



VILNIAUS GEDIMINO TECHNIKOS UNIVERSITETAS

MECHANIKOS FAKULTETAS

BIOMECHANIKOS INŽINERIJOS KATEDRA

Dovydas Cicėnas

**SKIRTINGŲ TIRPIKLIŲ ĮTAKOS NANOPLUOŠTO KARKASŲ
MECHANINĖMS SAVYBĖMS TYRIMAS**

**RESEARCH OF THE INFLUENCE OF DIFFERENT SOLVENTS ON THE
MECHANICAL PROPERTIES OF NANOFIBER SCAFFOLDS**

Baigiamasis magistro darbas

Biomedicininės inžinerijos studijų programa, valstybinis kodas 6211EX032

Bioinžinerijos studijų kryptis

Vilnius, 2023

VILNIAUS GEDIMINO TECHNIKOS UNIVERSITETAS

MECHANIKOS FAKULTETAS

BIOMECHANIKOS INŽINERIJOS KATEDRA

TVIRTINU

Katedros vedėjas

(Parašas)

Julius Griškevičius

(Vardas, pavardė)

(Data)

Dovydas Cicėnas

SKIRTINGŲ TIRPIKLIŲ ĮTAKOS NANOPLUOŠTO KARKASŲ
MECHANINĖMS SAVYBĖMS TYRIMAS

RESEARCH OF THE INFLUENCE OF DIFFERENT SOLVENTS ON THE
MECHANICAL PROPERTIES OF NANOFIBER SCAFFOLDS

Baigiamasis magistro darbas

Biomedicininės inžinerijos studijų programa, valstybinis kodas 6211EX032

Bioinžinerijos studijų kryptis

Vadovė doc. dr. Andžela Šešok

(Pedag. vardas, vardas, pavardė)

(Parašas)

(Data)

Lietuvių kalbos konsultantė lekt. Angelika Petrėtienė

(Pedag. vardas, vardas, pavardė)

(Parašas)

(Data)

Vilnius, 2023

VILNIAUS GEDIMINO TECHNIKOS UNIVERSITETAS
MECHANIKOS FAKULTETAS
BIOMECHANIKOS INŽINERIJOS KATEDRA

Studijų kryptis: Bioinžinerija

Studijų programa: Biomedicininė inžinerija , valstybinis kodas 6211EX032

Specializacija: Biomedicininė inžinerija

TVIRTINU

Katedros vedėjas

Julius Griškevičius

2023-04-20

MAGISTRO BAIGIAMOJO DARBO UŽDUOTIS

Nr. BMfm-21-1127

Vilnius

Studentas (-ė): Dovydas Cicėnas

Baigiamojo darbo tema: Skirtingų tirpiklių įtakos nanoplūšto karkasų mechaninėms savybėms tyrimas

Baigiamojo darbo užbaigimo terminas pagal numatytą studijų kalendorinį grafiką.

BAIGIAMOJO DARBO UŽDUOTIS:

Duomenys: Moksliniai straipsniai. Nanoplūšto gamybos įrangos " Spinbox Systems I" įtampa nuo 0 iki 30 kV. Emiterio ir kolektoriaus atstumo reguliavimas nuo 50 iki 200 mm. Nanoplūšto gamybai naudoti biosuderinamas medžiagas (PCL, PLA/PGA).

Aiškinamasis raštas: 1. Teorinė dalis. Atlikti mokslo straipsnių, susijusių su nanoplūšto karkasų taikymų medicinoje, jų gamybos būdais ir atliekamais tyrimais, analizė. Išanalizuoti elektrospiningo metodo ypatumus, naudojamus tirpiklius, jų savybes. Pateikti atliktos mokslo darbų analizės apibendrinimą ir tyrimo pagrindimą. 2. Tyrimo metodikos sudarymas. Sudaryti tyrimo planą. Parinkti ir aprašyti naudojamas medžiagas: nanoplūšto karkasams naudojamus polimerus ir skirtingus tirpiklius. Parinkti tyrimui reikalingą įrangą. 3. Eksperimentinė dalis. Pagaminti skirtingus nanoplūšto bandinius, taikant skirtingus tirpiklius. Atlikti jų mechaninių savybių testavimą stende. Apdoroti bandymų rezultatus ir pateikti juos grafiškai. Pateikti išvadas.

Vadovas docentas Andžela Šešok

Vilniaus Gedimino technikos universitetas Mechanikos fakultetas Biomechanikos inžinerijos katedra		ISBN Egz. sk. Data*.....*.....	ISSN
---	--	---	------

Antrosios pakopos studijų Biomedicininės inžinerijos programos magistro baigiamasis darbas	
Pavadinimas	Skirtingų tirpiklių įtakos nanoplūšto karkasų mechaninėms savybėms tyrimas
Autorius	Dovydas Cicėnas
Vadovas	Andžela Šešok

	Kalba: lietuvių
--	------------------------

Anotacija Baigiamajame magistro darbe tiriama skirtingų tirpiklių įtaka nanoplūšto karkasų mechaninėms savybėms. Išnagrinėtas biosuderinamo ir skaidaus polikaprolaktono taikymas audinių inžinerijoje bei regeneracinėje medicinoje, taip pat nanoplūštų gamybos metodai naudojant šią medžiagą. Tyrimo metu naudojant elektrinio verpimo technologiją pagaminti 27 skirtingais tirpikliais paveikti nanoplūšto iš polikaprolaktono bandiniai. Pagamintiems nanoplūšto bandiniams atliktas vienašis tempimo bandymas, iš gautų rezultatų apskaičiuotos ir palygintos skirtingų tirpiklių nanoplūštų mechaninės savybės, takumo riba, tamprumo modulis, elastinis pailgėjimas, sudarytos apkrovos-poslinkio ir įtempimų-deformacijos priklausomybių diagramos. Išskirtas stipriausias nanoplūštas, jo mechaninės savybės palygintos su biologinių audinių savybėmis ir pritaikomumu audinių inžinerijoje. Atlikta morfologinė struktūros analizė naudojant skenuojantį elektroninį mikroskopą, palygintos skirtingais tirpikliais paveiktų nanoplūštų struktūros. Gauti rezultatai apibendrinti, suformuluotos išvados. Darbą sudaro 7 dalys: įvadas, literatūros apžvalga, tyrimo metodika, tyrimų rezultatai, diskusija, išvados, literatūros sąrašas. Darbo apimtis – 62 p. teksto be priedų, 30 paveikslų, 14 lentelių, 28 literatūros šaltiniai. Atskirai pridedami darbo priedai.
--

Prasminiai žodžiai: nanoplūštas, polikaprolaktonas, elektrinis verpimas, audinių inžinerija, tirpiklis, tempimas, mechaninės savybės, morfologinė struktūros analizė.
--

<table border="1"> <tr><td>Vilnius Gediminas Technical University</td></tr> <tr><td>Faculty of Mechanics</td></tr> <tr><td>Department of Biomechanical Engineering</td></tr> </table>		Vilnius Gediminas Technical University	Faculty of Mechanics	Department of Biomechanical Engineering	<table border="1"> <tr><td>ISBN</td><td>ISSN</td></tr> <tr><td colspan="2">Copies No.</td></tr> <tr><td colspan="2">Date-.....-.....</td></tr> </table>		ISBN	ISSN	Copies No.		Date-.....-.....	
Vilnius Gediminas Technical University												
Faculty of Mechanics												
Department of Biomechanical Engineering												
ISBN	ISSN											
Copies No.												
Date-.....-.....												
Master Degree Studies Biomedical Engineering study programme Master Graduation Thesis												
Title	Research of the Influence of Different Solvents on the Mechanical Properties of Nanofiber Scaffolds											
Author	Dovydas Cicėnas											
Academic supervisor	Andžela Šešok											
			Thesis language: Lithuanian									
Annotation This master's thesis examines the influence of different solvents on the mechanical properties of nanofiber scaffolds. The application of biocompatible and degradable polycaprolactone in tissue engineering and regenerative medicine, as well as methods of producing nanofibers using this material, are investigated. During the research, 27 samples of polycaprolactone nanofibers exposed to different solvents were produced using electrospinning technology. A tensile test was performed on the manufactured nanofiber samples, the mechanical properties, yield strength, elastic modulus, elastic elongation of nanofibers in different solvents were calculated and compared from the obtained results, load-displacement and stress-deformation dependence diagrams were created. The strongest nanofiber was singled out, its mechanical properties were compared with the properties of biological tissues and its applicability in tissue engineering. A morphological analysis of the structure was performed using a scanning electron microscope, and the structures of nanofibers exposed to different solvents were compared. The obtained results are summarized, conclusions and are formulated. Thesis consists of 7 parts: introduction, literature review, research methodology, research results, discussion, conclusion, references. Thesis consists of: 62 p. text without appendixes, 30 pictures, 14 tables, 28 bibliographical entries. Appendixes included.												
Keywords: nanofiber, polycaprolactone, electrospinning, tissue engineering, solvent, tensile, mechanical properties, morphological structure analysis.												

TURINYS

PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS	8
LENTELIŲ SĄRAŠAS	10
SANTRUMPŲ AIŠKINAMASIS ŽODYNAS	11
ĮVADAS	12
1. LITERATŪROS APŽVALGA	14
1.1. Nanopluosto audinių gamyba, taikant elektrinio verpimo technologiją.....	14
1.2. Polikaprolaktono (PCL) savybės	16
1.3. PCL tirpalo savybės.....	17
1.4. Naudojamų tirpiklių savybės	18
1.5. PCL nanopluostų taikymas audinių inžinerijoje ir medicinoje	21
1.5.1. Odos audinių regeneracija	22
1.5.2. Širdies ir kraujagyslių audinių inžinerija.....	22
1.5.3. Kaulinio audinio inžinerija	23
1.5.4. Raiščių ir sausgyslių audinių inžinerija	24
1.5.5. PCL nanopluostų taikymas vaistų pernešimo sistemoms.....	24
1.5.6. PCL nanopluostų taikymas odontologijoje.....	25
1.6. Nanopluosto karkasų mechaninių savybių tyrimas	26
1.6.1. Elastingumo (Jungo modulio) matavimas	27
1.6.2. Šlyties matavimas	28
1.6.3. Viskoelastingumo matavimas.....	28
1.7. Apibendrinimas ir tyrimo pagrindimas.....	29
2. TYRIMO METODIKA	31
2.1. Naudojamos medžiagos	32
2.2. Naudojami tirpikliai.....	33
2.3. Tirpalo gamyba.....	35
2.4. Nanopluosto gamyba	37
2.5. Nanopluosto mechaninių savybių testavimas.....	38
2.6. Nanopluostų bandinių morfologinės struktūros analizė	40
3. TYRIMO REZULTATAI	41
3.1. Tempimo bandymo rezultatai	43
3.2. Rezultatų palyginimas su natūralaus audinio savybėmis	47
3.3. Tyrimo rezultatų patikimumo apskaičiavimas	49
3.4. Nanopluosto morfologinės struktūros analizė	51

DISKUSIJA.....	54
IŠVADOS.....	58
LITERATŪROS SĄRAŠAS.....	60

PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS

1.1 pav. Tipinė elektrinio verpimo sistemos schema.....	14
1.2 pav. Teiloro kūgio vaizdas, užfiksuotas elektrinio verpimo metu(Marín et al., 2012).....	15
1.3 pav. Polikaprolaktono (PCL) sintezė.....	16
1.4 pav. Kritinė „susipynimo“ koncentracija elektrinio verpimo technologijai.....	18
1.5 pav. Lauko emisijos skenuojamosios elektroninės mikroskopinės PS skaidulų atvaizdai kaip tirpalo lakumo funkcija.....	20
1.6 pav. Vaistų pernešimo sistemų tipai.....	25
1.7 pav. Gutaperča – odontologijoje naudojama speciali plombinė medžiaga.....	26
2.1 pav. Tyrimo metodikos blokinė schema.....	31
2.2 pav. Polikaprolaktono (PCL) granulės.....	32
2.3 pav. Chloroformas.....	33
2.4 pav. Acto rūgščių grupės.....	34
2.5 pav. Acetonas.....	35
2.6 pav. Tirpalo gamyba.....	36
2.7 pav. Elektrinio verpimo įrenginio kolektorius su aliuminio folijos sluoksniu.....	37
2.8 pav. Darbui paruoštas „Spinbox“ elektrinio verpimo įrenginys.....	38
2.9 pav. Bandinio taisyklingas įstatymas į testavimo įrenginį.....	38
2.10 pav. <i>Mecmesin MultiTest 2.5-i</i> mechaninių savybių testavimo įrenginys.....	39
2.11 pav. Skenuojantis elektroninis mikroskopas „Hitachi S-3400N“.....	40
3.1 pav. PCL karkasai, paveikti chloroformu (CL) prieš tempimo bandymą.....	42
3.2 pav. PCL karkasai, paveikti acetonu (ACE) prieš tempimo bandymą.....	42
3.3 pav. PCL karkasai, paveikti acto rūgštimi (ACT) prieš tempimo bandymą.....	42
3.4 pav. PCL su skirtingų koncentracijų CT, ACT ir ACE pluoštų priklausomybė tarp bandinį veikiančios apkrovos ir jo poslinkio.....	43
3.5 pav. Įtempių-deformacijos priklausomybės kreivė PCL ir chloroformo nanopluoštams.....	46
3.6 pav. Įtempių-deformacijos priklausomybės kreivė PCL ir acetono nanopluoštams.....	46
3.7 pav. Įtempių-deformacijos priklausomybės kreivė PCL ir acto rūgšties nanopluoštams.....	47
3.8 pav. Atspausdintų nanopluošto karkasų iš polikaprolaktono tamprumo modulio palyginimas.....	48
3.9 pav. Rezultatų patikimumo intervalas tamprumo moduliui.....	50
3.10 pav. Rezultatų patikimumo intervalas elastiniam pailgėjimui.....	51

3.11 pav. Nanopluoštų paviršiaus struktūros vizualus palyginimas naudojant SEM 50 kartų didinimą: A) PCL ir acetonas; B) PCL ir acto rūgštis; C) PCL ir chloroformas.....	52
3.12 pav. Nanopluoštų gijų struktūrų palyginimas naudojant SEM 1000 kartų didinimą: A) PCL ir acetonas; B) PCL ir acto rūgštis; C) PCL ir chloroformas.....	53

LENTELIŲ SĄRAŠAS

1.1 lentelė. Bendrieji elektrinio verpimo technologijos parametrų ryšiai su pluošto morfologija....	15
1.2 lentelė. Fizikocheminės polikaprolaktono (PCL) savybės.....	17
1.3 lentelė. Skirtingų tirpiklių savybės.....	19
1.4 lentelė. Audinių inžinerijoje naudojamų elektrostatinio polimero pluošto karkasų pavyzdžiai.....	21
1.5 lentelė. Kaulinio audinio karkasui reikalingos savybės.....	23
1.6 lentelė. Mechaniniai bandymo metodai medžiagos tamprumo moduliui nustatyti.....	29
2.1 lentelė. Polikaprolaktono (PCL) pagrindinės savybės.....	32
2.2 lentelė. Chloroformo pagrindinės savybės.....	33
2.3 lentelė. Pagrindinės acto rūgšties savybės.....	34
2.4 lentelė. Pagrindinės acetono savybės.....	35
2.5 lentelė. Fiksuoti elektrinio verpimo parametrai prie skirtingų tirpiklių.....	36
3.1 lentelė. Testavimo bandinių identifikaciniai numeriai ir parametrai.....	41
3.2 lentelė. Skirtingų nanopluoštų apskaičiuotos mechaninių parametrų vertės.....	45
3.3 lentelė. Biologinių audinių tamprumo modulio ribos ir vidutinės reikšmės.....	47

SANTRUMPŲ AIŠKINAMASIS ŽODYNAS

PCL – polikaprolaktonas;

PLA – poliaktidas;

PS – polistirenas;

THF – tetrahidrofuranas;

DMF – dimetilformaldehidas;

AFM – atominės jėgos mikroskopija (angl. *Atomic force microscopy*);

DMA – dinaminis mechaninis analizatorius;

CAD – kompiuterinis projektavimas (angl. *Computer aided design*);

PTFE – politetrafluoroetilenas;

BMR – branduolių magnetinis rezonansas;

CL – chloroformas;

ACE – acetonas;

ACT – acto rūgštis;

ECM – ekstraląstelinė matrica (angl. *Extracellular matrix*);

SEM – skenuojantis elektroninis mikroskopas (angl. *Scanning electron microscope*).

IVADAS

Temos aktualumas. Naujų technologijų šalininkai kasdien vis garsiau kalba apie dirbtinius biologinius audinius ar organus. Tam prielaidą sukūrė drąsūs praktinės medicinos poreikiai, ląstelinės bei molekulinės biologijos atradimai ir medžiagų mokslo laimėjimai. Naudojant pažangias technologijas ir mediciną, audiniai gali būti persodinami, o audinių regeneracijos procesas gali būti efektyvesnis. Audinių inžinerija ir regeneracinė medicina sparčiai vystosi, padedant žmonėms, kenčiantiems nuo audinių praradimo ir pažeidimų. Elektrinis verpimas yra vienas iš pažangiausių audinių pluoštų gamybos būdų, kai naudojant elektrinę įtampą gaunami kelių šimtų nanometrų skersmens polimerų tirpalų siūlai arba polimero lydalo pluoštai. Iš šių pluoštų yra kuriami karkasai. Dirbtinių audinių konstravimo metu ląstelės *in vitro* užauginamos ant sintetinių ar biologinės kilmės karkasų ir taip yra paruošiamos transplantacijai į organizmą. Audinių inžinerijos kryptis, konstruojanti dirbtinius audinius iš karkaso ir kamieninių ląstelių, vadinama natūralių audinių pakaitalo kūrimu.

Temos naujumas. Dirbtinių audinių formavimas naudojant elektrinio verpimo būdą yra pakankamai nauja sritis. Karkasų, naudojamų audinių inžinerijoje, mechaninės savybės priklauso ne tik nuo taikomos technologijos pobūdžio, bet ir nuo daugelio faktorių, tokių kaip naudojamų parametrų, technikos ar naudojamų medžiagų kombinacijų, todėl yra svarbu ir toliau efektyviai dirbti šioje srityje, atlikti bandymus, tirti medžiagų savybes siekiant sukurti biosuderinamą nanopluošto karkasą, pasižymintį tinkamiausiomis mechaninėmis savybėmis. Šiuo metu bioaudinių kūrimas laikomas vienu iš įdomiausių ir perspektyviausių tarpdisciplininio mokslo krypčių.

Tyrimo objektas. Polikaprolaktono (PCL) ir skirtingų tirpiklių nanopluoštų karkasai, pagaminti naudojant elektrinio verpimo technologiją.

Darbo tikslas ir uždaviniai. Šio darbo tikslas yra ištirti elektrinio verpimo technologijos metu naudojamų tirpiklių įtaką gautų karkasų mechaninėms savybėms bei įvertinti pagaminto nanopluošto mechaninių savybių tinkamumą audinių inžinerijoje. Darbo tikslui pasiekti iškelti tokie uždaviniai:

1. Išsiaiškinti audinių inžinerijoje naudojamas medžiagas bei jų mechanines savybes. Apžvelgti elektrinio verpimo nanopluošto gamybos technologiją, naudojamus tirpiklius ir jų savybes.
2. Atsižvelgiant į naudojamą technologiją (šiuo atveju elektrinį verpimą), pasirinkti skirtingus tirpiklius ir paruošti biosuderinamo polimero tirpalus.
3. Pagaminti skirtingus bandinius, esant pastoviems elektrinio verpimo parametrams.
4. Naudojant medžiagų mechaninių savybių tyrimo standą bei SEM mikroskopą, atlikti skirtingais tirpikliais paveiktų nanopluošto karkasų mechaninių savybių bei struktūrinį tyrimą.

Nustatyti, kokią įtaką turi skirtingų tirpiklių naudojimas gautų karkasų savybėms ir pateikti išvadas.

Darbo metodai. Mokslinių darbų analizė, skirtingų tirpiklių nanopluoštų kūrimas naudojant elektrinio verpimo technologiją, jų mechaninių savybių tyrimas naudojant bandymo stendą bei pluoštų morfologinės struktūros analizė naudojant skenuojantį elektroninį mikroskopą.

Darbo mokslinė vertė ir praktinė nauda. Šio tyrimo metu gauti rezultatai padeda nustatyti skirtingų tirpiklių įtaką polikaprolaktono (PCL) nanopluoštams, pagamintiems elektrinio verpimo technologijos būdu bei įvertina šio nanopluošto tinkamumą audinių inžinerijoje.

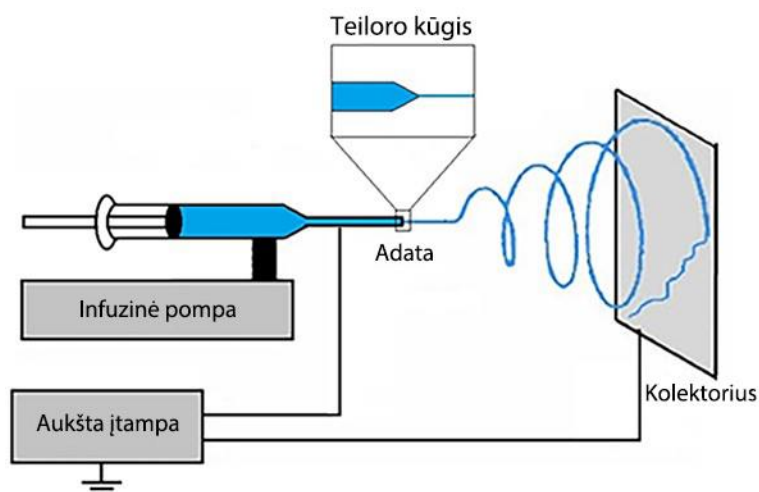
Darbo aprobacija. Baigiamojo darbo rezultatai pristatyti 26-oje Lietuvos jaunųjų mokslininkų konferencijoje „Mokslas – Lietuvos ateitis“, vykusioje 2023 metų balandžio 28 dieną Vilniaus Gedimino technikos universitete (Vilnius Tech).

