tamprumo modulis sumažėja 57 %, lyginant su C1 bandinio tempimo kreivės rezultatais. C4 bandinys yra antras pagal stiprumą iš visų bandinių ir mažiau elastingas (74,51 %), lyginant su C5 bandiniu. Tokia pati tendencija išlieka tiriant ir lyginant C4 ir C2 bandinių mechaninių charakteristikų kitimą. Šiuo atveju, dvikomponenčių daugiagijų C4 siūlų mechaninės savybės pagerėja, lyginant su daugiagijais siūlais iš gryno PLA polimero (C2). C4 siūlams būdingas sustiprėjimas iki 6,3 %, santykinė trūkimo ištiesą yra daug didesnė (apie 76 %), kaip ir tamprumo modulis (apie 60 %), o trūkimo darbo vertė sumažėja 30 %. Gauti rezultatai gali būti paaiškinami kristalizacijos elgesio ir orientacijos skirtumu siūlų struktūros formavimo metu bei pakankamai gera sąveika tarp mišinių komponentų.

Reikėtų pažymėti, kad 30 % iPP ir PLA polimerų granulių mišiniuose atitinkamai sumažina dvikomponenčių daugiagijų PHBV/iPP ir PHBV/PLA siūlų standumą ir trapumą. Rezultate pastebimas C4 ir C5 bandinių savitosios trūkimo jėgos, santykinės trūkimo ištiesos ir atitinkamai trūkimo darbo rodiklių verčių padidėjimas, mažėjant pradinėms tamprumo modulio vertėms. Gauti rezultatai parodo iPP ir PLA priedų poveikį PHBV kopolimerui, kuris buvo patvirtintas bandinių tempimo jėgos padidėjimu. Dėl šių priedų pavyko suformuoti daugiagijų siūlų struktūrą, pasižyminčią didesniu lankstumu. Iš gautų trūkimo charakteristikų rezultatų matyti, kad C4 (PHBV/PLA) dvikomponentis visiškai bioskaidus daugiagijis siūlas pasižymi gerų mechaninių charakteristikų visuma, lyginant su likusiais siūlų variantais.

Siūlai iš gryno PHBV kopolimero yra per daug standūs ir silpni, lyginant su iPP daugiagijais siūlais. Nedidelis iPP polimero kiekis mišinyje gali pagerinti tempiamojo bandinio iš PHBV tvirtumą. Tačiau iPP polimeras yra nebioskaidus. Tuo tarpu PLA gali būti gera alternatyva iPP polimerui. PLA polimero fizikines savybes ir struktūrą tyrė keletas mokslininkų [237], kurių darbai patvirtino, kad šis polimeras turi didelį komercinį potencialą tekstilės pluoštų srityje. Yra laikoma, kad jo mechaninės savybės iš esmės panašios į PET polimero, kuris taip pat plačiai taikomas medicinoje. Dėl jo mažesnės minkštėjimo ir lydymosi temperatūros šis polimeras yra lyginamas su iPP polimeru.

Dvikomponenčių daugiagijų siūlų struktūra. C1 – C5 siūlų asortimento paviršiaus morfologija, gauta SEM pagalba (3.10 pav., žr. 77-78 psl.), parodo, kad pagamintų dvikomponenčių daugiagijų siūlų struktūra yra tolydi, kokio būdinga gerai besimaišantiems polimeriniams komponentams. Atskiros gijos yra taisyklingos apskritos formos be šiurkštumo, būdingo PHBV siūlams. Tačiau C5 dvikomponenčių siūlų paviršius yra šiek tiek reljefinis, tuo tarpu, kai C4 siūlų

paviršius yra homogeniškas. Galima daryti prielaidą, kad reljefinio gijų paviršiaus formavimą lemia technologinio proceso sąlygos – ekstruzijos temperatūra ir slėgis. Tačiau atlikti morfologijos bei mechaninių charakteristikų tyrimai parodė, kad, esant šiai mišinių sudėčiai, mišinio komponentai yra suderinami. Tyrimo metu pavyko suformuoti gijines siūlo struktūras, kurios pasižymi geresnėmis stipruminėmis savybėmis, nei siūlai iš gryno PHBV kopolimero. Siūlų formavimas iš polimerų mišinių leidžia pagaminti siūlus, išsaugančius kiekvieno komponento, įtraukto į mišinį, vertingas savybes.

Apibendrinimas. Siūlų stiprumas, tūsumas ir kt. savybės priklauso nuo sandaros elementų (makromolekulių, fibrilių bei kt.) išsidėstymo ir orientacijos pagal gijos ašį. Tačiau struktūrinių lygių gausa ir daugybė jiems apibūdinti taikomų rodiklių dažnai apsunkina sandaros ir savybių tarpusavio priklausomybės nustatymą. Sunku atskirti, kurie struktūros rodikliai yra lemiami kokiai nors savybei, kad būtų galima kiekybiškai susieti su gaminio savybėmis. Siekiant įvertinti ankstesniuose tyrimuose atliktų matematinių modelių patikimumą bei nustatyti siūlų gamybos technologinius parametrus, įgalinčius pagaminti daugiagijus siūlus PHBV kopolimero pagrindu, buvo sukurtas naujas eksperimentinis siūlų gamybos metodas ir atlikti naujai suformuotų siūlų mechaninių charakteristikų tyrimai.

Kaip parodė siūlų mechaninių savybių analizė, PHBV/PLA ir PHBV/iPP sudaro suderinamus mišinius. Dvikomponenčiai daugiagijai siūlai turi stabilesnę struktūrą, kuri mažiau jautri temperatūros pokyčiams nei siūlų, suformuotų iš gryno polimerų. Palyginus matematinių modeliavimų ir eksperimentų metu gautus rezultatus, galima daryti išvadą, jog parinkti technologiniai parametrai įgalina pagaminti daugiagijus siūlus, pasižyminčius geromis mechaninėmis savybėmis. Projektuojant siūlus, buvo siekiama sukurti daugiagiją siūlo struktūrą, kurios stiprumo vertė būtų kuo aukštesnė, o ilginio tankio vertė kuo mažesnė. Iš pateiktų rezultatų matyti, kad yra galimybė patobulinti gautų C4 ir C5 bandinių struktūrą. Siekiant išgauti siūlus dar mažesnio ilginio tankio su didesniu stiprumo koeficientu, galima bandyti keisti sekančius technologinius gamybos parametrus: padidinti pratampą, siūlų vyniojimo greitį ir/arba padidinti lydymosi temperatūrą. Gauti PHBV/PLA ir PHBV/iPP dvikomponenčiai daugiagijai siūlai atitinka keliamus reikalavimus. Šių siūlų struktūra yra daugiagijė, jie pasižymi itin geromis mechaninėmis savybėmis, lyginant su likusiais siūlų variantais, ir yra visiškai arba dalinai bioskaidūs.

3.4. Daugiagijų siūlų vilgymo tyrimas

Daugelis mokslininkų pažymi, kad tekstilinių gaminių vilgumas yra svarbi tekstilės gaminio savybė, priklausanti nuo siūlo morfologinės sandaros bei nuo gamybos būdo. Vilgumo proceso metu kreipiamas dėmesys į tai, koks skysčio kiekis yra absorbuojamas ir stebimas laikas, per kurį tekstilės gaminys absorbuoja skystį. Šis reiškinys yra nuolat tyrinėjamas [219, 238, 239].

Skysčio lašo sklidimas siūlo paviršiuje, priklausomai nuo stebėjimo laiko trukmės ir skysčio charakteristikų įtakos vilgymo procesui, nėra plačiai išnagrinėtas. Kitų autorių darbuose [217] buvo analizuojama skysčio elgsenos priklausomybė nuo kieto kūno geometrijos ir paties skysčio charakteristikų įtaka šiam procesui, skysčiui

esant ant kieto kūno paviršiaus. Tačiau šiame darbe nėra duomenų apie kraujo lašo elgseną ant siūlo paviršiaus bei nebuvo analizuojama skysčio elgsenos priklausomybė nuo siūlų morfologinės sandaros.

Buvo atlikti vilgumo bandymai, tiriant 3.3 poskyryje aprašytų C1 – C5 siūlų variantų bandinius. Šiame skyriuje analizuoti du skysčių variantai: dezinfektantas ir kraujas, kurie pasirinkti dėl praktinio požiūrio svarbos. Kaip minėta 2.2 poskyryje, dezinfektantas yra tirpalas, plačiai naudojamas medicinoje bei chirurgijoje kaip dezinfekcinė priemonė žaizdų apiplovimui ir kt. Šiuo atveju kraujas yra svarbiausia žmogaus organizmo skystoji medžiaga. Jis kartu su limfa ir audinių skysčiu sudaro vadinamąją vidinę organizmo terpę, kuri lemia beveik visas organizmo atliekamas funkcijas. Per kraują užtikrinamas audinių aprūpinimas įvairiomis medžiagomis: deguonimi, maisto ir kt., iš audinių išgabenamas anglies dvideginis ir kitos medžiagų apykaitos atliekos; kraujas dalyvauja organizmo apsauginėse reakcijose, kovoja su ligas sukeliančiais mikroorganizmais ir kt. Net nedidelis audinių pažeidimas arba lėtinis minkštųjų audinių mechaninis dirginimas gali sukelti ūmius arba lėtinius uždegiminius procesus. Minkštųjų audinių uždegimas/pažeidimas prasideda nuo to, kad organizme išskiriami skysčiai, kurių sudėtis ir kiekis priklauso nuo mechaninių ir biologinių veiksnių įtakos. Mechaniškai veikiant/pažeidžiant minkštuosius audinius arba organus įvyksta hiperemija, t. y. kraujo (kt. skysčių) pritekėjimas ir išskiriamų skysčių kiekio padidėjimas. Kadangi ir menkas skysčio poveikis turi įtakos siūlų sandaros bei fizikinių savybių pokyčiams, lyginant su nepaveiktais siūlais, tikslinga yra ištirti šių dviejų skysčių sąveiką su C1 – C5 siūlų bandiniais.

Ištirti šie vilgymo rodikliai: vilgymo proceso sparta ir skysčio lašo, lyginant su pradiniu momentu, kai lašas tik uždedamas ant siūlo, pokytis. Vilgumo tyrimai atlikti stebint skysčio lašo ploto pokyčių kitimą nuo užlašinimo momento iki visiško sugėrimo. Tam naudotasi pasiūlyta metodika (2.9 posk. 2.7 pav. siūlų vilgymo tyrimo schema), kuri leidžia stebėti absorbcijos procesą, fiksuojant skysčio lašo skverbimąsi bėgant laikui, nustatyti vilgymo kampų pokyčius tam tikrose stebėjimo intervaluose ir lyginti juos su pradiniais lašo vilgymo kampais pradiniam stebėjimo momente ties 0 s. Stebėjimas prasideda tuo momentu, kai skysčio lašas uždedamas ant siūlo paviršiaus. Tai laikoma pradiniu momentu. Absorbcijos proceso pabaigos momentu fiksuojamas tas momentas, kai lašas daugiau nesiskverbia į siūlą arba jo skverbimasis yra visiškai nereikšmingas.

Siekiant įvertinti skysčio prigimties įtaką vilgymo proceso eigai, buvo nuspręsta iš pradžių išmatuoti ir palyginti dezinfektanto ir kraujo paviršiaus įtempius. Vidutinės, tyrime panaudotų skysčių, paviršiaus įtempių ir standartinio nuokrypio vertės pateiktos 3.12 lentelėje.

3.12 lentelė. Vidutinės dezinfektanto ir kraujo paviršiaus įtempių vertės

Skystis	Paviršiaus įtempis γ , mN/m	standartinis nuokrypis S , mN/m
Dezinfektantas	24,77	0,02
Kraujas	56,20	0,8

Iš pateiktų matavimų rezultatų matyti, kad apskaičiuotų vidutinių paviršiaus įtempių verčių skirtumas yra reikšmingas. Kraujo paviršiaus įtempis yra 2,3 karto didesnis už eksperimente naudojamo dezinfektanto paviršiaus įtempį.

Vilgymo kampai laikomi vienu pagrindinių parametru vertinant gaminio vilgumą [219]. Atliekant tyrimą su dezinfektantu, eksperimento metu buvo užfiksuotas spontaniškas kohezijos jėgų, veikiančių dezinfektanto laše, pasireiškimas. Tai lėmė staigius lašo konfigūracijos pokyčius, vykstančius pirmosiomis eksperimento sekundėmis. Atsižvelgiant į tai, kampai buvo matuojami: pirmąsias 10 s – vienos sekundės intervalu, sekančias 120 s – 20 sekundžių intervalu. Toks laiko kitimas buvo pasirinktas atsižvelgiant į skirtingą bandinių skysčių vilgumą, nes kai kuriais atvejais ant bandinių paviršiaus skysčių lašų sklidimas vyko intensyviai, po to sulėtėdavo. Vilgymo proceso metu buvo matuojami dešinysis ir kairysis vilgymo kampai ir išvestos vidutinės vertės. Tarpusavyje buvo lyginamos tuo pačiu laiko momentu išmatuotos vilgymo kampų vertės.

Išmatuotos ir apskaičiuotos dezinfektanto ir kraujo vilgymo kampų vertės pasirinktais laiko momentais pateikiamos 3.13 ir 3.14 lentelėse atitinkamai.

3.13 lentelė. Vidutinės dezinfektanto vilgymo kampų, susidariusių tarp skysčio lašo ir C1 – C5 siūlų paviršiaus, vertės pasirinktais laiko momentais

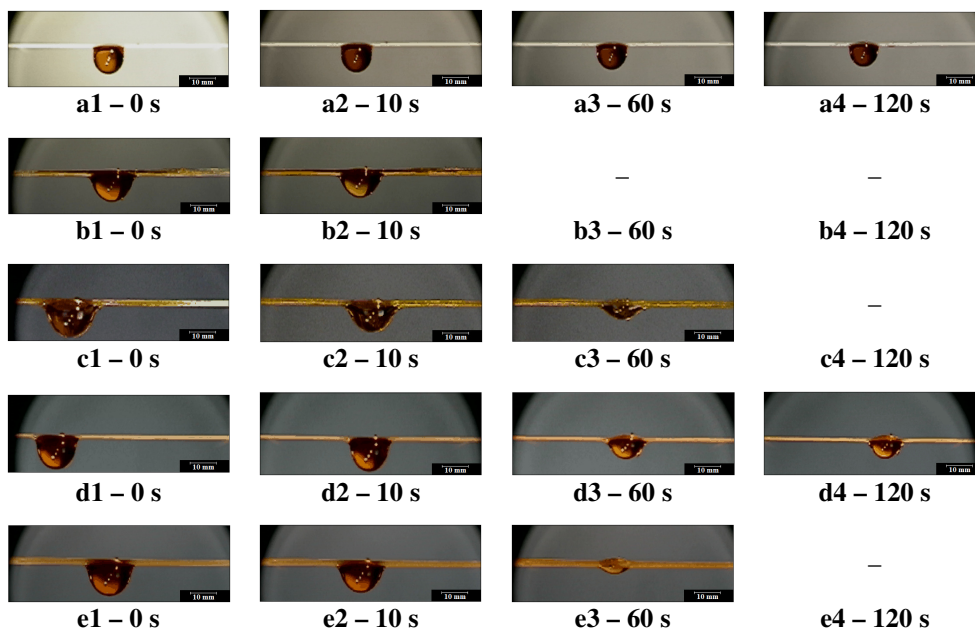
		Nustatyta dezinfektanto vilgymo kampo θ vertė, laipsniais/santykinė atsitiktinė paklaida δ_a , %							
Laikas, s		0 s	δ_a , %	10 s	δ_a , %	60 s	δ_a , %	120 s	δ_a , %
Siūlų variantas									
C1	PHBV	94,53	3,7	89,21	2,5	86,62	0,4	83,55	3,7
C2	PLA	71,04	0,02	61,39	2,6	-	-	-	-
C3	iPP	70,48	2,8	58,67	3,0	48,18	0,5	-	-
C4	PHBV/PLA	80,64	3,4	67,59	2,2	53,82	2,8	34,43	1,4
C5	PHBV/iPP	73,97	5,9	62,96	0,6	32,72	2,4	-	-

3.14 lentelė. Vidutinės kraujo vilgymo kampų, susidariusių tarp skysčio lašo ir C1 – C5 siūlų paviršiaus, vertės pasirinktais laiko momentais

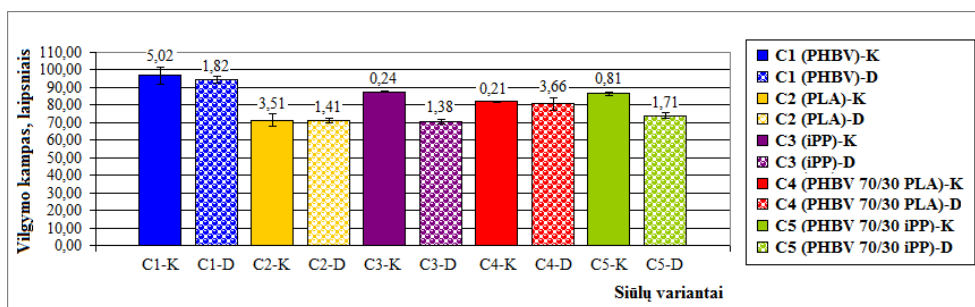
		Nustatyta kraujo vilgymo kampo θ vertė, laipsniais/santykinė atsitiktinė paklaida δ_a , %							
Laikas, s		0 s	δ_a , %	10 s	δ_a , %	60 s	δ_a , %	120 s	δ_a , %
Siūlų variantas									
C1	PHBV	96,87	10,0	86,92	5,3	85,39	5,1	83,52	5,2
C2	PLA	71,36	6,9	54,88	3,0	45,09	2,0	35,52	3,8
C3	iPP	87,63	0,3	84,98	0,5	83,44	0,6	81,40	0,3
C4	PHBV/PLA	82,06	0,1	74,00	0,1	72,54	0,7	71,07	0,3
C5	PHBV/iPP	86,51	0,1	76,66	2,2	73,89	2,1	70,26	2,1

Gauti variacijos koeficientai yra šiose ribose: tyrime su krauju – 0,11 % – 10,0 %, tyrime su dezinfektantu – 0,02 % – 5,93 %. 3.12 ir 3.14 paveikluose pateiktas kraujo ir dezinfektanto skysčių lašo sklidimas tiriamų bandinių paviršiuose (žr. 84 psl. ir 86 psl. atitinkamai). Remiantis 3.13 ir 3.14 lentelių duomenimis, nagrinėjami skysčiai yra įvairiose vilgymo intervaluose absorbuojami nevienodu intensyvumu. Dezinfektanto skysčio lašo sklidimas visų nagrinėjamų siūlų paviršiais

vyksta greičiau nei kraujo lašo. 3.13 paveiksle pateiktos visų tiriamųjų grupių vilgymo kampų vidutinės vertės.



3.12 pav. Dezinfektanto skysčio lašo sklidimas 0–120 s laiko intervale ant tiriamųjų bandinių paviršiaus: a1-a4) C1 (PHBV) siūlų; b1-b4) C2 (PLA) siūlų; c1-c4) C3 (iPP) siūlų; d1-d4) C4 (PHBV/PLA) siūlų; e1-e4) C5 (PHBV/iPP) siūlų



3.13 pav. Visų tiriamųjų grupių vilgymo kampų vidutinės vertės

Reikia paminėti, kad skysčių lašai buvo uždedami ant siūlų paviršiaus švirkštu. Dedant lašą, kartais jį reikėjo prie siūlo tarsi „prisegti“. Galima sakyti, kad prisegimo momentu buvo panaudojama nežymi jėga, po kurios panaudojimo lašas atsitiesdavo iki natūralios savo konfigūracijos. Daroma prielaida, kad tai galėjo turėti įtakos variacijos koeficiento verčių dydžiams.

