



Kauno technologijos universitetas
Mechanikos inžinerijos ir dizaino fakultetas

**Dvikomponenčių polietilentereftalato ir poliamido daugiagijų
siūlų iš polimerinio lydalo gamyba ir savybių analizė**

Baigiamasis magistro projektas

Vaiva Markevičiūtė
Projekto autorė

Doc. Erika Adomavičiūtė
Vadovė

Kaunas, 2021



Kauno technologijos universitetas
Mechanikos inžinerijos ir dizaino fakultetas

Dvikomponenčių polietilentereftalato ir poliamido daugiagijų siūlų iš polimerinio lydalo gamyba ir savybių analizė

Baigiamasis magistro projektas
Gamybos inžinerija (6211EX015)

Vaiva Markevičiūtė

Projekto autorė

Doc. Erika Adomavičiūtė

Vadovė

Lekt. Vaidas Bivainis

Recenzentas

Kaunas, 2021



Kauno technologijos universitetas

Mechanikos inžinerijos ir dizaino fakultetas

Vaiva Markevičiūtė

Dvikomponenčių polietilentereftalato ir poliamido daugiagijų siūlų iš polimerinio lydalo gamyba ir savybių analizė

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad mano, Vaivos Markevičiūtės, baigiamasis projektas tema „Dvikomponenčių polietilentereftalato ir poliamido daugiagijų siūlų iš polimerinio lydalo gamyba ir savybių analizė“ yra parašytas visiškai savarankiškai ir visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

Vaiva Markevičiūtė

(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

(parašas)



Kaunas technologijos universitetas
Mechanikos inžinerijos ir dizaino fakultetas

Baigiamojo magistro projekto užduotis

Studentui (-ei) – Vaivai Markevičiūtei

1. Projekto tema –

Dvikomponenčių polietilenteraftalato ir poliamido daugiagijų siūlų iš polimerinio lydalo gamyba ir savybių analizė
(Lietuviškai)

The Production and Analysis of Bicomponent Polyethyleneterephthalate/Polyamide Multifilament Yarns
(Angliškai)

2. Projekto tikslas ir uždaviniai –

Projekto tikslas - suformuoti dvikomponenčius polietilenteraftalato (PET) / poliamido (PA) daugiagijus siūlus verpimo iš lydalo būdu ir nustatyti siūlų struktūrą bei mechanines savybes.

Projekto uždaviniai:

1. Nustatyti tinkamiausią polimerą dvikomponenčių siūlų su PA polimeru gamybai.
2. Suformuoti verpimo iš lydalo būdu PET ir dvikomponenčius PET/PA daugiagijus siūlus.
3. Nustatyti PA kiekio įtaką polimero mišinyje daugiagijų siūlų struktūrai.
4. Nustatyti PA kiekio įtaką polimero mišinyje daugiagijų siūlų mechaninėms savybėms.
5. Nustatyti pratempimo velenėlių temperatūros įtaką daugiagijų siūlų struktūrai.
6. Nustatyti pratempimo velenėlių temperatūros įtaką daugiagijų siūlų mechaninėms savybėms.

3. Pradiniai projekto duomenys –

Netaikoma

4. Pagrindiniai reikalavimai ir sąlygos –

Naudojama įranga: verpimo iš lydalo įrenginys COLLIN® CMF 100 (Dr. Collin GmbH, Vokietija), tempimo mašina Zwick/Z005 (Zwick GmbH & Co. KG, Vokietija), programinė įranga testXpert® (ZwickRoell, Vokietija), optinis mikroskopas Nikon Eclipse E200 (Nikon Corporation, Japonija), programinė įranga Infinity Analyze and Capture (Teledyne Lumenera, Kanada). Naudojamos medžiagos: Polipieno rūgštis (PLA) (NatureWorks, JAV), Polipropilenas (PP) (Basel, Vokietija), Polietileno tereftalatas (PET) (Neogroup, Lietuva), Poliamidas (PA) (Rho nano, Lietuva).

Projekto autorė	Vaiva Markevičiūtė	2020-11-06
	<i>(Vardas, Pavardė)</i>	<i>(parašas)</i> <i>(data)</i>

Vadovė	Erika Adomavičiūtė	2020-11-06
	<i>(Vardas, Pavardė)</i>	<i>(parašas)</i> <i>(data)</i>

Krypties studijų programų vadovė	Regita Bendikienė	2020-11-06
	<i>(Vardas, Pavardė)</i>	<i>(parašas)</i> <i>(data)</i>

Markevičiūtė, Vaiva. Dvikomponenčių polietilentereftalato ir poliamido daugiagijų siūlų iš polimerinio lydalo gamyba ir savybių analizė. Magistro baigiamasis projektas / vadovė doc. dr. Erika Adomavičiūtė; Kauno technologijos universitetas, Mechanikos inžinerijos ir dizaino fakultetas.

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

Reikšminiai žodžiai: verpimas iš lydalo, poliamidas, polietilentereftalatas.

Kaunas, 2021. 54 p.

Santrauka

Siekiant pagerinti cheminių pluoštų savybes arba jiems suteikti specialias funkcines savybes naudojami įvairūs priedai arba maišomi skirtingos rūšies polimerai. Darbe apžvelgtas verpimo iš lydalo procesas, dažniausiai naudojami polimerai, skirti verpimui iš lydalo ir iš jų suformuoti bikomponenčiai siūlai.

Tyrimo metu nustatyta, kad dvikomponenčių siūlų formavimui su naujos kartos poliamido (PA6) granulėmis tinkamiausias polimeras yra polietilentereftalatas (PET). PET – vienas labiausiai pramonėje vartojamų polimerų, plačiai naudojamas maisto, farmacijos ir medicinos pramonėje. PA6 tai pat plačiai naudojamas polimeras medicininėje tekstilėje, todėl jį įterpiant, siekiama suformuoti dvikomponenčius PET/PA6 medicininės paskirties siūlus pasižyminčius geresnėmis mechaninėmis savybėmis. Siūlai buvo formuojami verpimo iš lydalo būdu COLLIN[®] CMF 100 nepertraukiamo veikimo vienasraigčiu ekstruderiu. Suformuoti daugiagijai siūlai iš PET ir dvikomponenčiai siūlai iš PET ir PA6 polimerų, esant skirtingoms pratempimo velenėlių temperatūroms nuo 60 °C iki 90 °C. Nustatyta pratempimo velenėlių temperatūros ir PA6 kiekio lydalo mišinyje įtaka siūlų struktūrai - gijų skersmeniui ir ilginiui tankiui, ir daugiagijų siūlų mechaninėms savybėms. Gijų skersmuo nustatytas pagal optinio mikroskopo Nikon Eclipse E200 nuotraukas, naudojantis programine įranga Infinity Analyze and Capture. Siūlų mechaninių savybių nustatymui naudota universali tempimo mašina Zwick/Z005. Geriausiomis mechaninėmis savybėmis pasižymi dvikomponentis siūlas, sudarytas iš 95 % PET ir 5 % PA, suformuotas 90 °C esant pratempimo velenėlių temperatūrai. PA6 įterpimas yra reikšmingas siūlų ilginio tankio sumažėjimui bei turi įtakos gijų skersmens nevienodumui, tačiau pratempimo velenėlių temperatūros padidėjimas iki 90 °C yra mažai reikšmingas ilginio tankio sumažėjimui.

Markevičiūtė, Vaiva. The Production and Analysis of Bicomponent Polyethyleneterephthalate/Polyamide Multifilament Yarns. Master's Final Degree Project / supervisor assoc. prof. PhD., Erika Adomavičiūtė; Faculty of Mechanical Engineering and Design, Kaunas University of Technology.

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

Keywords: melt spinning, polyamide, polyethyleneterephthalate.

Kaunas, 2021. 54.

Summary

Various additives or blending of different types of polymers are used to improve the properties of man-made fibers or to give them special functional properties. The project reviews melt spinning process, the most commonly used polymers for melt spinning and bicomponent yarns made from them.

The project found that the most suitable polymer for the production of bicomponent yarns with polyamide (PA6) granules is polyethylene terephthalate (PET). PET is one of the most widely used polymers in industry, widely used in the food, pharmaceutical and medical industries. PA6 is also a widely used polymer in medical textiles, so its incorporation aims to form two-component PET / PA6 medical threads with improved mechanical properties. The bicomponent yarns were made by melt spinning with a COLLIN® CMF 100 continuous screw extruder. PET and bicomponent yarns from PET and PA6 were made, which were drawn on annealed drawing rollers at temperatures from 60 °C to 90 °C. The influence of the temperature of the drawing rollers and the amount of PA6 in the melt mixture on the properties of the yarn structure - the diameter and linear density of the filaments, and the mechanical properties were determined. The diameter of the filaments was determined from Nikon Eclipse E200 optical microscope images using Infinity Analysis and Capture software. A universal tension machine Zwick / Z005 was used to determine the mechanical properties of the yarns. The best mechanical properties are the bicomponent yarn, consisting of 95 % PET and 5 % PA, drawn at 90 °C at the temperature of the drawing rollers. Insertion of PA6 is significant for the decrease in the linear density of the yarns and has an effect on the uneven diameter of the filaments, but the increase in the temperature of the tension rollers up to 90 °C is not significant for the decrease in the linear density.

Turinys

Lentelių sąrašas	8
Paveikslų sąrašas	9
Įvadas.....	11
Darbo aktualumas ir naujumas	11
Projekto tikslas ir uždaviniai	12
1. Literatūros apžvalga	13
1.1. Polimerinių medžiagų verpimas iš lydalo	13
1.2. Polimerų, skirtų verpimui iš lydalo, ypatumai	14
1.3. Daugiakomponenčių siūlų formavimas	15
1.4. Siūlų iš polipropileno (PP) formavimas verpimo iš lydalo būdu	15
1.5. Siūlų iš polietileno tereftalato (PET) formavimas verpimo iš lydalo būdu.....	20
1.6. Siūlų iš poliamido (PA) formavimas verpimo iš lydalo būdu.....	24
1.7. Siūlų iš polipieno rūgšties (PLA) formavimas verpimo iš lydalo būdu	28
2. Darbo metodologija	33
2.1. Naudotos medžiagos.....	33
2.2. Polimerų mišinių paruošimas	33
2.3. Polimero lydalo paruošimas	33
2.4. Daugiagijų siūlų gamybos procesas	34
2.5. Daugiagijų siūlų ilginio tankio nustatymo metodika.....	35
2.6. Daugiagijų siūlų struktūros nustatymo metodika	36
2.7. Daugiagijų siūlų mechaninių savybių nustatymo metodika	36
2.8. Rezultatų statistinė analizė	36
3. Rezultatai ir jų aptarimas.....	38
3.1. Naudotų medžiagų įtaka lydalo formavimui	38
3.2. Pratempimo velenėlių temperatūros įtaka ir PA6 granulių įtaka dvikomponenčių daugiagijų siūlų struktūrai	38
3.3. Pratempimo velenėlių temperatūros įtaka ir PA6 granulių įtaka dvikomponenčių daugiagijų siūlų mechaninėms savybėms.....	44
Išvados	51
Literatūros sąrašas	52

Lentelių sąrašas

1.1 lentelė. Populiariausių (dažniausiai naudojamų) polimerų, skirtų siūlų iš lydalo formavimui, fizikinės savybės	14
1.2 lentelė. Bandinių mechaninės savybės	15
1.3 lentelė. Bandinių sudėtis	16
1.4 lentelė. PP/TiO ₂ bandinių mechaninės savybės	17
1.5 lentelė. PA6 ir HPCP gijų bandinių sudėtis	24
1.6 lentelė. PA6/HPCP-10 gijų skersmuo ir mechaninės savybės	25
1.7 lentelė. Dvikomponenčių PA6/gintaro gijų mechaninės savybės ir ilginis tankis	28
1.8 lentelė. PLA gijų su molio dalelėmis mechaninės savybės	31
2.1 lentelė. Naudotų polimerų sąrašas	35
2.2 lentelė. Naudotų polimerų fizikinės ir mechaninės savybės	35
2.3 lentelė. Naudotų polimerų mišiniai ir jų sudėtis	35
2.4 lentelė. Lydalo bandinių sąrašas	36
2.5 lentelė. Ekstruzijos technologiniai parametrai	37
2.6 lentelė. Technologiniai verpimo proceso parametrai	37
3.1 lentelė. Nustatytos ilginio tankio vertės	42
3.2 lentelė. Stjudento koeficientas pratempimo velenėlių temperatūros reikšmei ilginiam tankiui	43
3.3 lentelė. Stjudento koeficientas PA6 kiekio reikšmei ilginiam tankiui	43
3.4 lentelė. Nustatytos gijų skersmens vertės	43
3.5 lentelė. Stjudento koeficientas pratempimo velenėlių temperatūros reikšmei siūlų mechaninėms savybėms	47
3.6 lentelė. Stjudento koeficientas PA6 reikšmei siūlų mechaninėms savybėms	47

Paveikslų sąrašas

1.1 pav. Ekstruderio veikimo schema	13
1.2 pav. PP dvikomponenčių gijų su molio nanodalelėmis mechaninės savybės	16
1.3 pav. PP dvikomponenčių gijų su molio nanodalelėmis mechaninės savybės	17
1.4 pav. Įtempių – deformacijos kreivės, su skirtingomis silicio nanodalelėmis	18
1.5 pav. PP70-PVA30 gijų mechaninės savybės su silicio nanodalelėmis	19
1.6 pav. Savitoji trūkimo ribos priklausomybė nuo pratamos	19
1.7 pav. Perdirbto PET poveikis bandinių mišiniuose tamprumo ir trūkimo riboms	21
1.8 pav. Gryno PET gijos skerspjūvis ir R-PET gijos skerspjūvis	21
1.9 pav. Gijų matavimo skersmens matavimų pasiskirstymo dažnis: a) R-PET, b) grynas PET	22
1.10 pav. a) audinio iš PET/PA56 siūlų schema, b) PET/PA56 mikropluošto šluostė jautrių paviršių valymui, c,d) segmentuotos PET/PA56 gijos	22
1.11 pav. SEM nuotraukos su PET gijose susidariusiais kompozitais	23
1.12 pav. Suirusios PET gijos betone	24
1.13 pav. Bandinių klamos priklausomybė nuo lydalo temperatūros	25
1.14 pav. PA6/HCPC gijų skersmens matmenys	26
1.15 pav. PA6/HCPC gijų mechaninės savybės	26
1.16 pav. PA6 ir TPU dvikomponenčių gijų struktūra	27
1.17 pav. PA6 ir TPU dvikomponenčių gijų mechaninės savybės	27
1.18 pav. SEM nuotraukos	28
1.19 pav. Gijų suformuotų esant 200 °C ekstruzijos temperatūrai SEM nuotraukos	29
1.20 pav. PLA ir dvikomponenčių gijų su molio dalelėmis mechaninės savybės	30
1.21 pav. PLA su molio dalelėmis gijų nuotraukos	30
1.22 pav. Gijų nuotraukos	31
1.23 pav. PLA gijų su miros ekstraktais ilginis tankis	31
1.24 pav. Gijų mechaninės savybės	31
2.1 pav. Principinė COLLIN CMF 100 įrenginio schema	34
3.1 pav. Lydalo bandiniai	38
3.2 pav. Tyrimų metu suformuotų siūlų ritės	39
3.3 pav. Siūlų ričių palyginimas	39
3.4 pav. Siūlų bandinių pavyzdžiai	40
3.5 pav. A01 – A03 bandinių optinio mikroskopo nuotraukos	40
3.6 pav. B01 – B04 bandinių optinio mikroskopo nuotraukos	41
3.7 pav. C01 bandinio optinio mikroskopo nuotrauka	41
3.8 pav. C01 bandinyje aptiktas darinys	42
3.9 pav. C01 gijų skersmens matmenys	44
3.10 pav. Suformuotų siūlų savitosios trūkimo jėgos f priklausomybė nuo pratamos velenėlių temperatūros	45
3.11 pav. Santykinės trūkimo ištisos ϵ priklausomybė nuo pratamos velenėlių temperatūros	45
3.12 pav. Trūkimo jėgos F nuo pratamos velenėlių temperatūros	46
3.13 pav. Trūkimo darbo W priklausomybė nuo pratamos velenėlių temperatūros	46
3.14 pav. Bandinio A02 pusciklė tempimo kreivė	48
3.15 pav. Bandinio A03 pusciklė tempimo kreivė	48
3.16 pav. Techninės paskirties PET tempimo kreivės	49
3.17 pav. Techninės paskirties PA siūlo tempimo kreivė	49

Įvadas

Siekiant pagerinti cheminių pluoštų savybes arba jiems suteikti specialias funkcines savybes naudojami įvairūs priedai arba maišomi skirtingos rūšies polimerai – taip gaminami daugiakomponenčiai siūlai. Apžvelgiant naujausius tyrimus pastebėta itin plati naudojamų komponentų įvairovė – polimerai maišomi su metalų dalelėmis, natūralios kilmės medžiagomis: mira, propoliu, moliu, bei kitais cheminiais junginiais. Efektyviausias ir universaliausias procesas polimerinių siūlų gamybai - verpimas iš lydalo. Pastarasis verpimo būdas itin dažnai naudojamas, tačiau suformuotų siūlų struktūra ir savybės priklauso nuo naudojamos žaliavos ir verpimo technologinių parametrų. Verpimo iš lydalo būdu formuojami siūlai iš įvairių polimerų, vieni populiariausių – polietilentereftalatas (PET) ir poliamidas (PA). PET – plačiai panaudojamas polimeras, kadangi dėl didelės molekulinės masės jį galima formuoti įvairiais būdais. Dėl gerų mechaninių ir cheminių savybių, PET gaminiai vartojami įvairiose pramonės srityse – tekstilėje, medicinoje, gėrimų ir maisto indų gamyboje, žemės ūkyje, statybose. Taip pat, dėl aplinkosaugos reikalavimų, skiriamas dėmesys PET perdirbimui ir pakartotiniam panaudojimui. Verpimo iš lydalo būdu suformuoti siūlai yra atsparūs mikroorganizmų poveikiui, todėl naudojami chirurgijoje, o savybė absorbuoti drėgmę - naudinga medicininių tvarsčių gamyboje. PA šiuo metu yra vienas universaliausių polimerų dėl savo ypatumų – standumo, kietumo, atsparumo aukštai temperatūrai, nuovargiui ir dilimui. Taip pat iš PA lengva formuoti siūlus, todėl šis polimeras yra vienas svarbiausių tekstilės pramonėje. PA siūlai pasižymi tšsumu, todėl yra naudojami sportinės ir medicininės paskirties tekstilės audiniuose, norint jiems suteikti elastingumo – pavyzdžiui kompresiniams audiniams, aktyvinantiems kraujo ir limfos apytaką. Kadangi PA yra netoksiškas ir atsparus mikroorganizmų poveikiui, iš jo taip pat gaminami chirurginiai siūlai. Norint PET siūlams suteikti tšsumo, reikalinga įterpti polimerą kuris pasižymi šia savybe – šiuo atveju PA. Suformuotas dvikomponentis siūlas iš PET ir PA ne tik turėtų naujas mechanines savybes, bet ir galėtų būti panaudojamas techninės, medicininės paskirties tekstilėje, bei neaustinių pluoštų gamyboje.

Darbo aktualumas ir naujumas

Nuolatinis gijų savybių tobulinimas – aktuali tema tekstilės pramonėje. Literatūroje pateikiama dvikomponenčių siūlų savybių gerinimui skirtų komponentų įvairovė:

- Ö. Güzdemir [1] suformavo dvikomponentes gijas iš poli pieno rūgšties (PLA), sojos miltų ir sojos pupelių likučių. Soja pasirinkta kaip natūrali žaliava, kuri galimai pagreitintų PLA gijų suirimą, kuris yra aktualus gaminant neaustinius sanitarinius vienkartinio panaudojimo audinius, kurių nuolatinis augantis vartojimas teršia aplinką.
- S. Gaidukovs su bendraautorais [2] suformavo dvikomponentes medicininės paskirties poliamido (PA6) gijas su gintaro dalelėmis, kuris pasižymi priešuždegiminėmis ir gydomosiomis savybėmis.
- L. Gao [3] su bendraautorais suformavo PA6 gijas naudojant heksafenoksiciklotrifosfazoną (HCPC), norėdami sukurti liepsnai atsparias gijas.
- L. Rangasamy su bendraautorais [4] suformavo dvikomponentes PP gijas su molio nanodalelėmis, kuris, remiantis ankstesniais tyrimais su polimerais, suformuoja nanostruktūras iš nanodalelių sluoksnio ir polimero molekulinės grandinės, taip pagerindamas siūlo mechanines savybes.

Dėl atsparumo mikroorganizmų poveikiui iš PET gaminami įvairūs medicinės paskirties tekstilės gaminiai, pavyzdžiui iš „DuPont“ firmos PET *Dacron*[®], gaminami chirurginiai siūlai. Nors PET siūlai pasižymi geromis mechaninėmis savybėmis, tačiau jie nėra tąsus. Norint pagerinti šią savybę, reikia įterpti siūlus polimerą pasižymintį tąsumu – šiuo atveju PA. PA dėl savo mechaninių ir cheminių savybių taip pat plačiai panaudojamas įvairios paskirties tekstilėje. Todėl į PET įterpus PA galima suformuoti naujomis mechaninėmis savybėmis pasižymintį dvikomponenčius medicinines arba technines paskirties siūlus. Literatūroje nerasta duomenų, apie dvikomponenčių siūlų formavimą iš vieno dažniausiai naudojamų polimerų: PET ir PA6. Šio tyrimo naujumas – dvikomponenčio siūlo iš PET formavimas, naudojant naujos kartos PA6 granules (Rho nano, Lietuva) apdirbtas su sidabro nanodalelėmis.

Projekto tikslas ir uždaviniai

Projekto tikslas - suformuoti dvikomponenčius polietilenteraftalato (PET) / poliamido (PA) daugiagijus siūlus verpimo iš lydalo būdu ir nustatyti siūlų struktūrą bei mechanines savybes.