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Nanoplušto audinių gamyba, taikant elektrinio verpimo technologiją

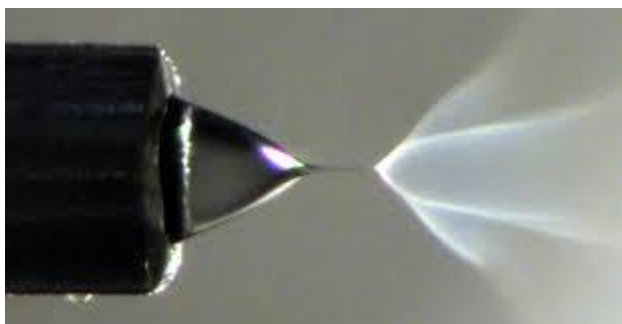
Per paskutinius kelis dešimtmečius elektrinio verpimo technika buvo plačiai naudojama polimerinėms mikrokapsulėms gaminti, taip pat jų funkcinėms dangoms ant skirtingų medžiagų paviršiaus padengti. Palyginti su kitomis įprastomis technologijomis, elektrinis verpimas leidžia įveikti pagrindinius trūkumus, tokius kaip aglomeraciją ar dalelių dydžio pasiskirstymą. Ši technologija eksperimentine prasme yra lengvai įgyvendinama ir valdoma, kadangi visas procesas atliekamas per vieną pagrindinį žingsnį, o elektrinio verpimo metu išmetamų nuodingų garų kiekis yra mažas ir efektyviai apsaugotas nuo patekimo į aplinką. Dėl šių privalumų visai neseniai elektrinio verpimo technologija pradėta naudoti biomedicinos tikslais, kuriant karkasus, skirtus audinių inžinerijai.

Elektrinio verpimo metu naudojamos elektrostatinės jėgos pluoštams iš polimerinių tirpalų gaminti. Viena patrauklių šio proceso ypatybių yra gana paprasta ir nebrangi eksperimentinė sąranka. Tipiškas elektros verpimo aparatas (1.1 pav.) susideda iš trijų komponentų: suktuko (dažniausiai metalinės tuščiavidurės adatos), aukštos įtampos šaltinio ir kolektoriaus (įžeminto arba neigiamai pakreipto). Polimero tirpalui arba polimero lydalui iš suktuko išstumti dažniausiai naudojama švirkštinė (infuzinė) pompa (Zhang et al., 2019).



1.1 pav. Tipinė elektrinio verpimo sistemos schema. Aukšta įtampa, esanti tarp suktuko antgalio ir kolektoriaus, sukuria įelektrintą skysčio srovę, kuri pagreitėja įžeminto kolektoriaus link, sudarydama ištisinius pluoštus (Croisier et al., 2012)

Elektrinio verpimo metu polimeriniai pluoštai susidaro generuojant ir pailginant elektrifikuoto skysčio srovę. Taikant aukštą įtampą, kai elektrostatinė jėga, atsirandanti dėl panašių skysčio krūvių atstūmimo, įveikia paviršiaus įtampą, skysčio lašelis, išeinantis iš suktuko, deformuojasi į kūginę formą, vadinamą Teiloro kūgiu (1.2 pav.).



1.2 pav. Teiloro kūgio vaizdas, užfiksuotas elektrinio verpimo metu (Marín et al., 2012)

Nepaisant paprastos eksperimentinės sąrankos, elektros verpimo procesą veikia daugelis kintamųjų, tokių kaip polimero tipas ir molekulinė masė, tirpalo koncentracija, klampumas, paviršiaus įtempis ir laidumas, tirpiklio tipas, įtampa, srauto greitis, atstumas nuo adatos galo iki kolektoriaus ir aplinkos parametrai (temperatūra, drėgmė). Nors nėra universalaus modelio, pagal kurį būtų galima numatyti skirtingų polimerų / tirpiklių sistemų elektrinio verpimo pluošto morfologiją, esant skirtingam apdorojimo laidumui, galima nubrėžti kai kuriuos bendruosius ryšius, kurie parodyti 1.1 lentelėje.

1.1 lentelė. Bendrieji elektrinio verpimo technologijos parametrų ryšiai su pluošto morfologija (Morais, 2011)

Parametras	Poveikis pluošto morfologijai
Tirpalo parametrai	
Tirpiklio garų slėgis	Didesnis poringumas ir didesnis nepastovumas.
Polimerų koncentracija	Didėjantis pluošto skersmuo su didesne koncentracija.
Tirpalo klampumas	Didesnis pluošto skersmuo ir didesnis klampumas
Tirpalo paviršiaus įtempimas	Nėra galutinio ryšio.
Tirpalo konduktyvumas (laidumas)	Mažėjantis skersmuo su didesniu laidumu.
Proceso parametrai	
Įtampa	Didesnė granulių susidarymo tikimybė esant didesnei įtampai.

Srauto greitis	Didėjantis pluošto skersmuo ir granulių susidarymas didesniu greičiu.
Atstumas tarp adatos ir kolektoriaus	Mažėjantis pluošto skersmuo esant didesniai atstumui.
Aplinkos parametrai	
Temperatūra	Mažėjantis pluošto skersmuo esant aukštesnei temperatūrai.
Drėgmė	Didesnė drėgmė sukelia apvalias pluošto poras.

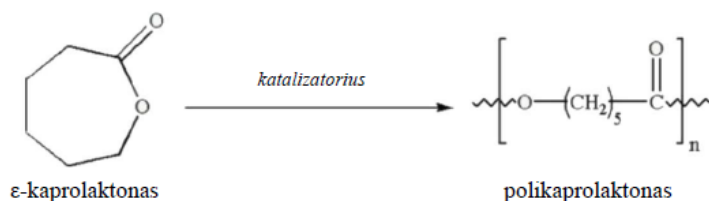
1.2. Polikaprolaktono (PCL) savybės

Virš 40 sintetinių ir natūralių polimerų yra tinkami gamybai elektrinio verpimo būdu ir kai kurie iš jų yra sėkmingai taikomi audinių inžinerijoje, vienas jų – polikaprolaktonas.

Polikaprolaktonas (PCL) yra biologiškai skaidus poliesteris, kurio žema lydymosi temperatūra apie 60 °C, o stiklėjimo temperatūra – apie -60 °C. Dažniausiai polikaprolaktonas naudojamas specialių poliuretanų gamyboje. Polikaprolaktonai pagamintam poliuretanui suteikia gerą atsparumą vandeniui, aliejui, tirpikliui ir chlorui.

PCL skaidomas hidrolizuojant jo esterių jungtis fiziologinėmis sąlygomis (pavyzdžiui, žmogaus kūne), todėl jam skiriamas didelis dėmesys, kad jis būtų naudojamas kaip implantuojama biomedžiaga. Jis ypač įdomus gaminant ilgalaikius implantuojamus prietaisus, nes skaidosi lėčiau nei polilaktidas (PLA) (Morais, 2011).

PCL gaunamas naudojant katalizatorių, pvz., alavo oktoatą. Kaprolaktono žiedo atidarymo polimerizacijai gali būti naudojami įvairūs katalizatoriai (1.3 pav.).



1.3 pav. Polikaprolaktono (PCL) sintezė (Archer et al., 2021)

Polikaprolaktonas (PCL) yra viena iš biodegraduojančių alifatinių poliesterių grupės medžiagų. PCL pasižymi šiomis savybėmis:

1. biodegradacija;

2. suderinamumas su kitais polimerais;
3. tinkama naudoti žmogaus organizme (audinių inžinerijoje);
4. aukštas terminis stabilumas;
5. lengvas apdirbamumas.

PCL plačiai naudojamas ilgalaikiams implantams ir kontroliuojamam vaistų atpalaidavimui. Tačiau, kalbant apie audinių inžineriją, PCL turi tam tikrų trūkumų, tokių kaip lėtas skilimo greitis, prastos mechaninės savybės ir mažas ląstelių sukibimas. Kalcio fosfato pagrindu pagamintos keramikos ir bioaktyvių stiklų įtraukimas į PCL suteikė savybes, pasižyminčias nepaprastai patobulintomis mechaninėmis savybėmis, kontroliuojamu skilimo greičiu ir padidintu biologiniu aktyvumu, tinkamų audinių inžinerijai (Archer et al., 2021).

PCL polimerizaciją veikiantys katalizatoriai, priklausomai nuo to, kokio tipo yra (anijoniniai, katijoniniai, koordinaciai ar radikalūs), skirtingai paveikia kopolimerų molekulinę masę, molekulinio svorio pasiskirstymą, galutinių grupių sudėtį ir cheminę struktūrą. Fizikocheminės polikaprolaktono savybės pateiktos 1.2 lentelėje.

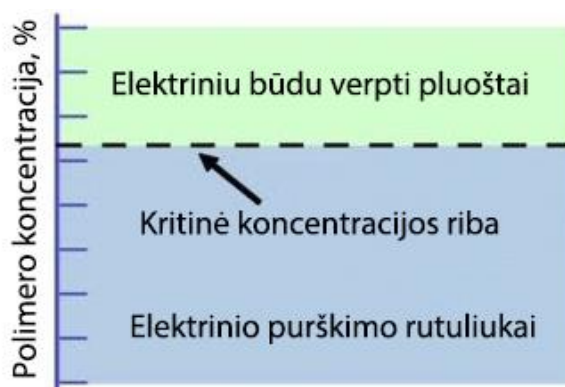
1.2 lentelė. Fizikocheminės polikaprolaktono (PCL) savybės (Morais, 2011)

Savybė	Matavimo vienetai	Reikšmė
Tankis, ρ	g/cm ³	1,071–1,200
Vidutinė molekulinė masė, M_n	g/mol	530 000–630 000
Tirpumas	-	Gera tirpsta chloroforme, metileno chloride ir toluene (kambario temperatūroje). Kiek mažiau tirpsta acetone, 2-butanone, dimetilformamide, acetonitrile. Visiškai netirpūs vandenyje, alkoholiuose ir dietilo eteryje.
Lydymosi temperatūra, T_m	°C	56–65
Kristališkumas	%	67
Tamprumo riba, σ	MPa	190
Jungo modulis, E	GPa	0,21–0,44
Pailgėjimas trūkio momentu, ϵl	%	20–100

1.3. PCL tirpalo savybės

Kai kurie tirpalo parametrai (pvz., tirpiklio tipas, polimero koncentracija, tirpalo klampumas, paviršiaus įtempis ir laidumas) atlieka svarbų vaidmenį formuojant pluoštą. Šie parametrai paprastai yra koreliuojami vienas su kitu. Pavyzdžiui, didesnė polimero koncentracija atitinka didesnę tirpalo klampumą.

Polimero koncentracija turi įtakos tirpalo klampumui ir paviršiaus įtempimui, kurie abu gali turėti įtakos elektrinio verpimo procesui. Kritinė „susipynimo“ koncentracija (1.4 pav.) apibrėžiama kaip mažiausia koncentracija, žemiau kurios susidarys elektrinio purškimo rutuliukai, o ne elektrinio verpimo pluoštai. Kita vertus, jei tirpalas yra per koncentruotas, didelis klampumas taip pat slopins skysčio tekėjimą į adatos galiuką ir dėl to sulėtins elektrinio verpimo procesą (Li et al., 2016).



1.4 pav. Kritinė „susipynimo“ koncentracija elektrinio verpimo technologijai (Li et al., 2016)

Taip pat nustatyta, kad aplinkos parametrai, tokie kaip temperatūra ir drėgmė, turi įtakos pluošto morfologijai. Kadangi daugumos tirpalų klampumas kinta atvirkščiai priklausomai nuo temperatūros, aukštesnė temperatūra paprastai lemia plonesnius pluoštus.

Nustatyta, kad esant didesnei drėgmei, ant elektriniu būdu pagamintų pluoštų atsiranda apskritų porų. Kai drėgmė per žema, greitai išdžiūvus tirpikliui, adatos galiukas gali užsikimšti.

1.4. Naudojamų tirpiklių savybės

Tirpiklis – medžiaga, kurioje gali ištirpti kita medžiaga. Agregatinė būseną nesvarbi, bet kokios būsenos medžiaga gali tirpti bet kokioje būsenoje. Labiausiai paplitę ir geriausiai ištirti tirpikliai yra skysti. Tirpalo paviršiaus įtempis ir laidumas yra tiesiogiai susiję su naudojamu tirpiklio tipu.

Tirpikliai yra klasifikuojami pagal daugelį aspektų:

- Pagal virimo temperatūrą:
 - 1) Žemos temperatūros tirpikliai (virimo taškas žemiau 100 °C). Šie tirpikliai pasižymi greitu išgaravimu, lengvu džiūvimu, mažu klampumu ir dauguma aromatinių kvapų. Paprastai tokie tirpikliai yra aktyvūs tirpikliai arba skiedikliai. Pavyzdžiui: metilo eteris, metilformaitas, acetonas, benzenas ir kt.

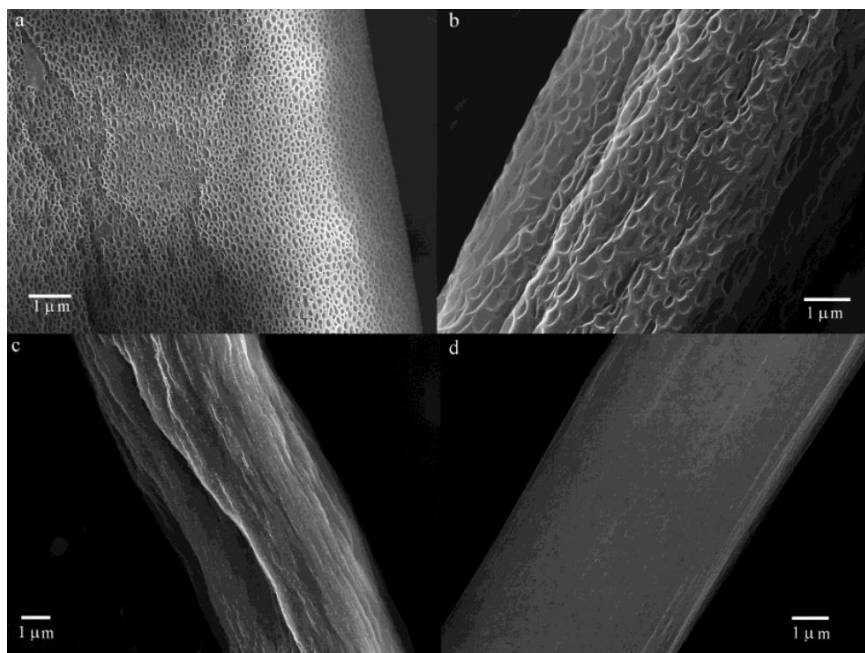
- 2) Vidutinės temperatūros tirpiklis (virimo taškas 100–150 °C). Šis tirpiklio tipas naudojamas nitro purškimo dažymui ir turi gerą lyginimo savybę. Pavyzdžiui: butanolis, toluenas, cikloheksanonas ir kt.
 - 3) Aukštos temperatūros tirpiklis (virimo taškas 150–200 °C). Šio tipo tirpikliui būdingas lėtas garavimo greitis ir staigus tirpimas. Pavyzdžiui: etilo laktatas, steroliai.
- Pagal garavimo greitį:
 - 1) Greitas tirpiklių garavimas. Išgaravimo greitis yra daugiau kaip 3 kartus didesnis nei butilacetato.
 - 2) Vidutinis tirpiklių garavimas. Išgaravimo greitis 1,5 ar daugiau karto nei butilacetato.
 - 3) Lėtas tirpiklių garavimas. Išgaruoja greičiau nei komercinis amilo alkoholis arba lėtesnis negu butilacetatas.
 - Pagal poliškumą skirstomi į polinius ir nepolinius. Poliniai tirpikliai, tokie kaip vanduo, turi dipolio momentą, o nepoliniai tirpikliai, tokie kaip heksanas, jo neturi – tiksliau, turi labai mažą. Tai svarbu, kadangi dažnai galioja taisyklė „panašus tirpsta panašiam“, t. y., polinės medžiagos geriau tirpsta poliniuose tirpikliuose, o nepolinės medžiagos – nepoliniuose tirpikliuose.
 - Pagal cheminę sudėtį:
 - 1) organiniai;
 - 2) neorganiniai.

Pirmasis elektrinio verpimo žingsnis yra polimero ištirpinimas tinkamame tirpiklyje. Kai elektrifikuoto skysčio srovė juda link kolektoriaus, tirpiklis išgaruoja ir atsiskiria fazės, todėl susidaro pluoštai. 1.3 lentelėje pateikiami kai kurie dažniausiai naudojami tirpikliai ir jų mechaninių savybių duomenys.

1.3 lentelė. Skirtingų tirpiklių savybės (Li et al., 2016)

Tirpiklis	Tankis, g/cm ³	Garų slėgis, kPa (esant 25°C)	Virimo taškas, °C	Dielektrinė konstanta	Klampa, cP (esant 25°C)
Acetonas	0,785	30,6	56,1	20,7	0,31
Acto rūgštis	1,049	2,1	118–119	6,2	1,16
Chloroformas	1,49	25,9	61,2	4,8	0,53
Anglies disulfidas	1,266	48,1	46,2	2,6	0,36
Cikloheksanas	0,778	13,1	80,7	2,02	0,98
Dimetilo formaldehidas	0,948	0,52	152–154	36,7	0,80
Etanolis	0,789	7,87	78,4	24,5	1,07
Heksafluor-2-propanolis	1,596	16	58,2	16,7	1,02
Tetrahidrofuranas	0,889	15,2	66	7,6	0,48
Toluenas	0,87	3,8	111	2,4	0,56
Vanduo	1	3,17	100	80,1	0,89

Tirpiklio lakumas vaidina svarbų vaidmenį nustatant pluošto morfologiją. Pavyzdžiui, polistireno (PS) pluoštai, pagaminti iš 100 % tetrahidrofurano (THF) (labiau lakūs), yra labai porėti (1.5 a pav.), o naudojant 100 % dimetilformaldehydą (DMF) (mažiau lakų) gaunami labai lygūs pluoštai ir visiškai išnyksta mikrotekstūra ir nanoporos (1.5 d pav.). Kai kaip tirpiklis naudojamas THF ir DMF mišinys, mažėjant tirpiklio lakumui, skaidulų poros padidėja, o poringumas sumažėja.



1.5 pav. Lauko emisijos skenuojamosios elektroninės mikroskopinės PS skaidulų atvaizdai kaip tirpalo lakumo funkcija: a) 100 % THF (15 kV, WD 8,9 mm); (b) 75/25 % THF/DMF (15 kV, WD 9,3 mm); (c) 50/50 % THF/DMF (15 kV, WD 8,8 mm); d) 100 % DMF (15 kV, WD 9,0 mm) (Li et al., 2016)

PCL karkasai gaminami naudojant skirtingus tirpiklius, tokius kaip: chloroformas, dichlormetanas, dimetilformamidas ir metanolis arba minėtų tirpiklių derinys (Mokgaotsa, Prabhakaran). Šiuo metu PCL elektriniam verpimui dažniausiai naudojamas tirpiklis yra chloroformas. Deja, dauguma šių tirpiklių yra toksiški ir kenksmingi, dėl šios priežasties pastaruoju metu keli moksliniai darbai buvo skirti mažiau toksiškų ir kenksmingų tirpiklių, t. y. acto rūgšties ir acetono, panaudojimui elektriniam verpimui. Šie tyrimai parodė, kad daugiau dėmesio skiriama mažiau kenksmingiems tirpikliams, skirtiems elektriniam verpimui, tačiau jie taip pat parodė, kad dauguma šių tirpiklių nėra tiesiogiai tinkami elektriniam verpimui. Taip pat neaišku kokia įtaka naudojamas tirpiklis turi pagaminto karkaso mechaninėms savybėms.

1.5. PCL nanopluoštų taikymas audinių inžinerijoje ir medicinoje

Pastaruoju metu susidomėjimas elektriniu verpimu kaip audinių inžinerijos karkasų gamybos metodu siejamas su gana paprasta ir nebrangia eksperimentine sąranka, plačia taikomų medžiagų įvairove ir būdingu nanoskalės pluoštų pobūdžiu.

Nanopluoštų gamybos paprastumas ir biologiškai suderinamų polimerų, kurie gali būti suformuoti elektrinio verpimo būdu, įvairovė atskleidžia daugybę galimų pritaikymų naujose srityse, tokiose kaip audinių inžinerija. Vienas iš daugelio elektrinio verpimo technologijos būdu pagaminto nanopluosto karkasų privalumų yra tas, kad jų paviršius gali būti modifikuojamas kontroliuojant elektrinio verpimo parametrus, kad būtų gauta topografija, kuri geriausiai tinka pritaikymui. Kitas privalumas yra tai, kad nanopluosto lakštai ar matricos gali būti suformuotos į beveik bet kokią formą (pleistrai, kilimėliai, vamzdeliai, pluoštai, daugiasluoksnės matricos), atsižvelgiant į norimos implantacijos vietą. Kaip parodyta 1.4 lentelėje, elektriniai pluoštiniai karkasai yra naudojami įvairiems audiniams, tokiems kaip oda, kraujagyslės, nerviniai, kaulai, raiščiai ir sausgyslės, regeneruoti. Tolesni elektrinio verpimo proceso tyrimai ir plėtra bei efektyvus paviršiaus modifikavimo metodų panaudojimas padės sukurti daugiau biomimetinių karkasų (Siddiqui et al., 2018).