Eksperimento metu kraujo lašai pirminiu (3.14 lentelė) laiko momentu su siūlu sudarė didesnius kampus ($0,32^{\circ}$ – $17,2^{\circ}$), nei su dezinfektanto lašais (3.13 lent.). Dezinfektanto atveju pirmosiomis sekundėmis buvo fiksuojami spartūs lašų

konfiguracijų pakitimai. Vilgymo kampų vertės itin greitai mažėjo. Galima teigti, kad tam įtakos turėjo mažesnis dezinfektanto paviršiaus įtempis nei kraujo.

Dezinfektanto lašo vilgymo kampai su C2 (PLA) ir C3 (iPP) bandinių paviršiais yra mažiausi (71° , $70,5^\circ$ atitinkamai). Reikia paminėti, kad daugiagijų siūlų struktūra nėra tekstūruota ir nėra paveikta jokia apdaila. Skystis sklinda greičiau, nes siūlo gijos, pasidengusios skysčio plėvele, perduoda skystį šalia esančioms gijoms. Taip vyksta intensyvesnis skysčio sklidimas siūlo paviršiumi. Šiuo atveju, C2 daugiagijis siūlas yra pagamintas iš hidrofiliško PLA polimero, taigi tuo galima paaiškinti skysčio intensyvų susigėrimą į bandinį. Skystis absorbuojasi ne tik į pluoštą, bet ir tuo pačiu perduodamas šalia esančioms gijoms. Tuo tarpu kiti vilgymo kampai, sudaryti su tirtais siūlais bei skysčiais, buvo didesni. Atliktos eksperimentų serijos su siūlais iš grynų polimerų (C1, C2 ir C3 bandiniai) rezultatai parodė, kad didžiausius dezinfektanto ir siūlo paviršiaus sudaromus sąlyčio kampus turi C1 bandinys.

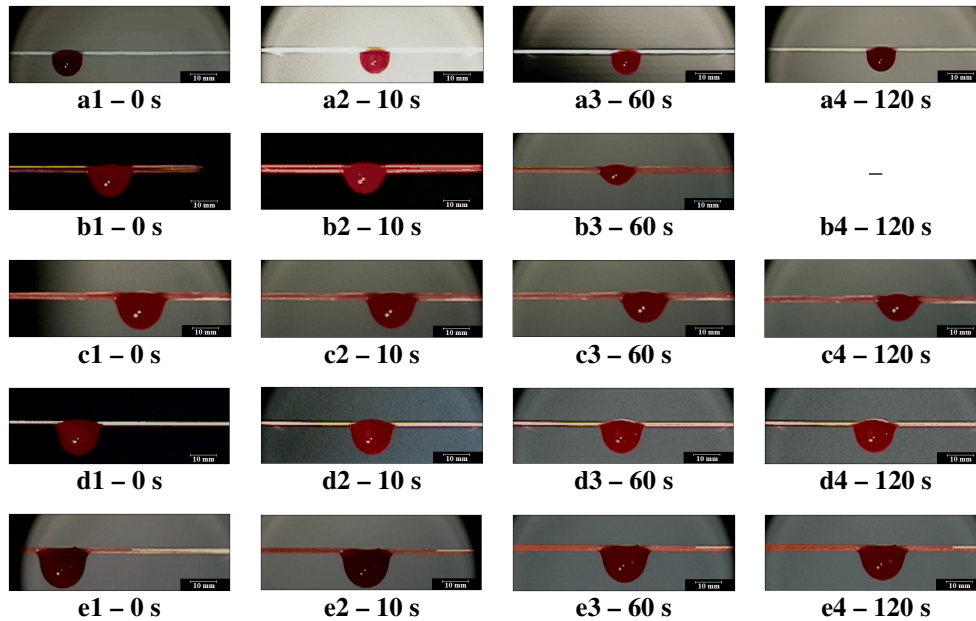
Nepaisant mažo dezinfektanto skysčio paviršiaus įtempio, tolesnis lašo judėjimas C1 bandinio paviršiumi buvo tolygus ir ne toks intensyvus, kaip C2 ir C3 bandiniuose. Tai apsprendžia C1 (PHBV) siūlo struktūra, kuri yra gerokai tankesnė ir standesnė, nei visų kitų siūlų variantų, nes šio siūlo gijos tarpusavyje sulipusios. Taigi skysčio lašo kontakto su siūlo paviršiumi metu siūlas labai sunkiai absorbuoja dezinfektantą, ypač proceso pradžioje. Lašas tik po 10 s truputį praranda savitą formą. Lyginant vilgymo kampų verčių matavimų rezultatus, pakitimas po 10 s, C1 bandinio atveju, yra mažiausias $\sim 4,6^\circ$. Tuo tarpu ant likusių bandinių dezinfektanto lašo vilgymo kampų kitimas buvo spartesnis ir siekė $9,1^\circ$ – $13,1^\circ$. Analizuojant skysčio sklidimo spartą C1, C2 ir C3 bandiniuose pirmąsias 10 s matyti, kad intensyvesnis dezinfektanto lašo sklidimas vyksta C3 bandinyje ($11,8^\circ$). C2 bandinio atveju, nuo pradinio momento iki 10 s absorbcija vyksta lėčiau ($9,1^\circ$), lyginant su C3 bandiniais, tačiau rezultate skystis pasklinda daug greičiau (per ~ 50 s). Yra laikoma, kad polipropileningi siūlai yra hidrofobiški, tačiau šiame tyrime absorbcija siejama su iPP siūlo struktūra.

Kiti autoriai [240] taip pat fiksuoja panašų procesą, kai skystis neišgeria į patį pluoštą, o tiesiog pasiskirsto tarp gijų. Dezinfektanto vilgymo procesas nuo pradinio iki paskutinio momento, kada lašas visiškai susigėrė į C1 bandinį, tęsiasi ~ 1218 s, t. y. pats didžiausias sugerties laikas, lyginant su kitais nagrinėtais siūlais.

Panašios tendencijos visame vilgymo proceso stebėjimo laikotarpyje buvo fiksuojamos C4 (PHBV/PLA) ir dezinfektanto lašo vilgymo kampų kitime. Nepaisant to, kad pirmąsias 10 s C4 bandinyje dezinfektanto skysčio sklidimas vyko greičiau (pokytis $13,05^\circ$), nei C5 (PHBV/iPP) bandinyje (pokytis 11°), rezultate C5 bandinyje skysčio sklidimo trukmė buvo 30,48 % mažesnė, nei C4 bandinyje (~ 114 s). Įvertinus C4 ir C5 bandinių ir dezinfektanto vilgymo kampų vertes bei skysčio išsiskverbimo greitį, galima teigti, kad C4 bandinys pasižymi geresnėmis hidrofobinėmis savybėmis.

Iš duomenų, pateiktų 3.12 lentelėje bei remiantis vizualine informacija, galima teigti, kad kraujo paviršiaus įtempis bei klampa yra didesni nei dezinfektanto. Eksperimento metu buvo užfiksuotas didesnis kohezijos jėgų, veikiančių kraujo laše,

pasireiškimas. Tačiau didesnių lašo konfigūracijos pokyčių, įvykstančių per pirmąsias 10 s, užfiksuota nebuvo, išskyrus C1 ir C2 bandinius (3.14 pav.).



3.14 pav. Kraujo skysčio lašo sklidimas 0–120 s laiko intervale ant tiriamų bandinių paviršiaus: a1-a4) C1 (PHBV) siūlų; b1-b4) C2 (PLA) siūlų; c1-c4) C3 (iPP) siūlų; d1-d4) C4 (PHBV/PLA) siūlų; e1-e4) C5 (PHBV/iPP) siūlų

Pirmosiomis sekundėmis vilgymo kampų pokytis šiuose bandiniuose padidėjo 10,27 % ir 26,19 %, lyginant su dezinfektanto sąlyčio kampais pradiniu momentu. Analizuojant visą stebėjimo periodą nustatyta, kad vėliau vilgymo procesas akivaizdžiai sulėtėjo: C1 bandinio atveju – 84,62 % ir C2 – 40,59 %.

Iš 3.14 lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad bandinyje C2 kraujo lašų sudaromi vilgymo kampai yra mažiausi ($71,4^\circ$). Kraujo lašus patalpinant ant horizontalaus PLA siūlo, jie imdavo greitai absorbuotis ant siūlo paviršiaus. Nuo 60 s iki 120 s gauta, kad vilgymo procesas reikšmingai sutrumpėja, beveik ~ 41 %, tačiau vis tiek PLA siūluose vilgymo sparta lieka didžiausia. Kaip minėta, PLA daugiagijus siūlus galima laikyti hidrofiliškais, nes abiejų tipų skysčiai, patekę ant jų paviršiaus, absorbuojami greičiau, nei ant kitų siūlų variantų. Pastarojo eksperimento metu kraujo lašo sklidimas trunka apie 301 s.

Vilgymo spartą PLA pluošte analizuoja ir kiti mokslininkai [238], kurie patvirtina disertaciniame darbe padarytas išvadas, kad PLA pluoštas puikiai absorbuoja skysčius: mažiau nei natūralūs pluoštai ir šiek tiek geriau nei pvz., PES siūlai. Šiuo atveju skystis ne tik sklinda tarp sušlapusių gijų, bet ir absorbuojamas pačiu PLA pluoštu.

Kaip matyti iš pateikto grafiko (3.13 pav., žr. 84 psl.), sąlyčio kampai su likusiais siūlų bandiniais (C1, C3 – C5) santykinai didesni ($> 80^\circ$). Tarpusavyje palyginus C1, C2 ir C3 siūlų bandinių, pagamintų iš grynų polimerų, vilgymo kampus su kraujo skysčiu, C3 (iPP) bandinio vilgymo kampai po 10 s pakinta tik

3,02 %. Tuo tarpu pakitimai C1 bandinio vilgymo kampuose siekia 10,27 %. Vilgymo kampai pradiniu momentu yra sąlyginai dideli, tačiau, bėgant laikui, sparčiai mažėja, išskyrus C3 bandinį. Vilgymo kampų kitimas visu laikotarpiu yra pakankamai tolygus ir yra 1,5°–2,7° ribose.

Dvikomponenčių siūlų atveju pastebima ta pati tendencija. C5 bandinio tolesniame stebėjimo periode (10–60 s) vilgymo sparta mažėja, o nuo 60–120 s skysčio sklidimas didėja. C4 bandinyje, kaip ir C3 siūluose, po pirmų 10 s vilgymas vyksta pastoviu intensyvumu.

Atlikus gautų rezultatų analizę nustatyta, kad dvikomponenčių daugiagijų siūlų atveju dezinfektanto vilgymo proceso trukmė sumažėja 41,25 %. Tyrimų su krauju atveju atvirkščiai – padidėja 81,18 %, lyginant su PLA, lyginant su iPP siūlais, sumažėja – 86,88 %, atitinkamai lyginant su PHBV siūlų bandiniais sumažėja 29,91 %. Eksperimentinių tyrimų duomenys rodo akivaizdų tiriamų skysčių vilgymo proceso rezultatų skirtumą. Dezinfektantas pasklinda greičiau nei kraujas. Galima teigti, kad esminę įtaką turi dezinfektanto savybės (3.12 lent.): paviršiaus įtempis, tankis (0,82–0,87 g/cm³, [241]), kurios yra mažesnės nei kraujo (tankis 1,05–1,06 g/cm³ [8, 9]).

Analizuojant vilgymo laiko trukmes nustatyta, kad dezinfektanto sklidimas daugiagijuose C1, C2 ir C3 siūluose tęsiasi nuo 79 s iki 1062 s, dvikomponenčiuose C4 ir C5 daugiagijuose siūluose tęsiasi nuo 72 s iki 145 s. Kraujo lašo sklidimas C1, C2 ir C3 siūluose trunka nuo 201 s iki 3000 s (t. y. pokytis padidėja 282,48 %); dvikomponenčiuose C4 ir C5 bandiniuose vilgymas trunka nuo 1800 s iki 1950 s (t. y. pokytis padidėja net 1344,82 %), atitinkamai lyginant su dezinfektanto vertėmis.

Abiejuose tyrimuose C1 siūlai pasižymėjo hidrofobinėmis savybėmis. Būtent šio bandinio kraujo lašo sklidimas truko iki 3000 s. Tai ilgiausia visų nagrinėtų bandinių vilgymo trukmė. Disertaciniame darbe pabrėžtina, kad C1 bandinio struktūra nėra gijinė. Tai gali būti viena iš pagrindinių priežasčių, dėl ko vilgymas šiuose bandiniuose vyksta itin lėtai. Intensyviausias skysčio sklidimas, abiejų tyrimų atveju, vyksta C2 bandiniuose. Įmaišius į PHBV kopolimero granules 30 % PLA ir iPP granuliu kiekį, buvo pagaminti visiškai ir dalinai bioskaidūs siūlai, pasižymintys geresnėmis hidrofilinėmis savybėmis, nei siūlai iš gryno PHBV kopolimero ir šiek tiek hidrofobinėmis savybėmis, lyginant su siūlais, pagamintais iš gryno PLA polimero. Šio tyrimo atveju ir medicininio požiūriu, intensyvus skysčio sklidimas, kaip ir itin lėtas sklidimas, laikomas neigiama savybe, nes siūlai skirti taikyti chirurgijos srityje. Siūlams kontaktuojant su organizmo skysčiais, turi būti praleidžiamas sekretas. Savo ruožtu tai suteikia didesnę reaktyvumą ir adaptaciją, keičiantis vidinės palinkos sąlygoms. Skysčiui sklindant siūlu, skatinama greitesnė ląstelinė regeneracija (naujų ląstelių susidarymas). Tokiu būdu atgaunama pažeista įprastinė arba jai artima organo bei organų sistemos funkcija. Vyksta intensyvesnis gijimas. Tačiau itin greitas skysčio bioskaidžių siūlų įsisavinimas gali privesti prie greitesnės gaminio destrukcijos. Todėl bioskaidžioms medžiagoms aktualus stipruminių savybių praradimo greitis, nes jis neturi viršyti audinių rando formavimosi greičio organizme.

Apibendrinimas. Parinkta metodika leidžia įvertinti vilgymo proceso eigą ir iširti absorbcijos rodiklius. Nustatyta, kad siūlo sandaros tipas ir pluoštinė sudėtis turi svarbią įtaką vilgymo procesui. Apibendrinus galima teigti, kad, siekiant objektyviai įvertinti siūlų sorbcines savybes, turi būti naudojami skysčiai, pasižymintys skirtingomis fizikinėmis savybėmis. Tyrimo rezultatai parodė, kad dezinfektanto skysčio lašas visose bandiniuose pasklinda greičiau nei kraujas, nes kraujas yra kraujo kūnelių ir plazmos mišinys, kurio paviršiaus įtempis – 57 % didesnis nei dezinfektanto skysčio. Atliktų dviejų tyrimų metu nustatyta, kad C1 (PHBV) bandiniai pasižymi geromis hidrofobinėmis savybėmis. Pagrindine priežastimi galima laikyti C1 bandinio sandarą, kuri nėra daugiagijė. Trumpiausias vilgymo procesas buvo C2 bandinių, suformuotų iš gryno PLA polimero. Laikoma, kad iPP siūlai yra hidrofobiški. Todėl C3 (iPP) bandinių atveju galima daryti išvadą, kad intensyvus vilgymas šiuose bandiniuose vyksta tik dėl intensyvaus skysčio judėjimo tarp gijų. Lyginant tarpusavyje daugiagijus siūlus, suformuotus iš grynų polimerinių medžiagų, dezinfektanto vilgymo procesas juose vyksta 2,8 karto lėčiau nei kraujo. Dvikomponenčiuose daugiagijuose siūluose dezinfektanto vilgymo proceso trukmė padidėjo 62 %, kraujo vilgymo trukmė padidėjo ~ 81 %, lyginant su C2 ir C3 daugiagijais siūlais. Tačiau vilgymo proceso trukmė dvikomponenčiuose siūluose, lyginant su C1 daugiagijais siūlais, sumažėjo: dezinfektanto atveju ~ 87 %, kraujo atveju ~ 30 %. Tai teigiamas rezultatas, atsižvelgiant į anksčiau minėtą daugiagijų siūlų paskirtį chirurgijoje.

3.5. Dvikomponenčių daugiagijų siūlų iš PHBV, iPP ir PLA polimerų mišinių destruktijos tyrimas

Tekstilinių gaminių iš polimerinių medžiagų eksploatacinės sąlygos ne visada būna palankios gaminio stabiliai būsenai palaikyti. Tam tikromis eksploatacinių sąlygomis gaminiai iš polimerinių medžiagų kontaktuoja su dujinėmis ir skystomis (agresyviomis) aplinkomis, yra veikiami ne tik mechaninio poveikio, bet ir šilumos energijos, deguonies ir ozono, garų ir įvairių skysčių. Pagreitintą destruktijos procesą gaminyje sąlygoja aktyvių išorinių faktorių ir mechaninių veiksmų derinys, ypač gaminio deformavimo metu. Įvairūs aktyvūs veiksniai gali įtakoti destruktijos reakcijos atsiradimą ir plitimą, kas ardo makromolekules išilgai grandinės. Vykstant struktūriniais pokyčiams medžiagoje, gali padidėti reaktyvumas ir sąlygoti nestabilią struktūrą. Galimas polimerinių gaminių trūkumas yra skysčių absorbcija esant ilgalaikiam kontaktui su skysčiais, tolimesnis jų brinkimas ir mechaninių savybių mažėjimas [242]. Daugelis veiksnių gali turėti įtakos polimerinių gaminių destruktijos spartai. Jie apima polimerų savybes, tokias kaip molekulinė sudėtis, tarp molekulinė sąveika, molekulinė masė, struktūriniai parametrai, kristalizacijos laipsnis, orientacijos laipsnis ir kt. [243]. Todėl destruktija yra lygiai tiek pat svarbi analizuojant tekstilės gaminius, kiek ir vilgumas, nes šie procesai tarpusavyje yra susiję. Šiuo atveju vilgumas atskleidžia, kiek laiko trunka skysčio sklidimas, o destruktija parodo, kaip laikui bėgant įvyksta gaminio skilimas bei jo mechaninių ir fizikinių charakteristikų blogėjimas. Kadangi vilgumo tyrimai parodė, kad pagaminti C1 – C5 siūlų bandiniai absorbuoja tyrime panaudotus skysčius, tikslinga būtų iširti

bandinių struktūros ypatumus, mechaninių bei fizikinių savybių pokyčius destrukcijos tyrime.