Projekto uždaviniai:

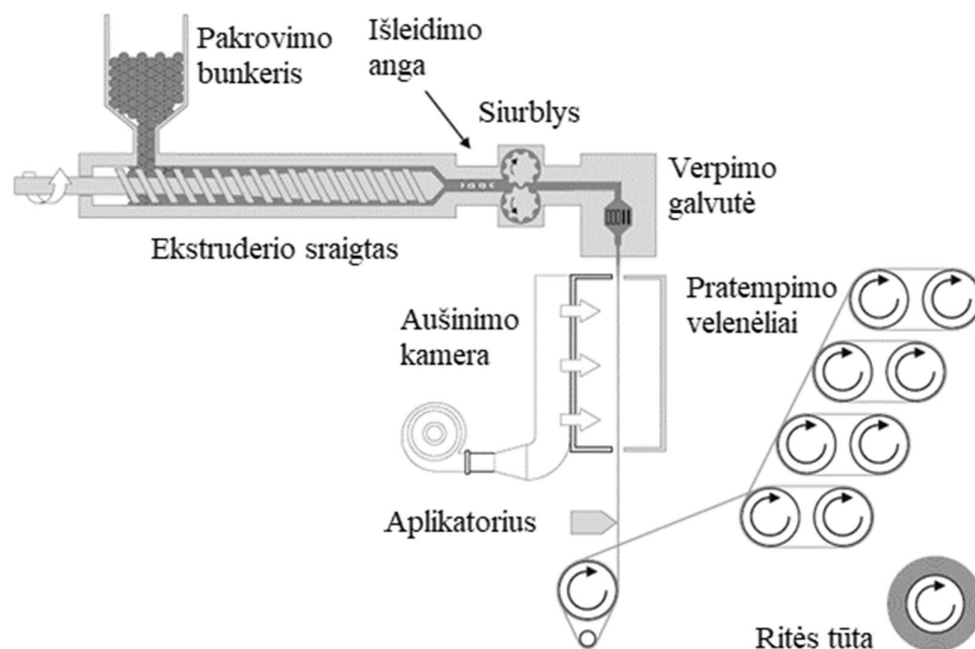
1. Nustatyti tinkamiausią polimerą dvikomponenčių siūlų su PA polimeru gamybai.
2. Suformuoti verpimo iš lydalo būdu PET ir dvikomponenčius PET/PA daugiagijus siūlus.
3. Nustatyti PA kiekio įtaką polimero mišinyje daugiagijų siūlų struktūrai.
4. Nustatyti PA kiekio įtaką polimero mišinyje daugiagijų siūlų mechaninėms savybėms.
5. Nustatyti pratempimo velenėlių temperatūros įtaką daugiagijų siūlų struktūrai.
6. Nustatyti pratempimo velenėlių temperatūros įtaką daugiagijų siūlų mechaninėms savybėms.

1. Literatūros apžvalga

1.1. Polimerinių medžiagų verpimas iš lydalo

Dirbtiniai siūlai naudojami jau nuo XVI amžiaus. 1665 m. Robert Hooke pirmasis pristatė idėją sukurti panašias į šilko gijas, kurias vėliau (1734 m.) pagamino René-Antoine Ferchault de Réaumur suformuodamas gijas iš skirtingų rūšių dervų. 1883 m. Joseph Swan iš nitroceliuliozės pagamino elektros lempučių gijas. 1938 m. kompanija „DuPont“ Vilmingtone, JAV, pristatė naują produktą – nailoną (poliamidą 6.6), pirmą komercinio naudojimo pluoštą, suformuotą verpiant iš lydalo, kuri išrado Wallace Carothers. Tais pačiais metais Paul Schlack sukūrė poliamidinį pluoštą - *Perlon*[®], kuris buvo itin svarbus svarbus Vokietijoje karo metu. Pirmasis poliesterio pluoštas - *Terylene*[®] (polietileno tereftalatas) buvo sukurtas 1941 m. Komercinis poliolefino pluoštas buvo pradėtas gaminti 1957 m., už kurį buvo suteikta Nobelio premija 1963 m [5].

Verpimas iš lydalo arba ekstruzija yra ilgų, vienodo profilio gijų formavimas. Verpimo iš lydalo procesui naudojamos granuliuotų arba miltelių pavidalo termoplastiniai polimerai. Ekstruzijai skirta įranga vadinama ekstruderiu, pagal kurio schemą galima paaiškinti verpimo iš lydalo procesą (1.1 pav.). Polimero granulės pilamos į pakrovimo bunkerį iš kurio keliauja į cilindrą. Cilindre sukasi pagrindinis ekstruderio komponentas – sraigtas. Sraigto paskirtis – transportuoti polimerą link filjerės, perduodant jam šilumos kiekį iš kaitinimo zonų ir homogenizuojant lydalą. Iš polimero granuliuotų susidariusi klampi masė – lydalas, išspaudžiama pro išleidimo angą ir patenka į siurblių. Siurblys tiekia pastovų lydalą kiekį į verpimo galvutę, kurioje lydalas prateka pro filtrą ir yra praspaudžiamas per filjerę [5, 6].



1.1 pav. Ekstruderio veikimo schema [5]

Filjerėje prasideda gijos formavimas iš polimero lydalo. Lydalas patenka į filjerės kanalus, per kuriuos tekėdamas suformuoja gijas. Filjerė gali turėti nuo vieno iki kelių šimtų kanalų, kurie yra

jautrūs dilimui, korozijai ir užsikimšimui, todėl svarbu, kad lydidas būtų tinkamai išfiltruotas. Gijų vienodumas ir kiekis priklauso nuo kanalų išsidėstymo filjerėje ir kanalų ilgio ir skersmens santykio, kuris parenkamas pagal polimero reologines savybes. Susiformavusios gijos patenka į aušinimo kamerą, ataušusios nukrepiamos pro gretinimo velenėlių, ties kuriuo aplikatoriaus yra padengiamos specialia alyva. Verpimo bloke gijos pratempiamos ant kaitinimų pratempimo velenėlių ir suformuotas siūlas yra suvejamas ant ritės tūtos [5, 6].

Ekstruzija – sudėtingas procesas, kurį įtakoja medžiagos savybės ir proceso technologiniai parametrai, kurie yra glaudžiai susiję ir priklausomi vienas nuo kito:

- naudojamo polimero savybės - lydimosi temperatūra, molekulinė masė ir kt.;
- polimero lydalo klampa, nuo kurios priklauso slėgis ekstruderyje;
- technologiniai gamybos (formavimo) proceso parametrai – sraigto sukimosi greitis, slėgis, lydalo tiekimo greitis, filjerės angų matmenys ir forma, pratampos velenėlių sukimosi greitis ir kaitinimo temperatūra [5, 6].

1.2. Polimerų, skirtų verpimui iš lydalo, ypatumai

Verpimo iš lydalo metu iš sintetinių polimerų formuojamos gijos. R. Hufenus su bendraautoriais [5] išskyrė šiuos pagrindinius reikalavimus polimerams naudojamiems verpimui iš lydalo:

- Polimeras lydomas žemesnėje nei suirimo (T_d) temperatūroje.
- Polimeras turi atlaikyti ekstruzijos temperatūrą ir šlyties deformacijas, t.y. pasižymėti šiluminiu stabilumu.
- Turėti optimalią (pakankamai didelę) molekulinę masę, kad gija pratempimo metu nenutruktų (per didelė molekulinė masė, atitinkamai, ir per aukšta polimero lydalo klampa, gali pabloginti ekstruzijos procesą).
- Polimeras turi pasižymėti polidispersiškumu (siauru molekulinės masės pasiskirstymu), kad užtikrintų pastovų polimero lydalo srautą;
- Turėti pakankamą makromolekulių judrumą, kad tempimo metu makromolekulės gebėtų orientuotis gijos tempimo kryptimi (dažniausiai naudojami polimerai turintys linijinės struktūros molekules);
- Polimeras turi pasižymėti vienodumu ir grynumu, norint išvengti proceso svyravimų ir filtrų užsikimšimo.

Polimerų, formuojamų verpimo iš lydalo būdu, fizikinės savybės pateikiamos 1.1 lentelėje.

1.1 lentelė. Populiariausių (dažniausiai naudojamų) polimerų, skirtų siūlų iš lydalo formavimui, fizikinės savybės [5]

Polimeras	Tankis ρ , g/cm ³	Stiklėjimo temperatūra T_g , °C	Lydimosi temperatūra T_m , °C	Suirimo temperatūra, T_d , °C
PA6	1,14	50	225	387
PA6.6	1,14	50	260	407
PET	1,39	75	260	402
PLA	1,25	60	165	321
PP	0,91	-15	170	399

Siūlų sandara apibūdinama jos elementais - gijomis. Pagrindiniai gijų rodikliai ir savybės:

- Trūkimo stipris – trūkimo apkrovos vertė iki gijos nutrūkimo, matuojama niutonais (N).
- Ištįsa ir tamprumas – tempiant gijas jos pailgėja ir deformuojasi. Gijose galimos tampriosios ir plastinės deformacijos. Polimerams taip pat būdingos elastinės ir klampiai tamprios deformacijos. Deformacijos priklauso nuo temperatūros, gijos struktūros, jėgų ir trukmės.
- Pailgėjimas – kuo daugiau gijos gali pailgėti veikiant atitinkamai jėgai, tuo geriau atlaiko smūgius ir daugkartines apkrovas [7].

Verpimo iš lydalo būdu gijos formuojamos iš poliesterio, poliamido ir poliolefinų.

1.3. Daugiakomponenčių siūlų formavimas

Daugiakomponenčių siūlų formavimo tikslas – sukurti naujomis savybėmis pasižyminčias gijas arba pagerinti esamas savybes. Daugiakomponenčiai arba dvikomponenčiai siūlai gali būti formuojami iš skirtingų polimerų ir/arba įmaišant į polimerus kitų medžiagų:

- dažikliai – pigmentai, dažai, anglis;
- dalelės, mažinančios polimero blizgesį – titano dioksidas (TiO_2), cinko oksidas (ZnO), žėrutis, optiniai balinimo agentai;
- antistatinės dalelės – anglis, anglies nano vamzdeliai, grafenas, ZnO ;
- antibakterinės medžiagos - TiO_2 , ZnO , sidabro jonai (Ag^+), vario jonai (Cu_2^+), cinko jonai (Zn_2^+), augaliniai ekstraktai;
- vandens/aliejaus repelentai – silikono ir fluoro junginiai [5];
- natūralios kilmės medžiagos – kanifolija, gintaras, propolis (bičių pikis), mira [2, 8, 9].

Daugiakomponenčiai siūlai gali būti formuojami keliais būdais. Paprasčiausias – polimerų ir kitų priedų mišinys paruošiamas rankiniu būdu ir pilamas į pakrovimo bunkerį. Ekstuderyje šis mišinys tampa homogenišku lydalu ir gijos suformuojamos praspaudžiant jas per filjerės kanalus, taip pat kaip ir vieno komponento gijas [6].

1.4. Siūlų iš polipropileno (PP) formavimas verpimo iš lydalo būdu

Polipropilenas (PP) – termoplastinis polimeras, pasižymintis mažu tankiu ($\rho=0,91 \text{ g/cm}^2$), geru cheminiu atsparumu ir gali būti apdorojamas įvairiais būdais, pavyzdžiui liejimu ar ekstruzija [5, 10]. Dėl atsparumo aukštai temperatūrai PP ypač tinkamas medicininių priemonių gamybai, kurios turi būti dažnai sterilizuojamos. Taip pat šis polimeras pasižymi atsparumu rūgštims ir kitoms cheminėms medžiagoms, tačiau nėra skaidus. PP lengvai gaminamas ir perdirbamas, dėl to yra pakankamai pigi žaliava [10]. Remiantis R. Hufenus su bendraautoriais duomenimis [5], PP siūlai pasižymi itin geromis (++) tempimo savybėmis ir atsparumu cheminėms medžiagoms, patenkinamu (+) atsparumu trinčiams, tačiau itin maža (-) grįžtamąja geba.

S. M. Gawish su bendraautoriais [11] verpimo iš lydalo būdu suformavo PP daugiagijus siūlus su Ag, Zn ir Ag ceolito nanodalelėmis (1.2 lent.). Nors autoriai darbe ir nepateikė matavimo paklaidų, galima teigti, kad Ag nanodalelių įterpimas neturėjo reikšmingos įtakos mechaninėms siūlų savybėms (1 - 4 bandinys). PP gijos turinčios mažiau nei 0,1 % Zn nanodalelių pasižymėjo didesniu tamprumo moduliu ir trūkimo ištįsa, todėl autoriai daro prielaidą, kad dvikomponenčių siūlų gamyboje Zn gali būti naudojamas kaip pagalbinė medžiaga PP gijų mechaninių savybių gerinimui. PP/1 % Ag ceolito gijų mechaninės savybės reikšmingai nepakito lyginant su grynais PP siūlais.

1.2 lentelė. Bandinių mechaninės savybės [11]

Bandinio nr.	Bandinio sudėtis	Pratampa	Ilginis tankis, denjė	Santykinė trūkimo ištįsa, %	Savitoji trūkimo jėga, gf/denjė	Tamprumo modulis, gf/denjė
1.	PP	4,05	410	68,30	3,65	34,60
2.	PP/0.025 % Ag	4,05	407	70,40	3,80	31,00
3.	PP/0.05 % Ag	4,05	404	64,00	3,60	31,30
4.	PP/0.1 % Ag	4,05	410	67,10	3,70	32,40
5	PP/1 % Ag ceolitas	4,05	289	65,10	4,00	31,40
6.	PP/0.025 % Zn	4,05	398	83,1	3,8	42,1
7.	PP/0.05 % Zn	4,05	399	90,8	3,9	43,50
8.	PP/0.1 % Zn	4,05	402	84,8	3,9	48,10
9.	PP	3,00	400	170,00	2,80	20,70
10.	PP/1 % Ag	3,00	400	145,70	2,40	22,90
11.	PP/0.5 % Zn	2,07	410	196,30	2,80	19,80
12.	PP/1 % Zn	2,07	410	209,20	2,80	19,00

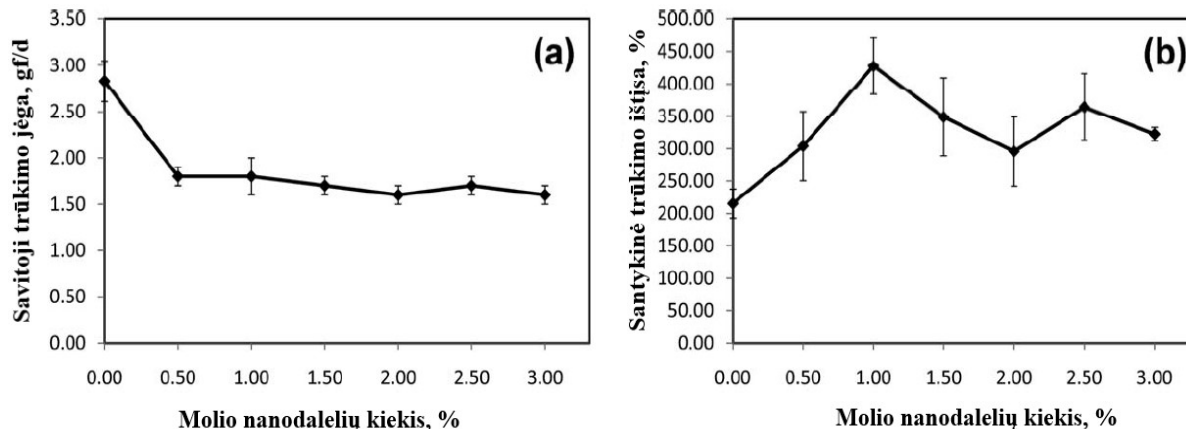
Taip pat darbe buvo nustatoma pratampos įtaka dvikomponenčių siūlių mechaninėms savybėms. Pratempimo metu gijų polimero makromolekulės orientuojamos, t.y. kreipiamos išilgai gijos. Kuo labiau pratempiama gija, tuo labiau ji ištįsta ir plonėja. Palyginus gryno PP bandinius nr. 1 ir 9, mažėjant pratampai taip pat sumažėjo suformuotų siūlių ilginis tankis, savitoji trūkimo jėga, tamprumo modulis, bet trūkimo ištįsa padidėjo. Gijos suformuotos esant mažesnei pratampai (2,07 – 3,00) pasižymi 2-3 kartus didesne santykinė trūkimo ištįsa – nuo 145,70 iki 209,20 %. Gijos suformuotos, kuomet pratampa – 4, pasižymi nuo 34 % iki 40 % didesnėmis savitosios trūkimo jėgos vertėmis, o tamprumo modulis padidėjo nuo 39 iki 61 % palyginus su rezultatais, esant mažesnei pratampai [11].

L. Rangasamy ir kiti [4] suformavo dvikomponentes PP gijas su molio nanodalelėmis, kuris, remiantis ankstesniais tyrimais su polimerais, suformuoja nanostruktūras iš nanodalelių sluoksnio ir polimero molekulinės grandinės. Tyrimo metu autoriai nusprendė panaudoti molio nanodaleles siekiant pagerinti PP gijų savybes, kadangi ankstesniuose tyrimuose molio nanodalelių ir polimerų junginiai pasižymėjo geresnėmis mechaninėmis savybėmis ir atsparumu liepsnai. Verpimo iš lydalo būdu suformuotos PP gijos su 0,5 – 3 % molio nanodalelių kiekiu (1.3 lent.).

1.3 lentelė. Bandinių sudėtis [4]

Bandinio nr.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Molio nanodalelių kiekis bandinyje, %	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0

Tyrimo metu nustatyta molio nanodalelių įtaka dvikomponenčių gijų mechaninėms savybėms (1.2 pav.).



1.2 pav. PP dvikomponenčių gijų su molio nanodalelėmis mechaninės savybės: a) savitoji trūkimo jėga, b) santykinė trūkimo ištįsa. [4]

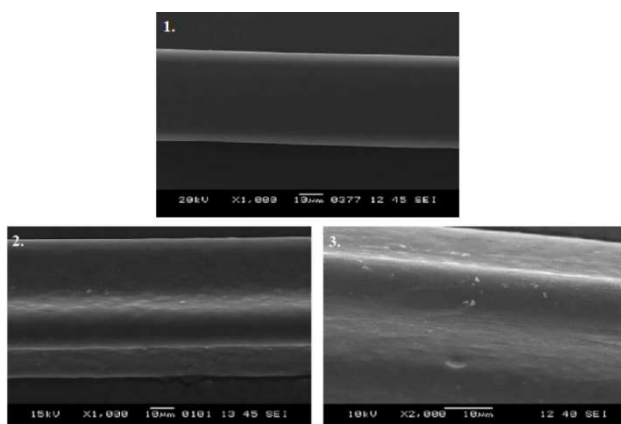
Gijų bandiniai, sudėtyje turintys molio nanonodalelių, pasižymėjo mažesnėmis savitosios trūkimo ribos vertėmis. Tačiau, nustatytas santykinės trūkimo ištįsos padidėjimas, esant daugiau nei 1 % nanodalelių kiekio PP. Autorių teigimu, remiantis tyrimų rezultatais galima daryti prielaidą, kad molio nanodalelės turi įtakos PP polimero molekulių grandinės pokyčiams [4].

Kaip jau buvo minėta, viena iš neigiamų PP savybių – jautrumas ultravioletiniams (UV) spinduliams. Todėl kuriant UV spinduliams atsparias gijas naudojamos pagalbinės medžiagos –TiO₂, ZnO. N. Erdem [12] suformavo PP gijas su TiO₂ nanodalelėmis ir nustatė jų įtaką UV atsparumui, gijų struktūrai ir mechaninėms savybėms (1.4 lent.).

1.4 lentelė. PP/TiO₂ bandinių mechaninės savybės [12]

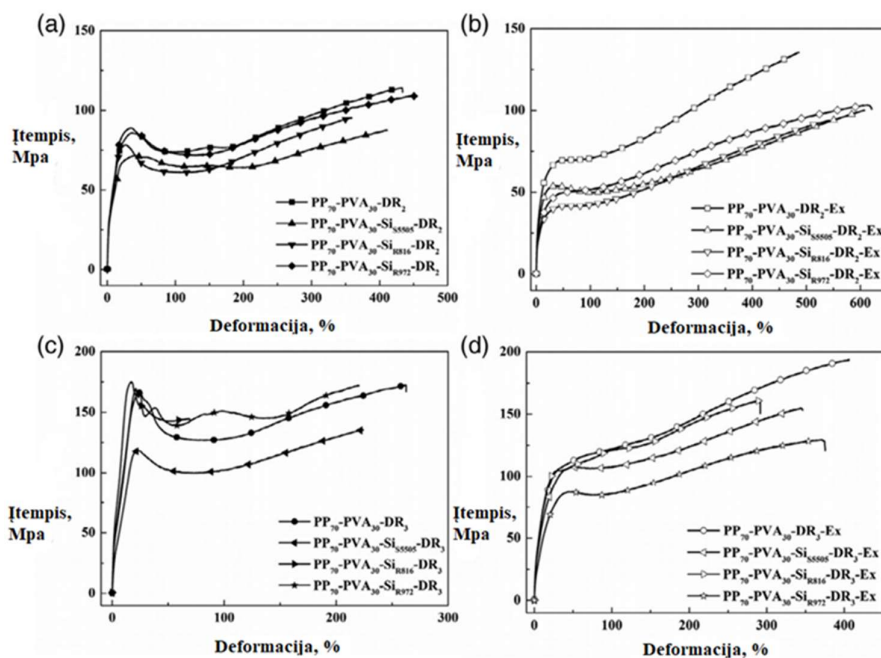
Bandinio nr.	TiO ₂ kiekis PP, %	Savitoji trūkimo jėga, gf/d	Ištįsa, %
1.	0	2,43	319,00
2.	0,3	2,23	309,20
3.	1	2,45	302,60
4.	3	2,31	302,11

Suformuotose PP gijose, kuriose TiO₂ kiekis nuo 0,3 % iki 3 % nanodalelių nustatyti nedideli mechaninių savybių pokyčiai. Tiriant gijų struktūrą su skenuojančiu elektroniniu mikroskopu (SEM) buvo stebimas TiO₂ dalelių pasiskirstymas polimere. Kuo didesnis TiO₂ kiekis PP, tuo didesni nanodalelių aglomeratai susidaro junginyje (3 pav.). Todėl, tyrimo autorius nurodo, kad siekiant geresnio UV spinduliuotės blokavimo, reikia užtikrinti tolygų UV spindulius blokuojančių dalelių pasiskirstymą polimere [12].



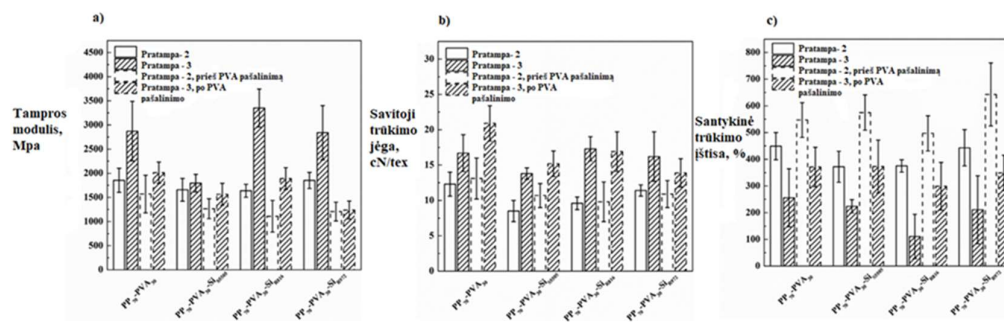
1.3 pav. Bandinių SEM nuotraukos: nr. 1 – PP gija, nr. 2 ir 3 PP gijos su 3 % TiO₂ [12]

X. Yan su bendraautoriais [13] nagrinėjo bifazių PP –polivinilalkoholis (PVA) gijų su skirtingos rūšies silicio nanodalelėmis (Si) formavimą verpimo iš lydalo būdu. Šiuo atveju PVA suformuoja „mazgelius“ PP gijų struktūroje, kurie pratempimo būdu įgauna elipsės formą. Tyrimų metu nustatyta, kad Si dalelių įterpimas neturi įtakos PP-PVA gijų skersmeniui. Tačiau PP-PVA gijų skersmuo sumažėjo apie 15 %, kai pratampa padidėjo nuo 2 iki 3. Autoriai nustatė, kad PP-PVA gijų kristališkumas padidėja, didėjant pratampai. Analogiški rezultatai nustatyti ir PP-PVA bandiniuose su Si (R972) ir Si (R816), tačiau bandiniuose su Si (S5505) rezultatai priešingi. Gijos, suformuotos esant pratampai - 2, pasižymėjo didesne nei 370 % santykinę trūkimo ištįsa. Mažiausiai mechaninės savybės pakito gijose su SiR972 dalelėmis, o PP70-PVA30 ir PP70-PVA30-SiR972 įtempio – deformacijos kreivės beveik identiškos. Atsižvelgdami į tai, autoriai teigia, kad SiR972 silicio nandalelės turi mažiausią įtaką PP gijų mechaninėms savybėms (1.4 pav.) [13].