1.4 lentelė. Audinių inžinerijoje naudojamų elektrostatinio polimero pluošto karkasų pavyzdžiai (Siddiqui et al., 2018)

Polimeras	Tirpiklis	Pluošto skersmuo	Taikymas (ląstelės tipas)
Bendroji audinių inžinerija			
Polikaprolaktonas (PCL)	Chloroformas ir metanolis	2–10 μm	Kaulų čiulpų stromos ląstelės
Polikaprolaktonas (PCL)	2,2,2-Trifluoroetanolis	~513 nm	Žmogaus odos fibroblastai
PLGA	DMF ir THF	449–1312 nm	Fibroblastai
Polietilenas (PE)	2-Propanolis	0,2–8,0 μm	Žmogaus aortos lygiųjų raumenų ląstelės
Kolagenas	HFP	100–730 nm	Aortos ląstelės
Kraujagyslių audinių inžinerija			
Polikaprolaktonas (PCL)	Chloroformas ir DMF	300nm –1 μm	Žmogaus koronarinės arterijos endotelio ląstelės
PLGA, kolagenas, elastinas	HFP	720 ± 350 nm	Galvijų endotelio ir lygiųjų raumenų ląstelės

Polipropilenas (PP)	Chloroformas	~5 µm	Kaulų čiulpų mezenchiminės kamieninės ląstelės
Nervinės sistemos audinių inžinerija			
Polikaprolaktonas (PCL)	Chloroformas ir metanolis	559 ± 300 nm	Švano ląstelės
Poliaktidas (PLA)	DMF ir DCM	300–3500 nm	Pelių nervinės kamieninės ląstelės
Kaulinių audinių inžinerija			
Poliaktidas (PLA) ir hidroksilapatitas (HA)	DCM ir 1,4-dioksanas	~313 nm	Osteoblastai
Odos audinių inžinerija			
Chitinas	HFP	0,163–8,77 µm	Burnos ir epidermio keratinocitai, dantenų fibroblastai

1.5.1. Odos audinių regeneracija

Pirmenybė teikiama plokšties ir lanksties nanoplušto lakštams, skatinantiems odos gijimą, regeneraciją ir pakeitimą, o daugeliu atvejų jie padengia atvirą dermą. Atlikus *in vitro* bandymus buvo pastebėta, kad matricos palaiko žmogaus odos fibroblastų prisirišimą ir dauginimąsi. Taip pat buvo įvertinti hibridiniai nanopluštiniai kilimėliai, pagaminti elektrinio verpimo būdu, sudaryti iš poli(3-hidroksibutirato-ko-3-hidroksivalerato) (PHBV) ir chitozano, skirti žaizdoms gydyti, naudojant viso storio žaizdų gijimo modelį. Tyrimo rezultatai parodė, kad karkasai paskatino žiurkių žaizdų gijimą. Teigiami atsiliepimai iš *in vitro* ir tyrimų su gyvūnais paskatino judėjimą link klinikinių tyrimų su žmonėmis, įskaitant nanopluštų naudojimą vaistams išleisti, siekiant paskatinti gijimą.

Klinikiniai kolageno ir elastino matricos naudojimo bandymai pacientams, patyrusiems veido nudegimus parodė džiuginančius ankstyvus rezultatus: transplantato kokybė buvo artima normaliai odai kraujagyslių, elastingumo, lankstumo, tekstūros ir spalvos požiūriu (Demircan et al., 2015).

1.5.2. Širdies ir kraujagyslių audinių inžinerija

Galimybė sudaryti įvairias konstrukcijas iš elektrinio verpimo technologijos būdu pagaminto nanoplušto leido naudoti lakštus ir vamzdelius širdies ir kraujagyslių audinių inžinerijos reikmėms. Atliekant eksperimentą, kurio metu buvo tiriamas nanoplušto kolageno/elastino/polikaprolaktono pleistro, pripildyto širdies baltymu, poveikis širdies atstatymui po miokardo infarkto, buvo nustatyta, kad kaulų čiulpų ląstelėmis pasėti lakštai pagerino pelių širdies funkcijas po 4 savaičių transplantacijos (Liu et al., 2016).

Dėl galimybės modifikuoti nanoplaušto medžiagos mechanines ir chemines savybes ir siekdamas pagerinti pralaidumą, atliekami tyrimai vamzdinių nanoplauštų panaudojimui mažoms kraujagyslėms pakeisti. Tyrimo metu siekiama su heparinu sujungti P (LLA-CL) kraujagyslių karkasus, apsodintus autologinėmis endotelio ląstelėmis ir implantuoti į šunų arterijų modelį, kad būtų padidintas transplantato praeinamumas. Karkasų vidinis sluoksnis pagamintas iš heparino surištų P (LLA-CL) nanoplauštų koaksialinio elektrinio verpimo būdu, o išorinis sluoksnis austas iš gryno P (LLA-CL) nanoplaušto. Šis *in vivo* šunų šlaunikaulio arterijos pakeitimo tyrimas sugebėjo įrodyti, kad siūloma biomedžiaga reikšmingai padidino 24 savaitių praeinamumą (88,9 %) eksperimentinėje grupėje, palyginti su kontroline medžiaga (12,5 %) (Wang et al., 2013).

1.5.3. Kaulinio audinio inžinerija

Audinių inžinerijos būdu sukurtos kaulinės medžiagos yra patraukli alternatyva sintetiniams transplantatams, nes jos yra biologiškai suderinamos, biologiškai aktyvios ir skirtos suirti, kai atitinkamos ląstelės pradeda gaminti savo matricą. Kolagenas aktyviai dalyvauja daugelio ląstelių tipų adhezijos ir proliferacijos procese, o jo fizikines ir chemines savybes galima lengvai modifikuoti kryžminiu ryšiu su daugeliu reagentų, nes jame yra amino, karboksilo ir hidroksilo grupių, kurios gali būti kryžminio ryšio vietos. Kita vertus, kamieninės ląstelės vis labiau dalyvauja audinių regeneracijoje. Taigi, dėl kolageno nanoplauštų ir kamieninių ląstelių derinio jie tinka įvairių audinių, įskaitant kaulus, inžinerijai (Cheng et al., 2014).

Savybės, reikalingos karkasui būti sėkmingai pritaikytam kaulinio audinio regeneracijoje, pateiktos 1.5 lentelėje.

1.5 lentelė. Kaulinio audinio karkasui reikalingos savybės (Cheng et al., 2014)

Savybė	Privalumas
Mechaninės savybės	• pakankamai stabilus chirurginiam gydymui; • gebantis atlaikyti kūno svorio ir judėjimo sukeltas jėgas.
Biodegradacija	• laikina struktūra ląstelių prisitvirtinimui ir proliferacijai; • degraduoja realiai kaulo struktūrai bepakeičiant karkasą; • antros invazinės operacijos poreikio eliminacija; • netoksiški degradacijos produktai, kurie lengvai pašalinami vykstant medžiagų apykaitos procesams.
Biosuderinamumas	• neimunogeniškas; • netoksiškas.
Osteokondukcija	• kaulo įaugimo palaikymas.
Osteoindukcija	• kamieninių ląstelių diferenciacijos į subrendusius osteoblastus skatinimas.
Porėtumas	• idealus porėtumas ~90%;

	• ląstelių ir maistinių medžiagų skvarba; • pašalinių produktų pasišalinimas; • didesnis paviršiaus plotas ląstelių prisitvirtinimui ir proliferacijai.
--	---

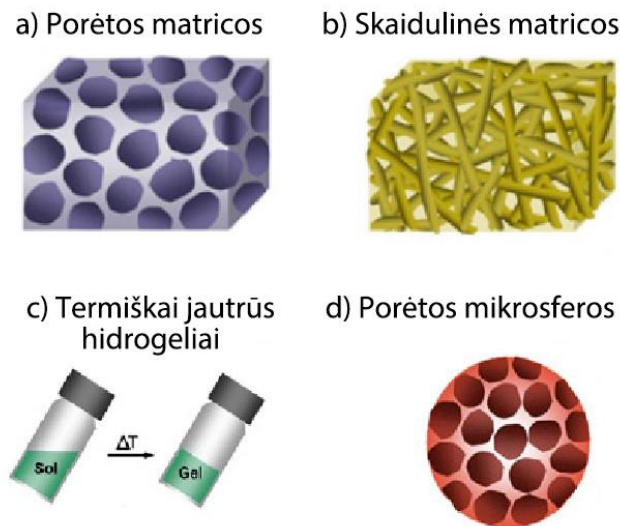
1.5.4. Raiščių ir sausgyslių audinių inžinerija

Gebėjimas regeneruoti sausgyslių ar raiščių audinius yra pagrindinis audinių inžinerijos tikslas. Specifinė kolageno skaidulų struktūra ir išsidėstymas sausgyslėje atlieka svarbų vaidmenį jų tempimui. Pageidautina, kad jie būtų suderinti su taikomu įtempimu. Daugelis iki šiol naudotų biomedžiagų palaiko ląstelių augimą ir funkciją, tačiau joms trūksta pradinio mechaninio stiprumo. Bandymai parodė, kad suderinti nanopluoštai žiurkės modelyje sukėlė tenogeninį fenotipą ir Achilo sausgyslės regeneraciją (Wang et al., 2016).

1.5.5. PCL nanopluoštų taikymas vaistų pernešimo sistemoms

Didžioji dalis farmacinių medžiagų veikia ne tik pataloginį organą, audinį ar ląstelę, bet pasiskirsto po organizmą. Vaistas, vartojamas per burną, įkvėptas ar įleistas injekciniu būdu, prieš patekdamas į tikslinę vietą, susiduria su biologinėmis kliūtimis, kurios sukelia priešlaikinę farmakologinės medžiagos inaktyvaciją, kuri gali nepageidaujamai paveikti pašalinius audinius, organus, ar net sukelti gydomos vietos komplikacijas. Ši problema sprendžiama pasitelkiant vaistų pernešimo sistemas, kitaip dar vadinamas – nešikliais (Wang et al., 2016).

Kontroliuojamos vaistų pernešimo sistemos yra išvystytos tikslingai išpildyti joms keliamą reikalavimą – reikiamos koncentracijos vaistus pristatyti į tikslinę vietą per numatytą periodą. Lyginant metalines ir keramikines sistemas su polimerinėmis, pastarosios yra universalesnės. Terapinės molekulės, tokios kaip vaistai, baltymai ar polinukleotidai, gali būti patalpinamos į nešiklį siekiant padidinti jų biologinį prieinamumą, padidinti arba sumažinti tirpumą vandenyje, be to, gali būti kontroliuojamas medžiagos išleidimo kiekis ir greitis. Vaistų pernešimo sistemų tipai pavaizduoti 1.6 paveiksle.



1.6 pav. Vaistų pernešimo sistemų tipai (Wang et al., 2021)

Polimeras PCL yra naudojamas kaip ilgo termino vaistų nešiklis dėl jo lėto skilimo. Dar vienas PCL pranašumas yra jo suderinamumas su plačiu vaistų spektru dėl hidrofobinės prigimties – lipofiliniai vaistai nešiklio matricoje pasiskirsto homogeniškai. Polikaprolaktono skilimo greitį galima kontroliuoti pagal poreikį, panaudojant šios medžiagos kopolimerus, kompozitus ir mišinius.

1.5.6. PCL nanopluoštų taikymas odontologijoje

Odontologijoje (kaip kompozitas, pavadinimu „Resilon“) PCL naudojamas kaip „naktinės apsaugos“ (dantų įtvarų) ir šaknies kanalų plombavimo komponentas. Jis veikia kaip gutaperča (speciali plombinė medžiaga) (1.7 pav.), turi panašias tvarkymo savybes, o pakartotinio apdorojimo tikslais gali būti suminkštinamas šiluma arba ištirpinamas tirpikliais, tokiais kaip chloroformas. Pagrindinis skirtumas tarp polikaprolaktono (PCL) pagrindu pagamintos šaknies kanalų užpildymo medžiagos ir gutaperčios yra tas, kad PCL pagrindu pagaminta medžiaga yra biologiškai skaidoma, o gutaperča – ne. Ekspertų odontologų bendruomenė nesutaria, ar pageidautina naudoti biologiškai skaidžią šaknų kanalų užpildymo medžiagą, tokią kaip „Resilon“ (Vishwanath & Rao, 2019).



1.7 pav. Gutaperča – odontologijoje naudojama speciali plombinė medžiaga (Vishwanath & Rao, 2019)

1.6. Nanopluosto karkasų mechaninių savybių tyrimas

Būtina sąlyga, norint naudoti elektrocheminius nanopluosto karkasus biomedicinoje, yra jų tinkamos mechaninės savybės. Nanopluostų stiprumas ir deformuojamumas turi įtakos ląstelių migracijai, proliferacijai ir diferenciacijai *in vitro*, taip pat ląstelių morfologijai. Taigi, struktūrinis vientisumas ir karkasų mechaninis stiprumas yra labai svarbūs formuojant naują audinį. Šiuo atžvilgiu nanopluosto karkaso ir jį sudarančių pluoštų mechaninės savybės yra svarbios numatomam medžiagos panaudojimui audinių regeneracijoje.

Svarbiausia nanopluosto karkasų mechaninė savybė yra elastingumas arba standumas. Be to, implantavimo tikslais kai kurie karkasai yra pagaminti taip, kad būtų mechaniškai panašūs į natūralius audinius. Taigi svarbu tinkamai išmatuoti ir palyginti karkasų mechanines savybes su žmogaus audinių savybėmis.

Paprastai plonas nanopluosto bandinys matuojamas naudojant tempimo bandymą arba atominės jėgos mikroskopiją, tačiau tai yra 2D arba 1D mechaniniai matavimai. Audiniams arba 3D karkasams labai svarbu įtraukti plokštuminius ir transmuralinius mechaninius matavimus, kad būtų galima geriau apibūdinti 3D mechaninį elgesį (Dokos et al., 2002).

Toliau aptariami tinkami mechaninių matavimų bandymai.

1.6.1. Elastingumo (Jungo modulio) matavimas

Linijinei elastinei medžiagai svarbiausia mechaninė savybė yra jos elastingumas, kuris dažnai vadinamas Jungo moduliu (E). Eksperimentiškai Jungo modulis yra medžiagos gebėjimo grįžti į pradinę formą po to, kai buvo pritaikyta tempimo jėga, matas. Remiantis šiuo apibrėžimu, tiesioginis Jungo modulio matavimas atliekamas atliekant tempimo mechaninius bandymus. Tai pagrindinis bandymo metodas, kai medžiagai taikoma tempimo jėga (t. y. įtempis), o tada matuojamas deformacijos pokytis (t. y. deformacija). Tada Jungo modulis (E) apibrėžiamas kaip įtempių ir deformacijų kreivės nuolydis. Tačiau vietinis širdies audinys dažnai pasižymi netiesiniu hiperelastiniu elgesiu (žr. „J formos“ įtempių ir deformacijų kreivę 1.6 lentelėje), o tai reiškia, kad įtempių ir deformacijų kreivės nuolydis keičiasi esant skirtingoms deformacijoms. Tokio netiesinio, elastingo biologinių audinių elgsenos elektros verpimo būdu sukurtuose karkasuose nėra. Taigi, norint pagaminti biomimetinius karkasus, svarbu pasirinkti Jungo modulį (E) fiziologiniuose deformacijų diapazonuose (Gu et al., 2017).

Be to, priklausomai nuo to, ar medžiaga yra izotropinė, ar anizotropinė, mėginiui galima atlikti vienašius arba dviašius tempimo mechaninius bandymus (1.6 lentelė), siekiant nustatyti Jungo modulį viena ar dviem kryptimis. Kadangi karkasas dažnai yra plonas lakštas, turintis identišką transmuralinį mechaninį elgesį, trimačio mechaninio matavimo paprastai nereikia. Atsitiktinai išlygintų elektrinio verpimo nanopluoštų karkasų atveju galima daryti prielaidą, kad medžiaga yra izotropinė dėl tolygaus pluoštų pasiskirstymo x ir y kryptimis (plokštumo), todėl pakanka atlikti vienašį tempimo bandymą. Tačiau išlygintam karkasui dviašis tempimo bandymas yra tinkamesnis, kad vienu metu būtų galima apibūdinti jo anizotropinį mechaninį elgesį (Amoroso et al., 2011).

Atominės jėgos mikroskopija (AFM) yra naudinga priemonė struktūriniams ir mechaniniams medžiagos matavimams (1.6 lentelė). Konsolinis antgalis „nuskaito“ paviršių, kad gautų didelės raiškos vaizdus su medžiagos (pvz.: karkasų) topografinėmis savybėmis (tokiomis kaip šiurkštumu). Atliekant mechaninį matavimą, konsolė liečiasi ir įspaudžia pluoštą, o tada išmatuojama jėga ir įdubimas (deformacija / poslinkis). Kadangi šis metodas iš esmės yra mechaninis įspaudimo bandymas, tiesiogiai gaunama skersinė mechaninė savybė. Norint paversti skersinę mechaninę elgseną į Jungo modulį (darant prielaidą, kad elgesys yra izotropinis), sukuriama įvairūs matematiniai modeliai ir daroma prielaida, kad medžiaga yra izotropinė (pvz.: Hertz modelis naudojamas izotropinėms ir linijinėms elastinėms medžiagoms). AFM matavimas yra vietinis ir labai paveiktas regioninio kintamumo, todėl norint gauti visuotinį standumą, reikia atlikti kelis matavimus skirtinguose regionuose (Neugirg et al., 2016).

1.6.2. Šlyties matavimas

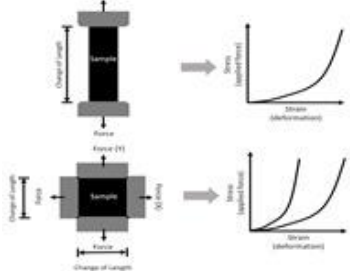
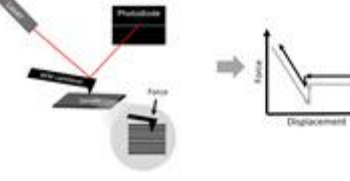
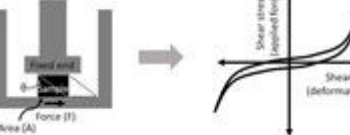
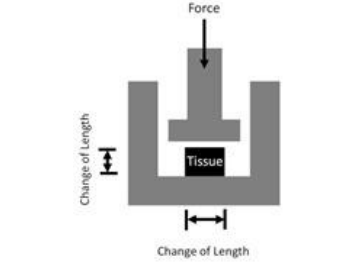
Kartais galima atlikti šlyties bandymą, kad būtų gauta mechaninė savybė, pvz., šlyties stiprumas, o Jungo modulis taip pat gali būti nustatytas netiesiogiai (darant prielaidą, kad medžiaga yra izotropinė). Nors šlyties bandymai dažniausiai neatliekami ant plonų nanopluosto karkasų, vis dažniau jie naudojami kartu su dviašiais tempimo bandymais, siekiant gauti 3D mechanines audinių savybes, kurios yra ortotropinės ir pasižymi anizotropinėmis šlyties savybėmis. Kuriant 3D karkasų bandinius, skirtus geriau atkartoti natūralius audinius, šis metodas turėtų būti naudojamas tam, kad būtų galima tiksliau apibūdinti daugiasluoksnius karkasus. Ši metodika taip pat turėtų būti naudojama į ląstelių atsako į 3D mechaninę aplinką tyrimą. Kaip parodyta 1.6 lentelėje, šlyties bandymas yra objekto kampinės deformacijos matavimas, kai objekto plokštumai veikia lygiagreti jėga. Kubinio pavidalo bandiniams šlyties bandymas gali suteikti triašius šlyties modulius, kurie būtų naudingi projektuojant ortotropines biomedžiagas (Sommer et al., 2015).

1.6.3. Viskoelastingumo matavimas

Aukščiau aptarti mechaniniai matavimai gaunami atliekant statinius mechaninius bandymus (t. y. atsakas į taikomą jėgą ar deformaciją nepriklauso nuo laiko) ir daroma prielaida, kad medžiaga yra visiškai elastinga (t. y. deformacijos metu nėra trinties energijos nuostolių). Tačiau širdies ir kraujagyslių audiniai yra viskoelastinės medžiagos, patiriančios pulsuojančias (nuo laiko priklausomas) hemodinamines jėgas. Todėl būtina įvertinti audinio arba matricos klampumo savybę, kuri pasižymi ir klampumu, ir elastingumu.

Viskoelastingumas gali būti matuojamas taikant dinaminę mechaninę apkrovą toje pačioje mechaninio bandymo sistemoje. Dinaminė apkrova apima ciklines tiesines (trikampio formos) arba netiesines (sinusoidinės formos) jėgas, veikiančias medžiagą. Tada galima gauti histerezės plotą (plotą tarp apkrovos ir iškrovimo įtempių ir deformacijų kreivių), kad būtų galima gauti viskoelastines savybes. Naudojant cilindrinę mėginio geometriją ir sinusoidinę suspaudimo jėgą, taikomą per dinaminės mechaninės analizės (DMA) testerį (1.6 lentelė), galima nustatyti kaupimo ir nuostolių modulius bei fazės kampą, kad būtų galima apibūdinti viskoelastines savybes. Kaupimo modulis (E') matuoja energijos kaupimąsi, atspindintį medžiagos elastingumą, o nuostolių modulis (E'') matuoja energijos išsklaidymą, atspindintį medžiagos klampumą. Klampumas taip pat gali būti matuojamas pagal medžiagos slopinimo koeficientą, E''/E' liestinę arba fazės kampą. Klampos elastingumo matavimas dažniausiai nenaudojamas mechaninei miokardo ar širdies karkaso analizei (Nguyen-Truong et al., 2020).

1.6 lentelė. Mechaniniai bandymo metodai medžiagos tamprumo moduliui nustatyti (Nguyen-Truong et al., 2020)

Tipas	Schema	Skaičiavimas	Metodologija
Tempimas (vienaašis ir dviašis bandymai)		Tempimo bandymas: Jungo modulis $E = \sigma * \epsilon$ σ – įtempis, ϵ – deformacija.	Medžiagai veikiamą 1D arba 2D tempimo (traukimo) jėgą ir registruojama deformaciją.
Įlinkis (AFM)		Jungo modulis, gautas iš matematinio modelio. Pavyzdžiui, naudojant Herco modelį: $F = \frac{4}{3} \frac{E}{(1 - \nu^2)} \sqrt{r} \delta^3$ δ – įlinkis, F – taikoma jėga, E – tamprumo modulis, ν – Puasono koeficientas r – zondo galiuko spindulys.	Jėga ir įlinkis (deformacija / poslinkis) matuojami pagal konsolės įlinkį.
Šlytis		Šlyties modulis: $G = \frac{F}{A \tan \theta}$ Izotropinei medžiagai $G = \frac{E}{2(1 + \nu)} = \frac{E}{3}$ F – jėga, A – plotas, ν – Puasono koeficientas.	Medžiagai veikiamą šlyties arba lygiagrečios trinties jėgą ir užregistruojamas kampo pokytis (θ).
Dinaminis mechaninis analizatorius (DMA)		Kaupimo modulis: $E' = \frac{\sigma}{\epsilon} \cos \delta$ Nuostolių modulis: $E'' = \frac{\sigma}{\epsilon} \sin \delta$ σ – įtempis, ϵ – deformacija, δ – fazės atsilikimas tarp įtempio ir deformacijos	Matuojama medžiagai veikiamą svyravimo jėgą ir atsirandantis poslinkis.