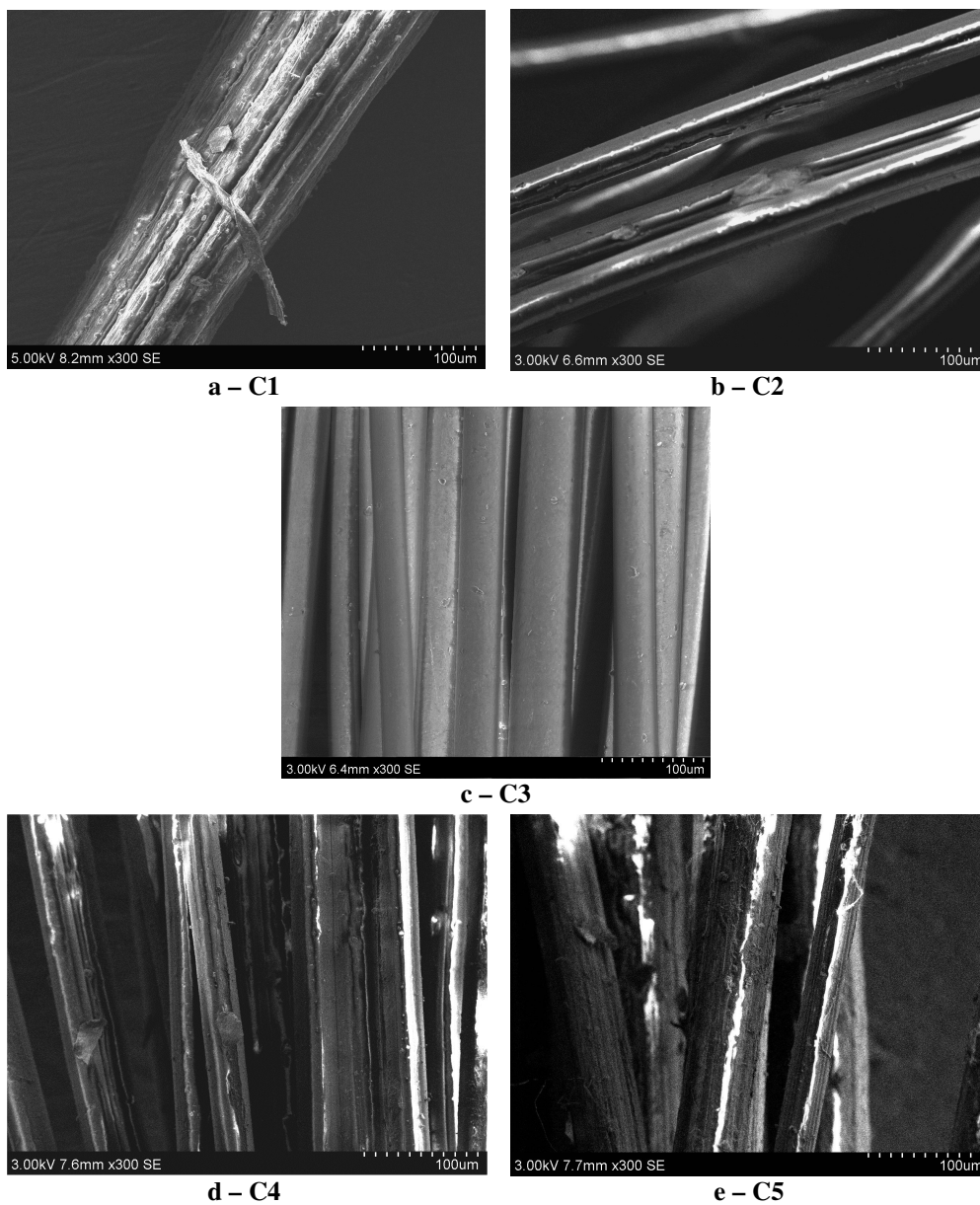
Literatūros šaltiniuose, kuriuose nagrinėjama PHA polimerų destrukcija, minima, kad šis procesas gali vykti gėlame arba jūros vandenyje, dirvožemyje, dumble ir komposte. Aerobinėmis sąlygomis PHA polimeras suskaidomas į galutinius produktus, tokius kaip anglies dioksidas ir vandenį, anaerobinėmis sąlygomis – į vandenį ir metaną [244-248]. Kai kurių metodų informatyvumo trūkumas tas, kad tyrimo rezultatams turi įtakos gamtinės sąlygos, nepateikiama informacijos apie tai, kokios bakterijos ardo PHA polimerus. Taip pat šie tyrimai nesuteikia informacijos, kaip vyks gaminių iš PHA polimerų destrukcija sąlygomis, artimomis žmogaus organizmo terpei. Vienas iš paskutinių paskelbtų metodų, leidžiančių nustatyti PHA polimerų destrukciją, yra molekulinės genetinės diagnostikos taikymas. Šio tyrimo pagalba buvo nustatyta nauja atogrąžų jūros bakterija, kuri ardo PHBV kopolimerą jūros vandenyje [248, 249].

Anksčiau paminėta informacija padėjo suformuoti tyrimų kryptį, orientuotą į gaminių iš PHBV polimero destrukcijos tyrimą, atsižvelgiant į konkrečias problemas medicinoje. Šio tiriamojo darbo dalis prisideda prie supratimo, koku greičiu vyksta gaminių iš PHBV polimerų destrukcija pasirinktoje terpėje. Tyrimo metu bandymai buvo atlikti su C1 – C5 grupės bandiniais (t. y. daugiagijais ir dvikomponenčiais daugiagijais siūlais), panaudojant natrio chlorido 0,9 % injekcinį tirpalą. Skysčio pasirinkimą destrukcijos tyrimui lėmė tai, kad šis tirpalas plačiai taikomas medicinoje, nes pagal savo sudėtį panašus į kraujo plazmą ir naudojamas švirkščiams vaistams tirpinti, dehidratacijos atveju ir kt. (2.2, 2.10 posk.).

Polimerinių pluoštų gamybos procese formuojasi įvairių rūšių defektai ir struktūros netolygumai, turintys įtakos gaminio savybėms. Jie būna destrukcijos proceso lokalizacijos vieta. Gaminio eksploatacijos metu, veikiant išoriniams veiksniams (temperatūrai, drėgmei ir kt.), juose papildomai kaupiasi įvairių rūšių defektai. Visi šie poveikiai stiprinami tuo pat laiku veikiant mechaniniams įtempiams bei temperatūrai. Destrukcijos procesas gaminyje nustatomas pagal plyšių atsiradimą, kurie atsiranda labiausiai defektuotose gaminio vietose. Nedidelis plyšys išsivysto į „magistralinį“ plyšį, kuris savo ruožtu išsivysto pagal laisvą radikalinių mechanizmą, visiškai pažeidžiantį monolitinę gaminio struktūrą [250]. Nagrinėjant daugiagijų ir dvikomponenčių daugiagijų C1 – C5 bandinių struktūrą matyti, kad destrukcijos pobūdis gana skirtingas (3.15 pav., žr. 90 psl.).

Analizuojant C1, C2 ir C3 grupės bandinius (iš grynų polimerinių medžiagų) matyti, kad hidrolizės pasekoje įvyko C1 bandinio paviršiaus „erozija“, jo struktūra tapo grublėta. C1 bandiniuose pastebimas nežymus gijų diferencijavimasis, lyginant su pavyzdžiu, pateiktu paveiksle 3.10 pav. – a (žr. 77 psl.). Atsižvelgiant į tai, kad pradinė C1 bandinių struktūra buvo labiau monolitinė su šiurkščiu paviršiumi, tai po destrukcijos tyrimo pastebimas pokytis paviršiaus struktūroje. Šiuo atveju, galima matyti, kad bendra C1 siūlo struktūra visgi sudaryta iš pavienių gijų. Panaši bandinių destrukcijos tendencija pastebima ir C5 bandiniuose (3.15 pav., e). Išilgai visų gijų pastebimas atskirų pluoštelių atsisluoksniavimas nuo siūlo gijų paviršiaus. C5 bandinio mišinio sudėtyje yra 30 % iPP polimero, pasižyminčio geru atsparumu rūgščių, šarmų, organinių tirpiklių ir kt. cheminių reagentų poveikiui. Tuo tarpu šio

bandinio PHBV sudedamoji dalis yra bioskaidus komponentas, kuris, kaip parodė C1 bandinio analizė, jautrus natrio chlorido 0,9 % tirpalo veikimui. Atsižvelgiant į tai, galima daryti prielaidą, kad šiuo atveju suyra PHBV kopolimero komponentas siūle ir šios rūšies bandinius galima laikyti dalinai bioskaidžiais.

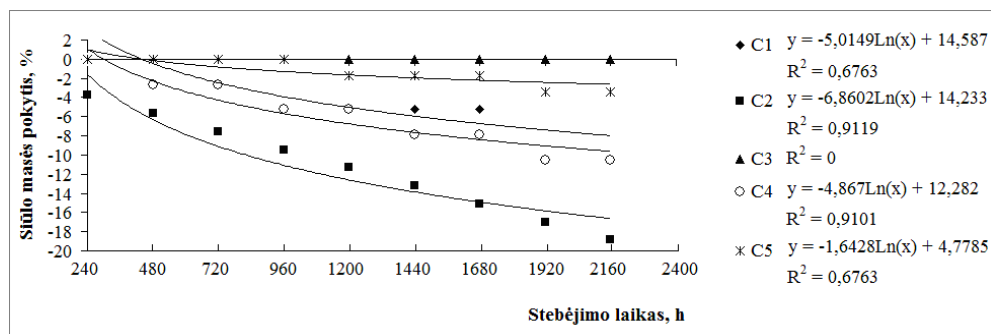


3.15 pav. SEM nuotraukos (100 µm mastelis) daugiagijų ir dvikomponenčių daugiagijų siūlų po destrukcijos tyrimo: a) C1 (100 % PHBV); b) C2 (100 % PLA); c) C3 (100 % iPP); d) C4 (PHBV (70)/(30) PLA); e) C5 (PHBV (70)/(30) iPP)

Visiškai skiriasi C3 bandinių siūlo paviršiaus sandara nuo visų kitų pateiktų siūlų pavyzdžių. Po destrukcijos tyrimo, analizuojant C3 bandinių struktūros pokyčius, matyti, kad esminių pakeitimų gijose nėra. Yra žinoma bei disertaciniame darbe pateikti vilgumo tyrimo rezultatai parodė, kad iPP bandiniai neabsorbuoja skysčių. Šiuo atveju, gijų paviršiuje pastebimas tam tikras paviršiaus šiurkštumas ir netolygumas be jokių pastebimų ryškių defektų, lyginant su C3 bandinio pavyzdžiais, pateiktais paveiksle 3.10 pav. – c (žr. 77 psl.).

Po destrukcijos tyrimo pasikeičia ir C2 siūlo sandara (3.15 pav., b). Kadangi PLA polimeras yra bioskaidus, atskirų gijų paviršiuje stebimos pagilintos destrukcijos zonos. Šio tipo defektas ne apima visą gijos paviršių, o yra lokalinio pobūdžio. Taip pat, kaip kai kurių gijų paviršiuje, galima matyti įtrūkimus bei įdubas. Tyrimų metu panaši destrukcijos tendencija buvo nustatyta dvikomponenčiuose PHBV/PLA daugiagijuose siūluose (C4 bandiniai, 3.15 pav., d). C4 bandinių gijose matomi įtrūkimai vertikalia kryptimi bei vietomis taip pat pastebimos pagilintos zonos, ertmės. Įtrūkimų pobūdžio defektai nėra lokalizuoti ir šiuose bandiniuose jie pastebimi visame gijų ilgyje. C1, C2 bei C4 bandiniai yra visiškai bioskaidūs. Galima daryti prielaidą, kad įvardintų struktūros pažeidimų atsiradimas gali būti susijęs su tuo, kad dėl biodestrukcijos vyksta esterinių jungčių suardymas, mažėja amorfinių zonų dalis.

Atlikus bandymus su C1 – C5 grupės bandiniais, kinetinių kreivių analizė (3.16 pav.) rodo, kad beveik visi nagrinėjami bandiniai rodo masės pokyčius, apskaičiuotus pagal (2.20) formulę (žr. 2.10 posk., 51 psl.).



3.16 pav. Siūlų masės kitimo priklausomybė nuo stebėjimo laiko

Destrukcijos reakcija įvyksta jau per pirmąsias 10 dienų. Didžiausia masės netekimo sparta vyksta C2 (PLA) bandiniuose. Pirminio stebėjimo metu (14 d. laikotarpyje) C2 bandinių masės pokyčio vertė, lyginant su pradine bandinių mase, sudarė $W_l = 4,61\%$. SEM nuotraukų analizė parodė, kad C2 bandinių vidutinis gijų skersmuo pakito nuo $61,56\ \mu\text{m}$ iki $49,52\ \mu\text{m}$ ($\delta_a = 3,31\%$). Panašią gaminio iš PLA polimero masės kitimo tendenciją patvirtina ir kitų mokslininkų darbai, kuriuose, atliekant destrukcijos tyrimus, pastebimas intensyvus masės kitimas jau pradiniam tyrimo etape. Tyrimais įrodyta, kad siūlas (~ 0,3 mm storio) praranda 10 % savo masės jau po 7 d., po 21 d. – 50 %, o bendras destrukcijos laikas užima apie 60–90 dienų [251-253]. Kaip matyti iš 3.16 pav. pateiktų rezultatų, likutinė C2 bandinių masė po 90 d. sudarė 81,13 %. Lyginant disertaciniame darbe gautus rezultatus su

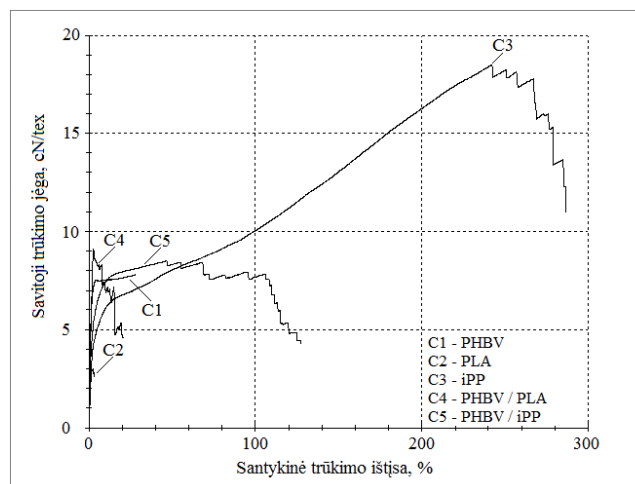
kitų tyrėjų duomenimis, gautas rezultatas gali būti paaiškinamas gaminių storio skirtumu ir skirtingu polimero tipu. Šiuo atveju C2 bandinio vienos gijos storis sudaro apytiksliai ~ 0,04 mm (viso siūlo storis apytiksliai gali sudaryti 0,9 mm).

Destrukcijos tyrimo metu keičiasi ne tik daugiagijų siūlų struktūra, bet ir palaipsniui prastėja tiriamų gaminių mechaninės savybės (3.15 lentelė). Destrukcijos procese polimero pagrindinėje įvyksta ryšių trūkimas, polimero makromolekulių hidrolizė sukelia tiriamų bandinių tempiamojo stiprio sumažėjimą.

3.15 lentelė. Eksperimentiškai suformuotų C1 – C5 siūlų mechaninės charakteristikos po destruktijos tyrimo

Siūlų variantas		Nustatyta vertė/santykinė atsitiktinė paklaida δ_a , %							
		f , cN/tex	δ_a , %	ϵ , %	δ_a , %	W , J	δ_a , %	E , cN/tex	δ_a , %
C1	PHBV 100 %	7,60	2,8	22,70	2,7	0,006	2,4	195,82	2,5
C2	PLA 100 %	3,10	5,9	3,30	4,7	0,005	4,6	39,31	5,7
C3	iPP 100 %	18,40	2,8	292,70	1,8	3,091	2,2	23,25	1,7
C4	PHBV/PLA 70/30 %	9,0	2,8	26,70	3,9	0,098	2,5	106,03	4,1
C5	PHBV/iPP 70/30 %	8,80	2,1	125,40	1,9	0,725	2,7	26,78	3,6

Kiekvienam siūlo variantui po destruktijos tyrimo buvo braižoma ištisos priklausomybės nuo jėgos kreivė (3.17 pav.).



3.17 pav. Daugiagijų ir dvikomponenčių daugiagijų siūlų tempimo diagrama po destruktijos

Tirtų daugiagijų C2 siūlų mechaninių savybių rezultatai gerokai sumažėjo, lyginant su rezultatais prieš destruktijos tyrimą: savitosios trūkimo jėgos vertė sumažėjo 70,53 %, tamprumo modulio vertė – 38,46 % ir santykinės trūkimo ištisos vertė – 97,75 %. Visų tirtų bandinių variantų destruktijos priklausomybės nuo

stebėjimo laiko aprašytos logaritminėmis lygtimis (žr. 3.16 pav., žr. 91 psl.). C2 bandinių destrukcijos tyrime apibrėžties koeficientas yra aukščiausias $R^2 = 0,9119$.

Atlikus eksperimentus su C1 (PHBV) bandiniais, rezultatai parodė, kad šios rūšies bandinių destrukcija ir jų mechaninių charakteristikų mažėjimas vyksta daug lėčiau, lyginant su C2 (PLA) bandinių rezultatais. Bandinių masė per 50 dienų beveik nepakinta; per šį laikotarpį siūlai praranda apie $W_l = 2,5\%$ masės. Destrukcijos stebėjimo periode laipsniškas C1 siūlų masės netekimas pastebėtas po ~ 60 d. Išmatavus ir paskaičiavus C1 daugiagijų siūlų masės pokytį po 90 d., gauti tokie rezultatai: $W_l = 10,52\%$ ir apibrėžties koeficientas $R^2 = 0,6763$. Kitų autorių duomenimis [254, 255], vidutinis gaminių iš PHBV kopolimero masės pokytis per 83 d. sudarė nuo 10 iki 20 %. Tai 0,32 % didesnis rezultatas, lyginant su šio tiriamojo darbo duomenimis. Nežymų skirtumą galima sieti su skirtinga gaminio rūšimi. Analizuojant C1 bandinių struktūros išvaizdą, reikšmingų defektų bandinių paviršiuje nebuvo pastebima, nepaisant akivaizdaus masės pokyčio. Nedideli lokalizuoti defektai, tokie kaip atšokimas nuo bendros struktūros arba diferencijavimas, buvo pastebimi vėlesniame stebėjimo laikotarpyje (70–90 dienomis). Analizuojant C1 bandinio vidutinį siūlo skersmenį nustatyta, kad vidutinis siūlo skersmuo pakito 12,47 %, lyginant su pradiniu C1 bandinio skersmeniu, ir sudaro $d = 147,78 \mu\text{m}$ ($\delta_a = 2,82\%$). Siūlų variantų masių pokyčio skirtumas susijęs su C1 bandinių desorbcija, nes C1 bandinių struktūra yra tankesnė ir skysčių vilgumo tyrimo rezultatai buvo mažiau.

Analizuojant gautus C1 bandinių pusciklių tempimo charakteristikų rezultatus pastebimas, galima sakyti, teigiamas natrio chlorido 0,9 % tirpalo poveikis šios rūšies bandinių mechaninėms savybėms. Iš duomenų, pateiktų 3.15 lentelėje, matyti, kad siūlų savitosios trūkimo jėgos vertė padidėjo 16,92 %, santykinės trūkimo ištisos vertė padidėjo net 157,95 %. Aiškiai pastebimas ženklus C1 siūlų ištisos kreivės pokytis, lyginant kreives prieš ir po destrukcijos tyrimo, pateiktas 3.11 ir 3.17 paveiksluose atitinkamai. Trūkimo darbo vertė sumažėja du kartus. Sunku paaiškinti šio rodiklio kitimo tendenciją. C1 siūlų variantų tamprumo modulio reikšmė 18,21 % mažėja.