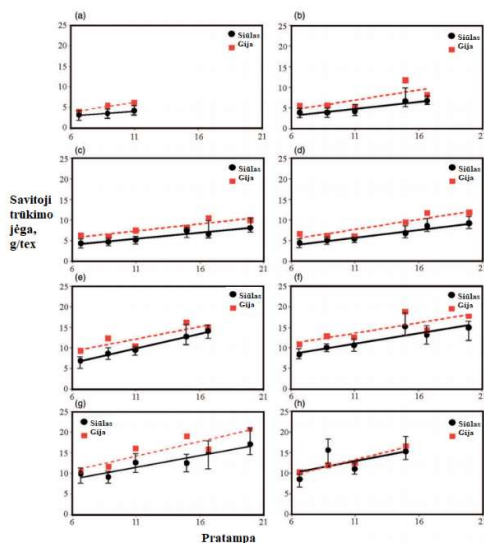
1.4 pav. Įtempių – deformacijos kreivės, su skirtingomis silicio nanodalelėmis: a) pratampa – 2, prieš PVA pašalinimą iš gijų, b) pratampa – 2, po PVA pašalinimo iš gijų, c) pratampa – 3, prieš PVA pašalinimą iš gijų, d) pratampa – 3, po PVA pašalinimo iš gijų [13]

Kitos dvi silicio dalelės - Si_{R816} ir Si_{S5505} lokalizuotos PVA fazėje, lėmė tamprumo modulio, savitosios trūkimo jėgos ir santykinės trūkimo ištisos sumažėjimą. Pratampos padidinimas nuo 2 iki 3 lėmė mechaninių savybių pagerėjimą, kurį parodo padidėjęs tamprumo modulis ir savitoji trūkimo jėga. Tačiau tamprumo modulis PP₇₀-PVA₃₀-Si_{S550}-DR₃ bandinyje padidėjo nežymiai, dėl susilpnėjusio kristališkumo PP fazėje pratempimo metu. Taip pat didėjant pratampai mažėja santykinė trūkimo ištisa. Palyginus gijų mechanines savybes esant skirtingoms pratampoms, nustatyta, kad silicio dalelės turi didesnę įtaką mechaninėms savybėms, kuomet pratampa mažesnė – 2 (1.5 pav.). PP₇₀-PVA₃₀-Si_{R816}-DR₃ gijos pasižymi trapumu, tačiau tamprumo modulis padidėjo įterpus Si_{R816} daleles. Akytosios PP gijos, iš kurių pašalintas PVA, pasižymėjo elastingumu, kurį lemia PP medžiagos savybės. Tamprumo modulis mažėjo, didėjant santykinėi trūkimo ištisai, t.y. gijų standumo sumažėjimą. Tačiau santykinė trūkimo jėga išliko beveik nepakitusi.



1.5 pav. PP70-PVA30 gijų mechaninės savybės su silicio nanodalelėmis [13]

Nagrinėjant PP siūlų formavimą su talku [14] nustatyta, kad didėjant pratampai, gijų ilginis tankis mažėja. Didinant pratampą, gijų makromolekulės orientuojasi viena kryptimi ir gijų skersmuo mažėja, o ilgis didėja, t.y. ilginis tankis mažėja. Gauti šio mokslinio tyrimo rezultatai koreliuoja su kitų autorių darbais [11, 13]. Dėl talko dalelių įdėjimo į PP, suformuotos gijos ir siūlai tapo trapesni, todėl autoriams buvo aktualu nustatyti optimalų talko ir PP santykį. 1.6 paveiksle vaizduojama pratampos įtaka suformuotų daugiagijų siūlų savitajai trūkimo jėgai, esant skirtingiems talko dalelių kiekiui PP.



1.6 pav. Savitoji trūkimo ribos priklausomybė nuo pratampos, esant skirtingiems talko kiekiams PP: a) 17 %, b) 15 %, c) 12 %, d) 10 %, e) 7 %, f) 5 %, g) 2 %, h) 0 % [14]

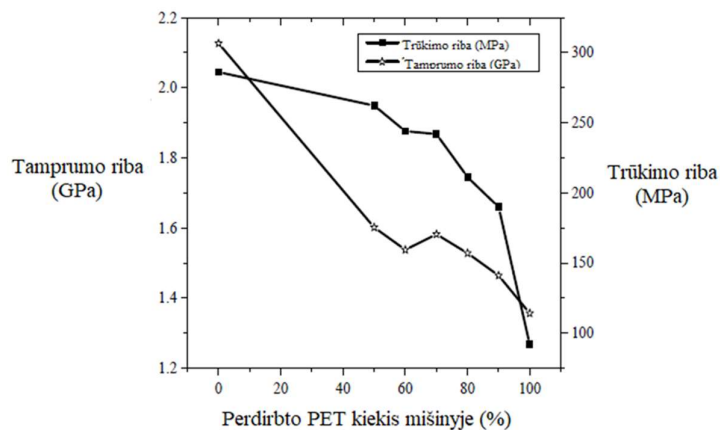
Pagal gautus rezultatus matyti, kad siūlų savitoji trūkimo jėga didėja, didėjant pratampai. Gijų ir daugiagijų siūlų atsparumas tempimui didėja, didėjant pratampai, kadangi polimero molekulės gijose orientuojamos t.y. lygiuojamos išilgai gijos kryptimi. Orientuotos gijos tampa atsparesnės tempimui, nes daugiau ta pačia kryptimi išsidėsčiusių molekulių geriau atlaiko gijos/siūlo tempimą. Bandymai parodė, kad nepriklausomai nuo talko kiekio, savitoji trūkimo jėga tendencingai didėja, didinant pratampą. Taip pat visuose bandiniuose gijų savitoji trūkimo jėga didesnė nei siūlų. Pagrindinė šio reiškinio priežastis – talkas netolygiai pasiskirstęs polimere ir aglomeruojasi atsitiktinėse gijų vietose per visą ilgį. Dėl skirtingai siūluose pasiskirsčiusių tempimo jėgų, visos gijos negali tinkamai jų atlaikyti tuo pačiu metu ir pradeda trūkinėti. Santykinė trūkimo ištįsa didėjant pratampai mažėjo, kadangi dalis molekulių jau buvo išsidėstę lygiagrečiai gijose. Taip pat gijų ištįsa mažėjo didėjant talko kiekiui, kadangi gijos prarado elastingumą ir tapo trapesnės. Kuomet mišinyje talko 17 %, gijų nebuvo įmanoma pratempti esant didesnei pratampai nei 11.

1.5. Siūlų iš polietileno tereftalato (PET) formavimas verpimo iš lydalo būdu

Polietileno tereftalatas (PET) – vienas plačiausiai gamyboje paplitęs termoplastikas iš poliesterio (PE) grupės. Dėl didelės molekulinės masės PET galima formuoti įvairiais metodais: ekstruzijos būdu gaminami gijos ir plėvelės, indai formuojami pūtimo būdu. PET yra atsparus mikroorganizmams ir nereaguoja su maisto produktais bei gėrimais, dėl to gali būti plačiai naudojamas maisto, farmacijos ir medicinos pramonėje. Medicinoje šis polimeras naudojamas dirbtinių kraujagyslių gamyboje. „DuPont“ firmos gaminamas PET, pavadinimu *Dacron*[®], naudojamas chirurginiams siūlams gaminti. PET gaunamas jungiantis monoetilenglikolio ir tereftalio rūgšties molekulėms, kurios tolesnės polikondensacijos metu susijungia į polimerines grandines [15]. PET linkęs absorbuoti skysčius, todėl prieš ekstruziją svarbu pašalinti vandens perteklių polimere. Drėgmė gali stipriai paveikti polimero lydimo procesą ir sukelti polimero skilimą ekstruzijos metu, todėl polimero granulės prieš ekstruziją gali būti džiovinamos džiovyklėje 170 °C – 185 °C temperatūroje, kuri yra pakankama išgarinti perteklinę drėgmę iš granulių [16]. Nors savybė absorbuoti drėgmę kenkia ekstruzijos procesui, tačiau ji naudinga galutiniam produktui, pavyzdžiui sportinės aprangos ar medicininių tvarsčių gamyboje. Nepaisant plataus PET panaudojimo, jis blogai suyra ir kelia aplinkosaugos problemas. Vienas iš PET utilizavimo būdų – deginimas. Tačiau deginant PET į atmosferą išskiriami nuodingi garai, keliantys pavojų sveikatai, prisidedama prie šiltnamio efekto, todėl PET perdirbimas ir pakartotinis panaudojimas yra itin aktualus šiuo metu. Remiantis R. Hufenus su bendraautorais duomenimis [5], PET siūlai pasižymi itin geromis (++) tempimo savybėmis, patenkinamu (+) atsparumu cheminėms medžiagoms, trinčiai, UV spinduliams ir grįžtamąja geba.

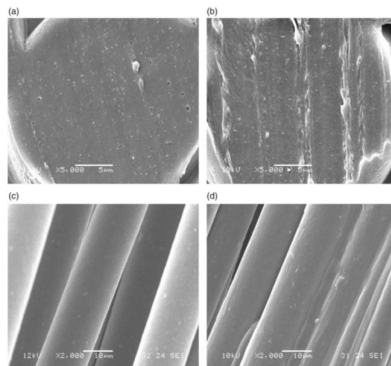
N. K. Barnman ir kiti [17] nagrinėjo grynus ir iš perdirbtų žaliavų PET granules, bei iš jų mišinių ekstruzijos būdu suformavo gijas. Tyrimo metu buvo analizuojamos suformuotų PET gijų mechaninės savybės. Tempimo bandymų metu buvo nustatomos gijų tamprumo ir trūkimo jėga (1.7 pav.). Siūlams iš gryno PET (100/0) gijų bandiniui nustatyta 306,71 MPa trūkimo riba, siūlams iš gryno PET ir perdirbto PET (santykis 50/50) nustatyta 175,34 MPa trūkimo riba t.y. 43 % mažesnė. Bandinyje iš perdirbto PET (santykis 0/100) nustatyta mažiausia trūkimo riba 114,90 MPa – beveik tris kartus mažesnė, palyginus su gryno PET bandiniu. Tamprumo riba atitinkamai buvo didžiausia gryno PET bandinyje (100/0) – 2,04 GPa, bandinyje 50/50 – 1,95 GPa ir perdirbto PET bandinyje (0/100) 1,27 GPa. Iš pateiktų duomenų galima matyti, kad gryno PET siūlai pasižymi geriausiais rezultatais, nes neperdirbtas PET polimeras turi aukštą molekulinės orientacijos laipsnį ir ilgesnes molekulių grandines. Mėginiai, kurių mišinyje buvo daugiau perdirbto PET pasižymėjo prastesnėmis atsparumo tempimui savybėmis dėl trumpesnių molekulių grandinių. Siekiant sumažinti išlaidas ir

užtikrinti perdirbto PET panaudojimą, formuojant mažo ir vidutinio atsparumo gijas iš lydalo, mišinyje galėtų būti 50 – 80 % perdirbto PET. Tačiau nerekomenduojama, kad perdirbto PET koncentracija būtų didesnė nei 80 %, kadangi suformuotos gijos pasižymi prastomis mechaninėmis savybėmis (17).



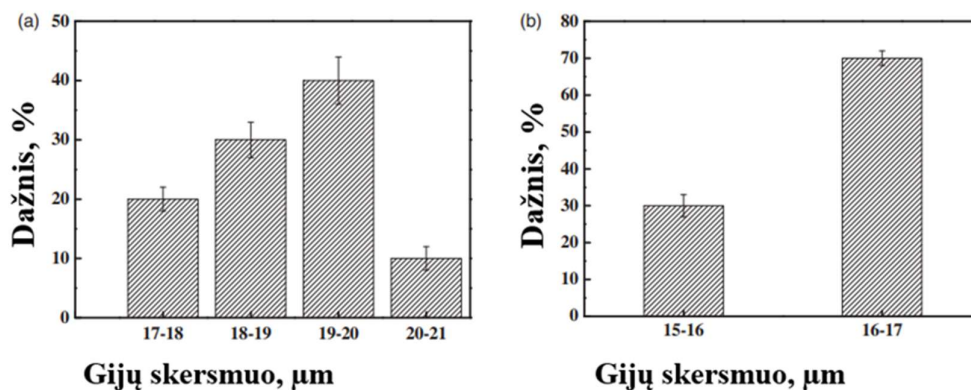
1.7 pav. Perdirbto PET poveikis bandinių mišiniuose tampumo ir trūkimo riboms (MPa) [17]

Z. Jiang ir bendra autoriai [18] verpimo iš lydalo būdu suformavo perdirbto iš plastiko butelių PET (R-PET) gijas ir tyrė technologinių parametru įtaką gijų gamybai, bei gijų mechanines, šilumines savybes ir struktūrą. Dėl didesnės klamos ir netolygaus polimero srauto, R-PET lydalo formavimui reikalinga aukštesnė verpimo temperatūra nei gryno PET. Eksperimento būdu buvo nustatyta optimali verpimo temperatūra – 290 °C. R-PET granulėse buvo aptikta polietileno (PE) ir polivinilchlorido (PVA) priemaišų, kurių klampa ir lydimosi temperatūros yra skirtingos. Atsižvelgiant į tai, kad priemaišos gali paveikti verpimo iš lydalo procesą, autoriai nagrinėdami pratempimo velenėlių greičius nuo 2800 iki 3300 m/min, nustatė optimalų greitį R-PET formavimui – 3000 m/min. Kadangi R-PET granulės dažniausiai gaminamos iš aliejaus, vandens ir gėrimų butelių, jose aptinkamos įvairios priemaišos (PE, PVA, PP, metalų dalelės ir pan.) atsirandančios dėl perdirbimo būdo ir žaliavų šaltinio. Šios priemaišos gali užkimšti filjerės kanalus ir sutrikdyti gijų formavimą, todėl optimalus nustatytas filjerės kanalų skersmuo R-PET gijų formavimui – 0,3 mm. Gijų struktūra nagrinėta pagal SEM nuotraukas, kuriose matomas gijų skerspjūvis ir paviršius (1.8 pav.)



1.8 pav. a) Gryno PET gijos skerspjūvis, b) R-PET gijos skerspjūvis, c) gryno PET gijų paviršius, d) R-PET gijų paviršius [18]

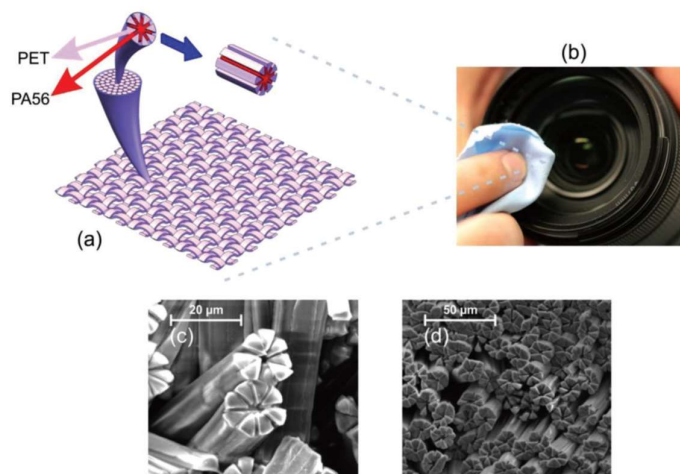
Palyginus gryno PET ir R-PET gijų skerspjūvius, matoma, kad R-PET gijos pasižymi netaisyklingu skerspjūviu. Netaisyklingą R-PET gijų skerspjūvį įtakojo drėgmės kiekis ir priemaišos granulėse. Tačiau R-PET ir gryno PET gijų paviršius vienodas ir lygus. Be paviršiaus ir skerspjūvio ypatumų, taip pat buvo nustatytas gijų skersmuo ir jų variacijos koeficientas (1.9 pav.). Atsižvelgiant į išmatuotų gijų variacijos koeficientą, galima teigti, kad gryno PET gijos yra vienodesnės, o R-PET gijų skersmens matmenys pasižymi didesne sklaida.



1.9 pav. Gijų matavimo skersmens matavimų pasiskirstymo dažnis: a) R-PET, b) grynas PET [18]

Tiriant gijų mechanines savybes, nustatyta, kad R-PET gijos pasižymi didesne savitąja trūkimo jėga ir mažesne santykinė trūkimo išlįsa nei gryno PET gijos, kurias galimai įtakojo aukštesnis molekulinės orientacijos laipsnis. Tai pat nustatyta, kad net turėdamos tą pačią cheminę struktūrą, R-PET gijų šiluminės savybės yra prastesnės nei gryno PET gijų [18].

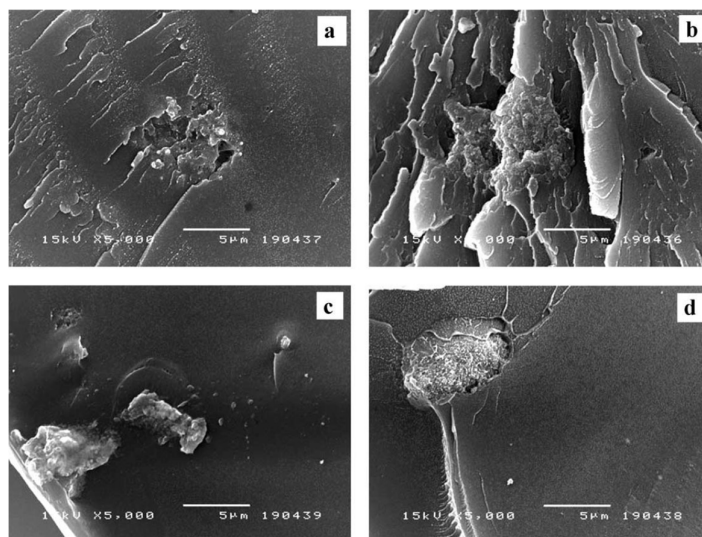
Y. Yan ir kiti [19] verpimo iš lydalo būdu suformavo dvikomponentes PET gijas su biologinio poliamido 56 (PA56) šerdimi, kaip tvarią alternatyvą komerciniams poliamidams (PA6 ir PA66). PET/PA56 gijos panaudojamos šluoščių, rankšluoščių, apmušalų, lietaus ir sportinių drabužių audinių gamybai (1.10 pav.).



1.10 pav. a) audinio iš PET/PA56 siūlų schema, b) PET/PA56 mikropluošto šluostė jautrių paviršių valymui, c,d) segmentuotos PET/PA56 gijos [19]

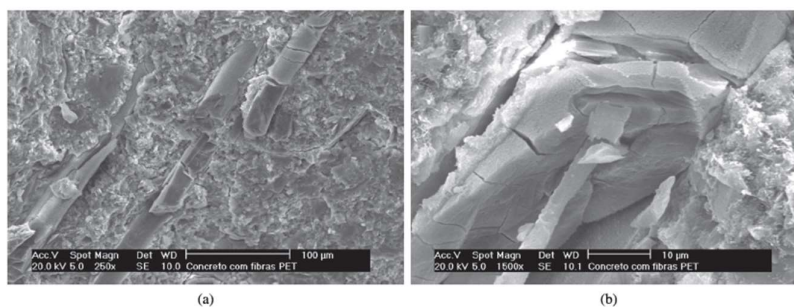
Tyrimo metu įrodyta, kad optimalus PA56 kiekis PET gijoje yra iki 10 %, kadangi didesnis PA56 šerdies santykis gijoje sąlygoja dvikomponentės gijos polimerų atsiskyrimą [19].

B. Kusktham [20] suformavo dvikomponentes PET gijas su neorganinėmis priemaišomis. Tyrimo metu buvo suformuotos ir palygintos PET gijos su keturiais užpildais – kalcio karbonatu (CC), kalcio silikatu (CS), magnio hidroksidu (MH) ir silicio dioksidu (SF) (1.11 pav.). Visi užpildai buvo apdirbti viniltrietoksisilanu (VTES) dietilo eteryje kambario temperatūroje. Dėl apdirbimo su VTES, pagerėjo neorganinių medžiagų aglomeracija polimere, suformuotų gijų hidrofobiškumas ir atsparumas karščiui. Tai pat užpildų įterpimas padidino gijų šiluminę varžą [20].



1.11 pav. SEM nuotraukos su PET gijose susidariusiais kompozitais: a) PET/CC, b) PET/CS, c) PET/MH, d) PET/SF [20].

F. Pelisser su bendraautoriais [21] savo darbe nagrinėjo perdirbto PET gijų panaudojimą sustiprinant betono konstrukcijas. Tyrimų metu buvo naudojamos 10, 15 ir 20 mm PET gijos, sudarančios 0,05, 0,18 ir 0,30 % tūrio dalies betone. Betono bandiniams buvo atlikti lankstumo ir smūgio testai po 28 ir 150 dienų. Įterptos PET gijos neturėjo reikšmingo pokyčio betono atsparumui gniuždymo jėgai ir elastingumo moduliui. Tačiau betono tamprumo modulis mažėja, didėjant gijų tūriui. Per 28 dienas betono atsparumas smūgiams ir lenkimui padidėjo, išskyrus bandinyje su 0,05 % PET gijų. Praėjus 150 dienų, nenustatyta šių savybių pagerėjimo dėl perdirbtų PET gijų suirimo šarminėje betono aplinkoje (1.12 pav.) [21].



1.12 pav. Suirusios PET gijos betone, didinimas: a) 250x, b) 1500x [21]

Remiantis literatūra, galima teigti, kad šiuo metu aktualus perdirbto PET pakartotinis panaudojimas formuojant gijas. Iš perdirbto PET pagamintų gijų mechaninės savybės prastesnės dėl trumpesnių

makromolekulių grandinių. Todėl siekiama suformuoti panaudojant kuo daugiau perdirbtos žaliavos, tačiau užtikrinant pakankamas mechanines savybes tolimesniam panaudojimui. Literatūroje nerasta daug darbų, kuriuose būtų formuojami dvikomponenčiai PET siūlai ir tiriamos jų mechaninės savybės.