1.7. Apibendrinimas ir tyrimo pagrindimas

Polikaprolaktonas (PCL) dėl savo lengvo apdirbimo plačiai naudojamas įvairiose medicinos srityse, tokiose kaip vaistų pernešimo sistemos, raiščių, nervų, raumens, odos, širdies ir kraujagyslių sistemos audinių inžinerijoje. Daugumoje iš panaudojamų sričių naudojami elektrinio verpimo būdu pagaminti pluoštinės struktūros karkasai, kuriuose nėra kontroliuojamas pluoštų skersmuo ir poringumas. Šis metodas tinka gaminti audinių karkasams, kadangi jie atitinka tiek poringumo, tiek

stiprumo reikalavimus, nes audiniams organizme tenka įvairios ir didžiausios apkrovos. Be to, polikaprolaktono savybės atitinka daugumą kauliniam audiniui keliamų reikalavimų – biosuderinama, netoksiška, biodegraduojanti, pasižyminti geromis osteokondukcinėmis savybėmis.

Elektrinis verpimas yra tinkama gamybos technologija kuriant karkasus iš skirtingų plastikų. Elektrinio verpimo technologija atitinka šiame darbe keliamą užduotį, atsižvelgiant į šiai gamybos technologijai keliamus apribojimus gaminant nanopluoštus iš polikaprolaktono. Skirtingų struktūrų karkasai gali turėti skirtingas mechanines savybes, priklausomai nuo naudojamo tirpiklio kiekio ir rūšies, porėtumo, sluoksnių išsidėstymo ir panaudotų gamybos parametrų, nėra nustatyta, kokia struktūra yra stipriausia, todėl reikia tirti įvairias struktūras siekiant atrasti tokią struktūrą, kuri pasižymėtų stipriausiomis mechaninėmis savybėmis.

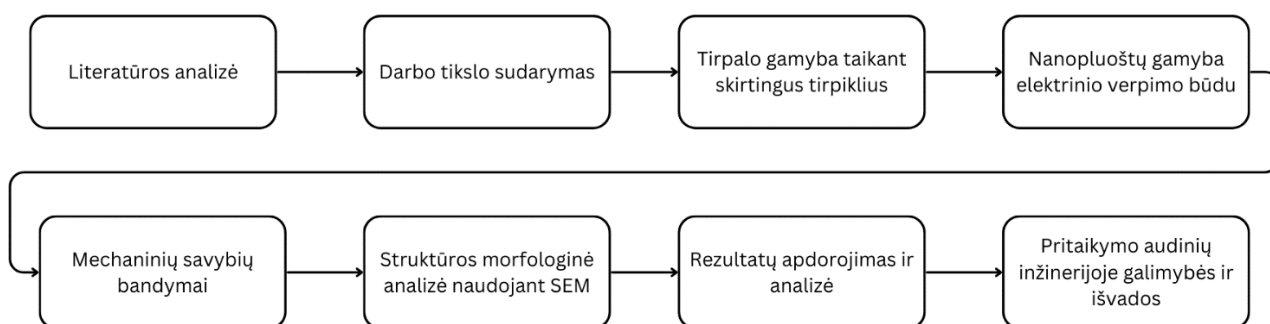
Dauguma straipsnių, tiriančių karkasų, skirtų audinių inžinerijai, mechanines savybes, apsiriboja ne tik gniuždymo, bet taip pat tempimo bandymu. Taip yra todėl, nes natūralioje aplinkoje suaugusio žmogaus organai ir audiniai patiria ne tik gniuždymą, bet ir tempimą, lenkimą, todėl jiems tenka apkrovos nuo žmogaus svorio bei judėjimo, taip pat ir įvairūs įtempiai iš įvairių pusių su nepastovia bei cikliška jėga.

Šiame darbe gaminant skirtingais tirpikliais paveiktus nanopluoštus siekiama išskirti geriausiomis mechaninėmis savybėmis pasižymintį nanopluošto bandinį, kuris būtų artimas organams ir biologiniams audiniams, kurie būtų galimi naudojimui audinių inžinerijoje kaip pakaitalas. Tam kad būtų pasiekti šie tikslai, tyrimo metu pasirenkami tokie tirpikliai ir bazinė medžiaga, kurie yra nekenksmingi žmogaus organizmui bei yra lengvai prieinami ir plačiai naudojami audinių inžinerijoje dėl savo biosuderinamumo bei trumpo biodegradacinio laiko.

2. TYRIMO METODIKA

Šiame tyrime keliama hipotezė: tirpiklio tipas ir koncentracija polikaprolaktono (PCL) tirpale, naudojamame elektrinio verpimo technologijoje gaminant nanoplūšto karkasą, turės įtakos karkasų mechaninėms savybėms.

Darbo tikslas – įvertinti ir palyginti karkasų, pagamintų elektrinio verpimo būdu su skirtingais tirpikliais bei jų koncentracijomis, mechanines savybes ir išskirti stipriausią struktūrą. Siekiant tiriamojo darbo tikslų, sudaryta tyrimo eiga, kuri pateikiama schemoje (2.1 pav.).



2.1 pav. Tyrimo metodikos blokinė schema

Pirmiausia yra atliekama literatūros analizė, susijusi su polikaprolaktono (PCL) nanoplūšto karkasų taikymu medicinoje ir audinių inžinerijoje bei nagrinėjamos jų mechaninės ir fizikocheminės savybės, gamybos metodai, atliekamas tirpiklių klasifikavimas, jų savybių analizė. Atliekama mokslinių straipsnių, susijusių su nanoplūštų mechaninių savybių testavimo metodais, analizė. Pagal literatūros analizės metu surinktą informaciją yra suformuluojamas magistro baigiamojo darbo tikslas ir uždaviniai, iškeliami problematika. Tai atlikus, laboratorijoje, laikantis visų saugaus darbo su lakiomis kenksmingomis medžiagomis taisyklėmis, taikant elektrinio verpimo technologiją yra pagaminami 3 skirtingi nanoplūštai, kurių bazinis tirpinys yra polikaprolaktonas (PCL), o tirpikliai skirtingi: chloroformas, acetonas ir acto rūgštis. Kiekvienai medžiagų kombinacijai pagaminami 3 bandiniai. Kiekvieno tirpalo koncentracijai (10%, 12% ir 15%) taip pat pagaminami 3 nanoplūšto bandiniai (iš viso 27). Pagamintiems nanoplūštams atliekamas mechaninių savybių tyrimas mechaninių bandymų stende ir morfologinės struktūros analizė naudojant SEM mikroskopą. Gauti duomenys yra apdorojami ir palyginami tarpusavyje. Išrinkus stipriausią nanoplūšto variantą, suformuluojamos išvados ir pritaikymo galimybės audinių inžinerijos srityje ir medicinoje.

2.1. Naudojamos medžiagos

Tyrimo metu, gaminant tirpalą, kaip pagrindinė medžiaga (tirpinys) yra naudojamos polikaprolaktono (PCL) granulės, kurios tirpios tirpikliuose (2.2 pav.). PCL, kurio vidutinė molekulinė masė yra 80 000, buvo nupirkta iš Sigma-Aldrich. Polikaprolaktonas, tai bioskaidus plastikas, gaunamas iš gamtinės kilmės polimerų, skaidomas veikiant gyviems organizmams, dažniausiai bakterijoms. PCL sudarančių junginių molekulių žiede yra daug heteroatomų – ne tik anglis, bet ir deguonis, azotas, dėl to mikroorganizmai tokias grandines skaido (13 Environmentally Friendly Polymers, 2017).



2.2 pav. Polikaprolaktono (PCL) granulės

PCL (polikaprolaktonas) yra naudojamas medicinoje ir audinių inžinerijoje, pavyzdžiui, biospausdinimui. PCL lydymosi temperatūra yra 65 °C ir pasižymi geromis mechaninėmis savybėmis, todėl yra naudingas kaulinio ir kremzlinio audinio regeneracijai. Grynojo polikaprolaktono (PCL) savybės pateikiamos 2.1 lentelėje.

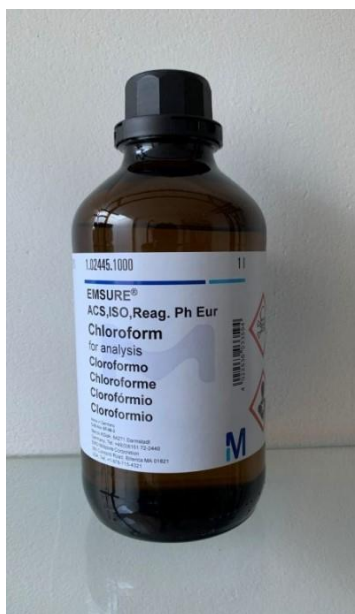
2.1 lentelė. Polikaprolaktono (PCL) pagrindinės savybės (Jiang & Zhang, 2021)

Savybė	Vertė
Tankis, g/cm ³	1,1
Molekulinė masė, g/mol	50 000
Atsparumas tempimui, MPa	45
Pailgėjimas trūkio momentu, %	15
Jungio modulis, MPa	350
Atsparumas smūgiui, kJ/m ²	8
Kietumas pagal Šoro D skalę	46

2.2. Naudojami tirpikliai

Tyrimams kaip tirpikliai buvo naudojami chloroformas, acetonas ir acto rūgštis (Sigma–Aldrich).

Chloroformas arba trichlormetanas yra organinis junginys, kurio formulė CHCl_3 (2.3 pav.). Tai bespalvis, stipriai kvepiantis, tankus skystis, gaminamas dideliu mastu kaip PTFE pirmtakas. Tai vienas iš keturių chlormetanų ir trihalometano. Chloroformas yra galingas anestetikas, suteikiantis nerimą mažinantį ir raminantį poveikį įkvėpus ar prarijus.



2.3 pav. Chloroformas

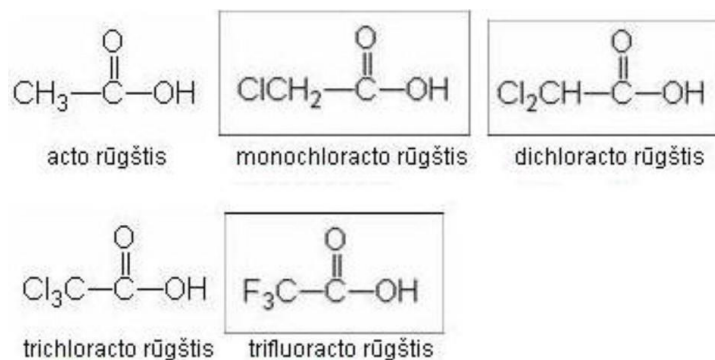
Vandenilis, prijungtas prie anglies chloroforme, dalyvauja vandenilio jungtyje. Visame pasaulyje chloroformas taip pat naudojamas pesticidų preparatuose, kaip riebalų, aliejaus, gumos, alkaloidų, vašků, gutaperčos ir dervų tirpiklis, kaip valymo priemonė, grūdų fumigantas, gesintuvuose ir gumos pramonėje. CDCl_3 yra dažnas tirpiklis, naudojamas BMR spektroskopijoje.

Pagrindinės chloroformo savybės pateiktos 2.2 lentelėje.

2.2 lentelė. Chloroformo pagrindinės savybės (Chloroform properties, 2021)

Tirpiklio pavadinimas	Tankis, g/cm^3	Garų slėgis, kPa (esant 25°C)	Virimo taškas, $^\circ\text{C}$	Dielektrinė konstanta	Klampa, cP (esant 25°C)
Chloroformas	1,49	25,9	61,2	4,8	0,53

Tyrime taip pat naudojama ir acto rūgštis. Acto (etano) rūgštis – antra pagal paprastumą organinė rūgštis, turinti karboksilo grupę (2.4 pav.). Cheminė formulė CH_3COOH . Acto rūgštis labiausiai žinoma kaip suteikianti actui rūgštų skonį ir esanti aitraus kvapo. Gryna bevandenė acto rūgštis (ledinė acto rūgštis) yra bespalvis higroskopiškas skystis, žemesnėje nei $16,7^\circ\text{C}$ temperatūroje virstantis bespalviais kristalais. Acto rūgštis sukelia koroziją, jos garai dirgina akis bei nosies gleivinę, sukelia perštelėjimą gerklėje, tačiau ji yra palyginti silpna rūgštis, lengvai disocijuojanti vandeniniuose tirpaluose.



2.4 pav. Acto rūgščių grupės (Acetic acid, 2022)

Skysta acto rūgštis yra hidrofilinis (polinis) skystis, savo savybėmis panašus į vandenį ar etanolį. Kadangi acto rūgšties dielektrinė konstanta yra lygi 6,2, ji gali tirpinti ne tik polinius junginius (pvz., neorganines druskas), bet ir nepolinius junginius (pvz., sieros, jodo turintys junginiai). Ši rūgštis gana lengvai maišosi su daugeliu polinių ir nepolinių tirpiklių (pvz., su vandeniu, chloroformu, heksanu), todėl ši savybė yra plačiai naudojama chemijos pramonėje (Acetic acid, 2022).

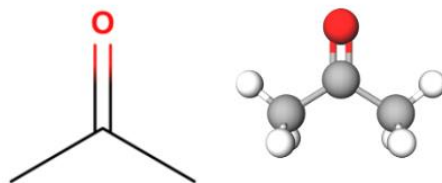
Ledinė acto rūgštis yra puikus polinių junginių tirpiklis. Ji yra dažnai naudojama kaip tirpiklis gryninant organinius junginius. Pagrindinės acto rūgšties savybės pateiktos 2.3 lentelėje.

2.3 lentelė. Pagrindinės acto rūgšties savybės (Acetic acid, 2022)

Tirpiklio pavadinimas	Tankis, g/cm^3	Garų slėgis, kPa (esant 25°C)	Virimo taškas, $^\circ\text{C}$	Dielektrinė konstanta	Klampa, cP (esant 25°C)
Acto rūgštis	1,049	2,1	118–119	6,2	1,16

Paskutinis šiame darbo tyrime naudojamas tirpiklis yra acetonas. Acetonas arba propanonas yra organinis junginys, kurio formulė $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (2.5 pav.). Tai paprasčiausias ir mažiausias ketonas. Tai bespalvis, labai lakus ir degus skystis, kuriam būdingas aštrus kvapas. Acetonas yra lengvai

besimaišantis su vandeniu ir yra svarbus organinis tirpiklis tiek pramonėje, tiek namuose ir laboratorijose.



2.5 pav. Acetonas (Du et al., 2020)

Organinių junginių tirpinimui acetonas yra geras daugelio plastikų ir kai kurių sintetinių pluoštų tirpiklis. Jis naudojamas retinant poliesterio dervą, valant kartu su ja naudojamas priemonės ir ištirpinant dviejų dalių epoksidus ir superklijus, kol jie nesukietėja. Jis naudojamas kaip vienas iš lakiųjų kai kurių dažų ir lakų komponentų. Kaip didelio našumo riebalų šalinimo priemonė, jis yra naudojamas paruošiant metalą prieš dažant ar lituojant, o šalinant kanifolijos likučius po litavimo (Du et al., 2020). Acetono savybės pateiktos 2.4 lentelėje.

2.4 lentelė. Pagrindinės acetono savybės (Du et al., 2020)

Tirpiklio pavadinimas	Tankis, g/cm ³	Garų slėgis, kPa (esant 25°C)	Virimo taškas, °C	Dielektrinė konstanta	Klampa, cP (esant 25°C)
Acetonas	0,785	30,6	56,1	20,7	0,31

2.3. Tirpalo gamyba

PCL elektrinio purškimo technologijos tirpalai paruošiami ištirpinant atitinkamą kiekį PCL granulių kiekviename iš tyrime naudojamų tirpiklių (chloroformas, acetonas ir acto rūgštis) 40°C temperatūroje, maišant 1 valandą, kad PCL granulės visiškai ištirtų. Kiekvienam tirpikliui yra paruošiamos trejos PCL koncentracijos (10 masės %, 12 masės % ir 15 masės %). Taigi, iš viso yra paruošiami 9 tirpalai. Prieš elektrinį purškimą kiekvienas tirpalas atšaldomas iki kambario temperatūros (25°).

Atsižvelgiant į tai, kad chloroformas yra kenksmingas sveikatai, tirpalų gamyba atliekama su laboratorijoje esančia traukos spinta. Maišymo indas dedamas ant maišyklės su kaitinimo plytele, kuri katalizuoja PCL granulių tirpimo procesą tirpiklyje. Maišyklė įjungiama ir į tirpalą įmesta magneto kapsulė atlieka maišymo procesą. Tirpalo gamybos procesas pavaizduotas 2.6 pav.



2.6 pav. Tirpalo gamyba

Nanopluosto gamybos įrenginio parametrai (įtampa, atstumas tarp kolektoriaus ir adatos, srauto greitis) nustatomi fiksuoti. Elektrinio verpimo proceso fiksuotieji parametrai prie skirtingų tirpiklių pavaizduoti 2.5 lentelėje.

2.5 lentelė. Fiksuoti elektrinio verpimo parametrai esant skirtingiems tirpikliams

Proceso parametras	PCL/Chloroformas	PCL/Acto rūgštis	PCL/Acetonas
Įtampa, kV	20	20	20
Atstumas nuo adatos iki kolektoriaus, cm	20	20	20
Srautas, ml/val.	3,5	3,5	3,5
Tirpiklio sudėtis, v/v%	94/6	94/6	94/6
Koncentracija, wt%	12/1	12/1	12/1

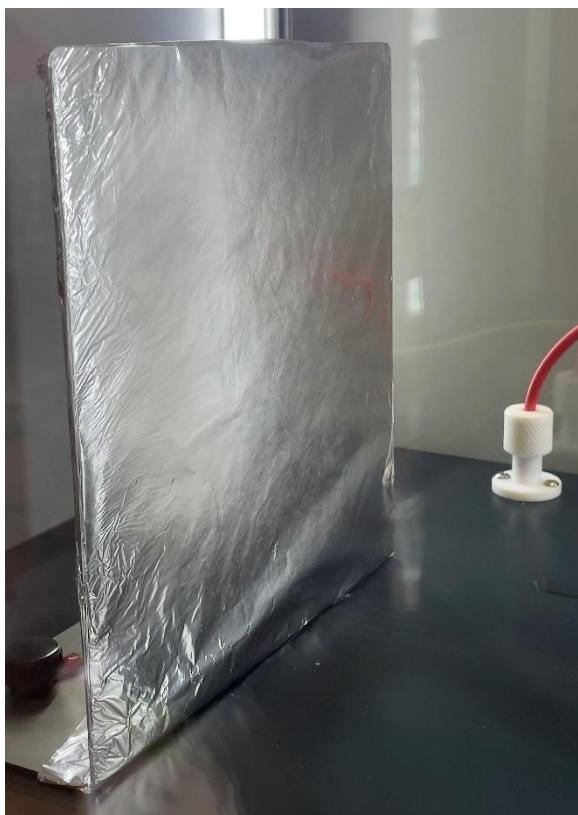
čia: v/v% – tūrio procentas, išreikštas vv%, paprastai naudojamas dvejetainių skysčių mišinių koncentracijai parodyti, nes skysčiai dažnai matuojami tūriu. Naudojama maišant dvi chemines medžiagas. Pavyzdžiui, kai 50 ml polikaprolaktono yra sumaišoma su 50 ml chloroformo, bendrame 100 ml tūryje gauname 50 ml polikaprolaktono.

wt% – reiškia masės procentą, kuris kartais rašomas kaip w/w, t. y. tirpusios medžiagos masė/tirpiklio masė*100 = tirpalo masės procentas. Pavyzdžiui 25 masės % polikaprolaktono chloroforme reiškia, kad kiekvienam 100 g chloroformo yra 25 g polikaprolaktono.

2.4. Nanoplūšto gamyba

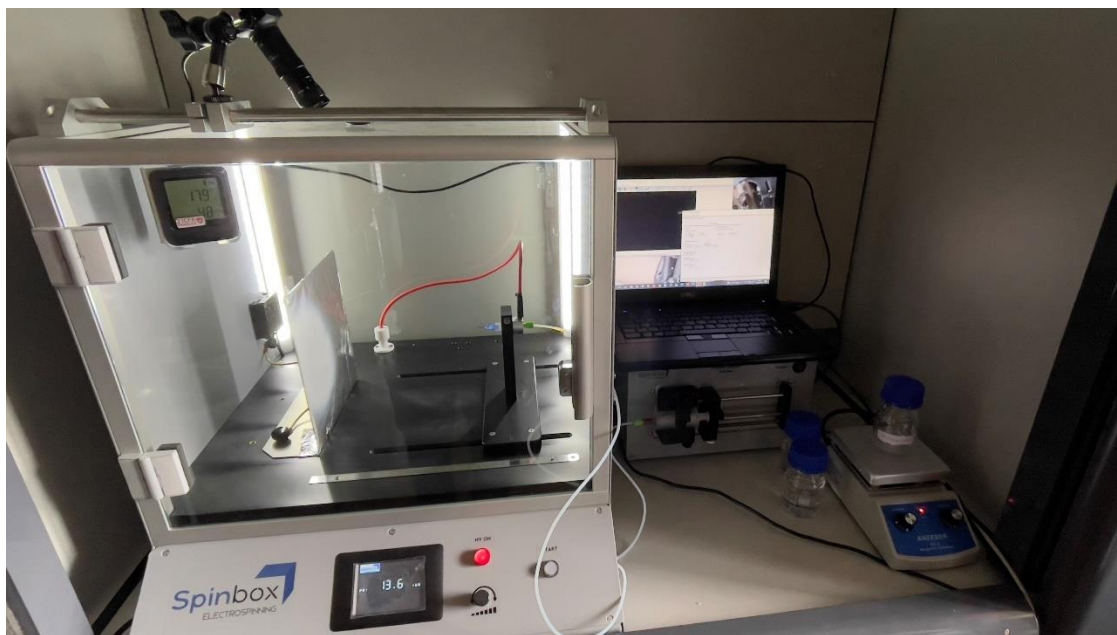
Kitas etapas po tirpalų gamybos – nanoplūšto elektrinis verpimas. Nanoplūšto gamybos įrenginio parametrai (įtampa, atstumas, srauto greitis) paliekami fiksuoti. Elektrinio verpimo proceso metu aplinkos sąlygos – aplinkos temperatūra 18–25 °C ir santykinis oro drėgnumas 40–50 %.