Ištirus daugiagijų C3 siūlų variantų destrukcijos tyrimo rezultatus bei siūlų bandinių mechanines charakteristikas, buvo pastebėta, kad esminių pokyčių nėra. Analizuojant C3 bandinių destrukcijos tyrimo stebėjimo intervalą nuo pradinio momento nustatyta, kad masės nuostolių šiuose bandiniuose nėra. 3.16 pav. pateikta C3 bandinių vidutinės masės pokyčio priklausomybė nuo laiko. Apibrėžties koeficientas rodo $R^2 = 0$, kad nėra koreliacijos tarp tirtų parametrų. Esminių pokyčių nepastebima ir nustatant C3 siūlo vidutinį gijų skersmenį $d = 48,74 \mu\text{m}$ ($\delta_a = 4,54\%$), kurio vertė kinta paklaidų ribose.

Atlikus palyginamuosius tyrimus nustatyta, kad natrio chlorido tirpalas neturi įtakos iPP siūlų mechaninėms savybėms. Šiuo atveju pastebima panaši tendencija: savitosios trūkimo jėgos rodiklis padidėja neženkliai – 1,65 %, santykinės trūkimo ištisos vertė padidėja 4,65 %, trūkimo darbo vertė padidėja 8,12 %, o tamprumo modulio vertės neženkliai sumažėja (0,34 %). Padidėjus C3 bandinių savitai trūkimo jėgos vertei, padidėja ir trūkimo darbo vertė, nes reikalingas didesnis energijos kiekis šiems bandiniams nutraukti. Tačiau galima teigti, kad natrio chlorido 0,9 %

tirpalo įtaka C3 bandinių mechaninėms charakteristikoms nėra esminė. Atlikti kitų autorių išsamūs darbai [240, 256], tiriant iPP medžiagų cheminį stabilumą, joms kontaktuojant su įvairiomis organinėmis ir neorganinėmis medžiagomis. Rezultatai parodė, kad medžiagos iš iPP išlieka stabilios struktūros, kontaktuodamos su neorganinių druskų, šarmų bei rūgščių tirpalais, alyva ir tepalais bei kt. skysčiais.

PHBV ir PLA polimerai yra biosuderinamos medžiagos su žmogaus ir gyvūnų organizmu. PLA skyla į pieno rūgštį, kuri yra įprastas žmogaus ir gyvūnų organizme vykstančio medžiagų apykaitos proceso produktas ir paprastai nepažeidžia metabolizmo procesų bei žarnyno mikrofloros gyvybinės veiklos [254, 257]. Hidrolitinė PHBV destrukcija veda prie D-(-)-3-hidroksisviesto rūgšties produkto atsiradimo, kuris yra normali kraujo sudedamoji dalis (koncentracijos kiekis kraujyje 0,3–1,3 mM) [258, 259].

Atlikus destrukcijos bandymus su dvikomponenčiais daugiagijais C4 (PHBV/PLA) ir C5 (PHBV/iPP) siūlų bandiniais matyti, kad pradiniam etape bandinių masės kitimas yra skirtingas. Iš grafiko 3.16 pav. matyti, kad C5 bandinių destrukcija vyksta apytiksliai tuo pačiu greičiu, kaip ir C1 bandinių; pirminius masės netekimo požymius galima pastebėti tik po 40 dienų. Tuo tarpu C4 bandinių destrukcijos procesas vyko kur kas intensyviau. Bandinių masės mažėjimas prasidėjo po 10 d. ir 10–20 d. laikotarpyje sudarė 2,63 %, po 40 d. – 5,26 %. Nors C4 ir C1 bandinių masės mažėjimo tendencija laiko atžvilgiu buvo skirtinga, tačiau po 90 d. likutinė masė buvo vienoda ir sudarė $W_l = 89,47\%$ nuo pradinės masės vertės. Šis rezultatas yra 9,32 % mažesnis nei C2 bandinių. Tuo tarpu po 90 d. destrukcijos tyrimo C5 bandinių likutinės masės rezultatas yra atitinkamai $W_l = 96,56\%$. Gautus C4 ir C5 destrukcijos tyrimų rezultatus taip pat patvirtina ir siūlų masės kitimo priklausomybė nuo stebėjimo laiko, aprašyta logaritminėmis lygtimis (3.16 pav., žr. 91 psl.), kur atitinkamai gauti apibrėžties koeficientai yra gana aukšti: $R^2 = 0,9101$ ir $R^2 = 0,6763$. Iš šių priklausomybių šiek tiek silpnesnis ryšys buvo nustatytas siūlų su iPP komponento procentine dalimi mišinyje (C5 – PHBV/iPP). SEM nuotraukų analizė parodė, kad C4 bandinio vidutinis gijų skersmuo sumažėjo 14,33 % ($d = 32,34 \mu\text{m}$, $\delta_a = 4,71\%$), tuo tarpu, kai C5 bandinio 10,65 % ($d = 49,89 \mu\text{m}$, $\delta_a = 3,56\%$), lyginant su bandinių gijų skersmeniu prieš destrukciją.

Akivaizdu, kad bandinių išlaikymas natrio chlorido 0,9 % tirpale turi įtakos bandinių mechaninėms savybėms. Atliekant disertaciniame darbe 3.11 ir 3.15 lentelėse pateiktą C4 ir C5 rezultatų palyginimą matyti, kad po destrukcijos tyrimo įvyksta šių bandinių savitosios trūkimo jėgos ir santykinės trūkimo ištjos mažėjimas: $f = 20\%$, $\varepsilon = 21,92\%$ ir $f = 5,17\%$, $\varepsilon = 6,62\%$ atitinkamai. Tuo tarpu C4 bandinių trūkimo darbo rodiklio reikšmė keturis kartus padidėjo. Šio rodiklio rezultato padidėjimą galima sieti su tamprumo modulio vertės padidėjimu 1,03 karto. C5 bandinių tyrimo atveju, trūkimo darbo charakteristikos vertė atitinkamai 1,3 karto mažėja, o tamprumo modulio vertė 1,01 karto padidėja. Palyginus dvikomponenčių siūlų destrukcijos tyrimo rezultatus pastebėta, kad mažiausią natrio chlorido 0,9 % tirpalo poveikį patyrė C5 grupės bandiniai. To priežastis – 30 % iPP polimero mišinyje, kas rezultate slopina skysčių absorbciją. Atlikus gautų rezultatų statistinę analizę aišku, kad visų bandinių destrukcijos tyrimo rezultatų variacijos

koeficientas svyruoja nuo 4,9 iki 9,3 %. Beveik visų tirtų bandinių variantų destrukcijos priklausomybės nuo stebėjimo laiko yra aprašytos logaritminėmis lygtimis; gauti apibrėžties koeficientai yra pakankamai aukšti ($R^2 = 0,6763-0,9119$) ir tai rodo labai gerą tiriamų parametrų tarpusavio ryšį.

Apibendrinimas. Tirti daugiagijų ir dvikomponenčių daugiagijų siūlų destrukcijos mechanizmas ir kinetika. Atlikti tyrimai parodė, natrio chlorido 0,9 % injekcinio tirpalo įtaka taip pat svarbi siūlų destrukcijos tyrimui. Pasirinkta metodika leido stebėti tiriamų bandinių mechaninių ir fizikinių savybių pokyčius. Atlikus eksperimentinį tyrimą paaiškėjo, kad siūlų iš gryno PHBV kopolimero destrukcija vyksta gerokai lėčiau, mechaninių savybių rodiklių vertės sumažėjo mažiau ir masės mažėjimo procentas tyrimo pabaigoje buvo 44,22 % mažesnis, nei daugiagijų siūlų iš PLA polimero. Siūluose iš iPP polimero destrukcija nevyksta, nes šie siūlai neabsorbuoja skysčių. Mechaninių ir fizikinių savybių pokyčiai vyksta 1,07–4,6 % paklaidų ribose. Dvikomponenčiai daugiagijai PHBV/PLA siūlai, lyginant su PHBV/iPP daugiagijai siūlais, parodė 67,3 % intensyvesnę, bet stabilesnę destrukcijos procesą bei masės mažėjimą viso eksperimento metu. PHBV/iPP daugiagijų siūlų destrukcija vyksta dėl PHBV komponento skilimo. Bandymų rezultatai patvirtino, kad PLA ir iPP polimerai pagerina PHBV kopolimero stiprumines charakteristikas. Remiantis šio darbo duomenimis, galima teigti, kad abiejų rūšių suformuoti dvikomponenčiai siūlai yra bioskaidūs.

IŠVADOS

1. Ekstruderio zonų temperatūra, lydalo tiekimo greitis ir ekstruderio slėgis turi įtakos daugiagijų siūlų iš mikrogijų ilginiam tankiui bei mechaninėms savybėms:
 - Didėjant ekstruzijos temperatūrai, suformuotų daugiagijų siūlų ilginis tankis mažėja 11–46 %, savitoji trūkimo jėga (~ 14 %) ir trūkimo darbas (~ 20 %) mažėja, o santykinė trūkimo ištįsa (~14 %) ir tamprumo modulis (~ 90 %) didėja.
 - Didėjant lydalo tiekimo greičiui ir ekstruderio slėgiui, suformuotų daugiagijų siūlų ilginis tankis didėja 45–183 %, savitoji trūkimo jėga (~ 31 %) ir tamprumo modulis (~ 75 %) mažėja, o santykinė trūkimo ištįsa ir trūkimo darbas iPP daugiagijų siūlų (~ 141 %) didėja, o PHBV daugiagijų siūlų atveju (~ 87 %) mažėja.
2. Iš gryo PHBV kopolimero neįmanoma suformuoti daugiagijų siūlų iš mikrogijų. Tik PHBV polimerą, sumaišius santykiu 70/30 % su PLA ar iPP polimerais (PHBV/PLA, PHBV/iPP) galima suformuoti mikrogijas. 30 % PLA ar iPP kiekis mišinyje reikšmingai palengvina PHBV kopolimero perdirbimą.
3. Nustatyta, kad, sumaišant PHBV/PLA ir PHBV/iPP polimerus santykiu 70/30 %, dvikomponenčių daugiagijų siūlų ilginių tankių vertės padidėjo tris kartus lyginant su siūlais iš gryo PHBV kopolimero.
4. Iš polimerinio lydalo suformuotų siūlų vilgumas priklauso nuo polimero tipo. Didžiausiu vilgumu pasižymi PLA daugiagijai siūlai, kurie 14 kartų greičiau sugeria skystį, nei PHBV ar iPP siūlai. Dvikomponenčių PHBV/PLA siūlų vilgumas du kartus mažesnis nei PHBV/iPP siūlų.
5. Nagrinėjant PHBV, PLA, iPP bei dvikomponenčių PHBV/PLA, PHBV/iPP (70/30 %) suformuotų daugiagijų siūlų bioskaidymą 90 dienų laikotarpyje, nustatyta, kad po bioskaidymo daugiau suyra PLA daugiagijai siūlai. PHBV siūlų masė sumažėjo 10 %, PLA 19 %, o iPP nepakito. PLA siūlų savitosios trūkimo jėgos vertė 71 %, tamprumo modulio vertė 38 % bei santykinės trūkimo ištįsos vertė 98 % sumažėjo; PHBV siūlų savitoji trūkimo jėga padidėjo 17 %, santykinė trūkimo ištįsa padidėjo 158 %, trūkimo darbo vertė sumažėja iki 2 kartų, o tamprumo modulio vertė mažėja 18 %. Atitinkamai dvikomponenčiai PHBV/PLA siūlai 10 % greičiau suyra, nei PHBV/iPP daugiagijai siūlai ir PHBV/PLA siūlų stipruminės charakteristikos sumažėja iki 22 %, o PHBV/iPP siūlų iki 7 %.
6. Projektavimo metodų analizė ir eksperimentiškai suformuotų daugiagijų siūlų prognozavimo rezultatai parodė, kad tirtieji technologiniai gamybos parametrai turi reikšmingos įtakos daugiagijų siūlų rodikliams.

LITERATŪRA

1. Žemaitaitis, A. Sintetiniai Polimerai Technikoje. Polimerų Fizika ir Chemija. Lietuva: Technologija, 2001, 567 p. ISBN 9955-09-052-9.
2. Butaud – Stubbs, E.; Niestroy, I. Europos ekonomikos ir socialinių reikalų komiteto nuomonė dėl techninės tekstilės kaip augimo varomosios jėgos. Europos Sąjungos oficialusis leidinys [interaktyvus]. 2013, p. 15-25 [žiūrėta 2011-11-06]. Prieiga per internetą: <http://eur-lex.europa.eu/>.
3. Zhukovskii, V. A. Problems and Prospects for Development and Production of Surgical Suture Materials. *Fibre Chemistry*, 2008, vol. 40, no. 3, p. 208-216.
4. Жуковский, В. А. Деформационные свойства синтетических моноплетей медицинского назначения. *Химические волокна*, 2008, No 4, 2528 p.
5. Kuzmina, N. L.; *et. al.* Chemical and Natural Yarns for Surgical Sutures, Niitechem, 1988, 79 p.
6. Anand M.; Rajendran, S. Textile Materials and Products Healthcare and Medical Applications. *Medical and Healthcare Textiles*, The Textile Institute, 2010, 560 p. ISBN 184569-224-1.
7. Пхакадзе, Г. А.; Яценко В. П.; Коломийцев А. К., и др. Биодеструктивные полимеры. Киев, Наукова думка, 1990, 143 с.
8. Partnoy, R. C. *Plastics Design Library*. Norwich, New – York, 1998, 215 p.
9. Адамян, А. А. Основные направления и перспективы в создании и клиническом применении полимерных имплантатов. *Биосовместимость*, 1994, No. 2, с. 97-107.
10. Amass, W.; Amass, A.; Tighe, B. A. Review of Biodegradable Polymers: Uses, Current Developments in the Synthesis and Characterization of Biodegradable Polyesters, Blends of Biodegradable Polymers and Recent Advances in Biodegradation Studies. *Polymer International*, 1998, vol. 47, p. 89-144.
11. Hutmacher, D. W. Scaffold Design and Fabrication Technologies for Engineering Tissues – State of the Art and Future Perspectives. *Biomaterial Science Polymer*, 2001, vol. 12, no. 1, p. 107-124.
12. Klinkmann, H.; Davison, A. M. Consensus Conference on Biocompatibility. *Nephrology, Dialysis, Transplantation*, 1993, vol. 9, 186 p.
13. Williams, D. F. On the Mechanisms of Biocompatibility. *Biomaterials*, 2008, p. 1-13.
14. Park, J. B. *Biomaterials Principles and Applications*. Library of Congress Cataloging in Publication Data, 2003, 219 p. ISBN 0-8493-1491-7.
15. Law, W. Y. History of Treatment of Groin Hernia World [interaktyvus] *Journal of Surgery*, 2002, 26, p. 748-759, DOI: 10.1007/s00268-002-6297-5.
16. Cosson, M.; Debodinance, P.; *et. al.* Mechanical Properties of Synthetic Implants Used in the Repair of Prolapse and Urinary Incontinence in Women: Which is The Ideal Material. *International Urogynecological Association*, 2003, 14, p. 169-178.
17. Tretjak, S. I.; *et. al.* Surgical Suture Material Methodological Recommendations. BGMU, 2011, (2), p. 1-54.
18. Šešok, A. *Medžiagos medicinoje*: Vilnius, Technika, 2012, 108 p. ISBN 978-609-457-271-5.

19. Department of Hospital Surgery. Main Characteristics of Suture Material Used in Surgery [interaktyvus] [žiūrėta 2012-04-16]. Prieiga per internetą: <http://www.hospsurg.ru/obschaya-hirurgiya/osnovnye-harakteristiki-shovnyh-materialov-primenyaemyh-v-hirurgii.html>.
20. Chennakkattu, K. S.; Sharma, C. P. Review Paper: Absorbable Polymeric Surgical Sutures: Chemistry, Production, Properties, Biodegradability, and Performance. *Journal of Biomaterials Applications*, 2010, 25 (4), p. 291-366.
21. Севастьянов, В. И. Биоматериалы для искусственных органов. Искусственные органы. *Медицина*, 1990, с. 214-220.
22. Anderson, J. M. Biological Responses to Materials. *Annual Review of Materials Research*, 2001, vol. 31, p. 81-110.
23. Anderson, J. M.; Rodriguez, A.; Chang, D. T. *Semin Immunol*, 2008, 20 (2), p. 86-100.
24. Gunatillake, P. A.; Adhikari, R. Biodegradable Synthetic Polymers for Tissue Engineering. *European Cells and Materials*, 2003, vol. 5, p. 1-16. ISSN 1473-2262.
25. Biotextiles. Surgical Sutures [interaktyvus] [žiūrėta 2012-06-13]. Prieiga per internetą: <http://biotextiles.wordpress.com/surgical-sutures/>.
26. Egyev, V. N. Suturing material. *Surgery*, 1998, 3, p. 33-38.
27. Vinokurova, T. I.; et al. Identification of the Composition of the Raw Material in Surgical Sutures in Evaluation of their Quality. *Fibre Chemistry*, 2009, vol. 41, no. 3, p. 194-197.
28. Chellamani, K. P.; et al. Surgical Sutures. An overview. *Journal of Scientific & Industrial Research*, 2013, vol. 1, 12, p. 778-782.
29. McDonald, E.; et al. Comparison of a new Multifilament Stainless Steel Suture with Frequently used Sutures for Flexor Tendon Repair. *Journal of Hand Surgery*, 2011, 36 (6), p. 1028-1034.
30. Hasenyager Smith, J.; Macsai, M. S. Needles, Sutures and Instruments. Chapter 2, *Springer Berlin Heidelberg*, 2007 p. 9-20.
31. Barbed Sutures [interaktyvus] [žiūrėta 2012-14-18]. Prieiga per internetą: <http://www.somerefs.org/en/the-suture-in-practice-how-does-it-work-technically-speaking>.
32. Aptos Sutures [interaktyvus] [žiūrėta 2012-14-18]. Prieiga per internetą: http://www.felicite.kz/cosmetologia/med_cosmetic/87-niti-aptos.html.
33. Evans, J.; et al. Biomechanical Evaluation Of A Hybrid Barbed Suture in the Repair of Flexor Tendons. *The Internet Journal of Hand Surgery*, 2013, vol. 4, no.1, 8 p.
34. Suture Material [interaktyvus] [žiūrėta 2014-03-03]. Prieiga per internetą: <http://suture.all.biz/shovnyj-material-poliglikolid-pga-g1988530>.
35. Kramer, H. Polymer Extrusion Instabilities. *Applied Polymer Research* [interaktyvus]. 1999 [žiūrėta 2012-09-26]. Prieiga per internetą: <http://www.bhtool.com/advisor-article1.htm>.
36. Mokhov, E. M.; Zhrebchenko, A. V. Biologically Active Surgical Sutures Materials (Literature Review). Tver State Medical Academy. *Verhnevolzhskiy Journal of Medical*, 2012, vol. 4, 10, p. 1-7.
37. Dattilo, P. P.; et al. Medieval Textiles: Application of an Absorbable Barbed Bi – Directional Surgical Sutures. *Journal of Textiles and apparel Technology and Management*, 2002, vol. 2 (2), 9 p.