1.6. Siūlų iš poliamido (PA) formavimas verpimo iš lydalo būdu

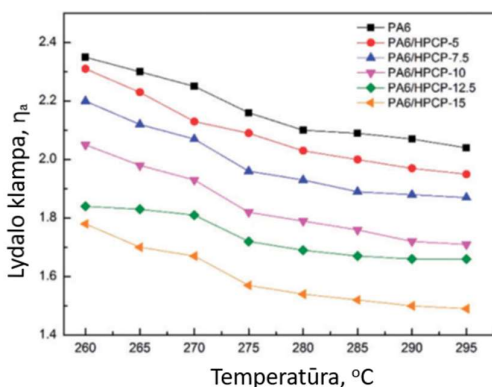
Poliamidas (PA) – antras pagal svarbą sintetinis polimeras tekstilėje po poliesterio (PES). PA naudojamas dirbtinių pluoštų gamyboje – kaprono, nailono, perlono – kadangi iš jo nesunku suformuoti siūlus [15]. PA6 ir PA6.6 yra du pagrindiniai pramonėje naudojami poliamidai. Dėl tvirtumo, tamprumo, gero sukibimo su guma, atsparumo dilimui ir cheminėms medžiagoms, PA gijos panaudojamos įvairiose srityse – padangų kordams, chirurginiams siūlams, frikciniams guoliams, šluostėms, siūlams, lynams ir tinklams. PA molekulės sudarytos iš amidinės grupės (–NH– CO–) ir nuo 2 iki 10 kartų pasikartojančios metileno grupės (–CH₂–) [5, 15].

L. Gao [3] su bendrautoriais, dviejų sraigčių ekstruderiu, suformavo PA6 gijas naudojant heksafenoksiciklotrifosfazeną (HCPC), norėdami sukurti liepsnai atsparias gijas. Tyrimo metu nustatyta HCPC įtaka verpimo iš lydalo procesui, struktūra ir mechaninės savybės. Gijos buvo suformuotos iš šešių mišinių (1.5 lent.).

1.5 lentelė. PA6 ir HPCP gijų bandinių sudėtis [3]

Bandinio nr.	1.	2.	3	4.	5.	6.
PA6, %	100	95	92,5	90	87,5	85
HPCP, %	-	5	7,5	10	12,5	15

Aukšta verpimo iš lydalo temperatūra gali pagreitinti polimero suirimą ir makromolekulių judėjimą gijose. Makromolekulės linkusios mažiau orientuotis gijose dėl mažos lydalo klampos esant aukštai lydalo temperatūrai. Bandinių klampa (η_a) pavaizduota 1.13 pav. esančiame grafike. Gryno PA6 lydalas pasižymėjo didžiausia klampa palyginus su kitais bandiniais, turinčiais HCPC. HCPC sumažino lydalo klampą ir padidino PA6/HPCP bandinių lydalo srautą. Didėjant lydalo temperatūrai visų bandinių klampa mažėjo, tačiau klampa kito lėtai esant aukštesnei nei 275 °C temperatūrai. Tačiau autoriai nustatė, kad esant HCPC daugiau nei 15 %, dalis filjerių užsikimšo. Tai galėjo nutikti dėl netolygaus HCPC pasiskirstymo polimere. Suformuotos bandinio nr. 4 gijos (PA6/HPCP-10) esant skirtingoms pratamos vertėm (4,4 – 4,8). Išmatuotų gijų skersmenys ir mechaninių savybių vertės pateiktos 1.6 lentelėje.

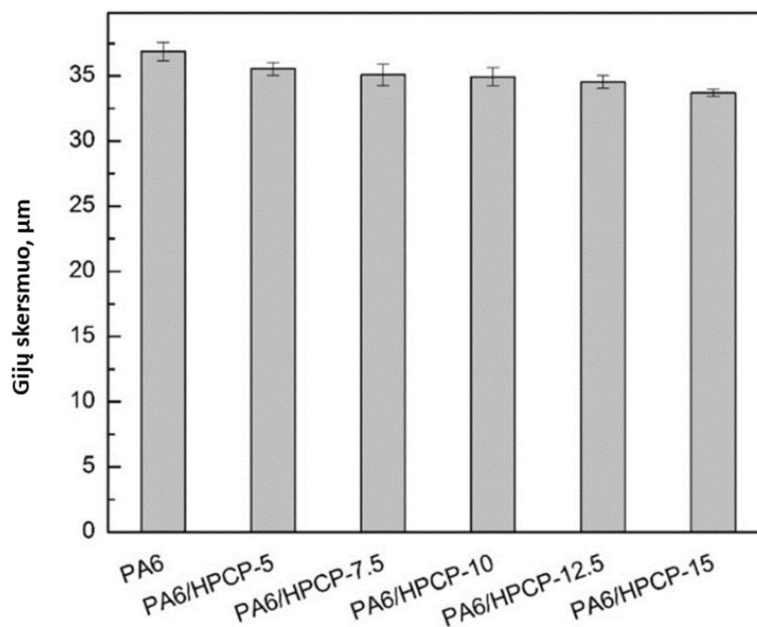


1.13 pav. Bandinių klampos priklausomybė nuo lydalo temperatūros [3]

1.6 lentelė. PA6/HPCP-10 gijų skersmuo ir mechaninės savybės [3]

Pratampa	Skersmuo, μm	Savitoji trūkimo jėga, cN/dtex	Santykinė trūkimo išťažsa, %
4,4	36,23 \pm 0,7	4,81 \pm 0,26	57,3 \pm 1,18
4,5	35,88 \pm 0,5	5,29 \pm 0,24	58,6 \pm 1,23
4,6	35,25 \pm 0,6	5,75 \pm 0,19	60,1 \pm 1,04
4,7	34,36 \pm 0,7	5,58 \pm 0,22	58,3 \pm 1,25
4,8	34,21 \pm 0,8	5,35 \pm 0,24	7,5 \pm 1,17

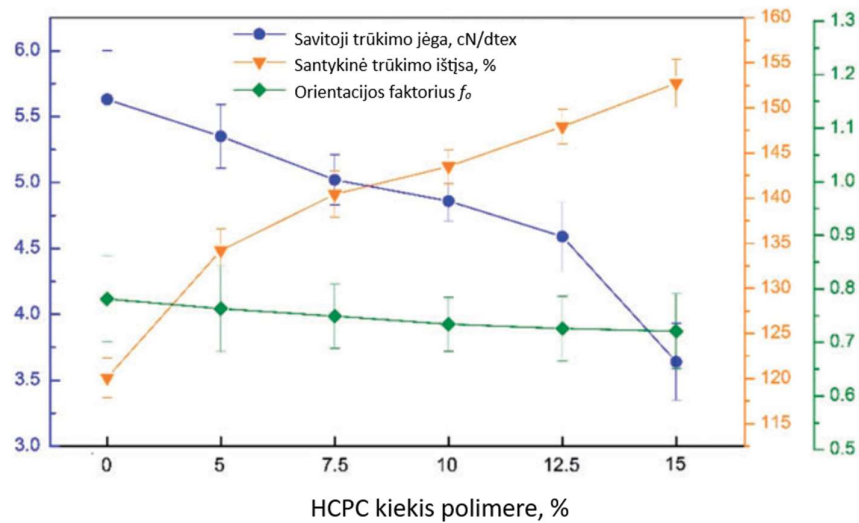
Gijų skersmuo nežymiai sumažėjo (6 % nuo pradinės vertės), didėjant pratampai. Priešingai nei tikėtasi, savitoji trūkimo jėga ir santykinė trūkimo išťažsa iš pradžių didėjo esant pratampai nuo 4,4 iki 4,6, tačiau sumažėjo kuomet pratampa 4,7 – 4,8. Autoriai tai paaiškina, kad dėl didesnės pratamos, gijose esančios makromolekulės „praslysta“ ir nutrūksta, todėl pablogėja mechaninės savybės. Atsižvelgus į šio bandinio rezultatus, kitų bandinių gijos buvo formuojamos esant pratampai – 4,6. Nustatyta, kad visų PA6 gijų skersmuo didėjant HCPC kiekiui nežymiai sumažėjo (1.14 pav.). Tai galima paaiškinti tuo, kad įterpus HCPC sumažėja polimero klampa, kuri yra susijusi su polimero laidumu ekstruzijos metu. Todėl autoriai teigia, kad ekstruzijos temperatūra ir lydalo tiekimo greitis gali turėti įtakos nedideliems gijų skersmens pokyčiams.



1.14 pav. PA6/HPCP gijų skersmens matmenys [3]

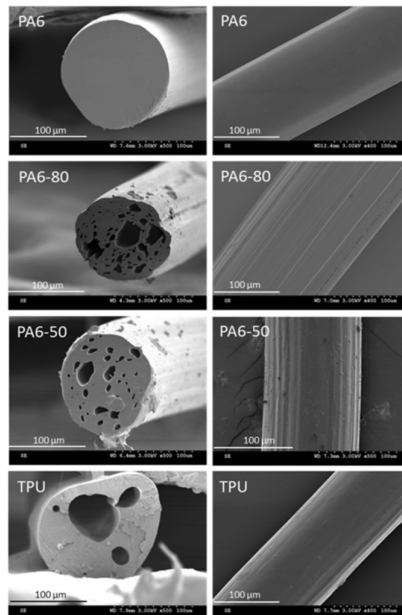
Tiriant HCPC įtaką PA6 gijų mechaninėms savybėms ir orientacijos faktoriui (f_0) buvo atlikti tempimo bandymai. Bandiniuose, kuriuose HCPC kiekis nuo 10 % iki 15 %, PA6 gijų savitoji trūkimo jėga sumažėjo nuo 5,36 iki 4,86 ir 3,64 cN/dtex – atitinkamai 14 % ir 35 %. Tuo tarpu, f_0 tendencingai mažėjo, didėjant HPC kiekiui. Tačiau dėl HCPC padidėjo gijų santykinė trūkimo išťažsa, kuri parodo suformuotų gijų tįsumą. Santykinė trūkimo išťažsa, esant 10% HCPC kiekiui polimere,

padidėjo 143,52 % (1.15 pav). Šį reiškinį galima paaiškinti tuo, kad HCPC medžiaga pasižymi plastiškumu.



1.15 pav. PA6/HCPC gijų mechaninės savybės [3]

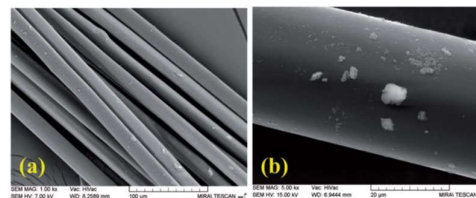
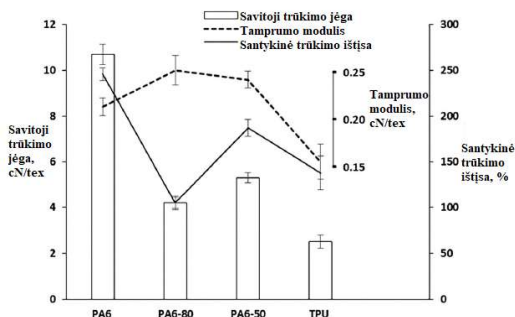
Verpimas iš lydalo gali būti panaudojamas kaip termomechaninis procesas mišrių plastiko atliekų perdirbime. Tuo remdamiesi S. Z. Kunchimon su bendraautoriais [22] dviejų sraigtų ekstruderiu suformavo PA6 ir poliuretano (TPU) gijas. Gijos buvo formuojamos esant lydalo temperatūrai 230 °C iš PA6 ir TPU santykiu 80/20 (PA6-80) ir 50/50 (PA6-50) pasižymėjo porėta struktūra, kadangi TPU lydalo ekstruzijos metu susidaro dujų burbuliukai (1.16 pav.).



1.16 pav. PA6 ir TPU dvikomponenčių gijų struktūra [22]

Dvikomponenčių PA6/TPU gijų mechaninės savybės yra geresnės nei grynų TPU gijų, bet mažesnės nei grynų PA6 gijų. (1.17 pav.). Gijose esančios poros sudaro silpnąsias grandis neigiamai paveikdamos mechanines savybes. Mažiau porėtos PA6-50 gijos pasižymi didesne savitąja trūkimo

jėga ir ištįsa nei PA6-80 gijos. Dvikomponenčių gijų tamprumo modulis yra nežymiai didesnis gijų iš gryno PA6 ir TPU. Santykinė trūkimo ištįsa PA6-80 gijose yra ženkliai mažesnė nei kituose bandiniuose. Taigi, dvikomponentės gijos PA6-80 ir PA6-50 yra silpnesnės nei PA6 gijos, tačiau turi geresnes mechanines savybes nei TPU gijos suformuotos esant tai pačiai ekstruzijos temperatūrai.



1.17 pav. PA6 ir TPU dvikomponenčių gijų mechaninės savybės [22]

1.18 pav. SEM nuotraukos: a) daugiagijis dvikomponentis siūlas PA6 95 %/gintaras 5 %, b) dvikomponentė gija [2]

S. Gaidukovs su bendraautoriais [2] suformavo dvikomponentes medicinines paskirties gijas PA6 gijas su gintaro dalelėmis, kuris pasižymi priešuždegiminėmis ir gydomosiomis savybėmis. Lydalas iš PA6 granulių ir gintaro dalelių buvo formuojamas dviejų sraigtų ekstrudieriu, dėl geresnio gintaro dalelių pasiskirstymo polimero matricoje. Ekstruzijai parinkta 255 °C temperatūra, norint užtikrinti mažesnę lydalo klampą ir gintaro dalelių dispersiją lydale. Eksperimentiniu būdu suformuotų gijų mechaninės savybės ir ilginis tankis, parinkus skirtingas pratampas, pateiktos 1.7 lentelėje.

1.7 lentelė. Dvikomponenčių PA6/gintaro gijų mechaninės savybės ir ilginis tankis [2]

Bandinio nr.	Sudėtis	Pratampa	Savitoji trūkimo jėga, cN/dtex	Santykine trūkimo ištįsa, %	Ilginis tankis, dtex
0	PA6 100 %	1,92	32,09	66,14	93,28
1	PA6 95 %/gintaras 5%	1,72	16,35	37,27	130,52
2	PA6 95 %/gintaras 5%	1,15	11,13	80,33	171,87
3	PA6 95 %/gintaras 5%	1,15	11,19	80,18	172,26

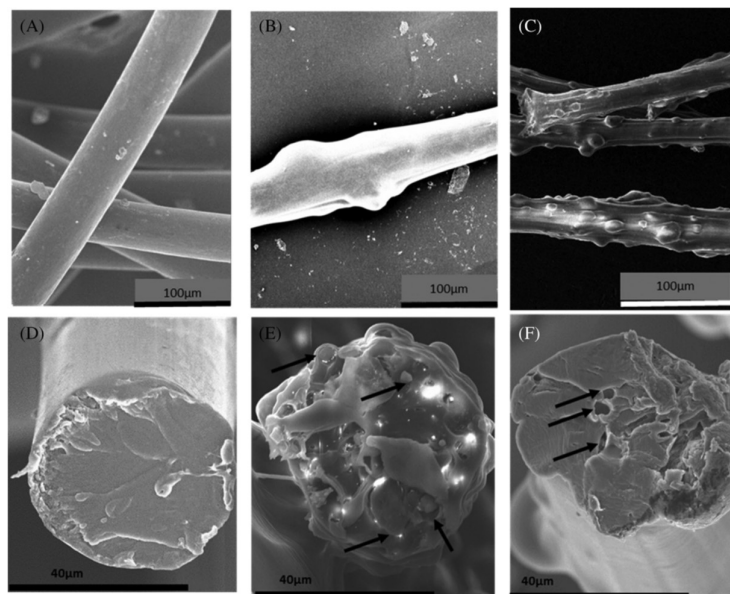
Gijų su gintaru savitoji trūkimo jėga sumažėjo 2 – 3 kartus palyginus su gijomis iš gryno PA6. Šiuo atveju dar reiktų pabrėžti, kad bandiniai 0 ir 1 skiriasi ir pratampa (1 bandinio pratampa yra 0,2 mažesnė nei 0 bandinio). Santykinė trūkimo ištįsa mažiausia bandinyje nr. 1. Autoriai daro prielaidą, remdamiesi ankstesniais darbais, kad gintaro dalelių aglomeracija polimere įtakojo mechaninių savybių sumažėjimą. Bandinių ilginis tankis, kaip ir buvo galima tikėtis, mažėjo didėjant pratampai. Tiriant gijų struktūrą SEM, nustatyta, kad gintaro dalelės tolygiai padengė apie 20 % gijos paviršiaus (1.18 pav.). Nors gijų su gintaru stiprumas sumažėjo apie 50 %, autoriai nurodo, kad daugiagijai siūlai su gintaru mechaninės savybės yra pakankamos jų maišymui su natūralios ir sintetinės kilmės siūlais naudojant išoriškai odos būklės gerinimui. Gintaro dalelės, pasiskirsčiusios PA6 gijos paviršiuje yra biologiškai suderinamos su oda ir nesukelia dirginimo.

Apibendrinat, kitų medžiagų įterpimas į PA turėjo neigiamos įtakos suformuotų gijų mechaninėms savybėms. PVA iš esmės pakeitė dvikomponentės gijos struktūrą iš vientisos į porėtą. Analogiškai, kaip ir darbuose su PP, pastebėta, kad elastingos medžiagos įterpimas sąlygoja santykinės trūkimo ištiesos padidėjimą.

1.7. Siūlų iš polipieno rūgšties (PLA) formavimas verpimo iš lydalo būdu

Poli pieno rūgštis (PLA) – biopolimeras, gaminamas iš pieno rūgšties. Pieno rūgšties žaliava – krakmolai, kuris dažniausiai išgaunamas iš kukurūzų. PLA yra vienas perspektyviausių iš bioskaidžių ir biologiškai suderinimų polimerų pramonėje, kadangi dėl mažesnio jautrumo mikroorganizmų poveikiui, natūralioje aplinkoje suskyla lėčiau nei kiti biopolimerai. PLA gijos gali būti formuojamos ekstruzijos bei elektrinio verpimo būdu. Ekstruzijos metu PLA pranašumai yra didesni verpimo greičiai, mažesnė apdorojimo temperatūra ir energijos sąnaudos. Nors PLA dažniausiai taikomas biomedicinos priemonių gamyboje, tačiau pastaraisiais metais išaugo PLA paklausa pluoštų, skirtų pakavimui ir audiniams, panaudojimui. R. Hufenus su bendraautoriais [5], palygindamas polimerų skirtų verpimui iš lydalo savybes, įvertino, kad PLA pasižymi patenkinamomis tempimo (+), atsparumo cheminėms medžiagoms ir UV spinduliams (+), grįžtamosios gebos (+) savybėmis, tačiau prastu atsparumu trinčiai (-).

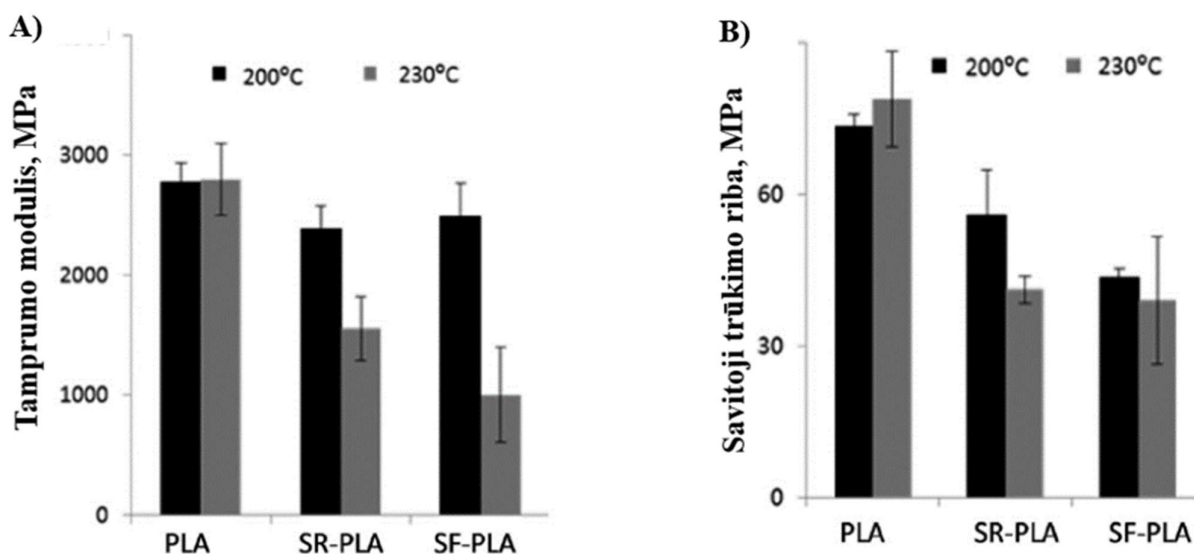
Ö. Güzdemir kartu su bendraautoriais [1] suformavo dvikomponentes gijas iš PLA ir sojos miltų, ir sojos pupelių likučių. Soja pasirinkta kaip natūrali žaliava, kuri galimai pagreitintų PLA gijų suirimą, kuris yra aktualus gaminant neaustinius sanitarinius vienkartinio panaudojimo audinius (servetėles, sauskelnes), kurių nuolatinis augantis vartojimas teršia aplinką. Gamybai pasirinktos medžiagos: sojų miltai (SF), sojų pupelių likučiai (SR) ir PLA, skirtas gijų gamybai. Prieš gamybos procesą, medžiagos buvo džiovinamos keturias valandas 80 °C temperatūroje. Dviejų sraigtų ekstruderiu dviem ekstruzijos skirtingoms temperatūroms – 200 °C ir 230 °C suformuotos gijos iš gryno PLA, gijos turinčios 5 % sojos miltų SF-PLA ir gijos turinčios 5 % sojos pupelių likučių SR-PLA. Suformuotų gijų 200 °C temperatūroje, nuotraukos pateikiamos 1.19 pav.



1.19 pav. Gijų suformuotų esant 200 °C ekstruzijos temperatūrai SEM nuotraukos: A – PLA, B – SF-PLA, C – SR-PLA, ir gijų skersmens nuotraukos D – PLA, E – SF-PLA, F – SR-PLA [1]

Vidutinis PLA gijų skersmuo $44 \pm 7 \mu\text{m}$, SR-PLA - $47 \pm 9 \mu\text{m}$, SF-PLA $52 \pm 13 \mu\text{m}$. Kaip teigia autoriai, nežymų skersmens padidėjimą gijose su sojos dalelėmis galėjo lemti sumažėjęs lydalo takumas. Dvikomponenčių gijų, suformuotų 200°C temperatūroje skersmenys nežymiai skyrėsi, tačiau suformuotų esant 230°C temperatūroje svyravo 23 ir $48 \mu\text{m}$. SEM nuotraukos parodo, kad PLA gijų paviršius tolygus, o dvikomponenčių – šiurkštus ir netolygus, dėl susidariusių sojos dalelių aglomeratų lydalo formavimo metu. Taip pat dvikomponentėse gijose susidarė tušios erdmės, iš kurių sojos dalelės „ištrūko“ ruošiant gijų bandiniu tyrimams.