Elektrinio verpimo įrenginys yra paruošiamas verpimui. Į automatinę infuzinę pompą įstatomas 20 ml medicininis švirkštas su PCL tirpalu. Kolektorius padengiamas aliuminio folijos sluoksniu (2.7 pav.). Labai svarbu, kad aliuminio folija ant kolektoriaus būtų lygi, nes nuo jos priklauso gaminamo nanoplūšto vientisumas.



2.7 pav. Elektrinio verpimo įrenginio kolektorius su aliuminio folijos sluoksniu

Purškimo adata nuo kolektoriaus pozicionuojama 20 cm atstumu. Nustatoma fiksuota 20 kV įtampa. Darbui paruošto „Spinbox“ įrenginio bendras vaizdas pavaizduotas 2.8 pav.

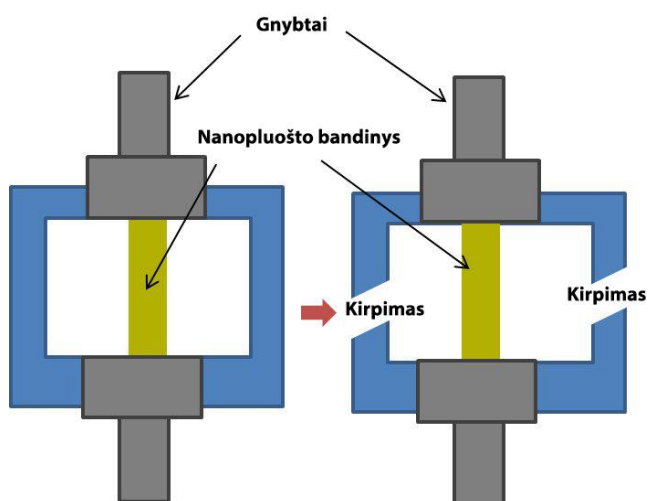


2.8 pav. Darbui paruoštas „Spinbox“ elektrinio verpimo įrenginys

2.5. Nanopluosto mechaninių savybių testavimas

Nanopluostai, suformuoti „Spinbox“ elektrinio verpimo įrenginiu, yra paruošiami mechaninių savybių tyrimui. Gautų pluoštų bandinių ilgis, plotis ir aukštis išmatuojami slankmačiu, kurio tikslumas 0,05 mm. Suformuotų nanopluostų matmenų paklaida turi būti ne didesnė nei $\pm 0,2$ mm.

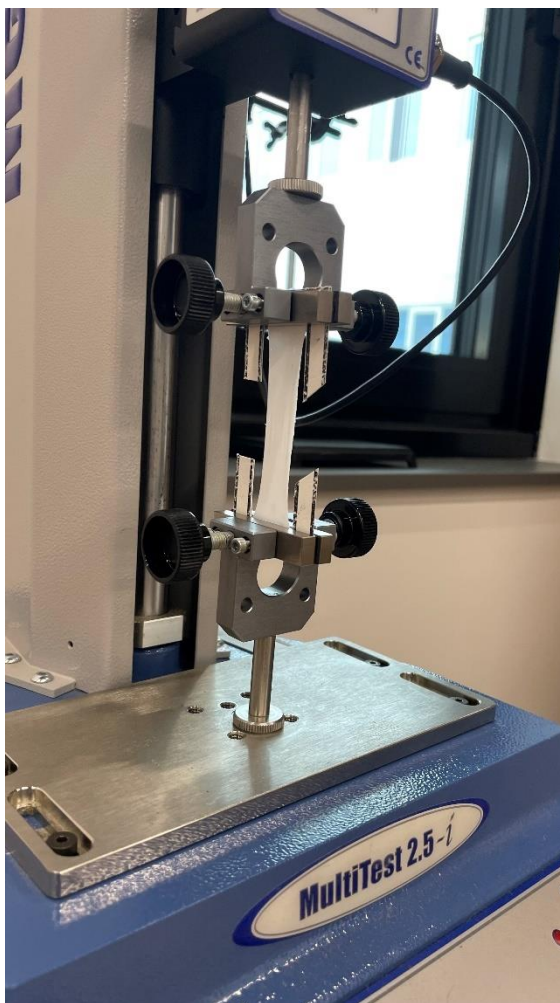
Nanopluostai yra labai ploni ir gležni, todėl juos sunku yra paruošti testavimui. Kad būtų išvengta bandinio pažeidimo, naudojamas popierinis rėmas (2.9 pav.).



2.9 pav. Bandinio taisyklingas įstatymas į testavimo įrenginį

Bandinio tempimo greitis nustatomas pagal standarto BS EN ISO 9073-2 „Tekstilinių medžiagų bandymo metodai“ rekomendacijas, atsižvelgiant į bandinio ilgį ir plotį. Šio tyrimo metu nanoplušto bandinių matmenys yra 43x24 mm. Pagal standartą, tokiam bandiniui tempti rekomenduojamas 15 mm/min greitis ir 24 N trūkimo apkrova.

Tempimo bandymas atliekamas naudojant „Mecmesin MultiTest 2.5-i“ (2.10 pav.) įrangą. Mėginys dedamas tarp dviejų standartinių gnybtų. Įtvirtinus bandinį, jo popierinis rėmas yra prakerpamas ir paleidžiamas bandymas. Mechaniniai parametrai stebimi per šalia esantį kompiuterį. Kompiuterinė programa brėžia jėgos ir poslinkio kreivę, taip pat šiuos rezultatus galima išsisaugoti ir peržiūrėti .xls formatu, kuris yra patogus rezultatų analizei ir atvaizdavimui.



2.10 pav. Mecmesin MultiTest 2.5-i mechaninių savybių testavimo įrenginys

2.6. Nanopluoštų bandinių morfologinės struktūros analizė

Pagamintų nanopluoštų morfologija ir nanogijų skersmenys tiriami skenuojančiu elektroniniu mikroskopu (SEM) „Hitachi S-3400N“ (2.11 pav.).



2.11 pav. Skenuojantis elektroninis mikroskopas „Hitachi S-3400N“

Nanopluoštų morfologinė analizė atliekama naudojant 10 kV greitinimo įtampa ir vaizdo didinimą nuo 25 iki 1000 kartų.

Skirtingų tirpiklių paveikti nanopluošto bandiniai yra specialiai paruošiami skenavimui:

- 1) Pluoštai yra sukarpomi į 1x1 cm dydžio bandinius.
- 2) Paruošti bandiniai yra tiksliai pozicionuojami ant mikroskopo stalelio ir užfiksuojami gnybtais.
- 3) SEM mikroskopo stalelis kartu su bandiniais įstumiamas į vakuumo kamerą.
- 4) Įjungiamas vakuumo kamera ir ištraukiamas oras, kad elektronai galėtų laisvai judėti.
- 5) Vaizdas stebimas per mikroskopo monitorių.

Atlikus nanopluoštų paviršiaus skenavimą, nanogijų skersmens analizė atliekama atsitiktinai suskaičiuojant 50 gijų vienam bandiniui naudojant „ImageJ“ programinę įrangą. Iš gautų rezultatų apskaičiuojamas vidutinis skersmuo ir standartinis nuokrypis.

3. TYRIMO REZULTATAI

Prieš atliekant tempimo bandymą, visiems bandiniams skiriamas identifikacinis numeris pagal tirpiklį (chloroformas CL, acetonas ACE, acto rūgštis ACT), tirpiklio koncentraciją (10, 12 ir 15) ir bandinio numerį (1, 2 ir 3). Bandinio ilgis ir plotis buvo išmatuoti prieš atliekant bandymą naudojant slankmatį. Pluoštų storis buvo apskaičiuotas statistiškai pagal nagrinėtą mokslinę literatūrą ir taikytus parametrus elektrinio verpimo metu. Visų atspausdintų bandinių parametrų paklaida atitiko standarte numatytą paklaidą, kuri turi būti ne didesnė nei $\pm 0,2$ mm. Bandinių parametrai pateikti 3.1 lentelėje.

3.1 lentelė. Testavimo bandinių identifikaciniai numeriai ir parametrai

Bandinio numeris	Parametrai			
	Ilgis, mm	Plotis, mm	Storis, nm	Įtampa, kV
CL-10-1	43	16	285 $\pm$ 0,2	20
CL-10-2	43	16	290 $\pm$ 0,2	20
CL-10-3	43	16	300 $\pm$ 0,2	20
CL-12-1	43	16	285 $\pm$ 0,2	20
CL-12-2	43	16	290 $\pm$ 0,2	20
CL-12-3	43	16	300 $\pm$ 0,2	20
CL-15-1	43	16	285 $\pm$ 0,2	20
CL-15-2	43	16	290 $\pm$ 0,2	20
CL-15-3	43	16	300 $\pm$ 0,2	20
ACE-10-1	43	16	285 $\pm$ 0,2	20
ACE-10-2	43	16	290 $\pm$ 0,2	20
ACE-10-3	43	16	300 $\pm$ 0,2	20
ACE-12-1	43	16	285 $\pm$ 0,2	20
ACE-12-2	43	16	290 $\pm$ 0,2	20
ACE-12-3	43	16	300 $\pm$ 0,2	20
ACE-15-1	43	16	285 $\pm$ 0,2	20
ACE-15-2	43	16	290 $\pm$ 0,2	20
ACE-15-3	43	16	300 $\pm$ 0,2	20
ACT-10-1	43	16	285 $\pm$ 0,2	20
ACT-10-2	43	16	290 $\pm$ 0,2	20
ACT-10-3	43	16	300 $\pm$ 0,2	20
ACT-12-1	43	16	285 $\pm$ 0,2	20
ACT-12-2	43	16	290 $\pm$ 0,2	20
ACT-12-3	43	16	300 $\pm$ 0,2	20
ACT-15-1	43	16	285 $\pm$ 0,2	20
ACT-15-2	43	16	290 $\pm$ 0,2	20
ACT-15-3	43	16	300 $\pm$ 0,2	20

Atspausdintiems nanoplušto karkasų parametrams įtakos turėjo spausdinimo aplinkos bei tirpalo temperatūra ir koncentracija. Pastebėta, kad esant aukštai tirpalo temperatūrai ir didesnei tirpalo koncentracijai, nanoplušto pirmieji sluoksniai yra linkę sulipti su spausdinimo plokštumos

(kolektoriaus) pagrindu. Tirpalo koncentracija nulėmė atspausdintų bandinių plotą ir pluošto vientisumą.

PCL paveiktų skirtingais tirpikliais bandinių nuotraukos pateiktos 3.1–3.3 paveikslė.



3.1 pav. PCL karkasai paveikti, chloroformu (CL) prieš tempimo bandymą



3.2 pav. PCL karkasai paveikti, acetonu (ACE) prieš tempimo bandymą



3.3 pav. PCL karkasai paveikti, acto rūgštimi (ACT) prieš tempimo bandymą

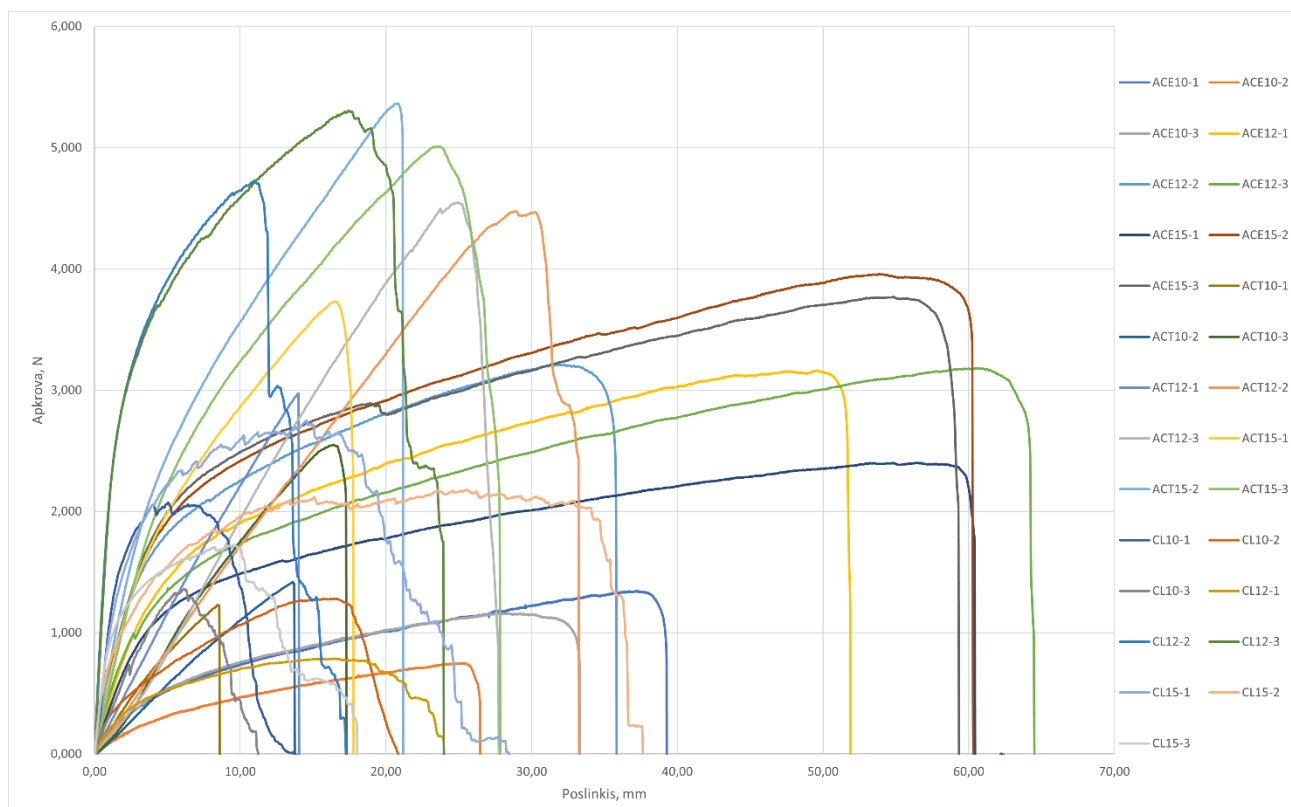
Atspausdinti PCL nanoplūšto bandiniai turėjo smulkių spausdinimo defektų, kurie buvo kiek įmanoma daugiau pašalinti. Didesnių koncentracijų nanoplūštai spausdinosi netolygiai – plūšto perimetras buvo plonesnis negu plūšto centras. Šis spausdinimo defektas nulėmė bandinių kiekį, nes tyrimo metu buvo siekiama panaudoti vienodo storio plūštus.

PCL ir chloroformo plūšto struktūra labiausiai skyrėsi nuo kitų plūštų dėl tirpalo temperatūros ir pagaminimo laiko. PCL ir chloroformo tirpalas buvo pagamintas anksčiau, todėl iš jo suverpti plūštai buvo skaidresni ir mažiau elastingesni. Kitų dviejų atspausdintų plūštų struktūra buvo lygi, neporėta ir taisyklinga.

Tempimo bandymo metu visi bandiniai buvo apkrauti 24 N jėga 15 mm/min greičiu.

3.1. Tempimo bandymo rezultatai

Atlikus vienašį tempimo bandymą su „Macmesin MultiTest 2.5-i“ mechaninių parametrų testavimo stendu, buvo gautos pradinės kreivės, rodančios priklausomybę tarp bandinį veikiančios apkrovos ir bandinio poslinkio (3.4 pav.).



3.4 pav. PCL su skirtingų koncentracijų CT, ACT ir ACE plūštų priklausomybė tarp bandinį veikiančios apkrovos ir jo poslinkio

Matyti, kad nanopluošinių medžiagų poslinkio-apkrovos kreivės turi bendras charakteristikas. Pirmajame ruože kreivės yra linijinės. Antrajame ruože įtempis vis tiek didėja linijiniu, bet mažėjančiu būdu. Perėjimas tarp dviejų ruožų nėra ryškus. Tiek pirmojoje, tiek antrojoje atkarpose deformacija yra elastingė ir visiškai atsistatanti pašalinus apkrovą. Plyšimas įvyksta paskutinėje dalyje, kur apkrova staiga sumažėja.

Apkrovos vertė, kurioje tiesinė elastingė deformacija pereina į netiesinę plastinę deformaciją, yra takumo ribos jėga. Takumo ribinės jėgos vidutinės reikšmės bandiniuose yra: CL – 1,4 N, ACE – 0,9 N, ACT – 1,9 N. Aukščiausia ribinės jėgos reikšmė išsiskiria nanopluošiai, paveikti acto rūgštimi, kurią apkrovus 1,9 N jėga (didžiausia) išlaikoma elastingė deformacija.

Takumo riba apskaičiuojama pagal 3.1 formulę:

$$\sigma_y = \frac{F_y}{A}, \text{ MPa}; \quad (3.1)$$

čia:

F_y – takumo ribos jėga (N); A – bandinio skerspjūvio plotas (m^2).

Nei viename bandinyje lūžio taškas su duotąja apkrova nebuvo pasiektas, kadangi medžiaga, iš kurios yra atspausdinti bandiniai, yra plastiška.

Bandinių standumas apskaičiuojamas pagal 3.2 formulę:

$$k = \frac{F}{\Delta l}, \text{ N/m}; \quad (3.2)$$

čia:

F – veikianti jėga (N); Δl – bandinio ilgio pokytis (m).

Tamprumo modulis nustatomas pagal 3.3 formulę:

$$E = \frac{F \times L}{\Delta L \times A}, \text{ MPa}; \quad (3.3)$$

čia:

F – veikianti jėga (N); L – bandinio ilgis (ml); ΔL – bandinio ilgio pokytis (m); A – bandinio skerspjūvio plotas (m^2).

Apskaičiuoti tamprumo modulio, takumo ribos ir elastinio rezultatai pateikiami 3.2 lentelėje. Pateikiamos vidutinės vertės su apskaičiuotu standartiniu nuokrypiu. Tamprumo modulio ir takumo ribos patikimumo intervalai vertinami 3.3 poskyryje.

3.2 lentelė. Skirtingų nanopluoštų apskaičiuotos mechaninių parametrų vertės

Bandinys	Tamprumo modulis, MPa	Takumo riba, MPa	Elastinis pailgėjimas, %
PCL ir chloroformas	9,86	1,11±0,32	47,6±20
PCL ir acetonas	3,06	0,78±0,26	113±33
PCL ir acto rūgštis	2,1	0,52±0,32	48,9±16

Apskaičiavus skirtingų nanopluoštų mechaninių savybių parametrus, didžiausiu tamprumo moduliui išsiskiria PCL ir chloroformo bandinys, kurio vidutinė tamprumo modulio reikšmė yra 9,86 MPa. Antrasis pagal takumo modulį yra PCL ir acetono bandinys, kuris nuo PCL ir chloroformo nanopluošto pagal vidutinę reikšmę skiriasi per 6,8 MPa. Atsižvelgiant į standartinio nuokrypio reikšmę galima teigti, kad šie bandiniai pagal savo mechaninius parametrus yra labai panašūs. Silpniausias nanopluoštas yra PCL ir acto rūgšties bandinys, kurio tiek tamprumo modulis, tiek takumo riba lyginant su kitais nanopluoštais yra mažiausias.

Iš apkrovos ir poslinkių verčių imties apskaičiuojamos įtempių ir santykinės išilginės deformacijos reikšmės, reikalingos įtempių-deformacijos diagramai sudaryti.

Įtempiai apskaičiuojami pagal 3.4 formulę:

$$\sigma = \frac{F}{A}, \text{ MPa}; \quad (3.4)$$

čia:

F – apkrovos jėga (N); A – bandinio skerspjūvio plotas (m²).