38. Chu, C. C. Mechanical Properties of Suture Materials: An Important Characterization. *Annals of Surgery*, 1981, 193 (3), p. 365-371.
39. Fedorov, V. A.; et. al. Experimental Investigation of the Mechanical Properties of the Contemporary Surgical Resorbable Suture Materials. *Russian Journal of Biomechanics*, 2009, 13, no. 4 (46), p. 78-84 ISSN 1812-5123.
40. Rodeheaver, G. T.; et. al. An Innovative Absorbable Coating for the Polybutester Suture. *Journal of Long Term Effects of Medical Implants*, 2011, 11, p. 41-54.
41. Browsers, J.; et. al. Dynamic Loading of Surgical Knots. *Surgery. Gynecology and Obstetrics*, 1991, vol. 173, p. 443-448.
42. Khiste, S. V.; et. al. Evaluation of Tensile Strength of Surgical Synthetic Absorbable Suture Materials: An in Vitro Study. *Journal of Periodontal Implant Science*, 2013, 43 (3), p. 130-135.
43. Edmiston, C. E.; et. al. Bacterial Adherence to Surgical Sutures: Can Antibacterial-Coated Sutures Reduce the Risk of Microbial Contamination. *Journal of the American College of Surgeons*, 2006, 203 (4), p. 481-489.
44. Chatchai Mingmalairak, M. D. Antimicrobial Sutures: New Strategy in Surgical Site Infections. *Science against microbial pathogens: communicating current research and technological advances*, 2011, p. 313-323.
45. Claude, O.; et. al. Vascular Microanastomosis in Rat Femoral Arteries: Experimental Study Comparing Non – absorbable and Absorbable Sutures. *Journal of Reconstructive Microsurgery*, 2007, 23, p. 87-91.
46. Petravičius, P. ir kt. Siūlo storio ir adatos formos įtaka žaizdos dehilatacijai. LSMU SMD JMTK tezių knyga [interaktyvus]. 2012 [žiūrėta 2013-10-11]. Prieiga per internetą: <http://veek.lt/siulo-storio-ir-adatos-formos-itaka-zaizdos-dehiscencijai.t1028>.
47. Chunder, A.; et. al. A Randomised Controlled Trial of Suture Materials Used for Caesarean Section Skin Closure: Do Wound Infection Rates Differ. *The South African Medical Journal*, 2012, vol. 102, no. 6, p. 374-376.
48. Andrade, M. G. S.; Weissman, R. Tissue Reaction and Surface Morphology of Absorbable Sutures after In Vivo Exposure. *Journal of Material Science: Material in Medicine*, 2006, 17, p. 949-961.
49. Reis, R. L.; Roman, J. S. Biodegradable Systems in Tissue Engineering and Regenerative Medicine. *CRC Press*, 2005, 550 p. ISBN 0-8493-1936-6
50. Ferguson Jr, R. E. H.; et. al. The Effect of Saliva and Oral Intake on the Tensile Properties of Sutures. *Annals of Plastic Surgery*, 2007, 58, p. 268-272.
51. Park, A. E.; Roth, J. S.; Kavic, S. M. Abdominal Wall Hernia. *Current Problems in Surgery*, 2006, 43 (5), p. 326-375.
52. Stanaitis, J. Šiuolaikinės išvaržų operavimo galimybės. Bendrosios, plastinės chirurgijos, traumatologijos ir ortopedijos klinika, 2005, 11 (123), p. 1-104. ISSN 1392-527X.
53. Wang, X.; et. al. Applications of Knitted Mesh Fabrication Techniques to Scaffolds for Tissue Engineering and Regenerative Medicine. *Journal of Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2011, no. 4, p. 922-932.
54. Covidien. Įmonės puslapis. A Full Range of Solutions for Hernioplasty Saint – Petersburg, 2013, p. 1-34.

55. Vypro II mesh [interaktyvus] [žiūrėta 2012-02-23]. Prieiga per internetą: <http://www.legmed.ru/catalogue/?section=269>.
56. Kohli, N.; Miklos, J. R. Use of Synthetic Mesh and Donor Grafts in Gynecologic Surgery. *Current Women's Health Reports Current Science Inc*, 2001, p. 53-60. ISSN 1534-5874.
57. Osberg, B. Influence of Capillary Multifilament Sutures on the Antibacterial Action of Inflammatory Cells in Infected Wounds. *Acta Chirurgica Scandinavica*, 1983, vol. 149, 8, p. 751-757.
58. Ella, V.; et. al. Knitted Poly lactide 96/4 L / D Structures and Scaffolds for Tissue Engineering. *Biomatter*, 2011, 1, 1, p. 102-113.
59. Breitbart, A. S.; Ablaza, J. V. Implant Materials. Grabb and Smith's Plastic Surgery, Sixth Edition by Charles H. Thorne. Chapter 7, 2007, p. 58-65.
60. Šešok, A. Dirbtinių organų projektavimas. Vilnius: Technika, 2012, 94 p. ISBN 978-609-457-240-1.
61. Širdies sandara, širdies vožtuvų veikla. Lithuanian Society of Cardiology [interaktyvus] [žiūrėta 2014-01-14]. Prieiga per internetą: <http://www.lcs.lt/LCS/leidiniai/Atmintine.pdf>.
62. Jonkaitienė, R.; Benetis, R.; Eidukaitytė, R. Management of patients with prosthetic heart valves. *Medicina: Kaunas*, 2005, 41, 7, p. 553-560.
63. Werf, F. Novel Anticoagulants for Mechanical Valve Patients. University hospital, Leuven Belgium [interaktyvus]. 2013, p. 1-35 [2014-01-10]. Prieiga per internetą: www.escardio.org.
64. Vindigni, V.; Basetto, A. and F. New Development in Tissue Engineering of Microvascular Protheses. *Biomaterials Science and Engineering*, 2011, p. 423-436, DOI: 105772/24899.
65. Unikas, R. Perkutaninių vožtuvų operacijų galimybės. Pranešimų tezės, KMU Kardiologijos klinika, 2007, 3, p. 14-15.
66. Grybauskas, P. Antitrombozinė ir trombolizinė terapija: įrodymais pagrįstos rekomendacijos. *Gydymo menas*, 2006, nr. 9, 132, p. 16-19.
67. Benetis, R. Aortos šaknies operacijos: skirtingų operacinių metodikų ankstyvieji rezultatai. *Medicina, Kaunas*, 2009, 45, 3, p. 197-202.
68. Полимерные материалы в кардиохирургии. Полимерные клапаны сердца. Хирургия, MedUniver [interaktyvus] [žiūrėta 2013-11-15]. Prieiga per internetą: <http://meduniver.com/Medical/Xirurgia/808.html>.
69. Dacron fiber [interaktyvus] [žiūrėta 2014-01-12]. Prieiga per internetą: <http://www2.mvusd.k12.ca.us/eett/syoung/WDSTF/dc.htm>.
70. Fuster, V.; et. al. Hurst's The Heart, 13 th edition. McGraw – Hill Professional, 2010, 2500 p. ISBN 13: 978-0071636469.
71. Begovac, P. C.; et. al. Improvements in GORE-TEX® Vascular Graft Performance by Carmeda® Bioactive Surface Heparin Immobilization. *European Journal of Vascular and Endovascular Surgery*, 2014, vol. 25 (5), p. 432-437.
72. Lamm, P.; et. al. Autologous Endothelialized Vein Allograft: a Solution in the Search for Small-Caliber Grafts in Coronary Artery Bypass Graft Operations. *Circulation*, 2001, 104, p. 108-114.

73. Chen, Y.; *et. al.* In Vitro Fatigue Properties of Prototype Woven Vascular Prosthesis with Poly (trimethylene terephthalate) Filaments as Circumferential Yarns. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 2012, vol. 7, 4, p. 1-6.
74. Wave Vasculargrafts. Biotextiles 2012 [interaktyvus] [žiūrėta 2014-01-20]. Prieiga per internetą: <http://biotextiles2012.wordpress.com/endovascular-stent-grafts/>.
75. Knitted Vascular Products. Vascular and Cardiothoracic Surgery Solutions. Atrium Medical Corporation, Maquet Gettinge Group 2012. Katalogas [PDF kopija], p. 1-28.
76. Севастьянова, В. И. Биосовместимость. М.: ИЦ ВНИИГеосистем. 1999, 368 с.
77. Van Damme, H.; *et. al.* Intrinsic Structural Failure of Polyester (Dacron) Vascular Grafts. A General Review. *Acta Chirurgica Belgica*, 2005, 105, p. 249-255.
78. Attaran, S.; *et. al.* True Aneurysm of a Dacron Tube Graft 19 Years After Repair of Coarctation of the Aorta. *The Annals of Thoracic Surgery*, 2010, 90, p. 1000-1001.
79. Berger, K.; Sauvage, R. L. Late Fiber Deterioration in Dacron Arterial Grafts. *Annals of Surgery*, 1981, 193, p. 477-491.
80. Dieval, F.; Mathieu, D.; Durand, B. Influence of Textile Structure on Longitudinal Ruptures Localization of the Vascular Prostheses. *Textile Research Journal*, 2008, 78, p. 427-438.
81. Zhao, H. J.; *et. al.* In Vitro Fatigue Properties of Prototype Textile Components of Endovascular Devices. *Fibers and Polymers*, 2009, 10, p. 91-97.
82. Yang, H.; *et. al.* Circumferential Compliance of Small Diameter Polyurethane Vascular Grafts Reinforced with Elastic Tubular Fabric. *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, 2009, vol. 17, no. 6, 77, p. 89-92.
83. Galego, N.; *et. al.* Characterization and Application of Poly (β -hydroxyalkanoates) Family as Composite Biomaterials. *Polymer testing*, 2000, vol. 19, p. 485-492.
84. Endovascular Stent – Grafts with Fenestrations. Biotextiles [interaktyvus]. 2013 [žiūrėta 2014-01-20]. Prieiga per internetą: http://biotextiles2013.wordpress.com/endovascular_stentgrafts_with_fenestrations/.
85. Middelton, J.; Tipton, A. Synthetic Biodegradable Polymers as Medical Devices. *Biomaterials*, 2000, 21, p. 2335-2346.
86. Ikada, J.; Tsuji, H. Biodegradable Polyesters for Medical and Ecological Applications. *Macromolecular Rapid Communications*, 2000, 21, p. 117-132.
87. Kohn, J.; Langer, R. Bioresorbable and Bioerodible Materials in Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine. New York, Academic Press, 1996, p. 64-72.
88. Portnoy, R. C. Polypropylene for Medical Application Medical Device Manufacturing and Technology 2002, p. 1-4.
89. Burgt, F. Crystallization of Isotactic Polypropylene, 2002, 127 p. ISBN 90-386-2674-6.
90. Meer, D. W. Structure – Property Relationships in Isotactic Polypropylene. *Dutch Polymer Institute*, 2003, 203 p. ISBN 9036519144.
91. Mohanty, A. Studies on Reactive Blends of Poly (hydroxybutyrate-co-valerate) and Poly (butylene succinate) Bioplastics. A Thesis. *Applied Science in Engineering*, 2012, 112 p.
92. Azizi, H. Reactive Extrusion of Polypropylene: Production of Controlled – Rheology Polypropylene (CRPP) by Peroxide – Promoted Degradation. *Polymer testing*, 2004, 23, 2, p. 137-143.

93. Hassan, A.; *et. al.* Polylactic Acid Based Blends, Composites and Nanocomposites. *Advances in Natural Polymers*, 2013, p. 361-396.
94. Yu, L. Polymer Blends and Composites from Renewable Resources. *Progress in Polymer Science*, 2006, 31 p. 576-602.
95. Mobley, D. P. Plastics from Microbes. *Polymer International*, 1995, vol. 37, 4, 322 p.
96. Thermoplastic Polymers [interaktyvus] [žiūrėta 2014-03-01]. Prieiga per internetą: <http://www.matbase.com/material-categories/natural-and-synthetic-polymers/>.
97. Farhana, M. The Mechanical Properties Of Polypropylene / Polylactic Acid (PP – PLA). Polymer Blends [interaktyvus]. 2012 [žiūrėta 2012-10-17]. Prieiga per internetą: <http://eprints2.utem.edu.my/8990/>.
98. Bijarimi, M.; *et. al.* Mechanical, Thermal and Morphological Properties of PLA / PP Melt Blends. *Chemical and Environmental Sciences*, 2012, p. 115-117.
99. Farrington, D. W.; *et. al.* Poly (lactic acid) Fibers. *Biodegradable and Sustainable Fibres*, 2005, p. 191-220.
100. Hassan, A.; Balakrishnan, H.; Akbari, A. Polylactic Acid Based Blends, Composites and Nanocomposites. *Advances in Natural Polymers* [interaktyvus], 2013, p. 361-396, DOI: 10.1007/978-3-642-20940-6-11.
101. Ren, J. Biodegradable Poly (lactic acid): Synthesis, Modification, Processing and Applications. Tsinghua University Press, Beijing and Springer – Verlag Berlin Heidelberg, 2010, p. 38-141.
102. Asrar, J.; Gruys, K. J. Biodegradable Polymer, Biodegradable polymer Biopol [interaktyvus]. p. 55-84 [žiūrėta 2014-02-20]. Prieiga per internetą: http://www.wiley-vch.de/books/biopoly/pdf_v04/bpol4003_53_68.pdf.
103. Polimerai [interaktyvus] [žiūrėta 2014-02-17]. Prieiga per internetą: www.personalas.ktu.lt/~egidonis/16_Polimerai_EG.pdf.
104. Spitalsky, Z.; *et. al.* Controlled Degradation of Polyhydroxybutyrate via Alcoholysis with Ethylene Glycol or Glycerol. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91, p. 856-861.
105. Chun, Y. S.; Kim, W. N. Thermal Properties of Poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and Poly (ε-caprolactone) Blends. *Polymer*, 2000, 41, p. 2305-2308.
106. Philip, S.; Keshavarz, T.; Roy, I. Polyhydroxyalkanoates: Biodegradable Polymers with a Range of applications. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2007, 82 (20), p. 233-247.
107. Chaijamrus, S.; Udupay, N. Production and Characterization of Polyhydroxybutyrate Produced by *Bacillus Megaterium* atcc 6748. Agricultural Engineering International the CIGR Ejournal Manuscript FP 07 030, 2008, p. 1-12.
108. Priming, M. Tailoring the Properties of Bio – Based and Biocompostable Polymer Blends, 2011, 138 p. ISBN: 978-90-386-2504-1.
109. Pachekoski, W. M.; Marcondes Agnelli, J. A.; Belem, L. P. Thermal, Mechanical and Morphological Properties of Poly (hydroxybutyrate) and Polypropylene Blends after Processing. *Materials Research*, 2009, vol. 12, no. 2, p. 159-164.
110. Doi, Y.; Kanesawa, Y.; Tanahashi, N. Biodegradation of Microbial Polyesters in the Marine Environment. *Polymer Degradation and Stability*, 1992, vol. 36, 2, p. 173-177.

111. Bonartsev, A.; *et. al.* Degradation of Poly (3-hydroxybutyrate) and its Derivatives: Characterization and Kinetic Behavior. *Chemistry and Chemical Technology*, 2012, vol. 6, no. 4, p. 385-392.
112. Miller N.; Williams, D. On the Biodegradation of Poly- β -hydroxybutyrate (PHB) Homopolymer and Poly- β -Hydroxybutyrate-Hydroxyvalerate. *Copolymers Biomaterials*, 1987, vol. 8, (2). p. 129-137.
113. Galego, N.; *et. al.* Characterization and Application of Poly (β -hydroxyalkanoates) Family as Composite Biomaterials. *Polymer testing*, 2000, vol. 19, p. 485-492.
114. Zinn, M.; *et. al.* Occurrence, Synthesis and Medical Application of Bacterial Polyhydroxyalkanoate. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2001, 53, p. 5-21.
115. Maekawa, M.; *et. al.* Miscibility and Tensile Properties of Poly (beta-hydroxybutyrate) Cellulose Propionate Blends. *Polymer*, 1999, 40, p. 1501-1505.
116. Miao, M.; *et. al.* Fully Biodegradable Poly (3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) / Poly (ethylene succinate) Blends: Phase Behavior, Crystallization and Mechanical Properties. *Reactive & Functional Polymers*, 2008, 68, p. 446-457.
117. Pivsa – Art, S.; *et. al.* Preparation of Knitting Socks from Poly (lactic acid) and Poly [(R)-3-hydroxybutyrate-co-(R)-3-hydroxyvalerate] (PHBV) Blends for Textile Industrials. *Energy Procedia*, 2011, 9, p. 589-597.
118. Wang, S.; *et. al.* Mechanical, Thermal and Degradation Properties of Poly (d, l-lactide) / Poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) / Poly (ethylene glycol) Blends. *Polymer Degradation and Stability*, 2008, 93, p. 1364-1369.
119. El – Hadi, A.; *et. al.* Correlation Between Degree of Crystallinity, Morphology, Glass Temperature, Mechanical Properties and Biodegradation of Poly (3-hydroxyalkanoate) PHAs and Their Blends. *Polymer testing*, 2002, 21, p. 665-674.
120. Yoon, J. S.; *et. al.* Effect of Poly (ethylene glycol)-block – Poly (L-lactide) on the Poly [(R)-3-hydroxybutyrate] – Poly (L-lactide) Blends. *European Polymer Journal*, 2000, 36, p. 435-442.
121. Bliimm E.; Owen, A. J. Miscibility, Crystallization and Melting of Poly (3-hydroxybutyrate) / Poly (L-lactide) Blends. *Polymer*, 2000, vol. 36, no. 21, p. 4077-4081.
122. Koyama, N.; Doi, Y. Miscibility of Binary Blends of Poly [(R)-3-hydroxybutyric acid] and Poly [(S)-lactic acid]. *Polymer*, 1997, vol. 38, no. 7, p. 1589-1593.
123. Ohkoshia, H.; Abeb, Y. Miscibility and Solid – State Structures for Blends of Poly [(S)-lactide] with Atactic Poly [(R, S)-3-hydroxybutyrate]. *Polymer*, 2000, 41, p. 5985-5992.
124. Focarete, M. L.; *et. al.* Scandola, M. Further Evidence of Crystallinity – Induced Biodegradation of Synthetic Atactic Poly (3-hydroxybutyrate) by PHB – Depolymerase from *Pseudomonas Lemoignei*. Blends of Atactic Poly (3-hydroxybutyrate) with Crystalline Polyesters Macromolecules. *Biorelated Polymers*, 1998, 31, p. 8485-8492.
125. Zhang, M.; Thomas, N. L. Blending Polylactic Acid with Polyhydroxybutyrate: The Effect on Thermal, Mechanical, and Biodegradation Properties. *Advances in Polymer Technology*, 2011, vol. 30, no. 2, p. 67-79.
126. Gerard, T.; Budtova, T. Morphology and Molten – State Rheology of Polylactide and Polyhydroxyalkanoate Blends. *European Polymer Journal*, 2012, 48, p. 1110-1117.