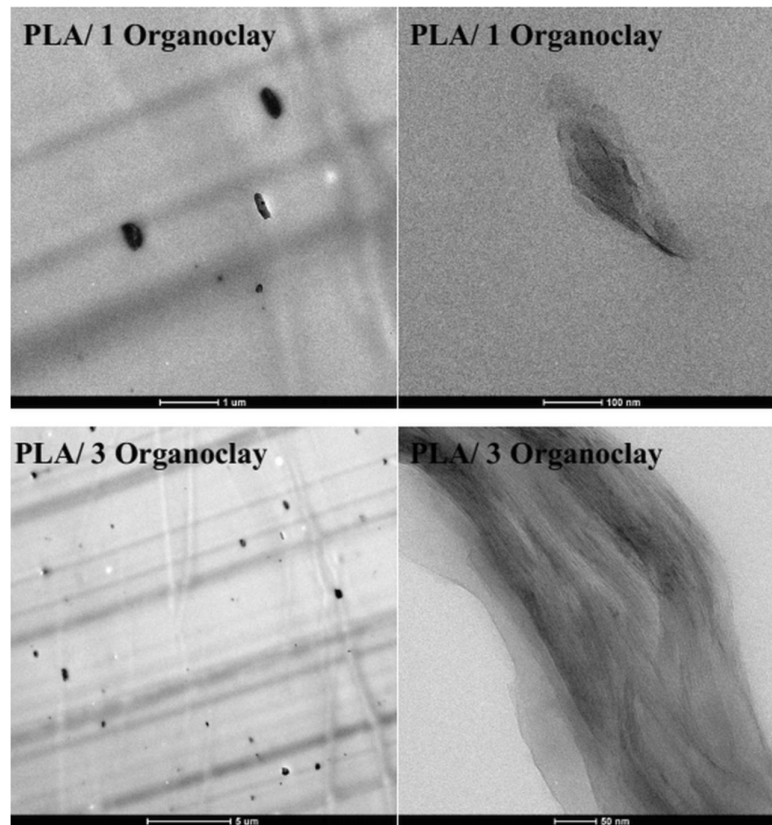
Nustatytos gijų, suformuotų esant 200 ir 230°C ekstruzijos temperatūroms, mechaninės savybės pateikiamos 1.20 paveiksle esančiose diagramose. 200°C formuotose gijose nustatytas tamprumo modulis $2,7 \pm 0,2$, $2,4 \pm 0,2$ ir $2,5 \pm 0,3$ GPa atitinkamai PLA, SR-PLA ir SF-PLA gijoms. Aukštesnė ekstruzijos temperatūra sąlygojo tamprumo modulio sumažėjimą SR-PLA ir SF-PLA gijose, tačiau neturėjo ženklios įtakos PLA gijoms. Žemesnį tamprumo modulį gijose su sojos dalelėmis sąlygojo mažas dalelių standumas.



1.20 pav. PLA ir dvikomponenčių gijų su molio dalelėmis mechaninės savybės: A – tamprumo modulis, B – savitoji trūkimo riba [1]

Savitoji trūkimo riba ženkliai sumažėjo dvikomponentėse gijose palyginus su PLA gijomis. Esant 200°C ekstruzijos temperatūrai nustatyta savitoji trūkimo jėga 74 ± 2 , 56 ± 9 , ir 44 ± 5 MPa atitinkamai PLA, SR-PLA ir SF-PLA gijoms. Sumažėjusias dvikomponenčių gijų stiprumines savybes autoriai paaiškina kaip prastą sukibimą tarp PLA ir sojos dalelių. Taip pat aukštesnė ekstruzijos temperatūra lėmė savitosios trūkimo jėgos sumažėjimą SF-PLA ir SR-PLA gijose, dėl sojos dalelių suirimo.

U. Tayfun ir M. Dogan [23] suformavo dvikomponentes gijas iš PLA ir molio dalelių, kuris naudojamas pagerinti kai kurių polimerų fizinių, cheminių bei mechaninių savybių pagerinimui. Dvikomponentės gijos suformuotos dviejų sraigtų mikroekstruderiu, esant 200°C ekstruzijos temperatūrai. Gijos pratemptos ant šildomų velenėlių, kurių temperatūra – 90°C , esant pratampai – 2,5. Transmisiniu elektroniniu mikroskopu (TEM) nuotraukose pavaizduotos gijos, sudėtyje turinčios 1 % ir 3 % molio dalelių (1.21 pav.).



1.21 pav. PLA su molio dalelėmis gijų nuotraukos - PLA ir 1 % molio dalelių, PLA ir 3 % molio dalelių [23]

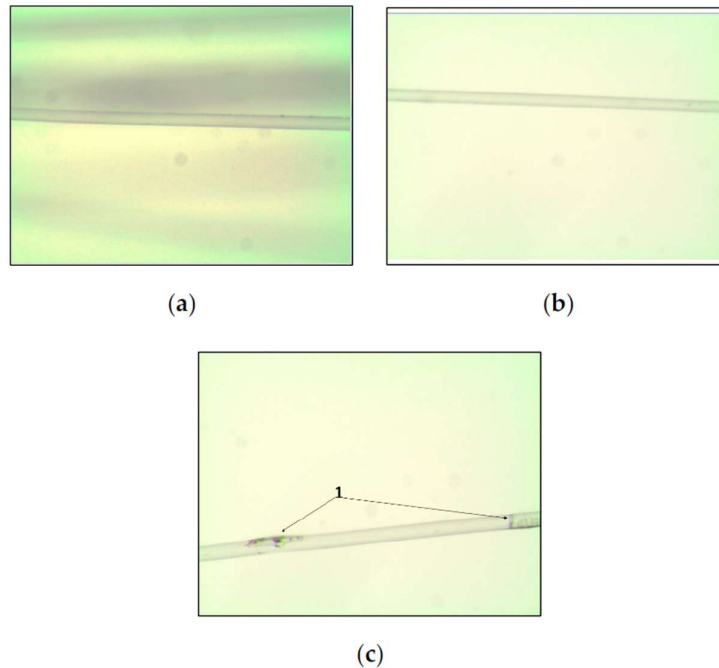
Remiantis TEM nuotraukomis, didėjant molio dalelių kiekiui polimere nuo 1 iki 3 %, formuojasi didesni molio dalelių aglomeratai polimere. Gijų mechaninės savybės pateiktos 1.8 lentelėje.

1.8 lentelė. PLA gijų su molio dalelėmis mechaninės savybės [23]

Bandinys	Trūkimo įtempis σ , (MPa)	Santykinė trūkimo ištįsa ϵ , %
PLA	146 ±4	62± 4
PLA/1 % molio dalelių	158 ±6	58± 3
PLA/3 % molio dalelių	138 ±7	49± 5

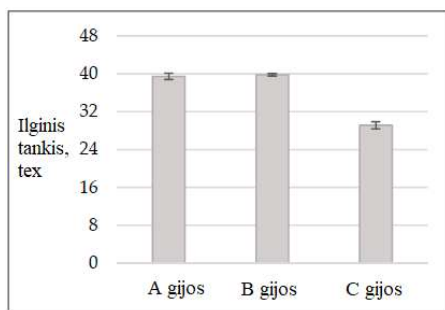
Didėjant molio dalelių kiekiui polimere, sumažėjo santykinė trūkimo ištįsa, kadangi molio dalelės sumažino polimero molekulių grandinės mobilumą. Trūkimo įtempis, įterpus 1 % molio dalelių, padidėjo 7 %. Bandinyje su 3 % molio dalelių yra 6 % mažesnė nei PLA gijų, dėl susidariusių didesnių dalelių agregatų, kurie sąlygoja silpnų grandžių atsiradimą gijose. Pagal gautus rezultatus, autoriai teigia, kad 1 % molio dalelių įterpimas į PLA, pagerina mechanines savybes, tačiau didesnis jo kiekis sąlygoja mechaninių savybių sumažėjimą [23].

E. Bolskis ir bendraautoriai [24] verpimo iš lydalo būdu suformavo siūlus iš PLA granulių kurios buvo apdorotos miros ekstraktais. Mira – natūralios kilmės medžiaga, naudojama medicinoje dėl antibakterinių ir priešgrybelinių savybių. Siūlai suformuoti vieno sraigto ekstruderiu, ekstruzijos temperatūra – 188 °C. Suformuoti trys bandiniai: gryno PLA siūlai (A), PLA/miros ekstrakto etanolio pagrindu (B) ir PLA/miros ekstrakto vandens pagrindu (1.22 pav.)

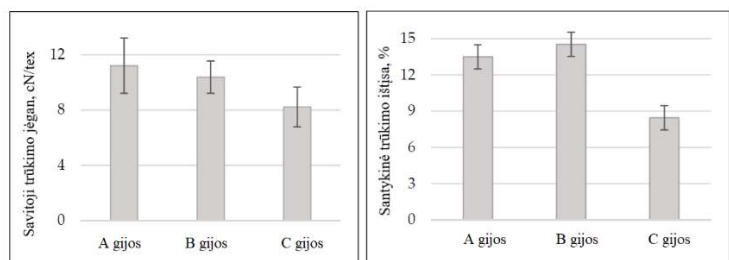


1.22 pav. Gijų nuotraukos: a) gryno PLA gija (A siūlai), b) gija iš PLA granulių apdorotų miros ekstraktu etanolio pagrindu (B siūlai), c) gija iš PLA granulių apdorotų miros ekstraktu vandens pagrindu (C siūlai). Numeriu 1 pažymėta neišsilydžiusios miros ekstrakto vandens pagrindu priemaišos [24]

Tyrimo metu buvo nustatytas gijų ilginis tankis ir mechaninės savybės. Gijų su miros ekstraktu vandens pagrindu (C) ilginis tankis sumažėjo 26 %, o etanolio pagrindu (B) – svyruoja paklaidų ribose (1.23 pav.). PLA granulių lydalą, apdorodoto miros ekstraktu vandens pagrindu, srautas sumažėjo apie 17 % ir tai sąlygojo C gijų ilginio tankio sumažėjimą.



1.23 pav. PLA gijų su miros ekstraktais ilginis tankis [24]



1.24 pav. Gijų mechaninės savybės [24]

Palyginus su gryno PLA (A) gijomis, C gijų savitoji trūkimo jėga sumažėjo 26 %, o santykinė trūkimo išlįsta sumažėjo 37 %. Atitinkamai B gijų savitoji trūkimo jėga sumažėjo tik 7 %, santykinė trūkimo išlįsta padidėjo 8 % (1.24 pav.). PLA granulių apdorojimas. Taigi, PLA granulių apdorojimas miros ekstraktais turi įtakos suformuotų gijų mechaninių savybių sumažėjimui.

Remiantis darbų su PLA rezultatais, galima teigti, kad priedai dvikomponenčių gijų gamyboje, turėjo įtakos mechaninių savybių sumažėjimui bei struktūros pokyčiams. Kuomet naudojamos medžiagos mechaninių savybių pagerinimui, medžiagų kiekis yra ribotas, kadangi dėl per didelio kiekio, įterptos dalelės aglomeruojasi taip paveikdamos polimero molekulių grandines ir jas susilpnindamos.

Apibendrinimas. Verpimo iš lydalo būdu gaminami vienagijai, daugiagijai siūlai, kurie naudojami įvairios paskirties tekstilės pluoštų ir neaustinių medžiagų gamyboje, taip pat gali būti panaudojami kaip pagalbinės medžiagos. Dažniausiai siūlai formuojami iš literatūros apžvalgoje nagrinėtų polimerų, tai PP, PET, PA ir PLA. Siekiant suteikti siūlams funkcines savybes, itin dažnai gaminami dvikomponenčiai siūlai, pavyzdžiui, į PLA įterpiamos gintaro dalelės, kad suteiktų siūlams antibakterines savybes, gryno poliuretano (TPU) siūlų mechaninės savybės pagerinamos maišant TPU su PA6. Dvikomponenčių siūlų gamyboje į polimerą įterpiami komponentai turi įtakos suformuotų gijų mechaninėms savybėms, struktūrai ir gamybos procesui. Pridedamos metalų, nanomolio ir kitos dalelės aglomeruojasi polimeruose, taip susilpnindamos polimero makromolekulių grandines ir neigiamai paveikdami suformuotų gijų mechanines savybes. Taip pat, pastebėta, kad jei pridedamas komponentas pasižymi elastingumu, galima tikėtis padidėjusios santykinės trūkimo ištįsos. Priemaišos polimere taip pat gali turėti įtakos gijų ilginiam tankiui, skersmens nevienodumui, paviršiaus netolygumui, porų atsiradimui. Norint pasiekti geresnį dalelių pasiskirstymą polimere reikia sumažinti lydalo klampą padidinant ekstruzijos temperatūrą. Nagrinėjant literatūros šaltinius, nustatyta, kad dažniausiai nagrinėjama polimero mišinio sudėties įtaka siūlų mechaninėms savybėms ir siūlų pratampos įtaka mechaninėms savybėms. Didinant pratampą, pagerėjo gijų mechaninės savybės ir sumažėja ilginis tankis, nes pratempimo metu gijos plonėja, o polimero makromolekulės orientuojasi, kristališkumo laipsnis didėja. Tačiau nerasta literatūros šaltinių, kuriuose būtų nagrinėjama pratempimo velenėlių temperatūros įtaka siūlų mechaninėms savybėms. Juk pratempimo metu, orientuojanti gijų makromolekulėms, pratempimo velenėlių temperatūra, tikėtina, taip pat turi įtakos siūlų struktūrai. Nagrinėjant literatūros šaltinius apie PET gijų formavimą, pastebėta, kad itin didelis dėmesys skiriamas, dėl suprantamų aplinkosaugos reikalavimų, PET siūlams iš gryno ir perdirbto PET polimero. PET siūlai naudojami tiek techninės paskirties gaminiams, tiek medicinoje, todėl siekiant padidinti jų tąsumą, reikia įterpti polimerą pasižyminti tąsumu, šiuo atveju pasirinktas PA6. PA6 taip pat plačiai naudojamas medicinoje, todėl PET/PA6 galėtų būti naudojamas medicininės paskirčiai gaminiams. Atsižvelgiant į tai, suformuluotas darbo tikslas ir uždaviniai.

2. Darbo metodologija

2.1. Naudotos medžiagos

Tyrimo metu siūlų formavimui naudoti polimerai pateikti 2.1. lentelėje.

2.1 lentelė. Naudotų polimerų sąrašas

Eil. Nr.	Medžiagos pavadinimas	Kompanija, šalis gamintoja
1.	Polipieno rūgšitis (PLA)	NatureWorks, JAV
2.	Polipropilenas (PP)	Basel, Vokietija
3.	Polietileno tereftalatas (PET) NEOPET82 FR	Neogroup, Lietuva
4.	Poliamidas (PA6) (Sidabro (Ag) koncentracija - 0,18 %)	Rho nano, Lietuva

2.2 lentelė. Naudotų polimerų fizikinės ir mechaninės savybės [5]

Savybė	Polimeras			
	PLA	PP	PET	PA6
Lydimosi temperatūra T_m , °C	165	170	260	225
Skilimo temperatūra T_d , °C	321	399	402	387
Tankis ρ , g/cm ³	1,25	0,91	1,34	1,14

2.2. Polimerų mišinių paruošimas

Tyrimuose naudoti polimerų bandinių mišiniai ir jų sudėtis pateikiama 2.3 lentelėje.

2.3 lentelė. Naudotų polimerų mišiniai ir jų sudėtis

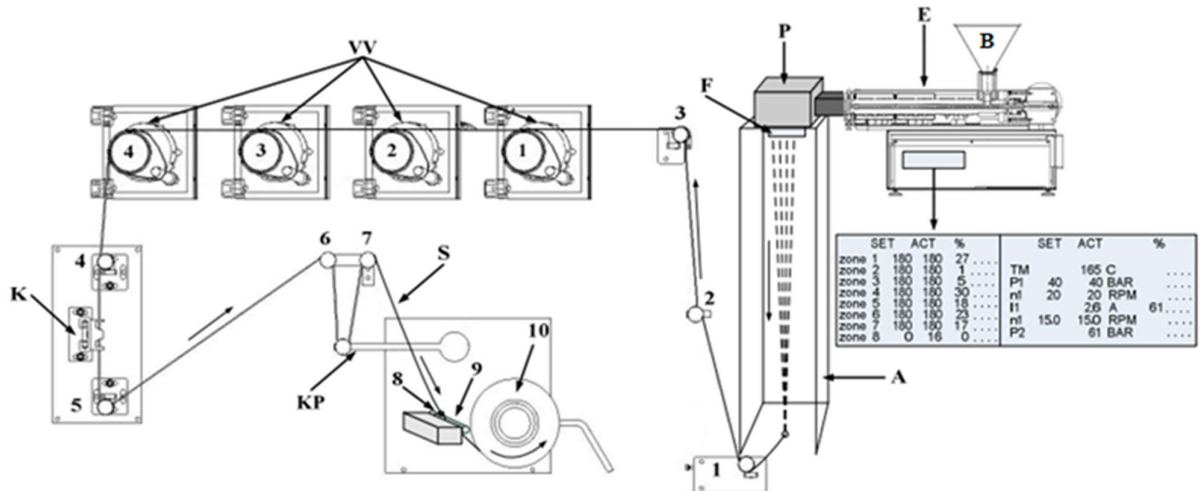
Bandinio kodas	Polimerai	Bandinio sudėtis, %
P01	PLA/PA6	95/5
P02	PP/PA6	95/5
P04	PET	100
P05	PET/PA6	95/5
P06	PET/PA6	90/10

Reikiamas polimerų kiekis buvo pasvertas antros klasės analitinėmis svarstyklėmis KERN EW150-3M (Kern & Sohn GmbH, D-72336 Balingen, Vokietija) (Gamybos inžinerijos katedra, KTU). Granulės sumaišytos rankiniu būdu ir pakrautos į ekstruderio bunkerį.

2.3. Polimero lydalo paruošimas

Polimero lydalo paruoštas COLLIN® CMF 100 įrenginiu (Dr. Collin GmbH, Vokietija), esančiu Gamybos inžinerijos katedroje (KTU). COLLIN® CMF 100 – nepertraukiamo veikimo vienasraigtis

(L/D = 25:1) ekstruderis, kurio veikimo principą ir schemą savo darbe detaliai pateikė K. Krikštanavičienė (2.1 pav.). Ekstruderio paskirtis – transportuoti polimerą iki filjerės (siūlų formavimo metu), užtikrinant reikiamą slėgį ir lydalo konsistenciją.



2.1 pav. Principinė COLLIN CMF 100 įrenginio schema: B- pakrovimo bunkeris, 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 [6]

Į pakrovimo bunkerį (B) pakraunamas polimero granulių mišinys. Pagrindinė ekstruderio (E) sudedamoji dalis - sraigtas, transportuoja polimerų cilindre link filjerės, perduodamas polimerams šilumos kiekį ir homogenizuojant. Šilumos kiekis tiekiamas cilindru iš 7 kaitinimo zonų. Zonos yra nepriklausomos viena nuo kitos, temperatūra parenkama ir fiksuojama nuo 0 °C iki 300 °C priklausomai nuo pasirinktų medžiagų. 2.4 lentelėje pateikti duomenys formuojant dvikomponenčius lydalus [6].

2.4 lentelė. Lydalo bandinių sąrašas

Bandinio nr.	Bandinio mišinio sudėtis	Lydalo temperatūra, T_{lyd} , °C
L01	PLA + PA6	190
L02	PP + PA6	250
L03	PET + PA6	240

2.4. Daugiagijų siūlų gamybos procesas

Cilindre susidaręs polimerų lydalis išspaudžiamas iš išleidimo angos ir patenka į verpimo galvutę. Pagrindinė verpimo galvutės sudedamoji dalis – siurblys (P), kurio paskirtis tiekti pastovų polimerų lydalo kiekį į galvutę. Tuomet lydalo srovė pratekėjus pro smėlį ir filtrą, patenka į skirstytuvą. Skirstytuve lydalis paskirstomas po lydalo kanalus ir išteka per filjerės (F) verpimo purkštukų angas. Suformuotos gijos patenka į aušinimo bloką, kuriame yra jos sustingsta ir ataušta. Iš šachtos 24 gijos tiekiamos į pratempimo bloką per tiesinimo ritinėlių (1) ir nukreipimo velenėlius (2-3). Tiesinimo ritinėlyje gijos sudrėkinamos specialia alyva, skirta siūlų gamybai. Pratempimo bloke yra keturi verpimo velenėliai (VV), kurie valdomi atskirai. Velenėlių sukimosi greičio diapazonas yra nuo 50 ÷

800 m/min ir temperatūros diapazonas nuo 0 °C iki 220 °C. Velenėliai šildomi indukcinio būdu. Per reguliavimo vožtuvą ir žarną patenkantis oras ($\geq 0,7$ MPa) kompaktuoja siūlo gijas (K). Kompaktuotas siūlas tiesiamas per kreipiamuosius velenėlius (4-5), kontrolinio matavimo prietaiso petį (KP) ir kreipiamąjį velenėlį (6-7). Tuomet siūlas uždedamas į kreiptuvą (8) bei apvyniojamas aplink mažo kampo velenėlį (9) ir ritės tūtą (10) [6].

Iš pradžių suformuoti trys lydalo bandiniai, siekiant nustatyti kaip PA granulės lydosi polimeruose. Atsižvelgus į gautus rezultatus, toliau buvo formuojami siūlai iš PET ir PA6 granulių. Siūlų formavimui parinkti nekintantys ekstruzijos parametrai (2.5 lent.).

2.5 lentelė. Ekstruzijos technologiniai parametrai

Parametras	Vienetai
Ekstrudierių zonų temperatūra T1-6, °C	255
Ekstrudierių zonų temperatūra T7, °C	250
Sraigto sukimosi dažnis n_1 , min^{-1}	15
Ekstruderio slėgis P1, MPa	2
Lydalo tiekimo greitis n_2 , min^{-1}	15
Gijų skaičius, vnt.	24

Suformuotos trys siūlų bandinių serijos – gryno PET (A01 – A03), esant 5 % PA6 (B01 – B04) ir vienas bandinys esant 10 % PA6 granulių kiekiui mišinyje (C01) . Bandinių sudėtis ir technologiniai verpimo proceso parametrai pateikti 2.6 lentelėje.

2.6 lentelė. Technologiniai verpimo proceso parametrai

Bandinio nr.	Bandinio mišinio sudėtis		Verpimo velenėlių temperatūra, T_{1-4} , °C	Pratampa, D_{1-4}
	PET, %	PA6, %		
A01	100	-	60	2,39
A02	100	-	70	2,39
A03	100	-	80	2,39
B01	95	5	60	2,39
B02	95	5	70	2,39
B03	95	5	80	2,39
B04	95	5	90	2,39
C01	90	10	90	2,39

2.5. Daugiagijų siūlų ilginio tankio nustatymo metodika

Siūlo storį įprasta apibūdinti ilginiu tankiu – siūlo mase tenkančia vienetiniam ilgiui. Ilginis tankis ($T = 1\text{g/km} = 1\text{tex}$) buvo nustatomas pasveriant 10 metrų sruogas antros klasės analitinėmis svarstyklėmis KERN EW 150-3M (Gamybos inžinerijos katedra, KTU). Visų bandinių vidutinis ilginis tankis buvo apskaičiuotas atlikus individualius penkis matavimus 0,001 g tikslumu ir suapvalinant rezultatus iki 1 tex.