Santykinė išilginė deformacija apskaičiuojama pagal 3.5 formulę:

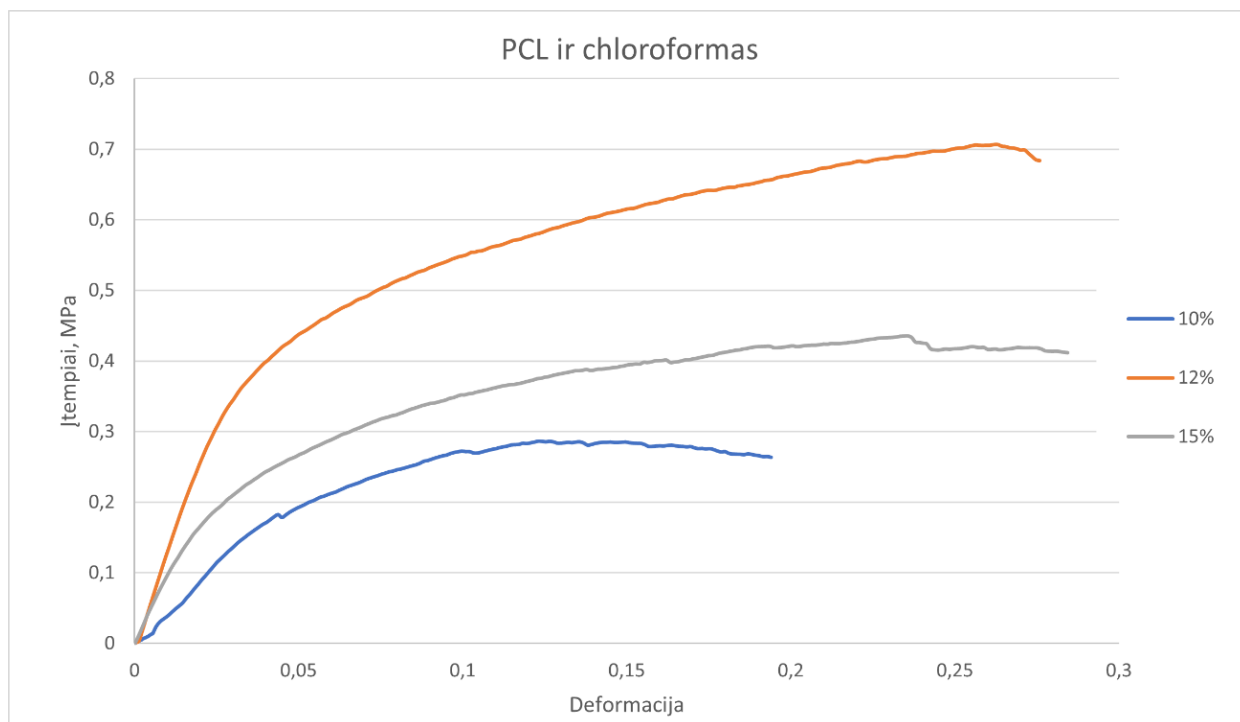
$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L}, \text{ MPa}; \quad (3.5)$$

čia:

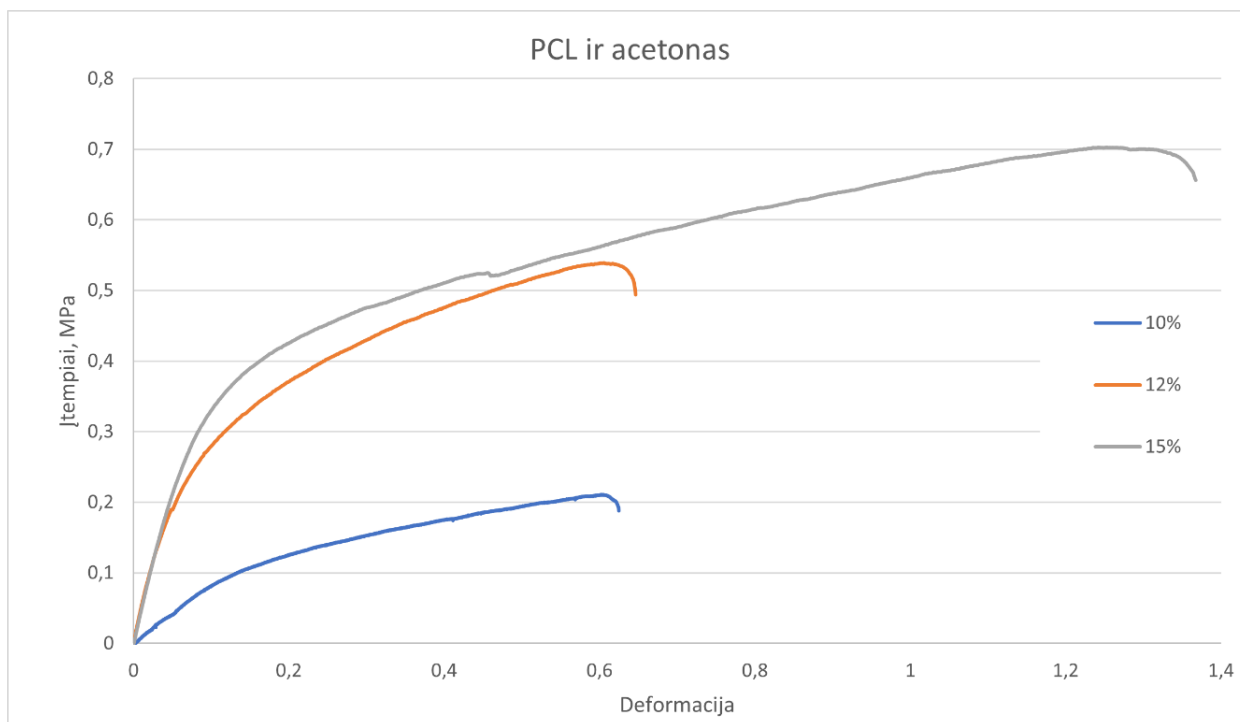
ΔL – bandinio ilgio pokytis (mm); L – bandinio pradinis ilgis (mm).

Rezultatams įvertinti, gauti poslinkio ir apkrovos duomenų masyvai perskaičiuoti į įtempių ir santykinės deformacijos reikšmes laiko momentu pagal (3.4) ir (3.5) formules, iš kurių sudarytos

įtempių-deformacijos priklausomybės kreivės. Skirtingų nanopluoštų įtempių-deformacijos kreivės pateiktos 3.5-3.7 paveiksluose.



3.5 pav. Įtempių-deformacijos priklausomybės kreivė PCL ir chloroformo nanopluoštams



3.6 pav. Įtempių-deformacijos priklausomybės kreivė PCL ir acetono nanopluoštams



3.7 pav. Įtempių-deformacijos priklausomybės kreivė PCL ir acto rūgšties nanopluoštams

Pastebėta, kad mechaninės savybės skiriasi priklausomai nuo tirpalo ir jo koncentracijos. Didesnės koncentracijos pluoštai turėjo didesnę stiprumą ir plastiškumą.

Tyrimo rezultatai parodo, kad padidėjus tirpiklio koncentracijai, padidėja nanopluosto karkasų mechaninis stiprumas. Takumo riba padidėja nuo 0,52 MPa iki 1,11 MPa, o tamprumo modulis atitinkamai nuo 2,1 MPa iki 9,86 MPa. Pluošto plastiškumas, atsižvelgiant į tirpiklio tipą ir koncentraciją vidutiniškai padidėja apie 69,8 %.

3.2. Rezultatų palyginimas su natūralaus audinio savybėmis

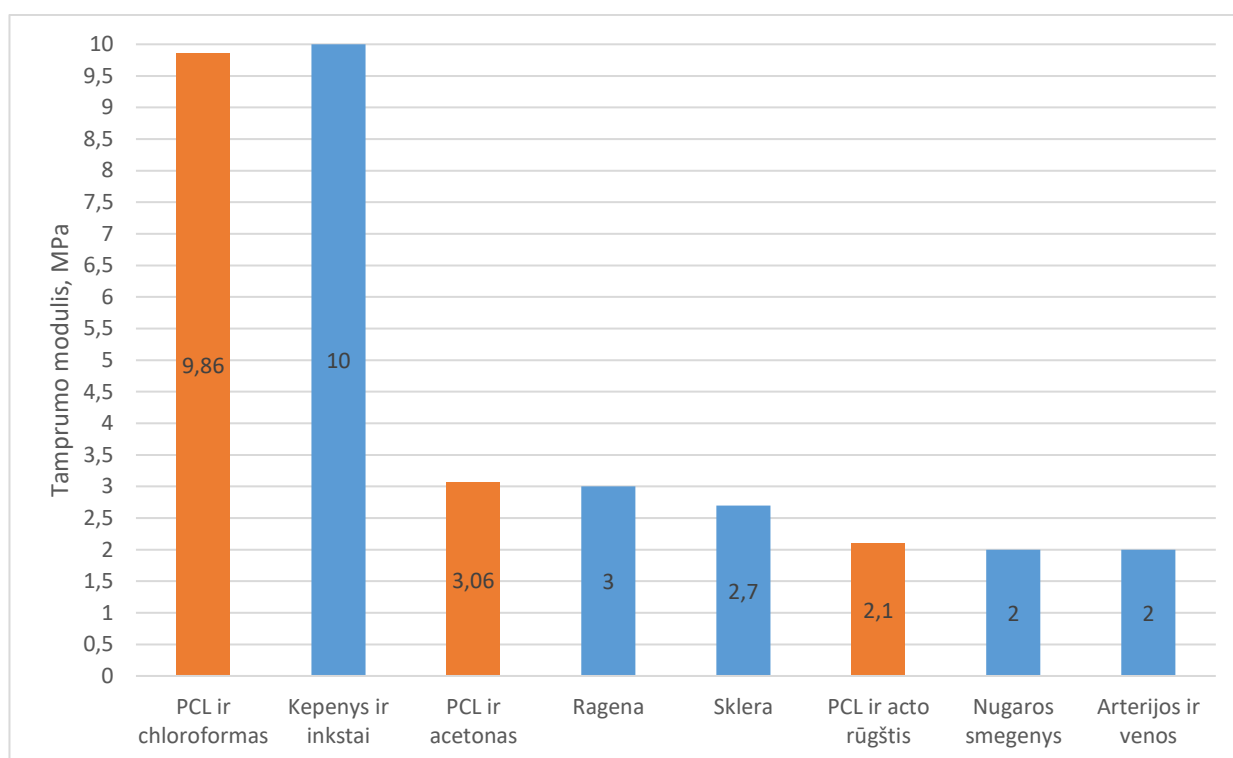
Dirbtinių audinių karkasų tinkamumas audinių inžinerijoje yra vertinamas pagal jų mechanines savybes. Pagrindinės savybės yra tamprumo modulis bei takumo riba. Audinių karkasai tinkami yra tik tuo atveju, kai mechaninės savybės yra artimos natūralaus audinio mechaninėms savybėms. Skirtingų biologinių audinių tamprumo modulio ribos ir vidutinės reikšmės pateiktos 3.3 lentelėje.

3.3 lentelė. Biologinių audinių tamprumo modulio ribos ir vidutinės reikšmės

Audinys	Tamprumo modulio ribos, MPa	Vidutinis tamprumo modulis, MPa
Oda	21-39	~30
Kepenys ir inkstai	1-15	~10

Nugaros smegenys ir pilkoji medžiaga	0,4-3,6	~2
Arterijos ir venos	0,6-3,5	~2
Sklera (odena)	0,6-4,9	~2,7
Ragena	0,1-11,1	~3

Atspausdintų nanopluoštų iš polikaprolaktono tamprumo modulio palyginimas su literatūroje pateiktomis audinių tamprumo modulio reikšmėmis pateikiamas 3.8 paveiksle.



3.8 pav. Atspausdintų nanopluošto karkasų iš polikaprolaktono tamprumo modulio palyginimas

Lyginant biologinių audinių tamprumo modulio vidutines reikšmes su tyrimo metu gautų nanopluoštų karkasų tamprumo moduliais pastebėta, kad PCL ir chloroformo tamprumo modulis net 98,6 % atitinka kepenų ir inkstų sienelių biologinių audinių tamprumo modulį. Šio nanopluošto tamprumo modulio reikšmė yra didžiausia. Antra didžiausia tamprumo modulio reikšmė pasižymėjo PCL ir acetono nanopluošto karkasas, kurios vidutinė tamprumo modulio reikšmė yra lygi ragenos tamprumo modulio reikšmei ir taip pat gali būti naudojama audinių inžinerijoje kaip pakaitinis audinys sklerai, nugaros smegenims bei arterijoms ir venoms. Trečioji tyrimo metu gauta nanopluošto struktūra iš PCL ir acto rūgšties pagal tamprumo modulį yra lygi arterijų, venų, taip pat nugaros smegenų ir pilkosios medžiagos audinių tamprumo moduliams.

Elektrinio verpimo metu keičiant proceso parametrus ir padidinus nanoplaušto storį, be sunkumų galima pasiekti tokias struktūras, kurias galima naudoti audinių inžinerijoje pakeičiant žmogaus odą. Odos tamprumo modulio ribos yra 21-39 MPa, todėl tokias reikšmes pasiekti nebūtų sunku.

Apibendrinant tyrimo rezultatus galima teigti, kad tamprumo modulio reikšmių pakanka, kad audinių inžinerijoje šių organų audiniai galėtų būti gaminami iš gautų nanoplaušto karkasų.

3.3. Tyrimo rezultatų patikimumo apskaičiavimas

Rezultatų patikimumui įvertinti apskaičiuojamas pasikliautinis intervalas (intervalas, kuriame su tam tikra tikimybe yra matuojamo dydžio tikroji reikšmė). Jam apskaičiuoti reikalingos šios vertės:

- pasirinktas patikimumo laipsnis yra 95 %, tai reiškia, kad reikšmingumo lygmuo $p < 0,05$;
- laisvės laipsnių skaičius, apskaičiuojamas iš duomenų imties atimant vienetą, šiuo atveju buvo testuoti 9 kiekvienos struktūros bandiniai, todėl laisvės laipsnių skaičius yra lygus 8;
- kritinė vertė, kurios reikšmė paimama iš žinyno, atsižvelgiant į reikšmingumo lygmenį bei laisvės laipsnių skaičių. Ši vertė yra 2,306. Kritinių verčių lentelė pateikiama A priede.

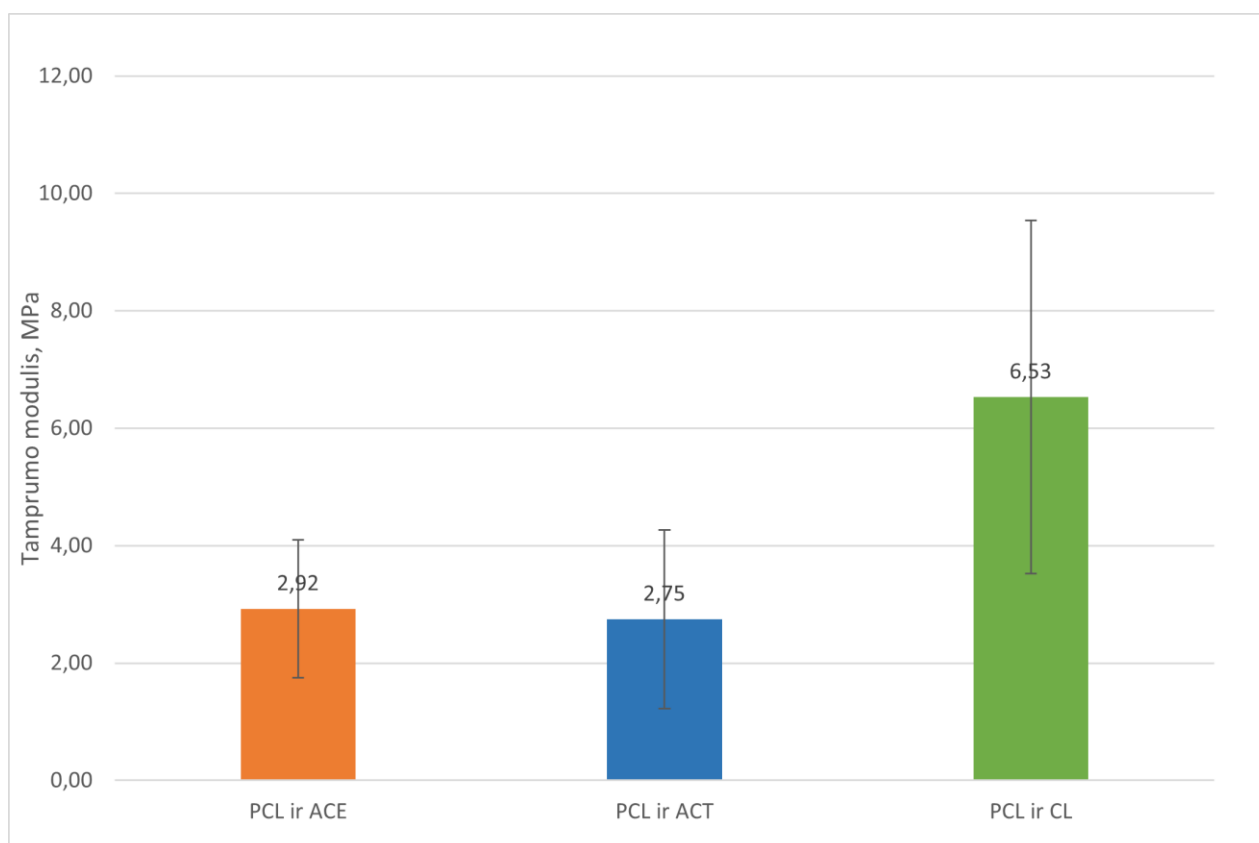
Patikimumo intervalas apskaičiuojamas pagal 3.6 formulę:

$$\bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}} \quad (3.6)$$

čia:

$\bar{x}$ – rezultatų vidurkis; t – kritinė vertė (kritinių verčių lentelė pateikta A priede); s – standartinis nuokrypis; n – duomenų imtis.

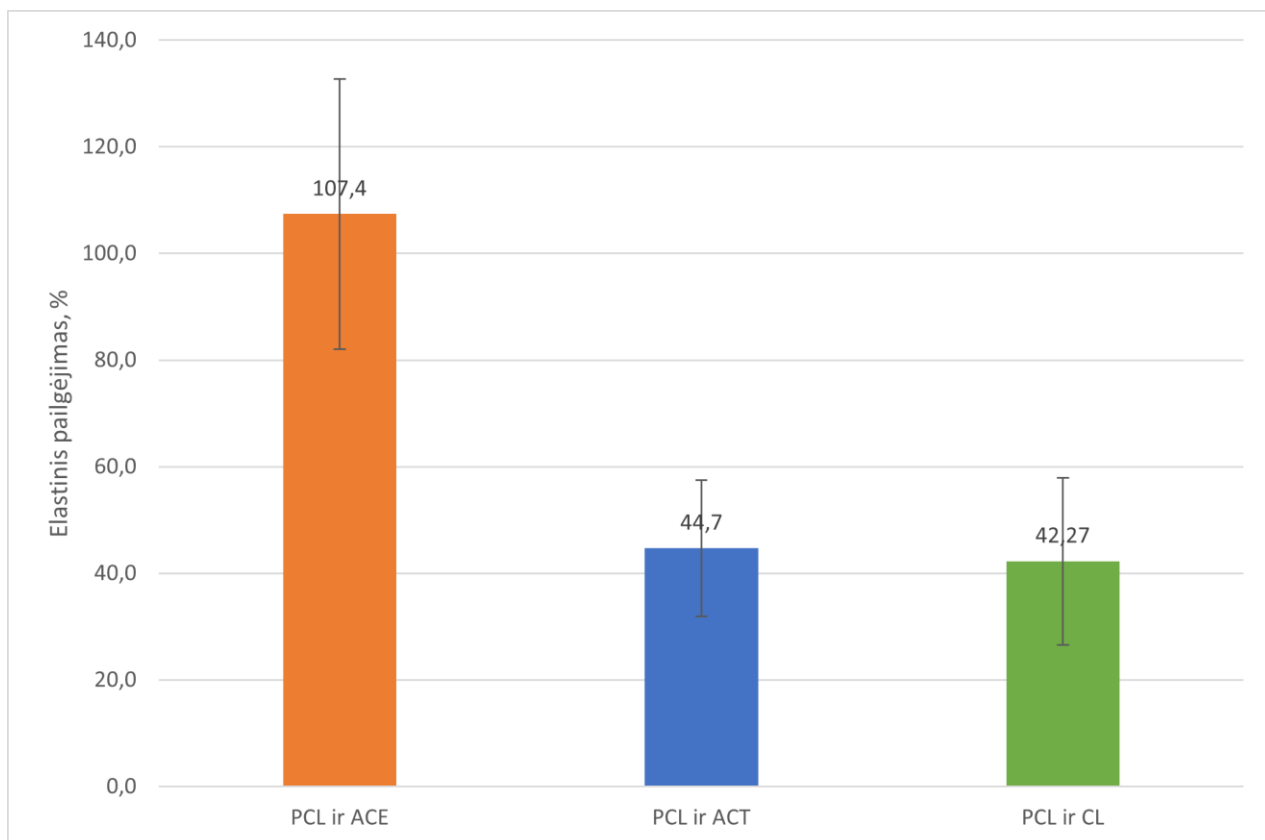
Patikimumo intervalas apskaičiuojamas gautiems tamprumo moduliui ir elastiniui pailgėjimui, kurie buvo palyginti su skirtingų organų biologinių audinių savybėmis. Apskaičiuotos bandymo vertės ir pasikliautinis intervalas pateikti grafiškai 3.9 paveiksle.



3.9 pav. Rezultatų patikimumo intervalas tamprumo moduliui

Stulpelių aukščiai vaizduoja apskaičiuotas vidutines reikšmes kiekvienam iš 9 bandinių vienai struktūrai. Linija virš stulpelio žymi pasikliautinąjį intervalą. Apskaičiuotos reikšmės patenka į pasikliautinąjį intervalą, todėl rezultatai yra statistiškai reikšmingi, esant reikšmingumo lygmeniui $p < 0,05$.

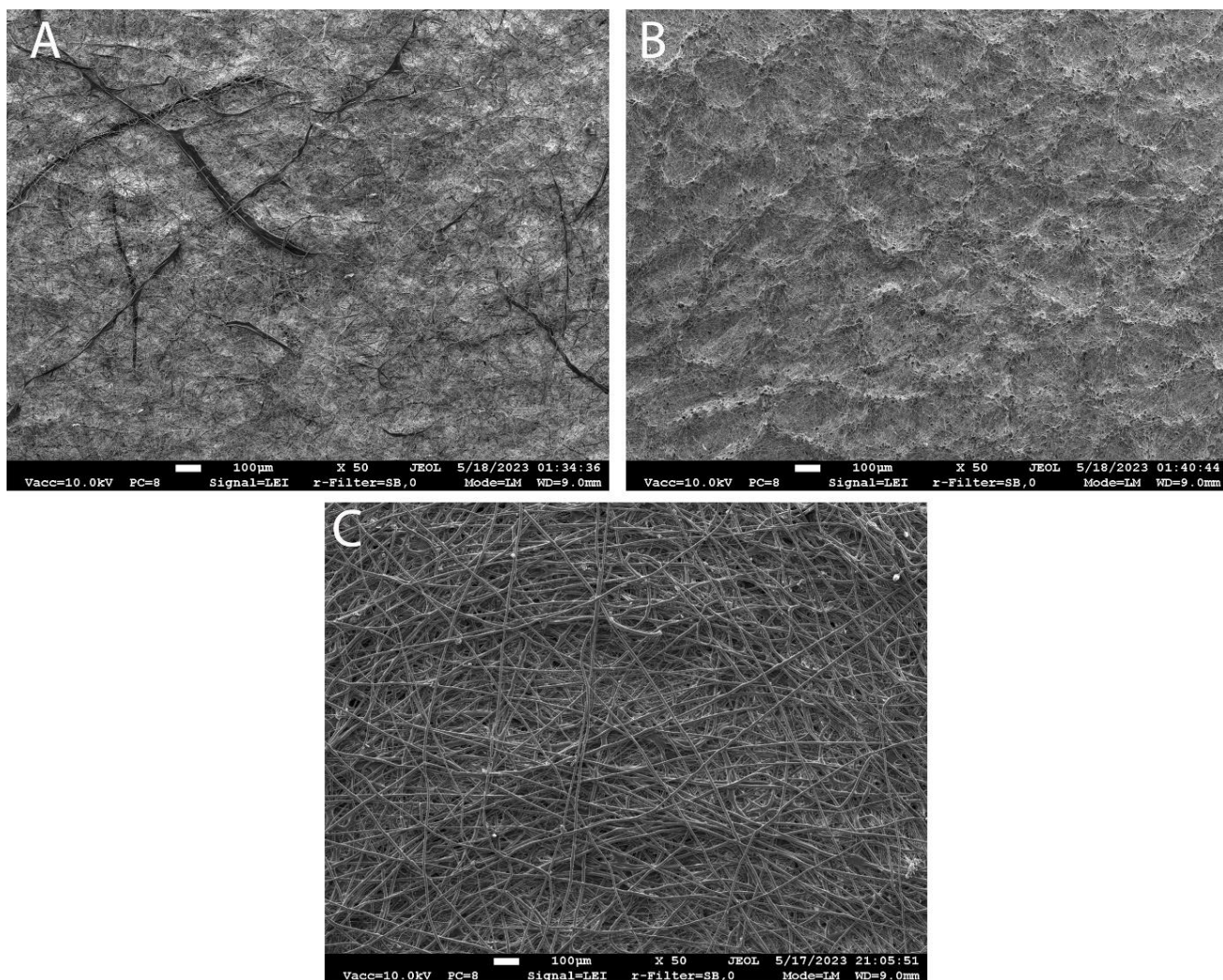
Šiuo vertinimo metodu analogiškai rasti pasikliautiniai intervalai apskaičiuotiems elastinio pailgėjimo rezultatams ir pateikti 3.10 paveiksle.