127. Zhang, M.; Thomas, N. I. Blending Polylactic Acid with Polyhydroxybutyrate: The Effect on Thermal, Mechanical, and Biodegradation Properties. *Advances in Polymer Technology*, 2011, vol. 30, no. 2, p. 67-79.
128. Kawaguchi, Y.; *et. al.* Production of Biodegradable Copolyesters of 3-hydroxybutyrate and 4-hydroxybutyrate by *Alcaligenes Eutrophus*. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1989, vol. 30, 6, p. 569-573.
129. Reusch, R. N. Low Molecular Weight Complexed Poly(3-hydroxybutyrate): a Dynamic and Versatile Molecule in Vivo. *Canadian Journal of Microbiology*, 1995, 41, 1, p. 50-54.
130. Williams, S.; Martin, F. Therapeutic Uses of Polymers and Oligomers Comprising Gamma – hydroxybutyrate. US Patent Appl 661948, 2000.
131. Martin, D. P.; *et. al.* Nutritional and Therapeutic Uses of 3-hydroxyalkanoate Oligomers. US Patent 6380244B2, 2002.
132. Sevastianov, V. I.; *et. al.* Production of Purified Polyhydroxyalkanoates (PHAs) for Applications in Contact with Blood. *Journal Biomaterials Science Polymer Edition*, 2003, 14, p. 1029-1042.
133. Nebe, B.; *et. al.* Structural Alterations of Adhesion Mediating Components in Cells Cultured on Poly-b-hydroxy butyric acid. *Biomaterials*, 2001, 22, p. 2425-2434.
134. Shishatskaya, E. I.; Volova, T. G. A Comparative Investigation of Biodegradable Polyhydroxyalkanoate Films as Matrices for in Vitro Cell Cultures. *Journal of Material Science: Materials in Medicine*, 2004, 15, p. 915-923.
135. Santos, A. R.; *et. al.* Differentiation Pattern of Vero Cells Cultured on Poly (L-lactic acid) / poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) blends. *Artificial Organs*, 2004, 28, p. 381-390.
136. Yang, X. S.; *et. al.* Effect of Surface Treatment on the Biocompatibility of Microbial Polyhydroxyalkanoates. *Biomaterials*, 2002, 23, p. 1391-1397.
137. Polymer Processing – Spinning Process of Polymers [interaktyvus] [žiūrėta 2013-09-10]. Prieiga per internetą: <http://www.teonline.com/knowledge-centre/polymer-processing.html>.
138. Rauwendaal, C. Polymer extrusion. 3 rd. rev. ed. Munich etc: Hanser, 1994, 568 p. ISBN 1569901406.
139. Садовский, В. В. Производственные технологии. Минск: БГЭУ, 2008, 431 с.
140. Organic Chemical Process Industry. Emission Factors [interaktyvus]. 1990, p. 1–21 [žiūrėta 2011-12-10], Prieiga per internetą: <http://www.epa.gov/ttn/chieff/ap42/ch06/index.html>.
141. Mažonienė, E.; Bendoraitienė, J. Pluoštai [interaktyvus]. 2008, 116 p. ISBN 976-9955-20-314-8.
142. Ariff, A. M.; *et. al.* Rheological Behaviour of Polypropylene Through Extrusion and Capillary Rheometry. *Polypropylene*, InTech Europe, 2012, p. 29-48.
143. Dr. Collin GmbH. COLLIN ekstruderio sistemos darbo instrukcija. [PDF kopija]. 2011, p. 1-71.
144. Grishanov, S. Structure and Properties of Textile Materials. *Principles, Processes and Types of Dyeing*, 2011, 40, p. 28-63.

145. Nicheiti, D.; Was S – Zloczower, I. Influence of Molecular Parameters on Material Processability in Extrusion Processes. *Polymer Engineering and Science*, 2000, vol. 39, no. 5, p. 887-895.
146. Liang, J. Z. Effects of extrusion conditions on die-swell behavior of polypropylene/diatomite composite melts. *Polymer testing*, 2008, 27, p. 936-940.
147. Vlachopoulos, J.; Strutt, D. The Role of Rheology in Polymer Extrusion [interaktyvus] [žiūrėta 2012-05-03]. Prieiga per internetą: www.polydynamics.com/Rheology.pdf.
148. Knights, M. Injection Molding Biopolymers: How to Process Renewable Resins. *Plastics Technology* [interaktyvus]. 2009 [žiūrėta 2012-01-07]. Prieiga per internetą: <http://www.ptonline.com/articles/injection-molding-biopolymers-how-to-process-renewable-resins>.
149. Jamison, J. Handling, Drying, and Reclaim Considerations for PLA. The Conair Group [interaktyvus] [žiūrėta 2011-10-15]. Prieiga per internetą: <http://www.plasticstoday.com/mpw/articles/polylactic-acid-handling-drying-and-reclaim-considerations-pla>.
150. Huneault, M. A.; et. al. Rheology and Extrusion Foaming of Chain – Branched Poly (lactic acid). *Polymer Engineering and Science*, 2010, vol. 50, 3, p. 629-642.
151. Magalhaes, N. F.; Andrade, C. T. Properties of Melt – Processed Poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) / starch 1:1 Blend Nanocomposites. *Polimers*, 2013, vol. 23, no. 3, p. 366-372.
152. Kuntanoo, K.; et. at. Biodegradation of Polyhydroxybutyrate-co-Hydroxyvalerate (PHBV) Blended with Natural Rubber in Soil. *Environment World Academy of Science, Engineering and Technology*, 2006, vol. 0, p. 8-12.
153. Duangphet, S.; et. al. The Effect of Chain Extender on Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate): Thermal Degradation, Crystallization, and Rheological Behaviours. *Journal of Polymers and the Environment*, 2014, vol. 22, 1, p. 1-8.
154. Lim, L. – T.; et. al. Processing Technologies for Poly (lactic acid). *Progress in Polymer Science*, 2008, 33, p. 820-852.
155. Henton, D. E.; et. al. Polylactic acid Technology. Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites. *Boca Raton, FL: Taylor & Francis*, 2005. p. 527-577.
156. Taubner, V.; Shishoo, R. Influence of Processing Parameters on the Degradation of Poly (L-lactide) During Extrusion. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, vol. 79, 12, p. 2128-2135.
157. Yuan, X.; et. al. Characterization of Poly (L-lactic acid) Fibers Produced by Melt Spinning. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 81, p. 251-260.
158. Capone, C.; et. al. Thermal and Mechanical Degradation During Polymer Extrusion Processing. *Polymer Engineering and Science*, 2007, vol. 47, 11, p. 1813-1819.
159. Terlych, A. Y.; et. al. Experimental Research and Analysis of Extrusion Process. Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation, 2013, no. 7, p. 7-17.
160. Varlet, J. Y.; et. al. Dynamic Mechanical Spectrometry of Nylon 12. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2003, vol. 28, 13, p. 2691-2705.
161. Laycock, B.; et. al. The Chemomechanical Properties of Microbial Polyhydroxyalkanoates. *Progress in Polymer Science*, 2013, 38, 3-4, p. 536-583.

162. Numata, K.; *et al.* Biodegradability of Poly (hydroxyalkanoate) Materials. *Materials*, 2009, vol. 38, 15, p. 1104-1126, ISSN 1996-1944.
163. Wypych, G. Plasticizers Use and Selection for Specific Polymers. Handbook of Plasticizers, 2012, p. 272-379. ISBN 978-1-895198-50-8.
164. Yoshie, N.; *et al.* Effect of Low Molecular Weight Additives on Enzymatic Degradation of Poly(3-hydroxybutyrate). *Polymer*, 2000, vol. 41, 9 p.
165. El – Hadi, R.; Schnabel, E. Effect of Melts Processing on Crystallization Behavior and Rheology of Poly (3-hydroxybutyrate) PHB and its Blends Accepted for Publication in Macromol. *Material Science and Engineering*, 2002, vol. 287, p. 363-372.
166. El – Hadi, A.; *et al.* Correlation between Degree of Crystallinity, Morphology, Glass Temperature, Mechanical Properties and Biodegradation of Poly (3-hydroxyalkanoate) PHAs and Their Blends. *Polymer testing*, 2002, vol. 21, p. 665-674.
167. Hablot, E.; *et al.* Thermal and Thermo-Mechanical Degradation of Poly (3-hydroxybutyrate)-Based Multiphase Systems. *Polymer Degradation and Stability*, 2008, 93, p. 413-421.
168. Kunioka, M.; Doi, Y. Thermal Degradation of Microbial Copolyesters: Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and poly (3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate). *Macromolecules*, 2002, 23, (7), p. 1933-1936.
169. Renstad, R.; *et al.* The Influence of Processing Conditions on the Properties and the Degradation of Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate). *Macromolecular Symposia*, 1998, vol. 127, 1, p. 241-249.
170. Wang, Y. D.; *et al.* Processing Characteristics and Structure Development in Solid – State Extrusion Of Bacterial Copolyesters: Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate). *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, vol. 61, 11, p. 1957-1970.
171. Ren, J. Biodegradable Poly (Lactic Acid): Synthesis, Modification, Processing and Applications. Springer Berlin Heidelberg, 2010, 297 p. ISBN 978-3-642-17596-1.
172. Southern, J. H.; Ballmann, R. L. Solution Fracture Barrier in Wet Spinning. *Polymer and Composite Rheology*, Second Edition. CRC Press, 2000, p. 376-384.
173. Cicero, J. A.; *et al.* Supramolecular Morphology of Two – Step, Melt – Spun Poly (lactic acid) Fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 86, p. 2839-2846.
174. Yamane, H.; *et al.* Mechanical Properties and Higher Order Structure Of Bacterial Homo Poly(3-hydroxybutyrate) Melt Spun Fibers. *Polymer Journal*, 2001, 42, p. 3241-3248.
175. Volova, G. T.; *et al.* Production of Oriented Fibers out of Poly(Hydroxybutyrate/Hydroxyvalerate) Copolymers and Testing of Mechanical Stability under Static and Cyclic Loads. *Journal of Siberian Federal University. Biology 2*, 2008, 1, p. 126-135.
176. Yildirim, K.; *et al.* Relationship Between Yarn Properties and Process Parameters in False – Twist Textured Yarn. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 2009, vol. 4, 2, p. 26-32.
177. Pistner, H.; *et al.* Poly (L-lactide): a Long – Term Degradation Study in – Vivo. Part III. Analytical Characterization. *Biomaterials*, 1993, 14, p. 291-298.
178. Liu, C. – K.; *et al.* Polypropylene Monofilament Suture and Process for its Manufacture. US. Patent. 5,217,485, 1993.

179. Ghosh, S.; Wolhar, J.; The Influence of Some Machine – Setting Variables on the Properties of Yarns in the Friction – Twist – Draw – Texturing Process. *Textile Research Journal*, 1981, 6, p. 373-383.
180. Gupta, V. B.; *et al.* The Mechanical Properties of Textured Polyethylene Terephthalate Yarn. *Textile Research Journal*, 1978, 8, p. 446-453.
181. Yildirim, K.; *et al.* Relationship Between Yarn Properties and Process Parameters in False – Twist Textured Yarn. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 2009, vol. 4, 2, p. 26-32.
182. Ganhi, R. S.; Kothari, V. K. Draw – texturing of Microfiber Polyester Yarn. *Textile Research Journal*, 1996, 12, p. 770-776.
183. Peng, G.; *et al.* Effect of Dope Extrusion Rate on the Formation and Characterization of Polyacrylonitrile Nascent Fibers During Wet – Spinning. *Polymer Bulletin*, 2009, 62, p. 657-666.
184. MacMinn C. W.; McKinley, G. H. Tubeless Siphon and Die Swell Demonstration. *Tubeless Siphon Demo*. 2004, p. 1-6.
185. Agassant, J. F.; *et al.* Polymer Processing Extrusion Instabilities and Methods for their Elimination or Minimisation. *Polymer Processing XXI*, 2006, 3, p. 239-255.
186. Miller, E.; Rothstein, J. Control of the Sharkskin Instability in the Extrusion of Polymer Melts Using Induced Temperature Gradients. *Rheologica Acta*, 2004, 44, p. 160-173.
187. Musil, J.; Zatloukal, M. On Formation Mechanism of Die Drool and Slip – stick Phenomena. Recent Advances in Fluid Mechanics. *Heat & Mass Transfer and Biology*, 2012, p. 156-161. ISBN: 978-1-61804-065-7.
188. Kramer, H. Polymer Extrusion Instabilities. Applied Polymer Research [interaktyvus]. 1999 [žiūrėta 2012-09-26]. Prieiga per internetą: <http://www.bhtool.com/advisor-article1.htm>.
189. Hendess, P. M. The Effect of Die Design on Extruded Product Quality. StreamLine Extrusion, Inc. [interaktyvus]. 2002 [žiūrėta 2012-09-26]. Prieiga per internetą: <http://free.ebooks6.com/The-Effect-Of-Die-Design-On-Extruded-Product-Quality-download-w10062.html>.
190. Kim, S. H.; Somorjai, G. A. Surface Science of Single – Site Heterogeneous Olefin Polymerization Catalysts. *The National Academy of Sciences of the USA*, 2006, vol. 103, no. 42, p. 15289-15294.
191. Spaniol, J.; Rulander, J.; Leo, M. Polypropylene. ThomasNet Industrial NewsRoom, 6192/1386, 2007.
192. Lyondellbasell. Al – Waha Polypropylene Grades – Benefit Pack [interaktyvus] [žiūrėta 2013-01-25]. Prieiga per internetą: <https://www.yumpu.com/en/document/view/8231093/al-waha-polypropylene-grades-benefit-pack>.
193. Priming, M. Tailoring the Properties of Bio – Based and Biocompostable Polymer Blends, 2011, p. 1-138. ISBN 978-90-386-2504-1.
194. Natureplast[®] PHI 002 PHBV Polymer Technical Data Sheet [interaktyvus]. 2 p. [žiūrėta 2012-09-10]. Prieiga per internetą: <http://www.natureplast.eu/>.
195. Yu, L.; Dean, K.; Li, L. Polymer Blends and Composites from Renewable Resources. *Progress in Polymer Science*, 2006, 31, p. 576-602.

196. Pachekoski, W. M.; *et. al.* Thermal, Mechanical and Morphological Properties of Poly (hydroxybutyrate) and Polypropylene Blends After Processing. *Materials Research*, 2009, vol. 12, no. 2, p. 159-164.
197. Meer, D. W. Structure – Property Relationships in Isotactic Polypropylene. Dutch Polymer institute, 2003, 203 p. ISBN 9036519144.
198. NatureWorks® PLA Polymer 6201D. Technical Data Sheet [interaktyvus]. 2 p. [žiūrėta 2012-09-10]. Prieiga per internetą: <http://www.natureworkslc.com/>.
199. Bledzki, A. K.; Jaszkievicz, A. Mechanical Performance of Biocomposites Based on PLA and PHBV Reinforced with Natural Fibres – a Comparative Study to PP. *Composites Science and Technology*, 2010, 70, 12, p. 1-39.
200. Hassan, A.; Balakrishnan, H.; Akbari, A. Polylactic Acid Based Blends, Composites and Nanocomposites. *Advances in Natural Polymers. Springer-Verlag Berlin Heidelberg*, 2013, p. 361-396. DOI: 10.1007/978-3-642-20940-6_11.
201. Cutasept ® F [interaktyvus] [žiūrėta 2013-12-19]. Prieiga per internetą: <http://www.vaistai.lt/medicinos-reikmenys/chirurgija-injekcin%C4%97s-sistemas-dezinfekcija/cutasept-f-dezinfekcinis-tirpalas-50ml.html>.
202. Coates, T. D. So What if blood is thicker than water. *Blood*, 2011, vol. 117, no. 3, p. 745-746.
203. Natrio chlorido 0,9 % injekcinis tirpalas (Fresinius) [interaktyvus] [žiūrėta 2013-12-19]. Prieiga per internetą: <http://www.vaistai.lt/receptinis-vaistas/kiti-preparatai/visi-kiti-negydomieji-produktai/natrio-chloridas-sanitas-0-9-injekcinis-tirpalas-5ml-n10.html#>.
204. Tihomirov, V. B. Planning and Analysis of Experiments, Moscow Light industry, 1974, 264 p.
205. Schiffner, J.; Weihs, C. D – Optimal Plans for Variable Selection in Data Bases, Technical Report Sonderforschungsbereich 475, Komplexitätsreduktion in Multivariaten Datenstrukturen, Universität Dortmund, 2009, no. 14, 49 p.
206. Adler, J. P. Planning an Experiment in Finding the Optimal Conditions, Light industry: Moscow, 1976, 278 p.
207. Montgomery, D. C. Design and Analysis of Experiment. Fourth edition. Library of Congress Cataloging in Publication Data, 1997, 723 p. ISBN 0-471-15746-5.
208. Ragaišienė, A. Fasoniniai siūlai: savybių analizė ir kūrimas. Disertacija, Lietuva: Kaunas, 2003, p. 1-127.
209. Krasovkiy, G. I; Filaretov, G. F. Planning of Experiments. Minsk: Industry of Lenin, 1982, 303 p.
210. LST ISO 5725-2+AC1:2006. Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method (identical ISO 5725-2:1994 including technical corrigendum ISO 5725:1994/Cor.1:2002).
211. Ivaniushin, S. F. Application of Mathematical Methods and Computers in the Textile Industry (Programming and Modelling). Moscow: Ligth Industry, 1979, 152 p.
212. LST EN ISO 139:2005. Textiles – Standard Atmospheres for Conditioning and Testing. 2005.
213. LST EN ISO 2060:1994. Textiles – Yarn from packages - Determination of linear density (mass per unit length) by the skein method. 1994.

214. LST EN ISO 2062:2009. Textiles – Yarns from packages – Determination of single-end breaking force and elongation at break using constant rate of extension (CRE) tester. 2009.
215. Tipler, P. A. Physics for Scientists and Engineers. Worth Publishers, 3 rd ed, 1995, 234 p.
216. Liukaitis, J. Polimerų Reologijos Pagrindai. Mokomoji knyga. Kaunas: Technologija, 1999, 106 p.
217. Adomavičienė, M. Tekstilės šlappumo matematinių modelių ir naujų tyrimo metodų sukūrimas ir taikymas. Technologijos mokslai, medžiagų inžinerija (08 T): daktaro disertacijos santrauka. Kaunas: Kauno technologijos universitetas, 2007.
218. Fataraitė, E.; *et. al.* Viscosity and Surface Properties of Melamine-Formaldehyde Resin Composition. *Materials Science (MEDŽIAGOTYRA)*, 2009, vol. 15, no. 3, p. 250-254.
219. Yuan, Y.; Lee, T. R. Contact Angle and Wetting Properties, *Surface Science Techniques*, 2013, p. 3–33. ISBN 978-3-642-342 42-4.
220. Casarin, S. A.; *et. al.* Study on in Vitro Degradation of Bioabsorbable Polymers Poly(Hydroxybutyrate-co-Valerate) – (PHBV) and Poly (caprolactone) – (PCL). *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*, 2011, 2, p. 207-215.
221. Milašius, R. Tekstilės Eksperimento Teorija ir Praktika. Kaunas: Technologija, 2006, 44 p. ISBN 9789955258995.
222. Boger, A.; *et. al.* Mechanical and Temperature Dependant Properties, Structure and Phase Transitions of Elastic Polypropylenes. *European Polymer Journal*, 2007, 43, p. 634-643.
223. Lopes, P. E. In – situ X – ray Characterization of Polymer Processing: Melt Spinning of iPP. *Dissertation Abstracts International*, 2005, Vol. 66, 7, 450 p.
224. Matukonis, A.; ir kt. Tekstilės medžiagotyra, *Mokslas*, 1989, 311 p. ISBN 5-420-00293-0.
225. Nadella, H. P.; *et. al.* Melt Spinning of Isotactic Polypropylene: Structure Developments and Relationship to Mechanical Properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 1977, 21 (11), p. 3003-3022.
226. Jun, J. Melt Spinning of Continuous Filaments by Cold Air Attenuation. A Thesis Georgia Institute of Technology, 2010, 187 p.
227. Roberts, J. S.; Howell, N. J. Method of Extruding Polypropylene Yarns, 1982, no 4, 37, 206, p. 1-8.
228. Spruiell, J. E. Structure and Property Development during the Melt Spinning of Synthetic Fiber. *Material Science and Engineering*, 2003, p. 195-220. TN 37996-2200.
229. Perrin, M.; Fletcher, A. Laparoscopic Abdominal Surgery. *The Board of Management and Trustees of the British Journal of Anaesthesia*, 2004, vol 14, no. 4, p. 107-110.
230. Бернхард, Э. Переработка термопластичных материалов, М.: Госхимиздат, 1962, 747 с.
231. Hamouda, A. A.; *et. al.* Shear Degradation and Possible viscoelastic properties of High Molecular Weight Oil Drag Reducer Polymers. *Annual Transactions of the Nordic Rheology Society*, 2005, vol. 13, p. 65-71.
232. Shic, L. A. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, New York, 1968, vol. 8, 374 p.