2.6. Daugiagijų siūlų struktūros nustatymo metodika

Suformuotų siūlų struktūra buvo tirta optiniu mikroskopu Nikon Eclipse E200 (Nikon Corporation, Japonija) esančiu Gamybos inžinerijos katedroje (KTU) ir programine įranga Infinity Analyze and Capture (Gamybos inžinerijos katedra, KTU). Bandiniai buvo vertinami lyginant jų nuotraukas esant vienodam didinimui (40 ir 100 kartų didinimui, naudojant 4X ir 10X objektyvus). Gijų skersmuo nustatytas naudojantis programinės įrangos fotografavimo ir matavimo funkcijomis. Kiekvienoje nuotraukoje buvo išmatuojamas gijos skersmuo laisvai pasirinktoje vietoje. Vidutinis gijų skersmuo nustatytas atlikus penkiasdešimt matavimų kiekvienam bandiniui.

2.7. Daugiagijų siūlų mechaninių savybių nustatymo metodika

Suformuotų bandinių mechaninės savybės buvo įvertintos naudojantis universalia tempimo mašina Zwick/Z005 (Zwick GmbH & Co. KG, Vokietija), naudojant testXpert® programinę įrangą (Gamybos inžinerijos katedra, KTU). Visi bandiniai bandyti vienodomis sąlygomis iki siūlo nutrūkimo:

- Atstumas tarp spraustuvų – 100 mm;
- Tempimo greitis – 500 mm/min;
- Vieno bandinio bandymų skaičius – 30.

Bandymų rezultatai pateikiami skaitine ir grafine formomis. Iš gautų siūlų tempimo diagramų buvo nustatytos siūlų savitosios trūkimo jėgos (f , cN/tex), santykinės trūkimo ištįsos (ε , %), ir trūkimo jėgos (F , N) ir trūkimo darbo (W , J) vertės.

2.8. Rezultatų statistinė analizė

Matavimo rezultatams atlikti statistiniai skaičiavimai [25]:

- aritmetinis vidurkis (\bar{x});
- pasikliautinė paklaida (Δ):

$$\Delta = \frac{t_{\alpha} \cdot s}{\sqrt{n}}; \quad (2.1)$$

k_{α} – normalinio pasiskirstymo koeficientas, priklausantis nuo pasirinktos pasikliautinės tikimybės α ,
 s – vidutinis kvadratinis nuokrypis, n – stebėjimų skaičius.

- Pasikliautinė paklaida, kuomet stebėjimų skaičius $n < 30$:

$$\Delta = \frac{t_{\alpha} \cdot s}{\sqrt{n}}; \quad (2.2)$$

$\frac{t_{\alpha}}{\sqrt{n}}$ – santykis, atitinkantis pasirinktą pasikliautinę tikimybę α ir stebėjimų skaičių n , pateikimas matavimų rezultatų ir jų sklaidos pasikliautinių intervalų koeficientų lentelėse.

- Variacijos koeficientas (v):

$$v = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 \%; \quad (2.3)$$

Dviejų bandymų rezultatų palyginimui, kuomet buvo keičiami proceso parametrai, naudojamas Stjudento koeficientas t . Palyginami du rezultatų vidurkiai – prieš ir po technologinio proceso pakeitimo. Lyginant vidurkius \bar{x}_1 ir \bar{x}_2 taikomas t kriterijus:

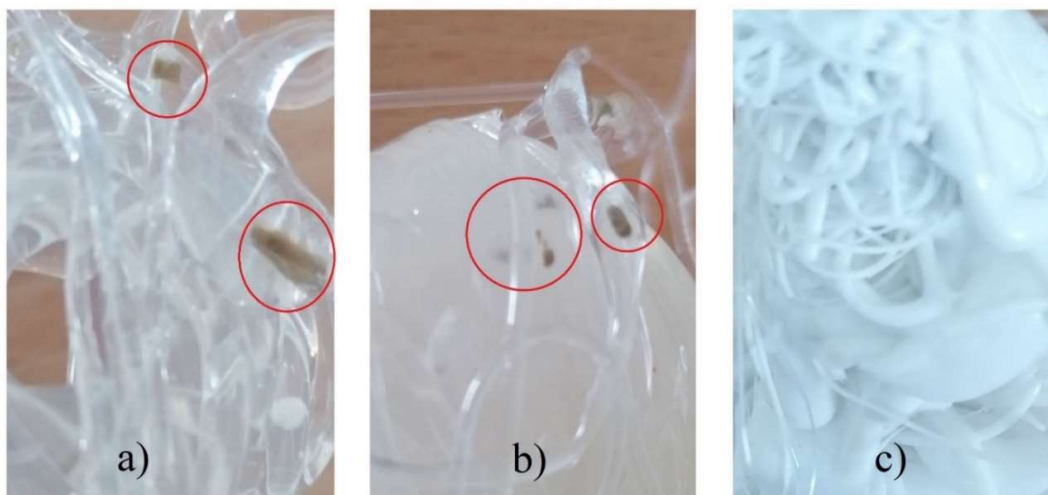
$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{(n_1 - 1) \cdot s_1^2 + (n_2 - 1) \cdot s_2^2}} \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2 (n_1 + n_2 - 2)}{n_1 + n_2}}; \quad (2.4)$$

s_1 ir s_2 – dispersijų reikšmės, n_1 ir n_2 – rezultatų matavimų skaičius. Gauta t reikšmė palyginama su Stjudento koeficiento t_α reikšme, atitinkančia pasikliautinę tikimybę $\alpha=0,95$ (t_{95}) ir pasikliautinę tikimybę $\alpha=0,99$ (t_{99}). Kuomet $t < t_{95}$, laikoma, kad skirtumas tarp \bar{x}_1 ir \bar{x}_2 rezultatų nėra reikšmingas. Jei $t > t_{99}$, skirtumas tarp rezultatų yra reikšmingas. Jei $t_{95} < t < t_{99}$, laikoma, kad skirtumas tarp rezultatų yra mažai reikšmingas ir tikslesnėms išvadoms reikia atlikti daugiau stebėjimų [25].

3. Rezultatai ir jų aptarimas

3.1. Naudotų medžiagų įtaka lydalo formavimui

Remiantis literatūros šaltiniais [5, 25] žinoma, kad daugiagijų dvikomponenčių siūlų struktūra priklauso nuo siūlo komponentų, ekstruzijos ir pratampos proceso. Šiame tiriamajame darbe nagrinėti polimero mišinio sudėties įtaka ir pratempimo velenėlių temperatūros įtaka siūlų struktūrai. Įprastai formuojant bikomponenčius gijinius siūlus naudojami dviejų ekstruderių verpimo įrenginiai siekiant, kad komponentai geriau išsimaišytų ir tolygiau pasiskirstytų polimere [1]. Šiuo atveju naudotas vieno sraigto ekstruderis, todėl galimai polimerai galėjo susimaišyti ne taip tolygiai, kaip dviejų ekstruderių įrenginyje. Formuojant lydalą iš PLA, kurio lydimosi temperatūra $T_{lyd}=165\text{ }^{\circ}\text{C}$, ekstruderyje pasiekta $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ lydalo temperatūra. Suformuotame lydale matomos neišsilydžiusios PA6 granulės. Antrajam bandymui pasirinktos polipropileno (PP) granulės, kurių lydimosi temperatūra $T_{lyd}=170\text{ }^{\circ}\text{C}$. Lydale, kuris suformuotas esant $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ lydalo temperatūrai ekstruderyje, pastebėtos PA6 granulės, tačiau lydalo atspalvis pakito, todėl galima teigti, kad PA6 granulės išsilydė dalinai. Trečiuoju bandymu, naudojant PET granules ir esant $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ lydalo temperatūrai ekstruderyje, gautas vientisas lydalas, kuriame PA6 granulės išsilydė (3.1 pav.). Remiantis rezultatais matyti, kad suformuoti dvikomponenčių PP/PA ir PLA/PA siūlų negalima, todėl daugiagijai siūlai buvo formuojami iš PET/PA.



3.1 pav. Lydalo bandiniai. a) Bandinys L01; b) bandinys L02; c) bandinys L03. Raudona spalva pažymėtos neišsilydžiusios PA6 granulės.

3.2. Pratempimo velenėlių temperatūros įtaka ir PA6 granuliu įtaka dvikomponenčių daugiagijų siūlų struktūrai

Verpimo iš lydalo būdu suformuotos gijos dažniausiai turi prastas mechanines savybes [25] ir negali būti naudojamos tekstilėje, todėl po ekstruzijos atliekama papildoma operacija – pratempimas. Pratempimo metu polimero makromolekulės yra kreipiamos išilgai gijos kryptimi, siekiant padidinti molekulinę orientaciją ir kristalų susiformavimą. Pratampa išreiškiama išleidžiamųjų ir tiekiamųjų dalių (šiuo atveju – verpimo velenėlių) darbinių dalių paviršių greičių santykiu. Be pratampos, gijoms taip pat kartu atliekamas kaitinimas, kurio metu padidėja polimero kristališkumas. Kaitinumui

parenkama verpimo velenėlių temperatūra tarp polimero stiklėjimo (T_g) ir lydimosi (T_m), siekiant užtikrinti polimero molekulių mobilumą grandinėje ir kristalų susidarymą. Taigi, kuo daugiau pratempama kaitinama gija – tuo labiau ji tampa ilgesnė ir plonesnė.

Gamybos metu suformuotos aštuonios siūlų ritės keičiant pratempimo velenėlių temperatūrą (3.2 pav.). Pirmoji serija (A01 – A03) suformuota iš gryno PET granulių, antroji serija su 5 % PA6 granulių (B01 – B04) ir trečioji serija (C01), kurios bandinys sudėtyje turintis 10 % PA6 (verpimo mišinių sudėtis ir bandinių kodai pateikti 2.6 lentelėje).



3.2 pav. Tyrimų metu suformuotų siūlų ričių nuotrauka

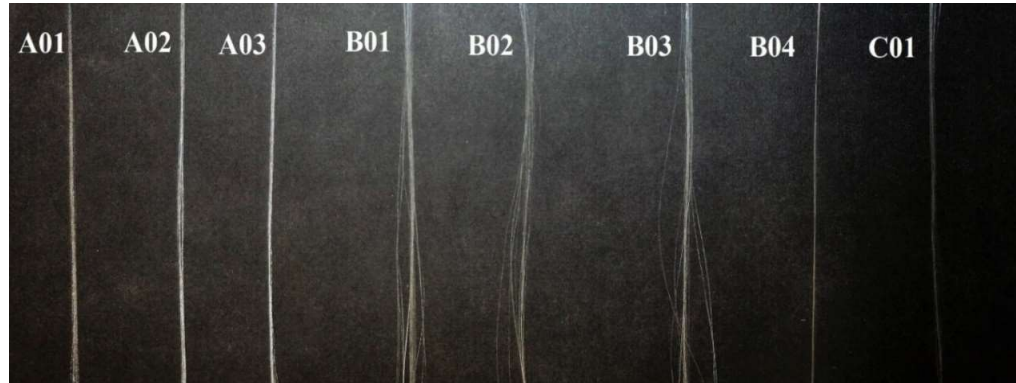
Remiantis 3.2 pav. nuotraukomis matyti, kad B01 bandiniui nepavyko suformuoti pilnos siūlų ritės dėl trūkinėjančių gijų verpimo metu (gijos pasižymi trapumu), esant pratempimo velenėlių temperatūrai $T_{D1.4} - 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, todėl ši temperatūra yra nepakankama dvikomponenčių PET – PA 6 siūlų formavimui. Nors B02, B03 ir B04 siūlai buvo pratempiami esant aukštesnei pratempimo velenėlių temperatūrai (atitinkamai 70, 80 ir 90 $^{\circ}\text{C}$) ir suformavo pilnas siūlų rites, tačiau vizualiai įvertinus rites ir suvytus siūlus, matoma, kad B02 ritę apvyjusios siūlų gijos yra sutrūkinėjusios, t.y. suformuoti siūlai yra nekompaktiški (nesugretinti) (3.3 pav.).



3.3 pav. Siūlų ričių palyginimas. Nekompaktiškų siūlų ritės B01 ir B02, kurios paviršiuje matomos sutrūkinėjusios gijos, kompaktiškų siūlų ritė C01, kurios paviršius tolygus.

Taip pat, suformuoti siūlai buvo vizualiai įvertinti nuvijus juos nuo ričių (3.4 pav.). Pagal pateiktus paveikslus (3.3 ir 3.4), galima įvertinti kaip siūlai formavosi pratempiant juos esant skirtingoms

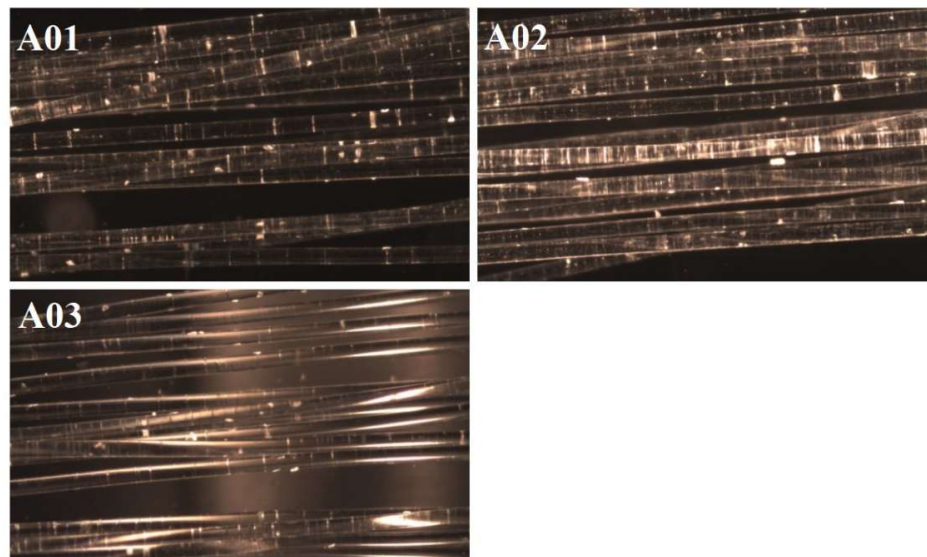
pratempimo velenėlių temperatūroms. Bandinių serija A01 – A03 suformavo kompaktiškus siūlus esant atitinkamai T_{DI-4} 60, 70 ir 80 °C. Antrojoje ir trečiojoje bandinių serijose kompaktiški siūlai suformuoti tik iš B04 ir C01 bandinių, kurių $T_{DI-4}=90$ °C. Žemesnėse temperatūrose siūlų gijos su PA6 granulėmis yra palaidos, o tokius siūlus perdirbti tekstilės pramonėje yra sudėtinga (26).



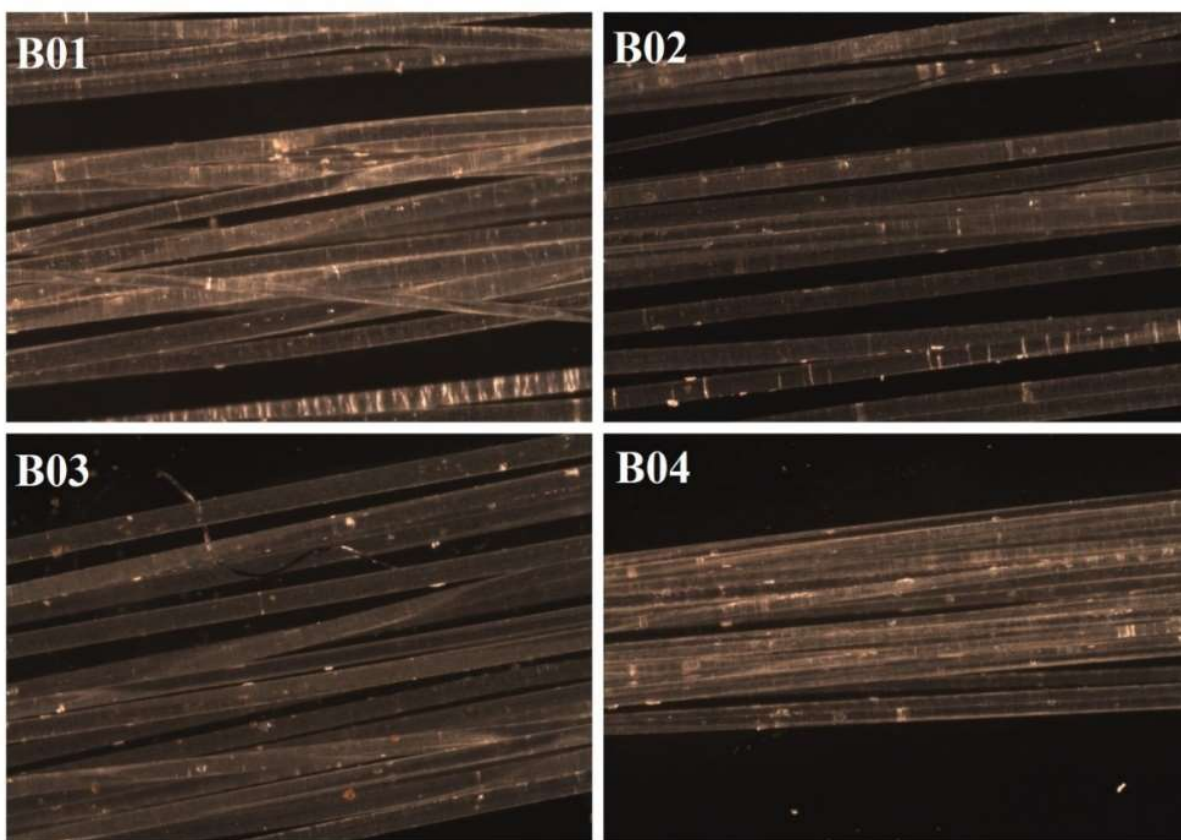
3.4 pav. Siūlų bandinių pavyzdžiai

Atsižvelgus į gautus rezultatus galima teigti, kad PET – PA6 daugiagijų siūlų formavimui reikalinga pratempimo velenėlių temperatūra yra $T_{DI-4}=90$ °C. Formuojant bandinius, esant tai pačiai pratampai, iš PET pavyko suformuoti kompaktiškus siūlus, esant žemesnėms velenėlių temperatūroms. Todėl galima daryti prielaidą, kad bandiniams su PA6 parinkta pratampa 2,39 yra per žema ir aukštesnė velenėlių temperatūra (90 °C) buvo reikalinga padidinant molekulių mobilumą grandinėje ir kristalų susidarymą.

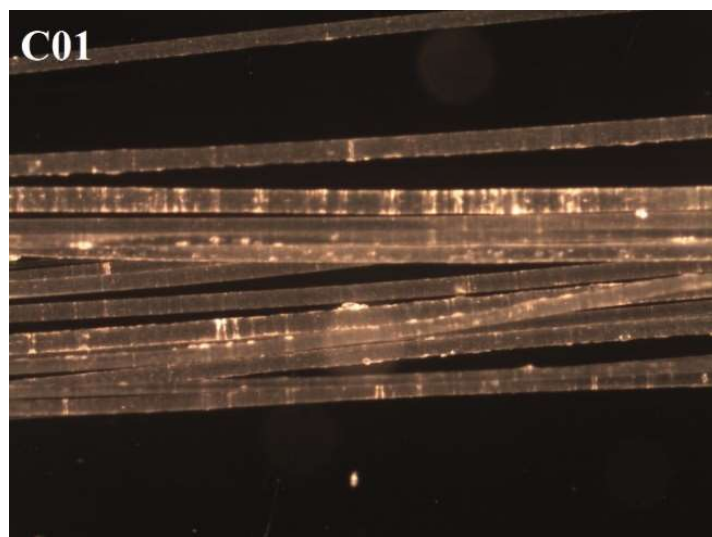
Verpimo iš lydalo būdu suformuotų daugiagijų siūlų struktūra buvo vizualiai vertinama remiantis optinio mikroskopo nuotraukomis (3.5, 3.6 ir 3.7 pav.).



3.5 pav. A01 – A03 bandinių optinio mikroskopo nuotraukos (M 1:400)



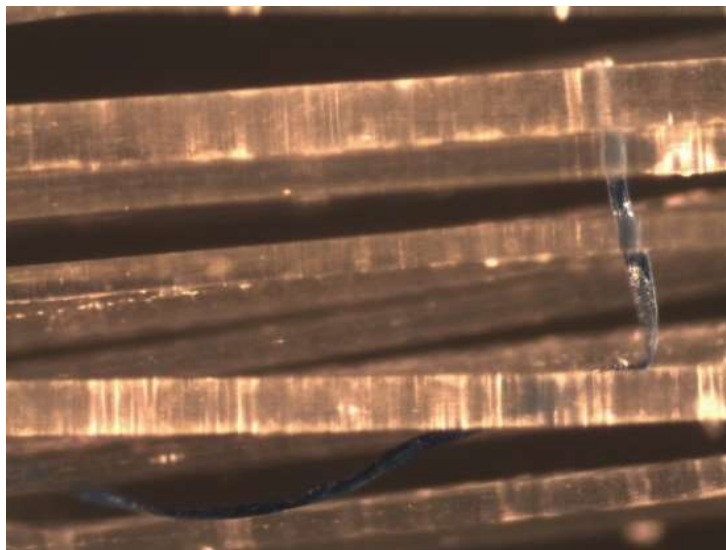
3.6 pav. B01 – B04 bandinių optinio mikroskopo nuotraukos (M 1:400)



3.7 pav. C01 bandinio optinio mikroskopo nuotrauka (M 1:400)

Pagal pateiktas optinio mikroskopo nuotraukas matoma, kad visų bandinių gijos turi neaiškios kilmės priemaišų, kurios gali būti neišsilydžiusių polimerų dalelės. Taip pat tiriant bandinius su PA6

granulėmis, buvo aptikti nenustatytos kilmės dariniai – trumpos, juodos spalvos 35 – 44 μm skersmens gijos (3.8 pav.).



3.8 pav. C01 bandinyje aptiktas darinys (M 1:1000)

Įvertinus, tai kad, bandinys B01 tinkamai nesusiformavo, tolimesniuose tyrimuose jis negali būti vertinamas.

Ilginis tankis – siūlo masė tenkanti jo vienetiniam ilgio vienetui. Tai svarbiausias siūlą apibūdinantis parametras, kurį gamybos procesuose lengviau kontroliuoti nei pavyzdžiui siūlo skersmenį [7]. Remiantis literatūros šaltiniais, žinoma, kad ilginis tankis priklauso nuo pratamos. Kuo daugiau pratempiamas siūlas, tuo labiau jis ilgėja, o jo skersmuo – plonėja. Nustatytos bandinių ilginio tankio vertės pateiktos 3.1 lentelėje.