3.10 pav. Rezultatų patikimumo intervalas elastiniam pailgėjimui

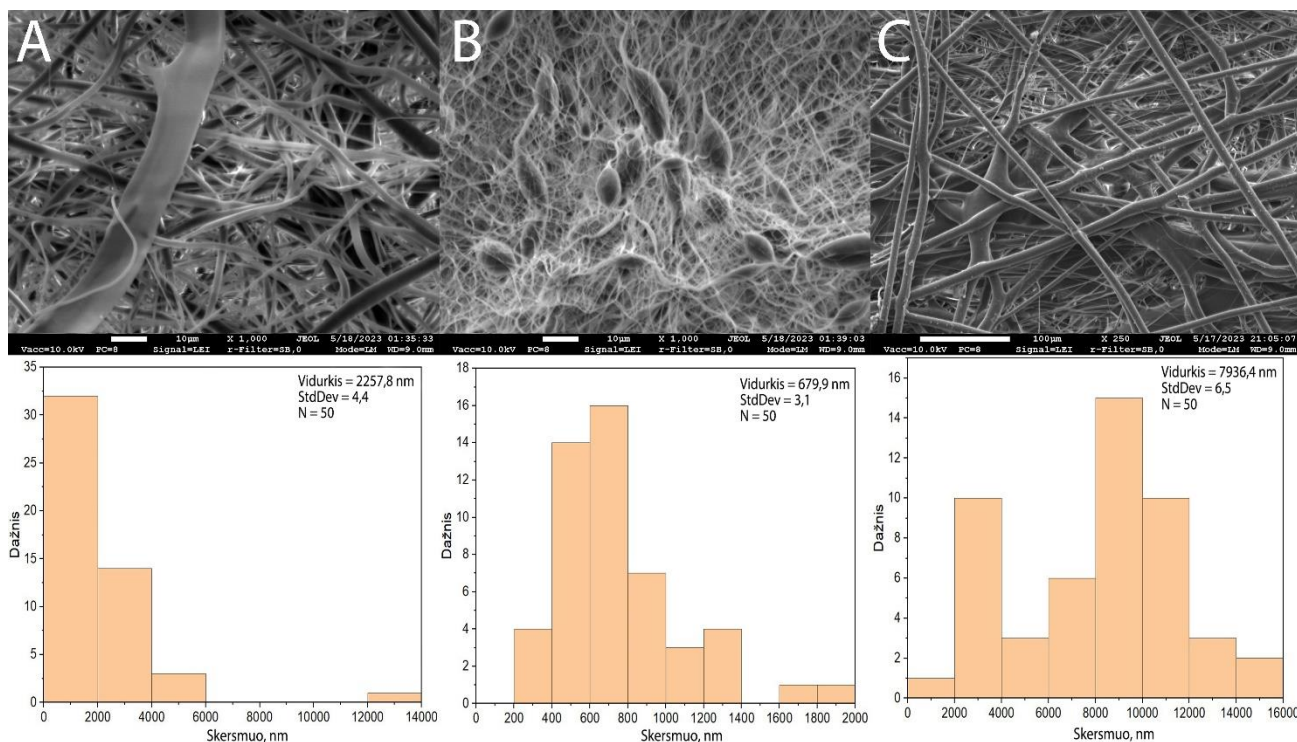
3.4. Nanoplūšto morfologinės struktūros analizė

Iš pirmo žvilgsnio į SEM vaizdus (3.11 pav.), galima nesunkiai pastebėti, kad polikaprolaktono nanoplūštų, kuriuose kaip tirpiklis buvo naudojamas chloroformas, morfologija buvo be granulių ir homogeniška. Vienalytė struktūra, palyginti su kitų nanoplūštų morfologija, atsirado dėl to, kad chloroformo pagrindu pagaminto tirpalo elektrinio purškimo procesas ir konsistencija buvo daug geresni nei kitų tirpalų. Taip gali būti dėl mažesnio chloroformo garų slėgio, dėl kurio sumažėtų adatos gale išgaruojančio tirpiklio kiekis.



3.11 pav. Nanopluoštų paviršiaus struktūros vizualus palyginimas naudojant SEM 50 kartų didinimą: A) PCL ir acetonas; B) PCL ir acto rūgštis; C) PCL ir chloroformas

Tirpiklio tipas darė poveikį nanopluoštų struktūrai (3.12 pav.). Didesnio skersmens pluoštų gijos buvo gautos elektriškai verpiant PCL tirpalą su chloroformo tirpikliu. Šių pluoštų skersmenys taip pat buvo pasiskirstę įvairiais verčių diapazonais. Šis nanopluoštas taip pat skiriasi nuo kitų savo morfologija: gijos yra taisyklingos formos, išsidėsčiusios tvarkingais sluoksniais, kurie susidarė dėl mažesnės chloroformo klampos. Lyginant su acto rūgštimi paveiktu PCL nanopluoštu, pastarajame pastebimas netaisyklingos formos pluoštų gijos su PCL polimero sancaupomis. Didelis acto rūgšties klampumas sukėlė polimero užsikimšimą adatos gale, o tai yra bendra problema, atsirandanti elektrinio metu. Dėl to elektroverpimo procesas buvo gana sunkus ir susidarė nelygūs netaisyklingos formos pluoštai.



3.12 pav. Nanopluoštų gijų struktūrų palyginimas naudojant SEM 1000 kartų didinimą: A) PCL ir acetonas; B) PCL ir acto rūgštis; C) PCL ir chloroformas

Nanopluoštų morfologinės struktūros analizės metu pastebėta, kad nanogijų formai ir parametrams įtakos turi tirpalo gamybos metu naudojamas tirpiklis. PCL ir acto rūgšties nanopluošto topografiniame vaizde buvo pastebėta keletas granulių, tikriausiai dėl bendro mažo klampumo ir didelio paviršiaus įtempimo poveikio bei dielektrinės konstantos. Didelis polimero tirpalo srautas sukelia granuliuotų pluoštų susidarymą, kuris yra susijęs su didesniu polimero tirpalo lašeliu kapiliaro gale. Tai lemia nepilną džiovinimą, nes tirpiklis neišgaruoja ir tirpalas mažai tempiasi skrydžio metu tarp adatos ir kolektoriaus, todėl susidaro netolygus „šlapias“ pluoštas, kuris turi įtakos porų atsiradimui nanopluoštuose.

DISKUSIJA

Šiame darbe iškelta hipotezė: tirpiklio rūšis ir koncentracija polikaprolaktono (PCL) tirpale, naudojamame elektrinio verpimo technologijoje gaminant nanoplūšto karkasą, turės įtakos karkasų mechaninėms savybėms.

Atlikus literatūros analizę pastebėta, kad polikaprolaktonas yra plačiai naudojamas medicinoje, audinių inžinerijoje, tokiose srityse, kur reikalingas lėtas biodegraduojančios medžiagos skilimas, pavyzdžiui, vaistų pernešimo sistemose, plėvelėse audinių inžinerijai, minkštųjų audinių inžinerijoje. Be to, ši medžiaga pasižymi savybėmis, kurios reikalingos kaulinio audinio karkasams gaminti – ji yra biosuderinama, netoksiška, biodegraduojanti. Naudojant audinių inžinerijoje yra svarbu apibrėžti nanoplūšto mechanines savybes, geometriją ir plūšto porėtumą, todėl dažniausiai naudojama elektrinio verpimo technologija, kurios metu keičiant gamybos proceso parametrus išgaunamas nanoplūštas su reikiamomis mechaninėmis savybėmis.

Šio tyrimo metu buvo pagaminti 27 skirtingi nanoplūštai, paveikiant juos skirtingais tirpikliais. Tirpalų ir plūšto spausdinimo metu buvo susidurta su nesklandumais – polikaprolaktono granulės netolygiai tirpsta skirtinguose tirpikliuose. Ši problema buvo išspręsta padidinant tirpiklio temperatūrą iki jo virimo ribos. Be to, buvo pastebėta, kad didesnės koncentracijos nanoplūštai yra linkę tvirčiau sulipti su kolektoriaus pagrindu. Be to, tokių plūštų bandiniai yra mažesnio ploto, o periferijoje – netolygūs. Ši problema buvo išspręsta kolektoriaus paviršių padengiant plonu aliuminio folijos sluoksniu. Šis metodas taip pat sumažino nanoplūštų bandinių struktūrinius defektus ir suteikė patogumo ruošiant bandinius tempimo bandymui.

Atspausdinti nanoplūšto bandiniai buvo tempiami pagal standarto BS EN ISO 9073-2 „Tekstilinių medžiagų bandymo metodai“ rekomendacijas, atsižvelgiant į bandinio ilgį, plotį ir storį. Pagal standartą tempimo bandymui buvo pasirinktas 15mm/min greitis ir 24 N tempimo apkrova. Iš gautų rezultatų buvo apskaičiuotos kiekvieno nanoplūšto bandinio pagrindinės mechaninės savybės. Didžiausiu tamprumo moduliui pasižymėjo nanoplūštas iš PCL ir chloroformo, kurio apskaičiuotas tamprumo modulis yra 9,86 MPa. Antras pagal tamprumo modulį pasižymėjo struktūra iš PCL ir acetono, kurios tamprumo modulis yra 3,06 MPa. Lyginant šiuos rezultatus su panašiais atliktais tyrimais reikia atsižvelgti į bandinių spausdinimo parametrus. Šio tyrimo metu keičiant skirtingus PCL tirpalus gamybos parametrai nebuvo keičiami. Dėl šios priežasties gautų nanoplūštų geometrinė struktūra buvo skirtinga. Didžiausią įtaką gautiems rezultatams turėjo elektrinio verpimo būdu pagaminto nanoplūšto storis. Kuo storesnis plūštas, tuo tamprumo modulis didesnis, tačiau elastinis pailgėjimas mažesnis.

Tokia pačia tvarka išsidėstė ir takumo ribos apskaičiuoti rezultatai. PCL ir chloroformo struktūra – $1,11 \pm 0,32$ MPa, PCL ir acetono nanopluosto struktūra – $0,78 \pm 0,26$ MPa. Šie rezultatai dar kartą patvirtina, kad didesnio klampumo tirpalas turėjo didžiausią įtaką atspausdinto pluošto storiui ir mechaninėms savybėms. Palyginus apskaičiuotas nanopluostų mechanines savybes su biologiniais minkštaisiais audiniais pastebėta, kad stipriausio bandinio nanopluostas yra artimas kepenų ir inkstų sienelių mechaninėms savybėms net 98,6 %. Kiti dviejų skirtingų nanopluostų mechaninės savybės atitinka minkštųjų audinių mechaninių parametrų reikšmes. PCL nanopluosto paveikto acetono bei acto rūgšties mechaninės savybės yra labai artimos kraujagyslių, smegenų, ragenos ir skleros mechaninėms savybėms, o kai kurios koncentracijos nanopluostai viršija šių biologinių audinių mechaninių parametrų reikšmes. Daugelio šių rezultatų standartinis nuokrypis atitinka modelius, nustatytus ankstesniuose šios srities tyrimuose. Kiti tyrimai nurodo šiek tiek didesnes PCL nanopluostų mechaninių parametrų vertes, kurios gali būti didesnės dėl skirtingų elektrinio verpimo proceso parametrų (Oveissi et al., 2020).

Skirtingai nuo tyrimo metu gautų nanopluostų mechaninių rezultatų, keli kiti elektrinio verpimo metu gautų PCL karkasų tyrimai parodė daug didesnę 500–1000 MPa ribinio stiprumo diapazoną. Atsitiktinai orientuoto elektrinio verpimo PCL tyrimai parodė dar mažesnes 1–2,38 MPa ribinio tempimo stiprio vertes ir 8,5–31 MPa tamprumo modulio vertes (Conte et al., 2020; Huang et al., 2011; Liao et al., 2006). Nors dabartinis tyrimas neviršija anksčiau minėtų reikšmių, nagrinėtoje literatūroje buvo ir kitų tyrimų, kuriuose įprastai po verpimo PCL nanopluostai turėjo panašias (žemesnes) mechaninių parametrų vertes (1–25 MPa) (Baker et al., 2016). Tyrimo rezultatams įtakos galėjo turėti skerspjūvio ploto kiekybinis įvertinimas ir mechaninių savybių įvertinimas.

Murat Simsek ir kt. atliktame tyrime įvairių tirpiklių paveikti PCL pluoštai buvo ištirti tam tikromis skirtingomis sąlygomis, siekiant stebėti PCL pluošto morfologiją. Kiekvienas tirpiklis turi skirtingas fizines savybes ir charakteristikas, todėl visi paruošti PCL tirpalai turėjo skirtingas savybes. Šiam tikslui buvo siekiama ištirti jų poveikį elektrinio verpimo būdu pagamintų PCL pluoštų paviršiaus morfologijai. Acetonas (ACT), tetrahidrofuranas (THF), dichlorometanas (DCM) ir chloroformas (CF) su santykinai aukštesnėmis virimo temperatūromis ir dielektrine konstanta buvo pasirinkti kaip PCL tirpikliai. Eksperimentui buvo paruošti įvairūs PCL tirpalai su fiksuotu tirpiklio santykiu 80/20 v/v, o tirpalų elektrinis verpimas buvo atliktas 60, 70, 80 ir 90 % santykinio drėgnumo sąlygomis. Kontroliniai pluoštai taip pat buvo gaminami esant kambario drėgmei (26–28 %). PCL tirpalų elektrinis sukimas buvo atliktas panašiomis sąlygomis, kaip ir šiame tiriamajame darbe.

Nors bendros pluošto paviršių morfologijos buvo panašios viena į kitą, kai kuriuose mėginiuose paviršiaus topografija buvo su grioveliais ir duobutėmis. Pluošto paviršių topografija buvo minimali, esant kambario drėgnumui 25 %. Palyginti su ACT / DMF tirpiklių pluoštais, drėgmės poveikis PCL

pluoštų paviršiaus morfologijai buvo daug ryškesnis ACT / DMSO tirpiklių pluoštuose. Visi THF / DMF pagrindu pagamintų nanopluosto paviršiai turėjo panašią morfologiją, kai pluošto paviršiai turėjo lygią struktūrą ir labai mažus įdubimus, kurių kiekis didėja. Didžiausią įtaką pluoštų topografijai ir skaidulų skersmeniui bei išsidėstymui sukėlė naudotų tirpiklių dielektrinė konstanta ir paviršiaus įtempiai (Šimšek, 2020).

Įvairios topografinės struktūros, ypač poros, esančios ant išorinių ir vidinių nanopluoštų struktūrų, atskleidžia besiformuojančią nanoporingų medžiagų klasę, turinčią maksimalų specifinį paviršiaus plotą, didelį porų tūrį ir itin didelį adsorbcijos pajėgumą, o tai gali padėti pagerinti daugelį pritaikymų, pvz.: audinių inžinerijos, medicinos reikmėms, katalizatoriams, jutikliams, adsorbcijai / atskyrimui ir filtravimui. Paviršiaus topografijos poveikio ląstelių elgsenai išaiškinimas yra būtinas norint pasiekti esminį supratimą apie sudėtingą ląstelių ir medžiagų sąveiką ir biomedžiagų taikymo pažangą. Vis dar reikia atlikti tolesnius tyrimus, kad būtų galima nustatyti įvairių tirpiklių ir polimerų įtaką nanopluoštų morfologijai.

Nanopluosto karkasų mechaninių savybių parametrų skirtumai gali būti paaiškinti keliomis priežastimis:

- 1) mechaninė anizotropija yra pagrindinis veiksnys, turintis įtakos nanopluosto mechaninėms savybėms. Kai nanopluostai pasiskirsto atsitiktinai, pluošto stiprumas yra mažesnis nei orientuotų nanopluoštų. Be to, kai tirpiklio koncentracija yra didesnė, gauti nanopluostai pasižymi geresne išlygiavimo orientacija. Nanogijų orientacija padidina nanopluosto karkasų stiprumą;
- 2) tyrimai rodo, kad maždaug 700 nm sumažėjus pluošto skersmeniui, pasikeičia tamprumo modulis. Šis pokytis tampa dar ryškesnis, kai nanopluosto skersmuo yra mažesnis nei 700 nm. Apibendrinant atliktus tyrimus ir kitų autorių darbų rezultatus daroma išvada, kad pluošto skersmeniui mažėjant iki kritinės vertės, mechaninės savybės didėja eksponentiškai.
- 3) nanopluoštų mechaniniai parametrai priklauso nuo daugelio veiksnių, tokių kaip polimero cheminė struktūra, molekulinė orientacija ir kt. PCL yra amorfinis polimeras. Atsitiktinis arba tvarkingas amorfinės fazės išsidėstymas lemia fizines ir mechanines nanopluoštų savybes. Elektrinio verpimo procese, veikiant elektromagnetinėms jėgoms, polimero molekulės ištraukiamos, sukuriant polimero molekulės orientaciją. Tai padidina nanopluosto karkasų stiprumą.

Apibendrinant galima teigti, kad nanopluoštų mechaninių parametrų pagerėjimas atsiranda dėl nanogijų išsidėstymo pluoštuose, pluošto skersmens ir molekulinės orientacijos polimero amorfinėje fazėje.

Visai neseniai mokslininkai suformavo kraujagyslių transplantatus iš nanopluoštų, gautų iš sumaišytų fibrinogeno ir PCL skaidulų. Transplantatai pasižymėjo tvirtomis mechaninėmis savybėmis ir biomimetiniu ekstraląstelinės matricos (ECM) išsidėstymu su turtinga elastingų skaidulų baltymų ekspresija. Šie rezultatai rodo, kad ateityje žadama naudoti kombinuotus nanopluoštus (Woods et al., 2020). Taip pat būsimuose tyrimuose daugiausia dėmesio gali būti skiriama molekulinio mechanizmo, sukeliančio šias mechanines savybes, atskleidimui.

Medžiagų mokslo požiūriu nanopluošto geometrijos įtaka pluošto savybėms turėtų būti įdomi tema. Polimeriniai nanopluoštai gali būti apdorojami įvairiais būdais, tokiais kaip, šabloninė sintezė, fazių atskyrimas, savaiminis surinkimas ir elektrinis verpimas. Didelis elektrinio verpimo pranašumas yra tas, kad ilgus ir ištisinius nanopluoštus galima gaminti ekonomiškai efektyviu būdu, todėl ji galima pritaikyti pramoniniam perdirbimui. Tačiau trūkumas, kurį jis dalijasi su kitomis nanotechnologijomis, yra mažas produktyvumas. Norint, kad elektrinis verpimas būtų komerciškai naudingas, būtina padidinti nanopluošto gamybos greitį. Norėdami tai padaryti, naudojama kelių verpimų sąranka, kad būtų padidinta produkto išeiga, pavyzdžiui, naudojant aštuonias adatas viename švirkšto pompoje ir 24 ml/min tiekimo greitį PCL nanopluošto gamybai (Liao et al., 2006).

IŠVADOS

Atlikus literatūros analizę, PCL nanopluoštų su skirtingais tirpikliais elektrinį verpimą, mechaninių parametrų tyrimus ir rezultatų apdorojimą, pateikiamos šios išvados:

1. Polimero koncentracija turi įtakos tirpalo klampumui ir paviršiaus įtempimui, kurie abu turi įtakos elektrinio verpimo procesui. Kita vertus, jei tirpalas yra per koncentruotas, didelis klampumas taip pat slopins skysčio tekėjimą į adatą ir dėl to sulėtins elektrinio verpimo procesą.
2. Tirpiklio rūšis ir jo koncentracija polikaprolaktono (PCL) tirpale, naudojamame elektrinio verpimo technologijoje gaminant nanopluošto karkasą, turi įtakos karkasų mechaninėms savybėms.
3. Skirtingų struktūrų karkasai gali turėti skirtingas mechanines savybes, priklausomai nuo naudojamo tirpiklio kiekio ir rūšies, porėtumo, sluoksnių išsidėstymo ir panaudotų gamybos parametrų, nėra nustatyta, kokia struktūra yra stipriausia, todėl reikia tirti įvairias struktūras siekiant atrasti tokią struktūrą, kuri pasižymėtų stipriausiomis mechaninėmis savybėmis.
4. Tinkamiausia tempimo bandymui struktūra gaunama parinkus 20 cm atstumą, 20 kV įtampą, 3,5 ml/val. tirpalo tiekimo srauto greičiui ir esant kambario temperatūrai.
5. Svarbiausios nanopluošto karkasų mechaninės savybės yra tamprumo modulis ir elastingumas. Be to, implantavimo tikslais kai kurie karkasai yra pagaminti taip, kad būtų mechaniškai panašūs į natūralius audinius. Taigi svarbu tinkamai išmatuoti ir palyginti karkasų mechanines savybes su žmogaus audinių savybėmis.
6. Apskaičiavus skirtingų tirpiklių įtaką nanopluošto mechaninėms savybėms, išskirta stipriausia struktūra – PCL ir chloroformas, kurios tamprumo modulis yra 9,86 MPa, takumo riba $1,11 \pm 0,32$ MPa.
7. Stipriausio bandinio nanopluoštas yra artimas kepenų ir inkstų sienelių mechaninėms savybėms net 98,6 %. Kitų dviejų skirtingų nanopluošto mechaninės savybės atitinka minkštųjų audinių mechaninių parametrų reikšmes.
8. PCL nanopluošto paveikto acetono bei acto rūgšties mechaninės savybės yra labai artimos kraujagyslių, smegenų, ragenos ir skleros mechaninėms savybėms, o kai kurios koncentracijos nanopluoštai viršija šių biologinių audinių mechaninių parametrų reikšmes.
9. Atlikus nanopluošto morfologinę struktūros analizę su SEM mikroskopu pastebėta, kad pluošto homogeniškumui ir gijų formai įtakos turi tirpalo gamyboje naudojama tirpiklio

rūšis. Tirpiklių, kurių klampa yra mažesnė, pluošto gijos yra homogeniškesnės ir taisyklingiau pasiskirsčiusios.