233. Polymer Crystallization. Chapter 2 [interaktyvus]. p. 29-79 [žiūrėta 2013-12-19]. Prieiga per internetą: <http://scholar.lib.vt.edu/theses/available/etd051799162256/unrestricted/polyimide2.pdf>.
234. Abdel Ghaffar, A. Development of a Biodegradable Material Based on Poly (3-hydroxybutyrate). PhB Dissertation, gbv:3-000002939, 2002, 117 p.
235. Sepe, M. The Polymers We Work With Follow the Same Principles as the Body: The Hotter the Environment Becomes, the Less Performance We Can Expect. *Plastics Technology* [interaktyvus] [žiūrėta 2012-10-18]. Prieiga per internetą: <http://www.ptonline.com/columns/the-effects-of-temperature>.
236. Папков, С. В. Физико-химические основы производства искусственных и синтетических волокон. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 1977, vol. 3, p. 747-754.
237. Farrington, D. W. Poly (lactic acid) Fibers, Biodegradable and Sustainable Fibres. Ingeo and Nature Works are Trademarks of Nature Works LLC, 2005, p. 191-220.
238. Das, B.; *et. al.* Moisture Transmission Trough Textiles. Part II: Evaluation Methods and Mathematical Modeling. *Autex Research Journal*, vol. 7, no. 3, p. 194-216. ISSN 1470-9589, 2007.
239. Baltakytė, R. Kilpinių audinių sandaros ir fizikinių savybių tyrimas. Daktaro disertacija, Kaunas, 2009, 150 p.
240. Propex: The Durability of Polypropylene Geotextiles for Waste Containment Applications, Toxicology of Polypropylene. *Matafaxx*, 1992, vol. 2, no. 1, p. 2-12.
241. Hartman, P. Skin Antiseptics for use Before Injections, Punctures and Surgical Procedures with Fast and Comprehensive Activity. Cuptasept F. Body science competence [interaktyvus]. p. 1-4 [žiūrėta 2012-03-21]. Prieiga per internetą: www.Body-chemie.com.
242. Aging and Destruction of Polymer Materials [interaktyvus] [žiūrėta 2014-02-17]. Prieiga per internetą: <http://stroy-spravka.ru/starenie-i-destruktsiya-polimernykh-materialov>.
243. Ageing and Stabilization of Polymers. The physics of Polymers [interaktyvus] [žiūrėta 2014-02-17]. Prieiga per internetą: http://softacademy.lnpu.edu.ua/Programs/fizika_polimerov/Theme%202/Section%207.htm.
244. Jendrossek, D.; Handrick, R. Microbial Degradation of Polyhydroxyalkanoates. *Annual Reviews of Microbiology*, 2002, 56, p. 403-432.
245. Grima, S.; *et. al.* New Test Method for Determining Biodegradation of Plastic Material under Controlled Aerobic Conditions in a Soil – Simulation Solid Environment. *Journal of Polymers and Environment*, 2001, 9, p. 39-48.
246. Rosa, D. S.; *et. al.* The Biodegradation of Poly-b-(hydroxybutyrate), Poly-b-(hydroxybutyrate-co-b-valerate) and Poly (3-caprolactone) in Compost Derived from Municipal Solid Waste. *European Polymer Journal*, 2003, 39, p. 233-237.
247. Yavuz, H.; Babac, C. Preparation and Biodegradation of Starch / Polycaprolactone Films. *Journal of Polymers and Environment*, 2003, 11, p. 107-13.
248. Tsuji, H.; *et. al.* Environmental Degradation of Biodegradable Polyesters: 3. Effects of Alkali Treatment on Biodegradation of Poly (3-caprolactone) and poly [(R)-3-hydroxybutyrate] Films in Controlled Soil. *Journal of Polymers and Environment*, 2003, 11, p. 57-65.

249. Leathers, T. D.; *et. al.* Biodegradation of Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) by a Tropical Marine Bacterium, *Pseudoalteromonas* sp. *Journal of Polymers and Environment*, 2000, 8, p. 119-24. NRRL B-30083.
250. Перепелкин, К. Е. Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты [interaktyvus]. 2009, 380 p. [žiūrėta 2013-04-16]. Prieiga per internetą: <http://ugnlab.ru/content/view/1188/187/>.
251. Volova, T. G.; *et. al.* Degradation of Polyhydroxyalkanoates in Eutrophic Reservoir. *Polymer Degradation and Stability*, 2007, 92, p. 580-586.
252. Auras, R.; *et. al.* Poly-Lactic Acid. Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications. John Wiley & Sons, 2010, 487 p. ISBN 0470293667.
253. Ren, J. Biodegradable Poly (lactic acid): Synthesis, Modification, Processing and Applications, Tsinghua University Press. *Beijing and Springer – Verlag Berlin Heidelberg*, 2010, p. 142-207.
254. Lakshmi, S. N.; Cato, T. L. Biodegradable Polymers as Biomaterials. *Progressing in Polymer Science*, 2007, 32, p. 762-798.
255. Boschmdgiev, A. P. Study of Biodegradation of Biocompatible Polymer Systems Based on Polyhydroxyalkanoates. *Biochemistry*, 2010, p. 1-28.
256. Mathur, A.; Netraval, N. A. Chemical Aging Affects on the Physio-Mechanical Properties of Polyester and Polypropylene Geotextiles. *Geotextiles and Geomembranes*, 1994, vol. 13, 9, p. 591-626.
257. Garmienė, G.; Kulikauskienė, K. ir kt. Probiotinių mikroorganizmų įtaka pieno rūgšties izomerų kiekiui jogurte. *Maisto Chemija ir Technologija*, ISSN 1392-0227, 2005, T. 39, nr. 1, p. 12-15.
258. Misra, S. K.; *et. al.* Polyhydroxyalkanoate (PHA) / Inorganic Phase Composites for Tissue Engineering Applications. *Biomacromolecules*, 2006, vol. 7, no. 8, p. 2249-2258.
259. Pathiraja, A.; Gunatillake, R. Biodegradable Synthetic Polymers for Tissue Engineering. *European Cells and Materials*, 2003, vol. 5, p. 1-16. ISSN 1473-2262.

MOKSLO DARBŲ SĄRAŠAS DISERTACIJOS TEMA

Tarptautinėse duomenų bazėse esančiuose mokslo leidiniuose paskelbti straipsniai

Mokslinės informacijos instituto duomenų bazės „Thomson Reuters“ leidiniuose, turinčiuose citavimo indeksą

1. Krikštanavičienė, Kira; Stanys, Sigitas; Jonaitienė, Vaida. Dependence of Polypropylene Yarn Mechanical Properties on Manufacturing Parameters // Material Science = Medžiagotyra / Kaunas University of Technology, Academy of Sciences of Lithuania. Kaunas: Technologija. ISSN 1392-1320. 2014, Vol. 20, No. 3, p. 295-300.
2. Krikštanavičienė, Kira; Stanys, Sigitas; Jonaitienė, Vaida. Relation between mathematically simulated and experimental results of polyhidroxybutyrate-co-valerate yarns // Fibres and textiles in Eastern Europe. Lodz : Institute of Chemical Fibres. ISSN 1230-3666. 2013, Vol. 21, no. 6 (102), p. 27-32.
3. Krikštanavičienė, Kira; Stanys, Sigitas; Jonaitienė, Vaida. Comparative investigation of mechanical-physical characteristics of biodegradable and non-degradable yarns // Autex research journal. Berlin : Walter de Gruyter. ISSN 1470-9589. 2014, Vol. 14, iss. 2, p. 61-72.

Kituose recenzuojamuose mokslo leidiniuose paskelbti straipsniai Konferencijų pranešimų medžiagoje paskelbti straipsniai

1. Senik, Kira; Stanys, Sigitas; Šinkariova, Aliona. Nanogijų iš polivinilalkoholio su vario nanodalelėmis gamyba elektrinio verpimo būdu // Gaminių technologijos ir dizainas 2010 : konferencijos pranešimų medžiaga / Kauno technologijos universitetas. Kaunas : Technologija. ISSN 1822-492X. 2010, p. 240-242.
2. Krikštanavičienė, Kira; Stanys, Sigitas; Jonaitienė, Vaida. Daugiagijų siūlų iš mikrogijų savybės ir panaudojimas chirurgijoje // Gaminių technologijos ir dizainas : konferencijos pranešimų medžiaga / Kauno technologijos universitetas. Kaunas : Technologija. ISSN 1822-492X. 2012, p. 240-244.

PRANEŠIMAI TARPTAUTINĖSE IR RESPUBLIKINĖSE KONFERENCIJOSE

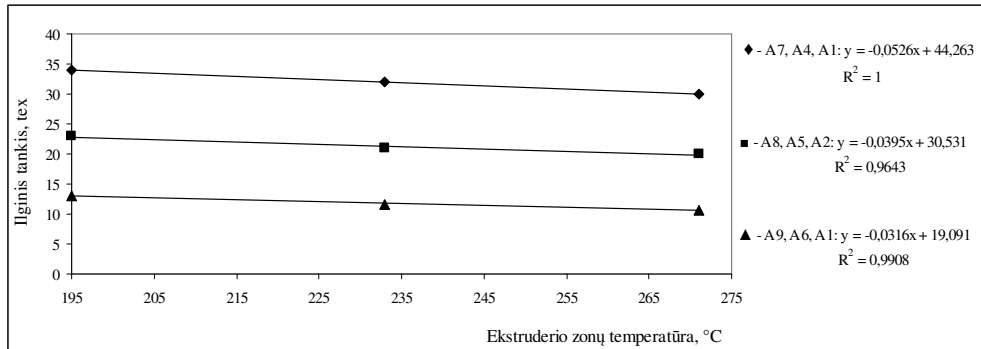
1. Senik, Kira; Stanys, Sigitas. Respublikinė konferencija // Gaminių technologijos ir dizainas// – stendinis pranešimas: „Mikro – nanopluoštinių struktūrų analizė,, Lapkričio 11 d. 2010.
2. Senik, Kira; Stanys, Sigitas. Micro-nanofibres in tissue engineering-structure, properties and applications // Advanced Materials and Technologies : book of abstracts of the 13-th international conference-school, 27-31 August 2011, Palanga, Lithuania. Kaunas : Technologija. ISSN 1822-7759. 2011, p. 112.

3. Senik, Kira; Stanys, Sigitas. Analysis of micro-nanofibrous structures for tissue engineering // Materials engineering 2011 : 20th international conference, October 27-28, Kaunas, Lithuania : book of abstracts / Kaunas University of Technology, Association of Baltic Materials Societies, Lithuanian Materials Research Society, Lithuanian Foundries Association. Kaunas : Technologija. ISSN 2029-8307. 2011, p. 63.
4. Krikštanavičienė, Kira; Stanys, Sigitas; Jonaitienė, Vaida. Effect of technological spinning parameters on polypropylene microfibers structure and properties // AUTEX 2013 [elektroninis išteklius] : proceedings of the 13th AUTEX World Textile Conference, 22-24 May, 2013, Dresden, Germany / Institute of Textile Machinery and high performance material technology, Technische Universität Dresden. Dresden : ITM, 2013. ISBN 9783867803434. p. [1].
5. Mausevičiūtė, Agnė; Adomavičiūtė, Erika; Krikštanavičienė, Kira; Stanys, Sigitas. Dvikomponenčių PLA/PP daugiagijų siūlų formavimas ir tyrimas // Medžiagų inžinerija 2013 : respublikinė konferencija : konferencijos pranešimų santrauka, 2013 m. lapkričio 15 d, Kaunas / Kauno technologijos universitetas, Lietuvos medžiagų tyrinėtojų asociacija. Kaunas : Technologija. ISSN 2345-0886. 2013, p. 62-63.
6. Krikštanavičienė, Kira; Stanys, Sigitas; Jonaitienė, Vaida, Adomavičiūtė, Erika. Comparative Investigation of Mechanical-Physical Characteristics of Biodegradable and Nondegradable Yarns // AUTEX 2014 : proceedings of the 14th AUTEX World Textile Conference, 26-28 May, 2014, Bursa, Turkey / Textile Engineering Department, Faculty of Engineering, Uludag University Bursa. ISBN 9786056311246. p. [125].

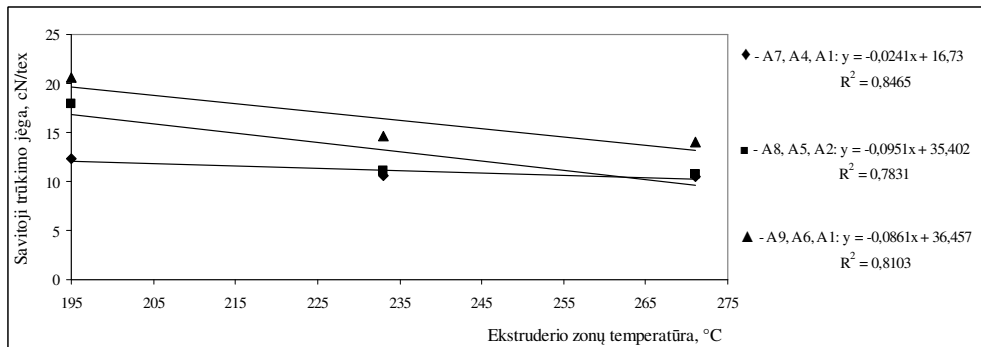
PRIEDAI

1 PRIEDAS

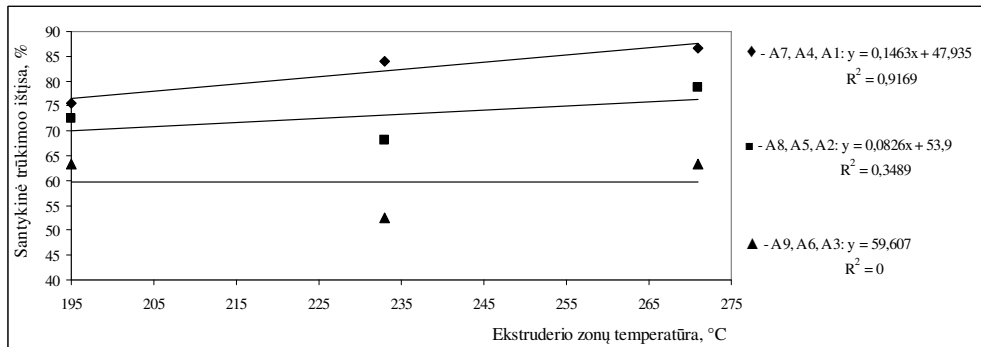
iPP daugiagijų siūlų ilginio tankio (1.1 pav.) ir mechaninių charakteristikų priklausomybė nuo ekstruderio zonų temperatūros (1.2 – 1.5 pav.).



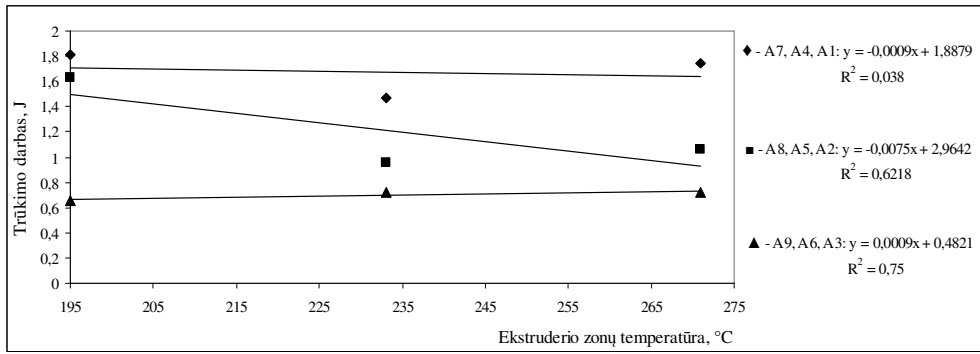
1.1 pav. iPP daugiagijų siūlų ilginio tankio priklausomybė nuo ekstruderio zonų temperatūros



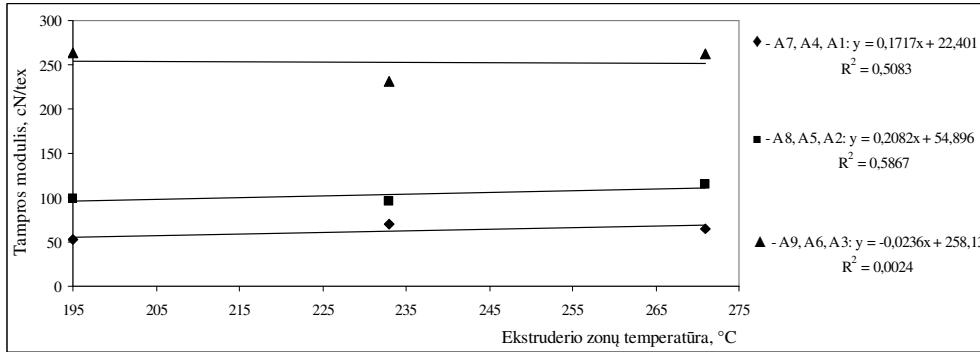
1.2 pav. iPP daugiagijų siūlų savitosios trūkimo jėgos priklausomybė nuo ekstruderio zonų temperatūros



1.3 pav. iPP daugiagijų siūlų santykinės trūkimo iššios priklausomybė nuo ekstruderio zonų temperatūros



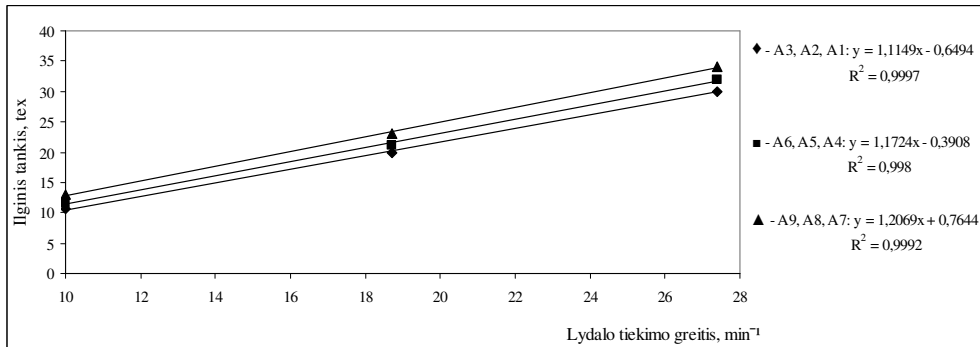
1.4 pav. iPP daugiagijų siūlų trūkimo darbo priklausomybė nuo ekstruderio zonų temperatūros