3.1 lentelė. Nustatytos ilginio tankio vertės

Bandinio nr.	Ilginis tankis T , $\text{tex} \pm \Delta$	Pratempimo velenėlių temperatūra T_{D1-t} , °C
A01	98,30±1,41	60
A02	94,28±0,81	70
A03	87,26±2,06	80
B02	90,58±2,65	70
B03	81,76±2,77	80
B04	34,00±0,45	90
C01	30,76±0,28	90

Iš pateiktų duomenų 3.1 lentelėje, galima matyti, kad didėjant pratempimo velenėlių temperatūrai (nuo 60 °C iki 80 °C), PET daugiagijų siūlų (A01 - A03 bandiniai) ilginio tankio vertės sumažėjo 12%. Antrosios serijos bandinių tankis taip pat sumažėjo iki 2,6 kartų didėjant velenėlių temperatūrai. Gautus rezultatus galima paaiškinti, kad esant didesnei pratempimo velenėlių temperatūrai, PET labiau

ištįsta (makromolekulės lengviau orientuojasi išilgine kryptimi), todėl formuojamos plonesnės gijos. Bandinys C01, turintis didžiausią PA6 kiekį (10 %) ir pratemptas aukščiausioje temperatūroje, pasižymi mažiausiu ilginiu tankiu – 30,76 tex. 3.2 ir 3.3 lentelėse pateikiamas Stjudento koeficientas t , palyginus ilginio tankio vidurkius, keičiant proceso technologinius parametrus – pratempimo velenėlių temperatūrą ir PA6 kiekį.

3.2 lentelė. Stjudento koeficientas pratempimo velenėlių temperatūros reikšmei ilginiam tankiui

Eil. Nr.	Pora		Stjudento koeficientas t
1.	A01 ($T_{Dl-4}=60$ °C)	A02 ($T_{Dl-4}=70$ °C)	1,96
2.	A02 ($T_{Dl-4}=70$ °C)	A03 ($T_{Dl-4}=80$ °C)	2,74
3.	B02 ($T_{Dl-4}=70$ °C)	B03 ($T_{Dl-4}=80$ °C)	1,99
4.	B03 ($T_{Dl-4}=80$ °C)	B04 ($T_{Dl-4}=90$ °C)	14,76

3.3 lentelė. Stjudento koeficientas PA6 kiekio reikšmei ilginiam tankiui

Eil. Nr.	Pora		Stjudento koeficientas t
1.	A02 (PET 100 %)	B02 (PET 95 % / PA6 5 %)	1,15
2.	A03 (PET 100 %)	B03 (PET 95 % / PA6 5 %)	1,38
3.	B04 (PET 95 % / PA6 5 %)	C01 (PET 95 % / PA6 10 %)	5,28

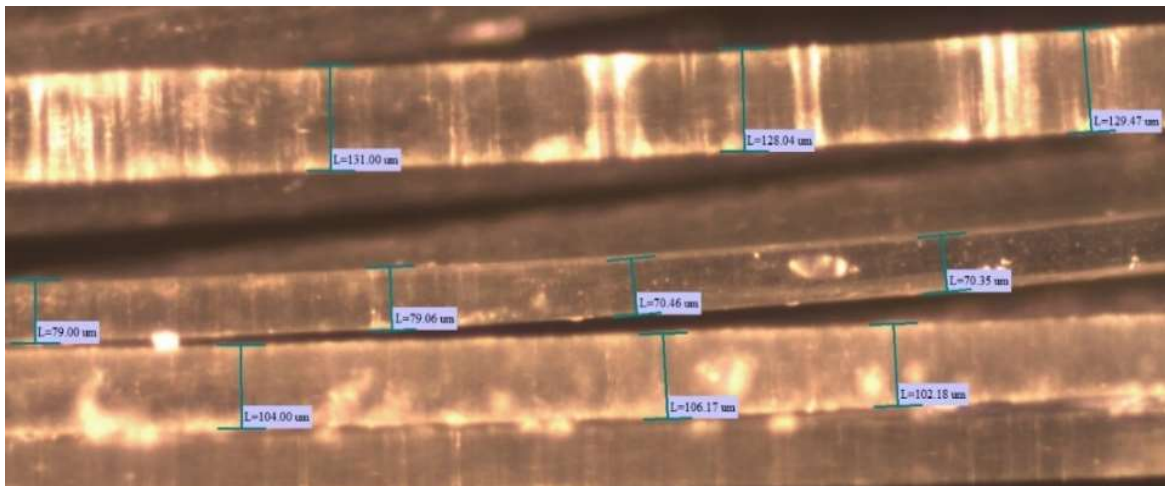
Pagal lentelių duomenis [25] taikomi pasikliautini Stjudento koeficientai $t_{95}=2,31$ ir $t_{99}=3,36$. Pagal gautus rezultatus, galima teigti, kad velenėlių temperatūros didinimas A serijos bandiniams nuo 60 °C iki 70 °C nėra reikšmingas ilginiam tankiui, o padidėjimas nuo 70 °C iki 80 °C – mažai reikšmingas. Temperatūros padidėjimo nuo 70 °C iki 80 °C B serijos bandiniams nėra reikšmingas, tačiau padidėjimas nuo 80 °C iki 90 °C yra reikšmingas ilginio tankio sumažėjimui. PA6 kiekis PET siūluose turi reikšmingos įtakos ilginio tankio sumažėjimui, kuomet PA6 polimerų mišinyje sudaro 10 %. Nors mažėjant ilginiui tankiui tikimasi mažėjančio gijų skersmens, tačiau ilginio tankio ir gijų skersmens matavimo rezultatai tarpusavyje nekoreliuoja. Nustatytas gijų skersmuo pateiktas 3.4 lentelėje.

3.4 lentelė. Nustatytos gijų skersmens vertės

Bandinio nr.	Gijų skersmuo d , $\mu\text{m}\pm\Delta$	Variacijos koeficientas v , %
A01	142,27±1,48	7,36
A02	136,00±1,38	7,15
A03	148,06±1,00	4,76
B02	142,15±2,80	13,92
B03	142,45±1,50	7,45
B04	83,51±1,31	11,09
C01	105,18±2,92	19,66

Bandinių A01 – A03 rezultatai nekoreliuoja tarpusavyje. Kitaip nei tikėtasi, A03 bandinio gijos yra 5 % didesnio skersmens nei A02, nors buvo pratemptos esant aukštesnei temperatūrai. Bandinių B02

ir B03 rezultatai svyruoja paklaidų ribose, tačiau bandiniai B04 ir C01, kurie buvo pratempti esant 90 °C velenėlių temperatūrai, išsiskiria mažiausiu gijų skersmeniu. C01 gijų matavimo rezultatai turi didžiausią variacijos koeficientą – 19,66 %, kurį galima paaiškinti kaip siūle susidariusias skirtingų matmenų gijas (3.9. pav.).



3.9 pav. C01 gijų skersmens matmenys (M 1:1000)

Pagal pateiktą gijų matavimo pavyzdį, matoma, kad bandinyje gijų skersmenys ženkliai skiriasi – mažiausia gijos skersmens vertė 70,35 μm sudaro tik 53 % didžiausios išmatuotos vertės. Analogiškus rezultatus gavo Z. Jiang [18] formuodamas gijas iš gryno PET ir perdirbto R-PET turinčio įvairių priemaišų. Grynojo PET gijos buvo vienodesnes, o R-PET gijos pasižymėjo didesne skersmens matmenų sklaida.

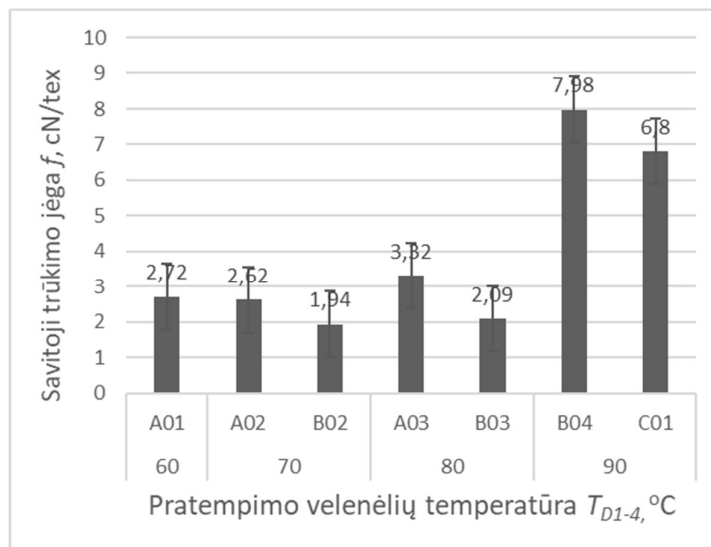
Apibendrinant, galima daryti prielaidą, kad pratempimo velenėlių temperatūra turi įtakos formuojant gijas esant tai pačiai pratampai, kuomet pratempimo velenėlių temperatūra 90 °C. Didesnis PA6 kiekis (10 %) turi įtakos ilginio tankio sumažėjimui 12 %. Taip pat nustatyta, kad iš PET galima suformuoti kompaktiškus siūlus žemesnėse temperatūrose (nuo 70 iki 90 °C), tačiau esant tai pačiai pratampai, dvikomponenčiams siūlams su PA6 reikalinga 90 °C temperatūra kompaktiško siūlo suformavimui. Taigi PA6 įterpimas turi įtakos PET siūlo struktūros pokyčiams ir verpimo procesui.

3.3. Pratempimo velenėlių temperatūros įtaka ir PA6 granulių įtaka dvikomponenčių daugiagijų siūlų mechaninėms savybėms

Remiantis literatūros šaltiniais [4, 6, 24] dažniausiai nagrinėjamos šios siūlų mechaninės savybės – savitoji trūkimo jėga f ir santykinė trūkimo ištįsa ϵ . Žinoma, kad daugiagijų siūlų savitoji trūkimo jėga priklauso nuo molekulinės orientacijos. Dėl kristalų susidarymo ir molekulinės orientacijos didėjant savitajai trūkimo jėgai, gijų ištįsa – mažėja [25].

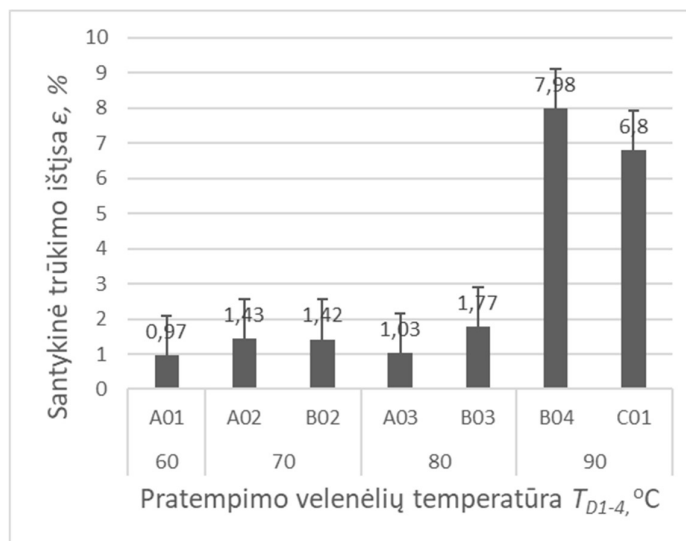
Siūlų tempimo bandymo metu nustatytos šios mechaninės savybės - savitoji trūkimo jėga (f , cN/tex), santykinė trūkimo ištįsa (ϵ , %), trūkimo jėga (F , N) ir trūkimo darbas (W , J). Grafikuose (3.10, 3.11, 3.12 ir 3.13) pateikiama siūlų savitosios trūkimo jėgos, santykinė trūkimo ištįsos, trūkimo jėgos ir trūkimo darbo priklausomybė nuo pratempimo velenėlių temperatūros. Siekiant nustatyti, ar

pratepimo velenėlių temperatūra ir PA6 kiekis turi įtakos suformuotų siūlų mechaninėms savybėms, taip pat buvo naudojamas Stjudento kriterijaus vertinimas.



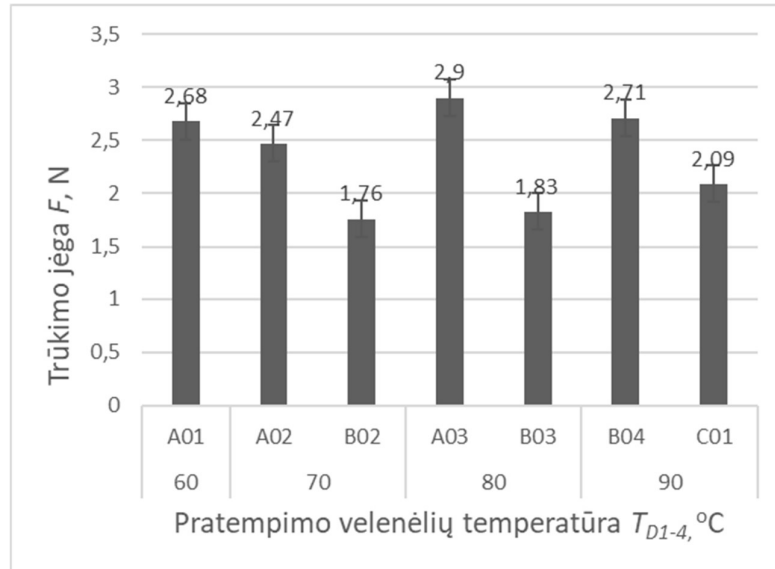
3.10 pav. Suformuotų siūlų savitosios trūkimo jėgos f priklausomybė nuo pratepimo velenėlių temperatūros T_{D1-4}

Pratepimo velenėlių temperatūra skirtingai paveikė bandinių serijų mechaninių savybių rezultatus. Pirmosios serijos bandinių A01 ir A02 savitoji trūkimo jėga kinta paklaidų ribose, A03 bandinio, pratepimo aukštesnėje temperatūroje savitoji trūkimo jėga padidėjo iki 22 %. Antrosios serijos bandinių su PA6 granulėmis B02 ir B03 rezultatai yra atitinkamai 36 – 37 % mažesni nei pirmosios serijos bandinių. Didžiausia savitąja trūkimo jėga – 7,98 cN/tex pasižymėjo B04 bandinys. Palyginus su žemesnėse temperatūrose pratepimais antrosios serijos bandiniais, savitoji trūkimo jėga, esant 90 °C pratepimo velenėlių temperatūrai padidėjo iki 6 kartų. Didesnis PA6 granulių kiekis bandinyje C01 turėjo įtakos savitosios trūkimo jėgos sumažėjimui 15 %.



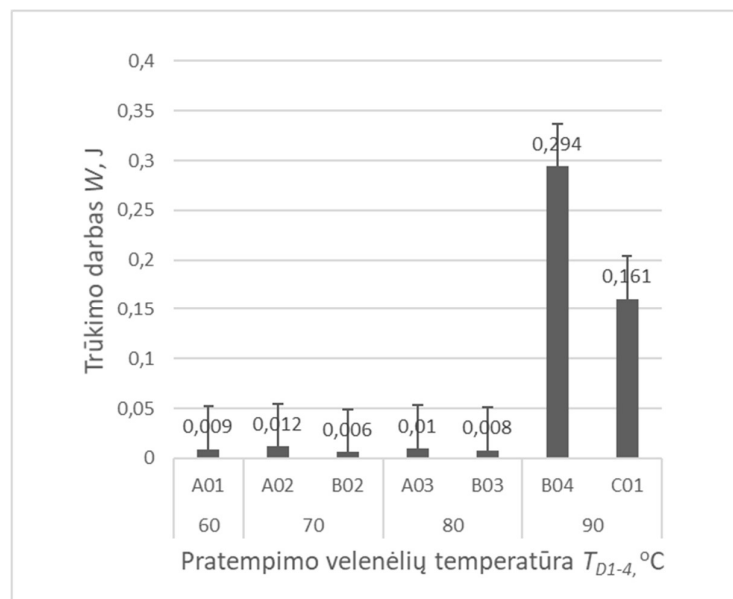
3.11 pav. Santykinės trūkimo ištįsos ϵ priklausomybė nuo pratepimo velenėlių temperatūros T_{D1-4}

Mažiausia santykinė ištįsa pasižymėjo bandinys A01 – 0,97 % esant žemiausiai pratempimo velenėlių temperatūrai 60 °C. 70 °C velenėlių temperatūra bandinių A02 ir B02 ištįsai įtakos neturėjo, kadangi jų rezultatai kinta paklaidų ribose, tačiau esant 80 °C temperatūrai B03 bandinio santykinė trūkimo ištįsa yra 42 % didesnė nei A01. Didžiausia santykinė trūkimo ištįsa nustatyta B04 bandinyje – 23,07 %, kuri palyginus su tos pačios serijos bandiniais yra iki 16 kartų didesnė. C01 nustatyta santykinė trūkimo ištįsa – 17,85 % yra 23 % mažesnė nei B04.



3.12 pav. Trūkimo jėgos F priklausomybė nuo pratempimo velenėlių temperatūros T_{D1-4}

Didžiausia jėga F , nutraukiant siūlo bandinius, užfiksuota A03 bandinyje – 2,90 N, mažiausia trūkimo jėga nustatyta B02 bandinyje – 1,76 N. PET siūlų A02 ir A03 bandiniai pasižymėjo didesne trūkimo jėga, nei dvikomponenčiai B02 ir B03 bandiniai. C01 bandinio trūkimo jėga yra 23 % mažesnė, nei B04 bandinio, pratempto toje pačioje temperatūroje. Pagal šį grafiką, galima matyti, kad PA6 turi įtakos siūlų trūkimo jėgos sumažėjimui.



3.13 pav. Trūkimo darbo W priklausomybė nuo pratempimo velenėlių temperatūros T_{D1-4}

Nustatytas trūkimo darbas bandiniuose A01 – A03 ir B02 – B03 kito paklaidų ribose. Didžiausias trūkimo darbas – 0,29 J, nustatytas B04 bandiniui, yra iki 48 kartų didesnis palyginus su tos pačios serijos bandiniais. C01 bandinio trūkimo darbas yra 1,8 karto mažesnis nei B04 bandinio.

Stjudento t koeficientas buvo taikomas nustatyti, ar pratempimo velenėlių temperatūra ir PA6 kiekis tarp dviejų lyginamų bandinių vidurkių yra reikšmingas mechaninėms savybėms. Temperatūros įtakos vertinimui pasirinkto tos pačios serijos bandinių poros – A02 ir A03, B02 ir B03, B03 ir B04. Stjudento koeficiento reikšmės atitinkančios pasikliautines tikimybes – $t_{95}=2,00$ ir $t_{99}=2,66$ [25]. Apskaičiuotos Stjudento koeficiento t reikšmės pateikiamos 3.5 ir 3.6 lentelėse.

3.5 lentelė. Stjudento koeficientas pratempimo velenėlių temperatūros reikšmei siūlų mechaninėms savybėms

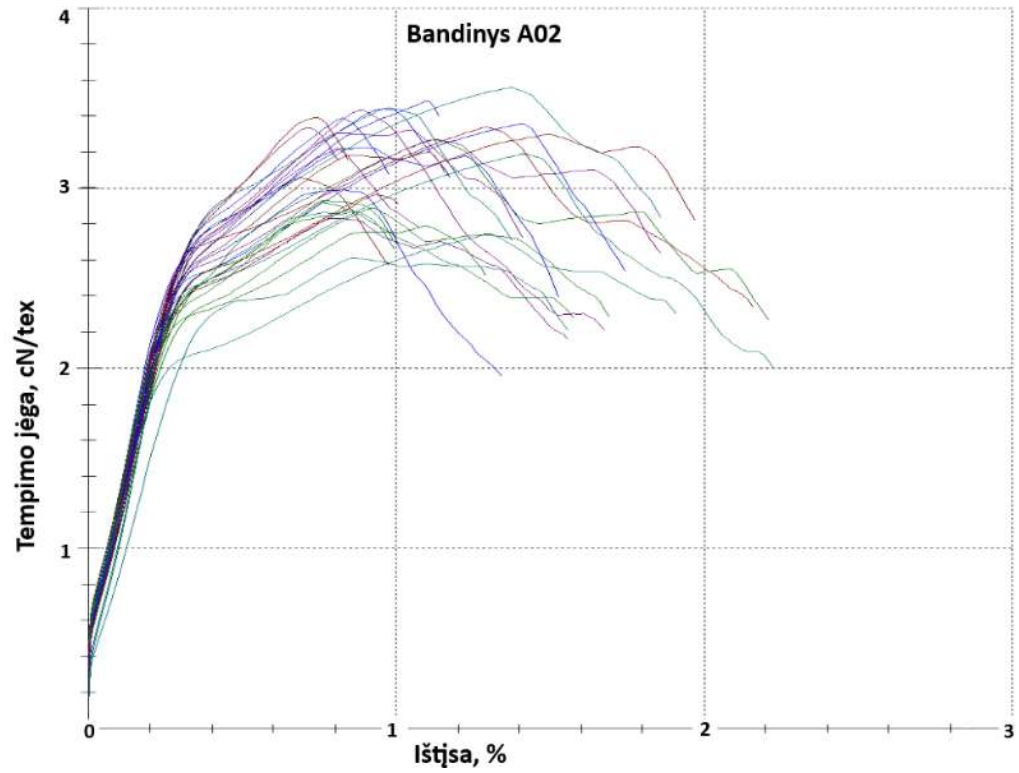
Eil. nr.	Pora	Stjudento koeficientas t :			
		Savitajai trūkimo jėgai f , cN/tex	Santykinei trūkimo išťažai ϵ , %	Trūkimo jėgai F , N	Trūkimo darbui W , J
1.	A01/A02	1,13	147,67	2,42	3,99
2.	A02/A03	8,31	139,25	5,53	2,28
3.	B02/B03	1,15	45,88	0,59	2,52
4.	B03/B04	21,43	840,91	7,09	3,20

3.6 lentelė. Stjudento koeficientas PA6 reikšmei siūlų mechaninėms savybėms

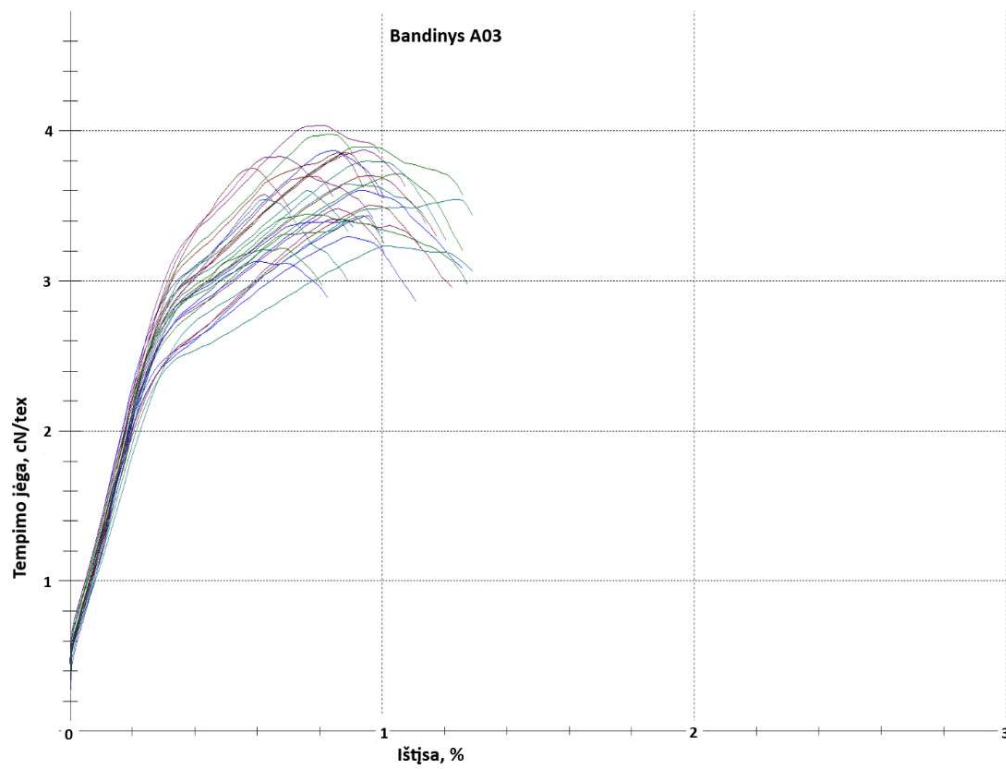
Eil. nr.	Pora	Stjudento koeficientas t :			
		Savitajai trūkimo jėgai f , cN/tex	Santykinei trūkimo išťažai ϵ , %	Trūkimo jėgai F , N	Trūkimo darbui W , J
1.	A02/B02	6,31	2,15	7,19	6,97
2.	A03/B03	10,72	138,50	10,74	3,14
3.	B03/B04	3,71	135,07	5,97	10,33

Pagal 3.5 lentelės duomenis, matoma, kad pratempimo velenėlių temperatūros padidėjimas nėra reikšmingas porų A01/A02 ir B02/B03 savitajai trūkimo jėgai, bei B02/B03 trūkimo jėgai. Temperatūros padidėjimas yra mažai reikšmingas A01/A02 trūkimo jėgai, bei bandinių porų A02/A03 ir B02/B03 trūkimo darbui. Kitoms lentelėje pateiktoms mechaninėms savybėms, pratempimo velenėlių temperatūros padidėjimas yra reikšmingas. Pagal 3.6 lentelės duomenis galima teigti, kad PA6 įterpimas yra reikšmingas mechaninių savybių pokyčiams, tačiau PA6 kiekis A02/B02 poros santykinei išťažai yra mažai reikšmingas. Analizė įrodo, kad yra reikalingi papildomi bandymai nustatyti pratempimo velenėlių temperatūros ir PA6 kiekio reikšmei suformuotų gijų mechaninėms savybėms.

3.14 ir 3.15 pav. pateiktos 100 proc. PET daugiagijų siūlų tempimo kreivės, pratemptos ant skirtingų temperatūrų velenėlių.

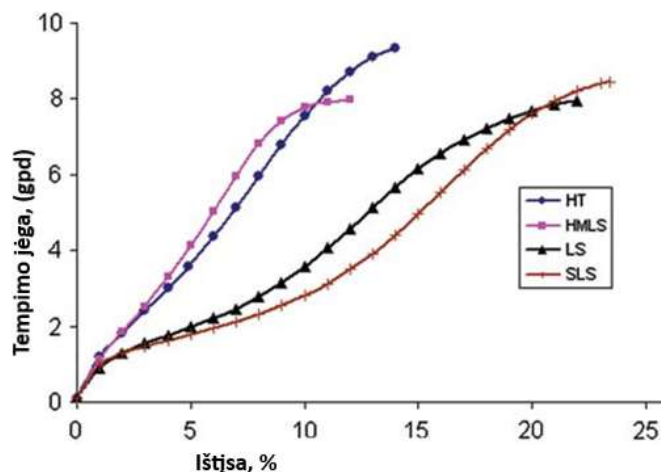


3.14 pav. Bandinio A02 pusciklė tempimo kreivė



3.15 pav. Bandinio A03 pusciklė tempimo kreivė

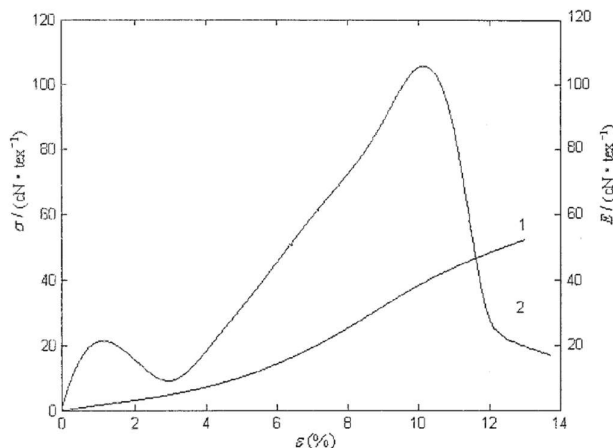
Panašios tempimo kreivės pateiktos B. K. Samui ir bendraautorių [27] darbe, kuriame tiriamos techninės paskirties skirtingų PET siūlų (HT, HMLS, LS ir SLS) tempimo charakteristikos (3.16 pav.).



3.16 pav. Techninės paskirties PET tempimo kreivės [27]

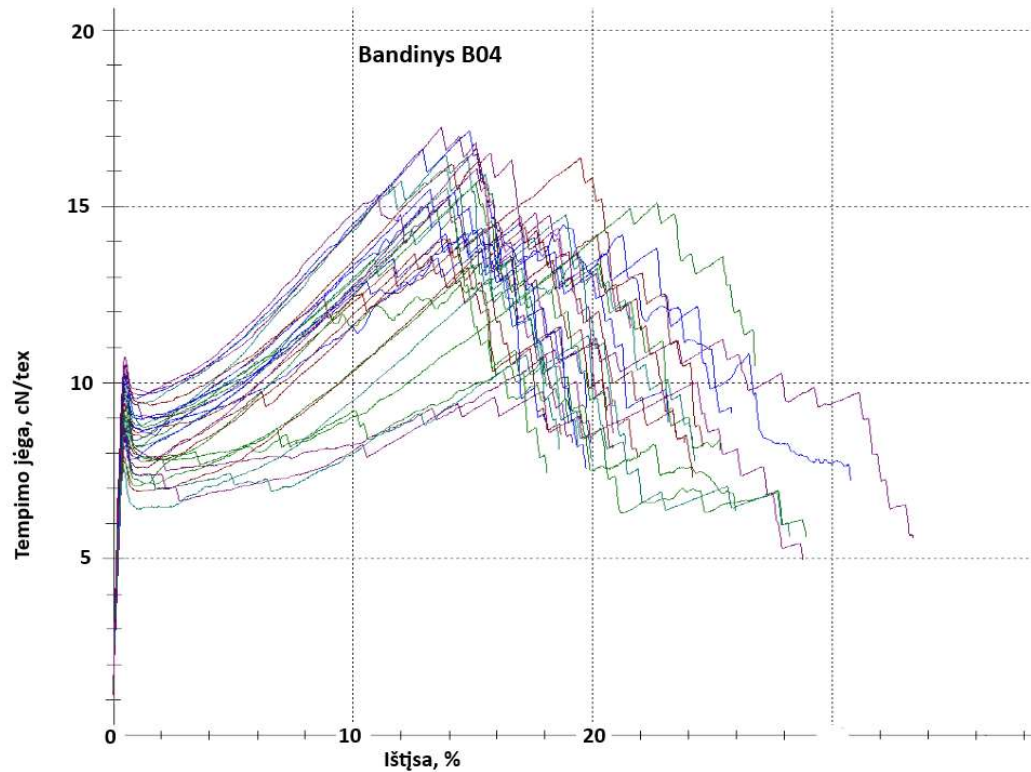
Kaip žinoma iš literatūros [26], polimerinės gijos yra amorfinės – kristalinės būsenos. Darbo autoriai teigia, kad gijų atsakas tempimui priklauso nuo amorfinės gijos srities. Amorfinėje gijos srityje, kitaip nei kristalinėje, polimero makromolekulės nėra tvarkingai išsidėsčiusios. Pagal pateiktą kreivę (3.14 pav.), LS ir SLS siūlai pasižymi didesne ištįsa ir mažesniu tamprumo modulių nei HT ir HMLS siūlai. Tai priklauso nuo žemesnės amorfinės būsenos molekulių orientacijos LS ir SLS siūlų gijose, kadangi šakotos struktūros polimero molekulės yra labiau susilanksčiusios. Tempimo metu šios molekulės orientuojasi gijos kryptimi pirmiausia. Palyginus bandinių A02 ir A03 puscikles tempimo kreives, galima matyti, kad žemesnėje temperatūroje pratemptas bandinys pasižymi didesne ištįsa ir mažesne savitąja trūkimo jėga. Aukštesnėje temperatūroje pratemptas A03 bandinys parodė priešingus mechaninių savybių rezultatus – santykinė trūkimo ištįsa sumažėjo, tačiau savitoji trūkimo jėga padidėjo. Tai parodo, kad aukštesnėje temperatūroje pratemptos gijos yra labiau orientuotos ir papildo ankstesnę prielaidą nustatant ilginį tankį, kad pratempimo velenėlių temperatūros padidėjimas paskatina pratampos procesą.

L. Jing [28] savo darbe pateikė techninės paskirties PA siūlo tempimo kreivę (3.17 pav.).



3.17 pav. Techninės paskirties PA siūlo tempimo kreivė [28]

Tempimo kreivę galima suskirstyti į tris etapus. Pirmasis etapas - siūlo pailgėjimas iki tamprumo modulio vertės. Antrasis etapas – nuo pirmojo iki antrojo kreivės maksimumo, kuomet amorfinės būsenos makromolekulės išsitiesina ir orientuojasi gijos kryptimi. Trečiasis etapas – nuo antrojo maksimumo iki gijos trūkimo. Manoma, kad PA molekulės linkusios labiau „riestis“ gijos amorfinėje srityje ir yra mažiau orientuotos nei PET molekulės [28].



3.18 pav. Bandinio B04 pusciklė tempimo kreivė

Lyginant daugiagijų siūlų tempimo kreives iš PET ir PET/PA6, matyti, kad dvikomponenčių gijų tempimo kreivės pobūdis skiriasi. Pastarieji siūlai pasižymi ženkliai didesne trūkimo ištįsa (3.18 pav.), šiam ypatumui įtakos turi PA6 polimero struktūra.

Išvados

1. Formuojant lydalus iš polimerų nustatyta, kad PET yra tinkamiausias polimeras dvikomponenčių siūlų formavimui su PA6 granulėmis.
2. PA6 įterpimas į PET turi įtakos gijų verpimo procesui – kompaktiškus siūlus pavyko suformuoti esant 90 °C pratempimo velenėlių temperatūrai, nors gryno PET bandinių gijos buvo suformuotos esant žemesnėms temperatūroms – nuo 60 °C iki 80 °C. PA6 įterpimas padidino gijų skersmens nevienodumą ir turėjo įtakos gijų ilginio tankio sumažėjimui: 6 – 7 % esant 5 % PA6 ir 10 %, kuomet PA6 mišinyje sudarė 10 %.
3. Geriausiomis mechaninėmis savybėmis pasižymėjo bandinys B04 – turintis 5 % PA6 ir pratemptas 90 °C temperatūroje – šio bandinio savitoji trūkimo jėga $f = 7,98$ cN/tex, santykinė trūkimo ištįsa $\varepsilon = 23,07$ %, trūkimo jėga $F = 2,71$ N, trūkimo darbas $W = 0,29$ J. Atsižvelgiant į tomis pačiomis sąlygomis apdoroto bandinio C01 mechanines savybes, galima daryti prielaidą kad didesnis PA6 kiekis turi įtakos mechaninių savybių sumažėjimui: f mažesnė 15 %, o ε – 23 %.
4. Nustatyta, kad 90 °C pratempimo velenėlių temperatūra yra reikšminga ilginio tankio sumažėjimui. Norint nustatyti žemesnių temperatūrų (70 – 80 °C) įtaką ilginiam tankiui, reikalingi tyrimai su daugiau stebėjimų.
5. Pratempimo velenėlių temperatūra nuo 60 °C iki 80 °C neturėjo ženklios įtakos siūlų mechaninėms savybėms, tačiau bandiniuose suformuotuose esant 90 °C temperatūrai užfiksuotas ženklaus pokytis. B04 savitoji trūkimo jėga padidėjo iki 2,6 karto palyginus su tos pačios serijos bandiniais – nuo 1,94 iki 7,98 cN/tex, santykinė trūkimo ištįsa didesnė 13 kartų – padidėjo nuo 1,42 iki 23,07 %.

Rekomendacija. Tyrimų metu nustatyta, kad daugiagijų siūlų, suformuotų verpimo iš lydalo būdu, struktūra ir mechaninės savybės priklauso nuo naudojamo polimero rūšies ir sudėties. Siekiant padidinti PET daugiagijų siūlų tąsumą, naudinga įterpti PA6 polimerą. Pastarieji dvikomponenčiai siūlai gali būti naudojami techninės ir medicininės tekstilės audinių ir neaustinių pluoštų gamyboje. Atlikti pradiniai tyrimai įrodė, kad daugiagijų siūlų struktūrą galima keisti, keičiant pratempimo velenėlių temperatūrą. Rekomenduojama atlikti tolimesnius mokslinius tyrimus šioje dalyje, nes mokslinės literatūros šaltiniuose informacijos apie pratempimo velenėlių temperatūros įtaką nepastebėta.

Literatūros sąrašas

1. GUZDEMIR, O., V. BERMUDEZ, S. KANHERE, A. A. OGALE. Melt-spun poly (lactic acid) fibers modified with soy fillers: Toward environment-friendly disposable nonwovens. *Polymer Engineering and Science* [interaktyvus]. 2020, 60(6), 1158-1168 [žiūrėta 2020-11-23]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1002/pen.25369>
2. GAIDUKOV S., I. LYASHENKO, J. ROMBOVSKA, G. GAIDUKOVA. Application of amber filler for production of novel polyamide composite fiber. *Textile Research Journal* [interaktyvus]. 2015, 86 (20), 2127-2138 [žiūrėta 2020-11-23]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1177/0040517515621130>
3. GAO L., X. WU, Y. DI, Z. ZHAO, W. WANG, X. YIN. Preparation and characterization of flame-retarded polyamide 6 fibers with hexaphenoxycyclotriphosphazene. *Journal of Industrial Textiles* [interaktyvus]. 2019, 0(0), 1-17 [žiūrėta 2020-11-23]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1177/1528083719885013>
4. RANGASAMY L., E. SHIM, B. POURDEYHIMI. Structure and Tensile Properties of Nanoclay - Polypropylene Fibers Produced by Melt Spinning. *Journal of Applied Polymer Science* [interaktyvus]. 2011, 121(1), 410-419 [žiūrėta 2020-11-23]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1002/app.33619>
5. HUFENUS R., Y. YAN, M. DAUNER, T. KIKUTANI. Melt-Spun Fibers for Textile Applications. *Materials* [interaktyvus]. 2020, 13(19), 4298 [žiūrėta 2020-11-23]. Prieiga per: <https://doi.org/10.3390/ma13194298>
6. KRIKŠTANAVIČIENĖ, KIRA. *Bioskaidžių polihidroksibutirat-ko-valerato mikropluoštinių struktūrų kūrimas bei savybių vertinimas: daktaro disertacija*. Kauno technologijos universitetas, 2015 [žiūrėta 2020-09-08]. Prieiga per: <https://epubl.ktu.edu/object/elaba:7357606/>
7. MAŽONIENĖ, Edita ir BENDORAITIENĖ, Joana. *Pluoštai*. Vilnius: Vilniaus pedagoginio universiteto leidykla, 2008. ISBN 978-9955-20-314-8.
8. KANERVAA M., A. PUOLAKKA, T.M. TAKALA, et al. Antibacterial polymer fibres by rosin compounding and melt-spinning. *Materials Today Communications* [interaktyvus]. 2019, 20, 1-9 [žiūrėta 2020-09-08]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2019.05.003>
9. ADOMAVIČIŪTĖ E., J. BALTUŠNIKAITĖ – GUZAITIENĖ, V. JUŠKAITĖ, M. ŽILIUS, V. BRIEDIS, S. STANYS. Formation and characterization of melt-spun polypropylene fibers with propolis for medical applications. *Journal of the Textile Institute* [interaktyvus]. 2017, 109(2), 1-7 [žiūrėta 2020-11-23]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1080/00405000.2017.1341295>
10. MADDAH, H. A. Polypropylene as a Promising Plastic: A Review. *American Journal of Polymer Science* [interaktyvus]. 2016, 6(1), 1-11 [žiūrėta 2020-11-23]. Prieiga per: <https://doi.org/10.5923/j.ajps.20160601.01>
11. GAWISH, S. M., H. AVICI, A. M. RAMADAN, S. MOSLEH, R. MONTICELLO, F. BREIDT, R. KOTEK. Properties of Antibacterial Polypropylene/Nanometal Composite Fibers. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition* [interaktyvus]. 2012, 23(4), 43-61 [žiūrėta 2020-11-23]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1163/092050610X541944>
12. ERDEM N., U. HALLIS ERDOGAN, A. AKSIT CIRELI, N. ONAR. Structural and Ultraviolet-Protective Properties of Nano-TiO₂-Doped Polypropylene Filaments. *Journal of Applied Polymer Science* [interaktyvus]. 2010, 115(1), 152-157 [žiūrėta 2020-11-23]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1002/app.30950>
13. YAN X., A. CAYLA, F. SALAUN, E. DEVAUX, P. LIU, J. MAO, T. HUANG. Porous fibers surface decorated with nanofillers: From melt-spun PP/PVA blend fibers with silica

- nanoparticles. *Journal of Applied Polymer Science* [interaktyvus]. 2020, 137(11), 1-11 [žiūrėta 2020-11-23]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1002/app.48470>
14. TASCAN M., S. NOHUT. Melt-spun talc-filled polypropylene fibers and yarns with higher thermal shock resistance. *Textile Research Journal* [interaktyvus]. 2016, 87(1), 31-45 [žiūrėta 2020-11-23]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1177/0040517515622150>
 15. ŠEŠOK, Andžela. *Medžiagos medicinoje* [interaktyvus]. Vilnius: "Technika", 2012 [žiūrėta 2020-11-03]. eISBN 978-609-457-271-5. Prieiga per: http://dspace.vgtu.lt/bitstream/1/1430/1/1380-S_Sesok_Medziagos_WEB.pdf
 16. BANSAL S., P. RAICHURKAR. Review on the Manufacturing Processes of Polyester-PET and Nylon-6. *International Journal on Textile Engineering and Processes*. 2016, 2(3), 23-28. ISSN 2395-3578.
 17. BARMAN, N. K., S. S. BHATTACHARYA, A. MANDOT. Mechanical properties of melt-spun monofilaments produced from recycled poly (ethylene terephthalate) blends. *International Journal of Recent Scientific Research*. 2015, 6(6), 4517-4525. ISSN 0976-3031.
 18. JIANG, Z., Z. GUO, Z. ZHANG, Y. QI, C. PU, Q. WANG, Z. JIA, C. XIAO. Preparation and properties of bottle-recycled polyethylene terephthalate (PET) filaments. *Textile Research Journal* [interaktyvus]. 2018, 89(7), 1207-1214 [žiūrėta 2020-11-03]. Prieiga per: doi: <https://doi.org/10.1177/0040517518767146>
 19. YAN, Y., A. GOONEIE, H. YE, L. DENG, Z. QIU, F. A. REIFLER, R. HUFENUS. Morphology and Crystallization of Biobased Polyamide 6 Blended with Polyethylene Terephthalate. *Macromolecular Materials and Engineering* [interaktyvus]. 2018, 303(9), 1-10 [žiūrėta 2020-11-03]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1002/mame.201800214>
 20. KUSUKTHAM, B. Spinning of Poly (ethylene terephthalate) Fibers Filled with Inorganic Fillers. *Journal of Applied Polymer Science* [interaktyvus]. 2012, 126(S2), 387-395 [žiūrėta 2020-11-03]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1002/app.36656>
 21. PELISSER, F., O. R. K. MONTENDO, P. J. P. GLEIZE, H. R. ROMAN. Mechanical Properties of Recycled PET Fibers in Concrete. *Materials Research* [interaktyvus]. 2012, 15(4), 679-686 [žiūrėta 2020-11-03]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1590/S1516-14392012005000088>
 22. KUNCHIMON, S. Z., M. TAUSIF, P. GOSWAMI, V. CHEUNG. Polyamide 6 and thermoplastic polyurethane recycled hybrid fibers via twin-screw melt extrusion. *Journal of Polymer Research* [interaktyvus]. 2019, 26(7) [žiūrėta 2020-11-10]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1007/s10965-019-1827-0>
 23. TAYFUN, U., M. DOGAN. Improving the dyeability of poly (lactic acid) fiber using organoclay during melt spinning. *Polymer Bulletin* [interaktyvus]. 2016, 73(6), 1581-1593 [žiūrėta 2020-11-11]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1007/s00289-015-1564-4>
 24. BOLSKIS, E., A. ADOMAVIČIŪTĖ, E. GRIŠKONIS, V. NORVYDAS. Influence of Myrrh Extracts on the Properties of PLA Films and Melt-Spun Multifilament Yarns. *Materials* [interaktyvus]. 2020, 13(17), 3824 [žiūrėta 2020-11-19]. Prieiga per: <https://doi.org/10.3390/ma13173824>
 25. MATUKONIS, Algirdas, PALAIMA, Justinas ir VITKAUSKAS, Arvydas. *Tekstilės medžiagotyra*. Vilnius: Leidykla "Mokslas", 1976. ISBN 5-420-00293-0.
 26. NAJAFI, M., L. NASRI, R. KOTEK. High-performance nylon fibers. Iš: *Structure and Properties of High-Performance Fibers*. Elsevier, 2017, pp. 199- 239. ISBN 978-0-08-100550-7.
 27. SAMUIA, B. K., PRAKASANA M., RAMESHB C., CHAKRABARTY D., MUKHOPADHYAYD R. Structure–property relationship of different types of polyester

industrial yarns. *The Journal of The Textile Institute* [interaktyvus]. 2012, 104(1), 1-11 [žiūrėta 2020-11-25]. Prieiga per: <https://doi.org/10.3390/ma13173824>

- 28.** JING, L., W. SHANYUAN. Analysis and Discussion of the Modulus–Strain Curves of Poly (ethylene terephthalate) and Polyamide Industrial Yarns. *Journal of Applied Polymer and Science* [interaktyvus]. 2004, 95(4), 859-862 [žiūrėta 2020-11-25]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1002/app.21286>