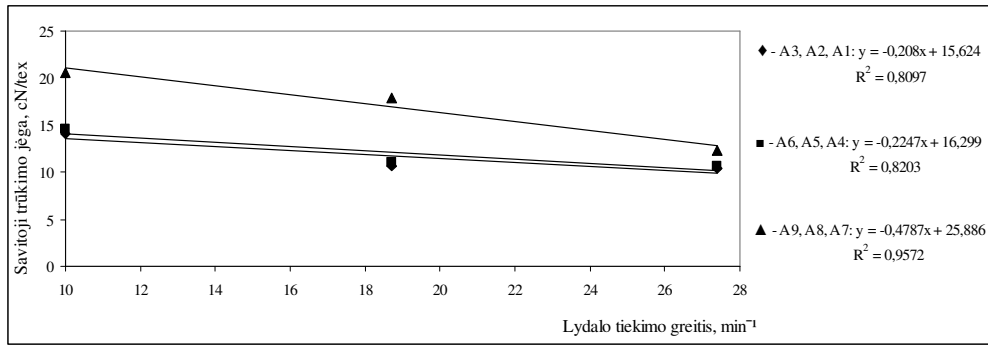
1.5 pav. iPP daugiagijų siūlų tampros modulio priklausomybė nuo ekstruderio zonų temperatūros

2 PRIEDAS

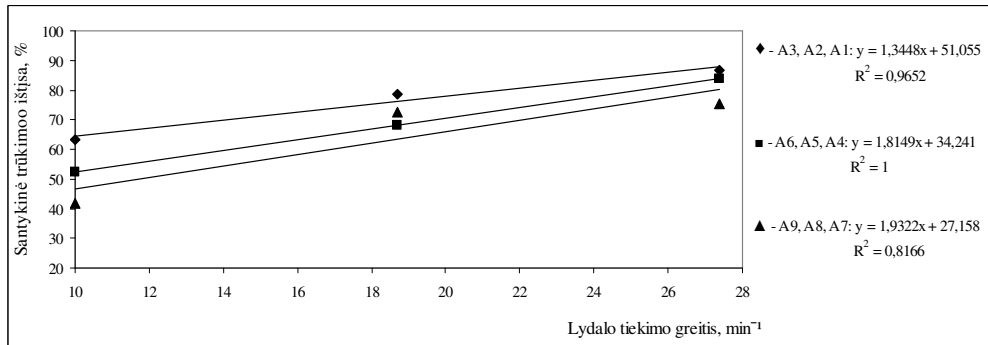
iPP daugiagijų siūlų ilginio tankio (1.6 pav.) ir mechaninių charakteristikų priklausomybė nuo lydalo tiekimo greičio (1.7 – 1.10 pav.).



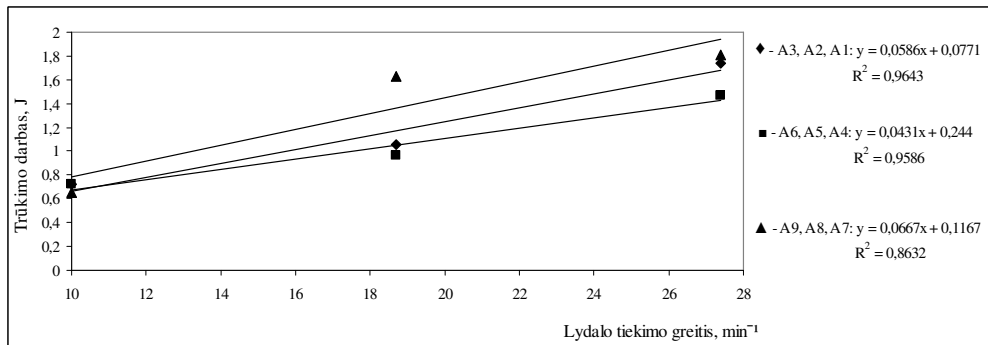
1.7 pav. iPP daugiagijų siūlų ilginio tankio priklausomybė nuo lydalo tiekimo greičio



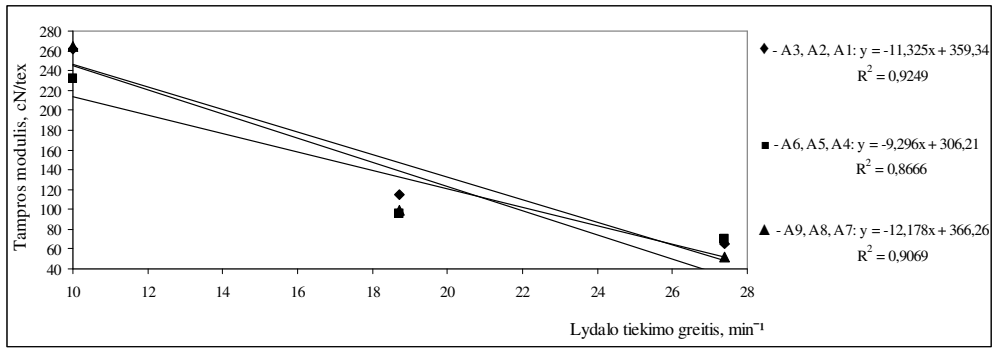
1.7 pav. iPP daugiagijų siūlų savitosios trūkimo jėgos priklausomybė nuo lydalo tiekimo greičio



1.8 pav. iPP daugiagijų siūlų santykinės trūkimo ištiesos priklausomybė nuo lydalo tiekimo greičio



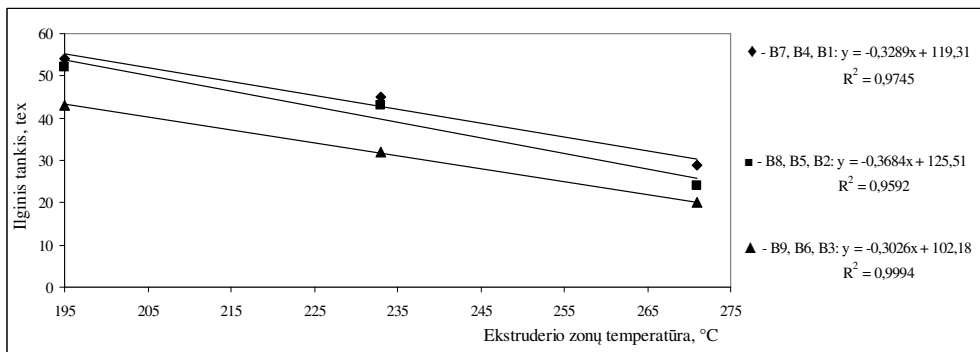
1.9 pav. iPP daugiagijų siūlų trūkimo darbo priklausomybė nuo lydalo tiekimo greičio



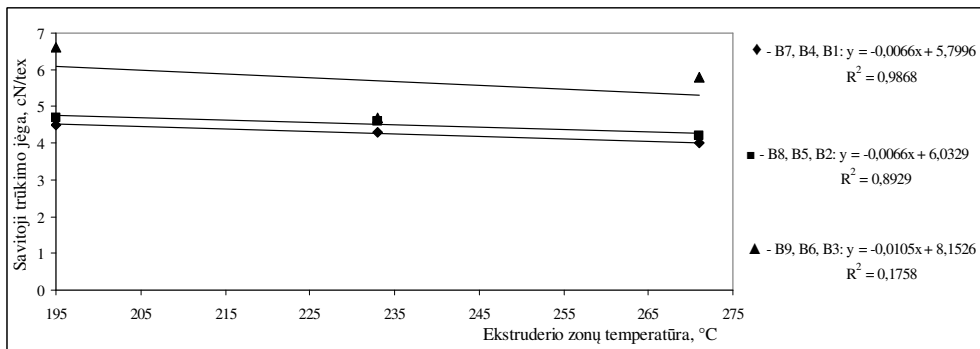
1.10 pav. iPP daugiagijų siūlų tampros modulio priklausomybė nuo lydalo tiekimo greičio

3 PRIEDAS

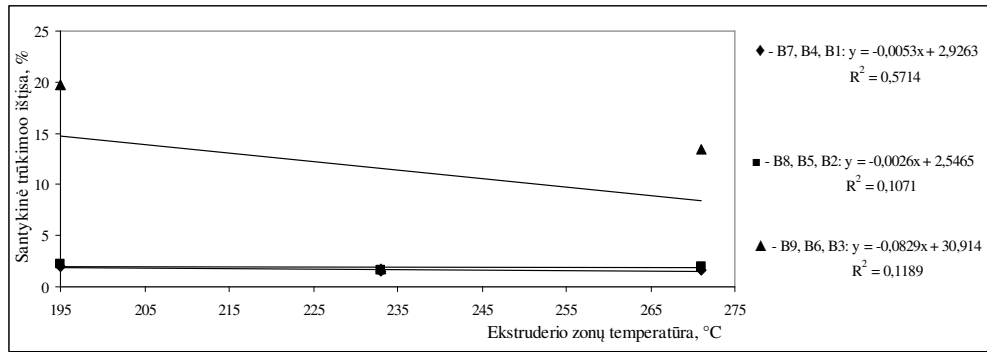
PHBV daugiagijų siūlų ilginio tankio (1.11 pav.) ir mechaninių charakteristikų priklausomybė nuo ekstruderio zonų temperatūros (1.12 – 1.15 pav.).



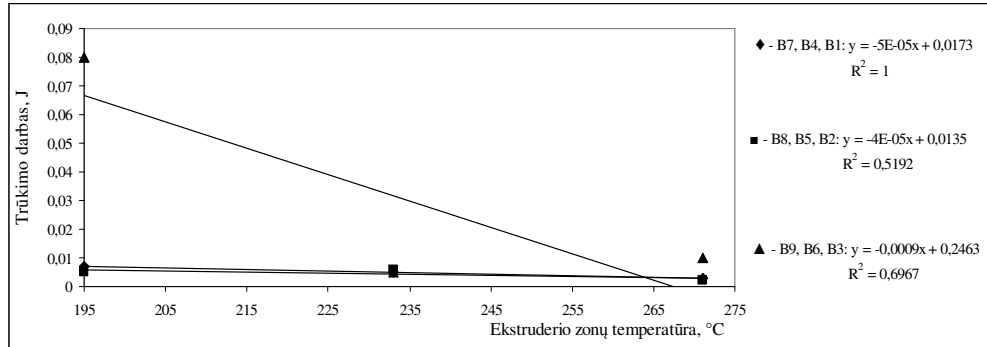
1.11 pav. PHBV daugiagijų siūlų ilginio tankio priklausomybė nuo ekstruderio zonų temperatūros



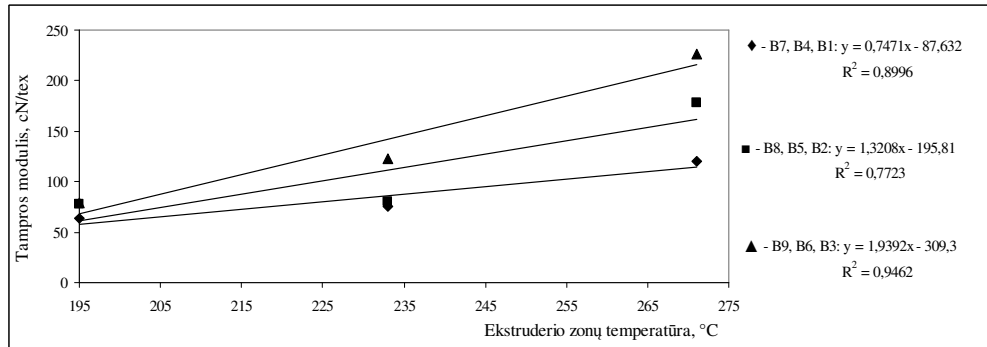
1.12 pav. PHBV daugiagijų siūlų savitosios trūkimo jėgos priklausomybė nuo ekstruderio zonų temperatūros



1.13 pav. PHBV daugiagijų siūlų santykinės trūkimo išjisos priklausomybė nuo ekstruderio zonų temperatūros



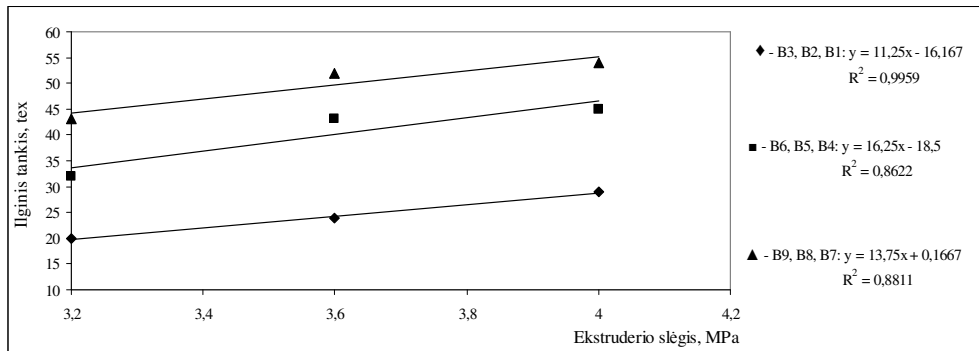
1.14 pav. PHBV daugiagijų siūlų trūkimo darbo priklausomybė nuo ekstruderio zonų temperatūros



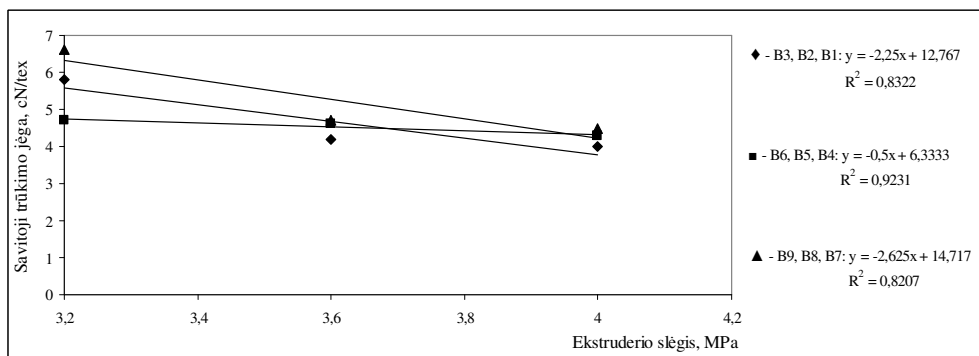
1.15 pav. PHBV daugiagijų siūlų tampros modulio priklausomybė nuo ekstruderio zonų temperatūros

4 PRIEDAS

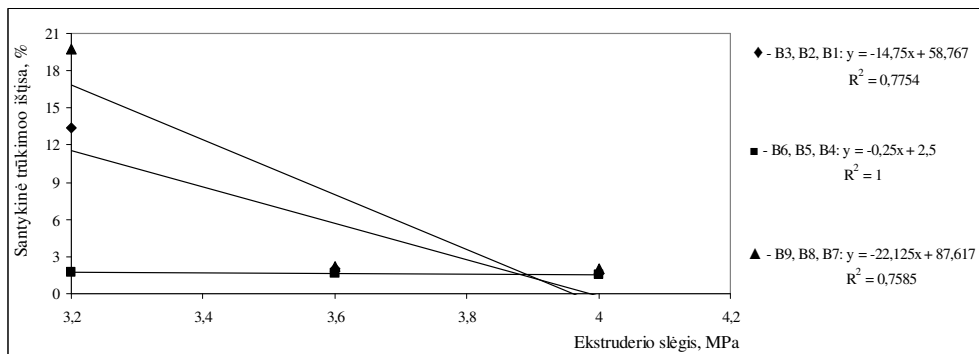
PHBV daugiagijų siūlų ilginio tankio (1.16 pav.) ir mechaninių charakteristikų priklausomybė nuo ekstruderio slėgio (1.17 – 1.20 pav.).



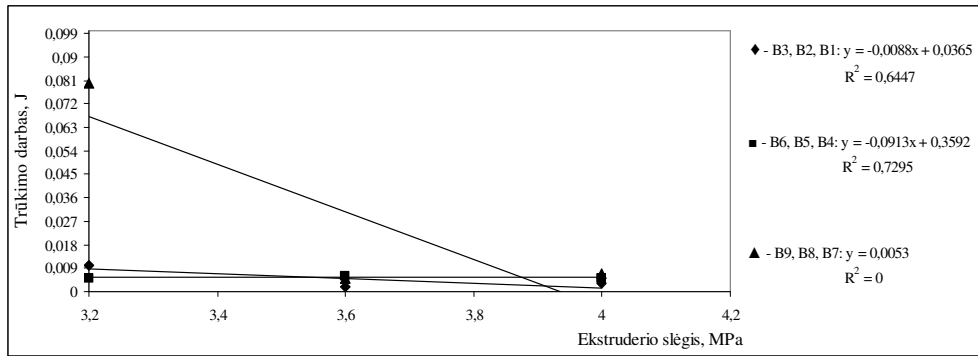
1.16 pav. PHBV daugiagijų siūlų ilginio tankio priklausomybė nuo ekstruderio slėgio



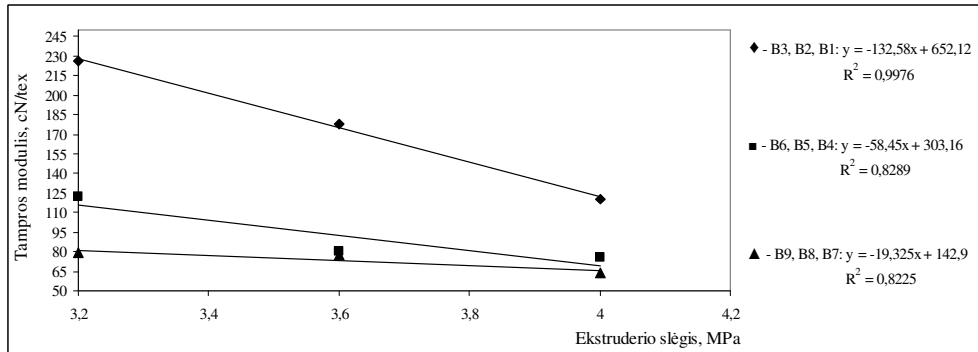
1.17 pav. PHBV daugiagijų siūlų savitosios trūkimo jėgos priklausomybė nuo ekstruderio slėgio



1.18 pav. PHBV daugiagijų siūlų santykinės trūkimo ištiesos priklausomybė nuo ekstruderio slėgio



1.19 pav. PHBV daugiagijų siūlų trūkimo darbo priklausomybė nuo ekstruderio slėgio



1.20 pav. PHBV daugiagijų siūlų tampros modulio priklausomybė nuo ekstruderio slėgio

PADEKA

Nuoširdžiai dėkoju, doc. dr. Vaidai Jonaitienei, doc. dr. Audronei Ragaišienei, doc. dr. Eglei Fataraitei, lekt. Erikai Adomavičiutei, prof. dr. Salvinijai Petrulytei, doc. dr. Julijai Baltušnikaitei, prof. dr. Virginijai Jankauskaitei, dr. Editai Korzonaitei bei visiems kitiems katedros ir fakulteto darbuotojams už vertingus patarimus ir konsultacijas, už pagalbą ir palaikymą disertacijos rengimo metu.