10. Didesnė tirpiklio dielektrinė konstanta skatina susidaryti nevientisus pluoštus bei skirtingų skersmenų skaidulas, kurios daro įtaką pluoštų mechaninėms savybėms.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. *13 Environmentally Friendly Polymers*. (2017). <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-50859-9/00013-0>
2. Amoroso, N. J., D'Amore, A., Hong, Y., Wagner, W. R., & Sacks, M. S. (2011). Elastomeric electrospun polyurethane scaffolds: The interrelationship between fabrication conditions, fiber topology, and mechanical properties. *Advanced Materials*, 23(1), 106–111. <https://doi.org/10.1002/adma.201003210>
3. Baker, S. R., Banerjee, S., Bonin, K., & Guthold, M. (2016). Determining the mechanical properties of electrospun poly-ε-caprolactone (PCL) nanofibers using AFM and a novel fiber anchoring technique. *Materials Science and Engineering C*, 59, 203–212. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.09.102>
4. Cheng, Y., Ramos, D., Lee, P., Liang, D., Yu, X., & Kumbar, S. G. (2014). Collagen functionalized bioactive nanofiber matrices for osteogenic differentiation of mesenchymal stem cells: Bone tissue engineering. *Journal of Biomedical Nanotechnology*, 10(2), 287–298. <https://doi.org/10.1166/jbn.2014.1753>
5. Conte, A. A., Sun, K., Hu, X., & Beachley, V. Z. (2020). Effects of Fiber Density and Strain Rate on the Mechanical Properties of Electrospun Polycaprolactone Nanofiber Mats. *Frontiers in Chemistry*, 8(July), 1–10. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00610>
6. Croisier, F., Duwez, A. S., Jérôme, C., Léonard, A. F., Van Der Werf, K. O., Dijkstra, P. J., & Bennink, M. L. (2012). Mechanical testing of electrospun PCL fibers. *Acta Biomaterialia*, 8(1), 218–224. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.08.015>
7. Demircan, M., Cicek, T., & Yetis, M. I. (2015). Preliminary results in single-step wound closure procedure of full-thickness facial burns in children by using the collagen-elastin matrix and review of pediatric facial burns. *Burns*, 41(6), 1268–1274. <https://doi.org/10.1016/j.burns.2015.01.007>
8. Dokos, S., Smaill, B. H., Young, A. A., & LeGrice, I. J. (2002). Shear properties of passive ventricular myocardium. *American Journal of Physiology - Heart and Circulatory Physiology*, 283(6 52-6), 2650–2659. <https://doi.org/10.1152/ajpheart.00111.2002>
9. Du, H., Yang, W., Yi, W., Sun, Y., Yu, N., & Wang, J. (2020). Oxygen-Plasma-Assisted Enhanced Acetone-Sensing Properties of ZnO Nanofibers by Electrospinning. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 12(20), 23084–23093. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c03498>
10. Gu, X., Matsumura, Y., Tang, Y., Roy, S., Hoff, R., Wang, B., & Wagner, W. R. (2017). Sustained viral gene delivery from a micro-fibrous, elastomeric cardiac patch to the ischemic

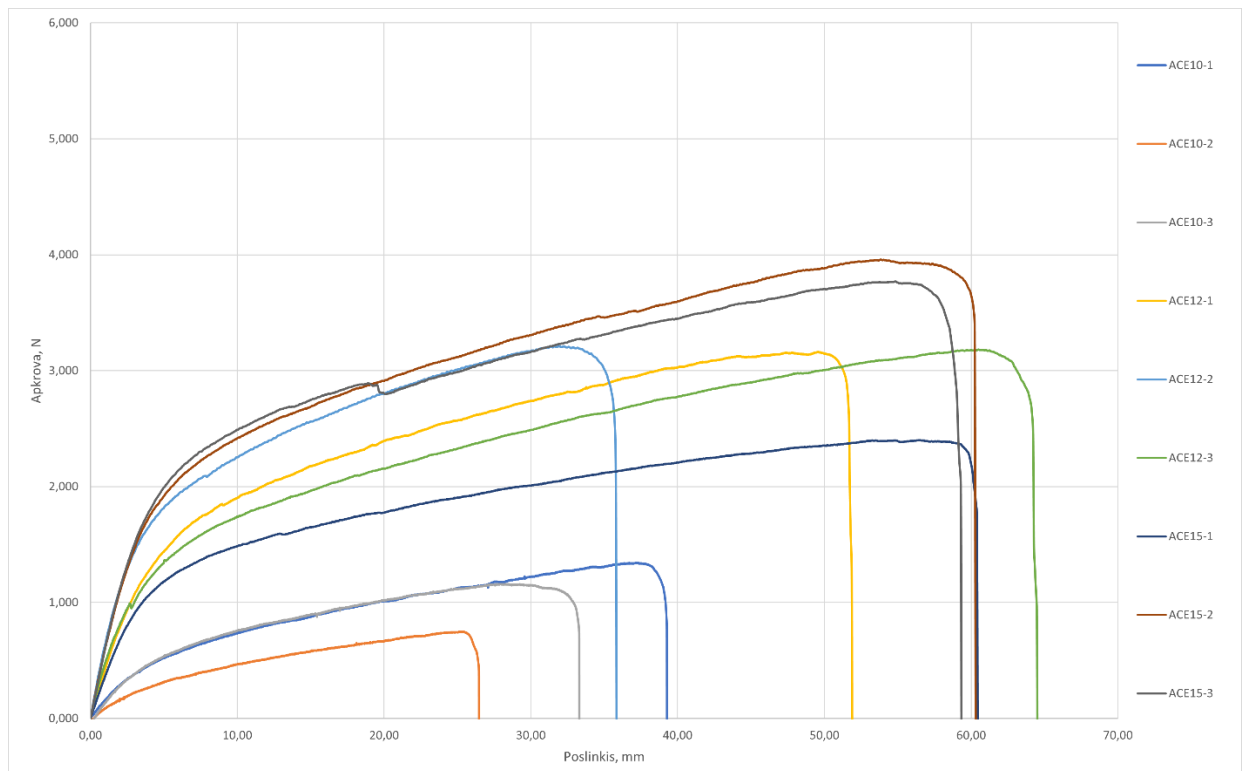
- rat heart. *Biomaterials*, 133, 132–143. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2017.04.015>
11. Huang, L., Bui, N. N., Manickam, S. S., & McCutcheon, J. R. (2011). Controlling electrospun nanofiber morphology and mechanical properties using humidity. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 49(24), 1734–1744. <https://doi.org/10.1002/polb.22371>
 12. Jiang, L., & Zhang, J. (n.d.). 7 Biodegradable and Biobased Polymers. In *Applied Plastics Engineering Handbook* (Second Edi). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-39040-8/00007-9>
 13. Li, Y., Akl, T. B., Li, Y., & Akl, T. B. (2016). Electrospinning - Material, Techniques, and Biomedical Applications. *Electrospinning - Material, Techniques, and Biomedical Applications*. <https://doi.org/10.5772/62860>
 14. Liao, S., Li, B., Ma, Z., Wei, H., Chan, C., & Ramakrishna, S. (2006). Biomimetic electrospun nanofibers for tissue regeneration. *Biomedical Materials*, 1(3). <https://doi.org/10.1088/1748-6041/1/3/R01>
 15. Liu, Y., Xu, Y., Wang, Z., Wen, D., Zhang, W., Schmall, S., Li, H., Chen, Y., & Xue, S. (2016). Electrospun nanofibrous sheets of collagen/elastin/polycaprolactone improve cardiac repair after myocardial infarction. *American Journal of Translational Research*, 8(4), 1678–1694.
 16. Marín, Á. G., Loscertales, I. G., & Barrero, A. (2012). Surface tension effects on submerged electrosprays. *Biomicrofluidics*, 6(4), 1–17. <https://doi.org/10.1063/1.4762854>
 17. Morais, S. (2011). *Porosity of fiber mats from different polymer solutions: evaluating the influence of process and solution parameters*. February, 65.
 18. Neugirg, B. R., Koebley, S. R., Schniepp, H. C., & Fery, A. (2016). AFM-based mechanical characterization of single nanofibres. *Nanoscale*, 8(16), 8414–8426. <https://doi.org/10.1039/c6nr00863a>
 19. Nguyen-Truong, M., Li, Y. V., & Wang, Z. (2020). Mechanical considerations of electrospun scaffolds for myocardial tissue and regenerative engineering. *Bioengineering*, 7(4), 1–24. <https://doi.org/10.3390/bioengineering7040122>
 20. Oveissi, F., Naficy, S., Lee, A., Winlaw, D. S., & Dehghani, F. (2020). Materials and manufacturing perspectives in engineering heart valves: a review. *Materials Today Bio*, 5(November 2019). <https://doi.org/10.1016/j.mtbio.2019.100038>
 21. Siddiqui, N., Asawa, S., Birru, B., Baadhe, R., & Rao, S. (2018). PCL-Based Composite Scaffold Matrices for Tissue Engineering Applications. *Molecular Biotechnology*, 60(7), 506–532. <https://doi.org/10.1007/s12033-018-0084-5>
 22. Şimşek, M. (2020). Tuning surface texture of electrospun polycaprolactone fibers: Effects of

- solvent systems and relative humidity. *Journal of Materials Research*, 35(3), 332–342. <https://doi.org/10.1557/jmr.2020.20>
23. Sommer, G., Schriefl, A. J., Andrä, M., Sacherer, M., Viertler, C., Wolinski, H., & Holzapfel, G. A. (2015). Biomechanical properties and microstructure of human ventricular myocardium. *Acta Biomaterialia*, 24, 172–192. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2015.06.031>
 24. Wang, S., Mo, X. M., Jiang, B. J., Gao, C. J., Wang, H. S., Zhuang, Y. G., & Qiu, L. J. (2013). Fabrication of small-diameter vascular scaffolds by heparin-bonded P(LLA-CL) composite nanofibers to improve graft patency. *International Journal of Nanomedicine*, 8, 2131–2139. <https://doi.org/10.2147/IJN.S44956>
 25. Wang, W., He, J., Feng, B., Zhang, Z., Zhang, W., Zhou, G., Cao, Y., Fu, W., & Liu, W. (2016). Aligned nanofibers direct human dermal fibroblasts to tenogenic phenotype in vitro and enhance tendon regeneration in vivo. *Nanomedicine*, 11(9), 1055–1072. <https://doi.org/10.2217/nnm.16.24>
 26. Wang, Y., Yokota, T., & Someya, T. (2021). Electrospun nanofiber-based soft electronics. *NPG Asia Materials*, 13(1). <https://doi.org/10.1038/s41427-020-00267-8>
 27. Woods, I., Black, A., Molloy, E. J., Jockenhoevel, S., & Flanagan, T. C. (2020). Fabrication of blood-derived elastogenic vascular grafts using electrospun fibrinogen and polycaprolactone composite scaffolds for paediatric applications. *Journal of Tissue Engineering and Regenerative Medicine*, 14(9), 1281–1295. <https://doi.org/10.1002/term.3100>
 28. Zhang, S., Campagne, C., & Salaün, F. (2019). Preparation of electrosprayed poly(caprolactone) microparticles based on green solvents and related investigations on the effects of solution properties as well as operating parameters. *Coatings*, 9(2). <https://doi.org/10.3390/COATINGS9020084>

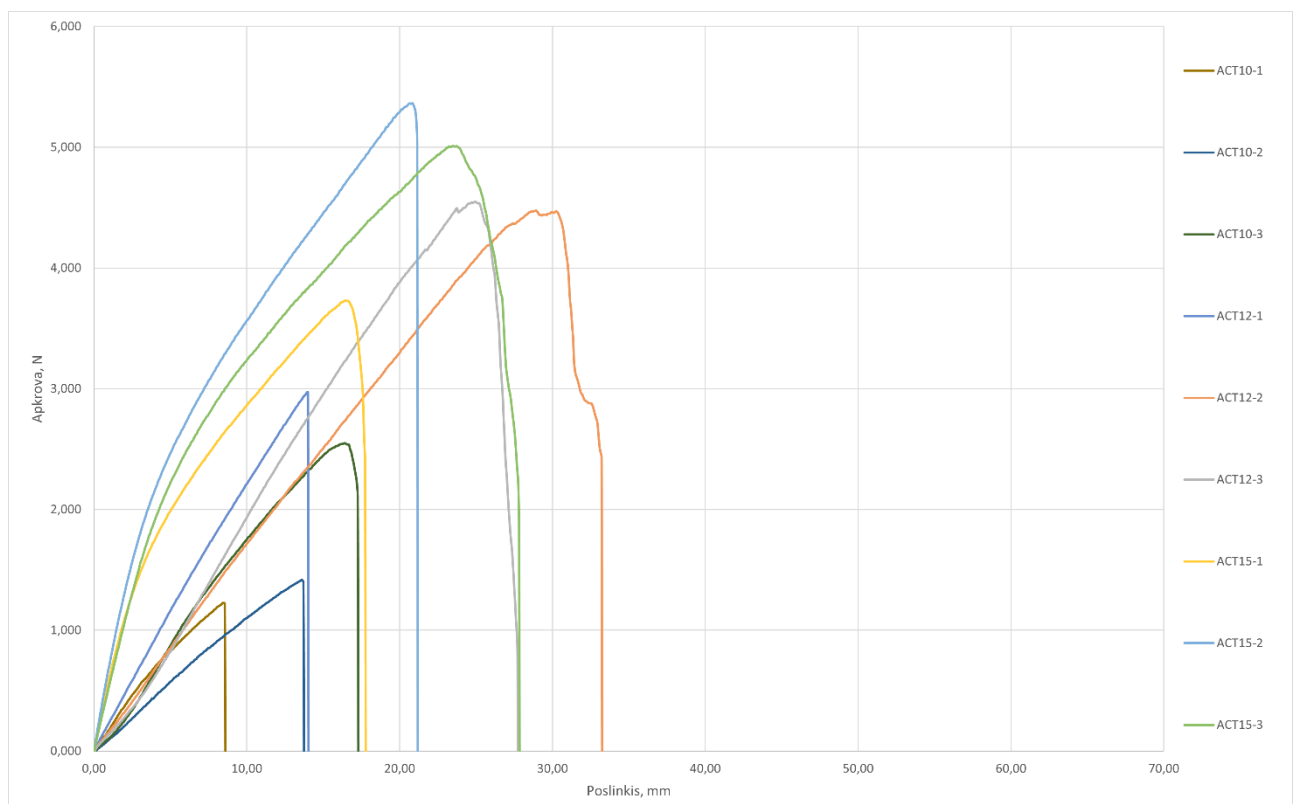
A PRIEDAS

A1 lentelė. Kritinės t reikšmės pasikliautinajam intervalui nustatyti

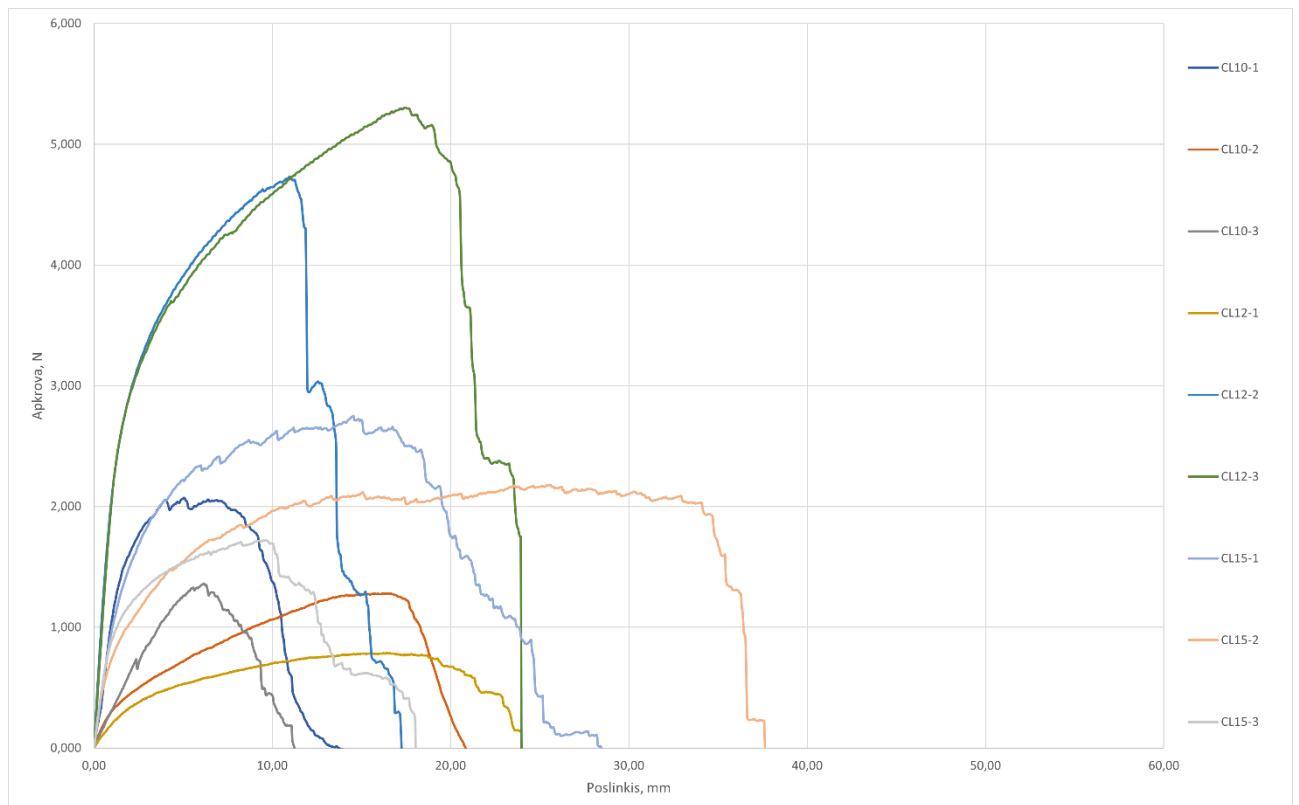
<i>Laisvės laipsnių skaičius</i>	<i>Reikšmingumo lygmuo</i>		
	<i>0.10</i>	<i>0.05</i>	<i>0.01</i>
1	6.314	12.706	63.657
2	2.920	4.303	9.925
3	2.353	3.182	5.841
4	2.132	2.776	4.604
5	2.015	2.571	4.032
6	1.943	2.447	3.707
7	1.895	2.365	3.499
8	1.860	2.306	3.355
9	1.833	2.262	3.250
10	1.812	2.228	3.169
11	1.796	2.201	3.106
12	1.782	2.179	3.055
13	1.771	2.160	3.012
14	1.761	2.145	2.977
15	1.753	2.131	2.947
16	1.746	2.120	2.921
17	1.740	2.110	2.898
18	1.734	2.101	2.878
19	1.729	2.093	2.861
20	1.725	2.086	2.845
21	1.721	2.080	2.831
22	1.717	2.074	2.819



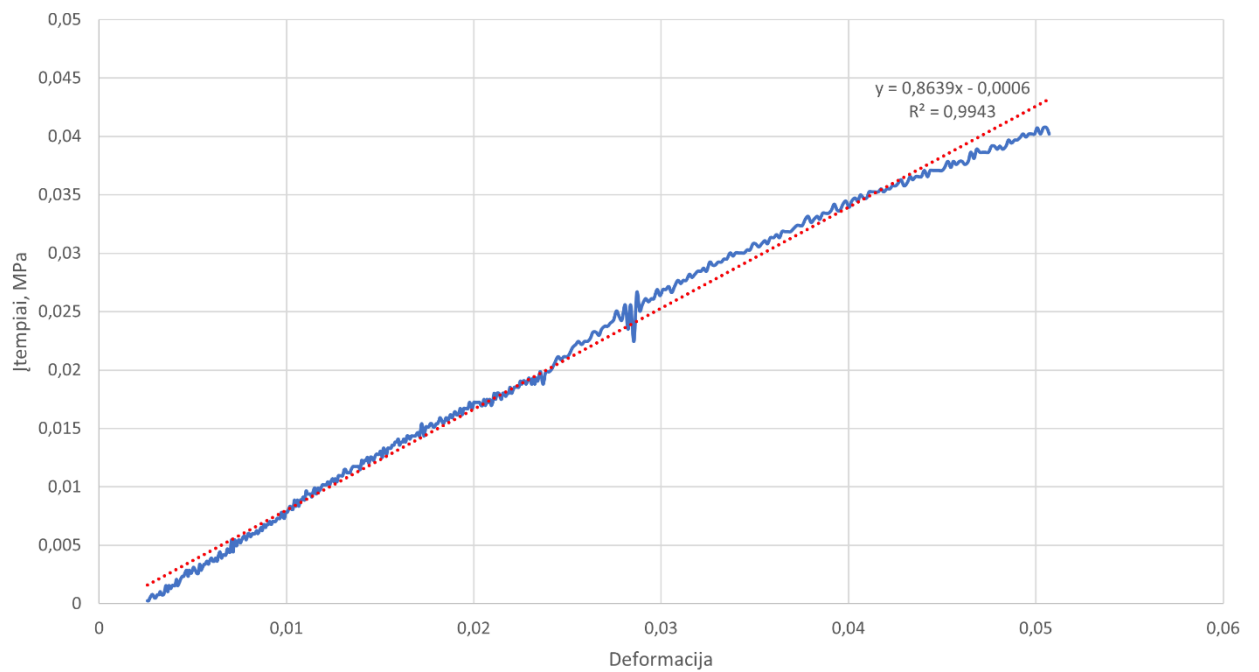
A1 pav. PCL ir ACE poslinkio-apkrovos diagrama



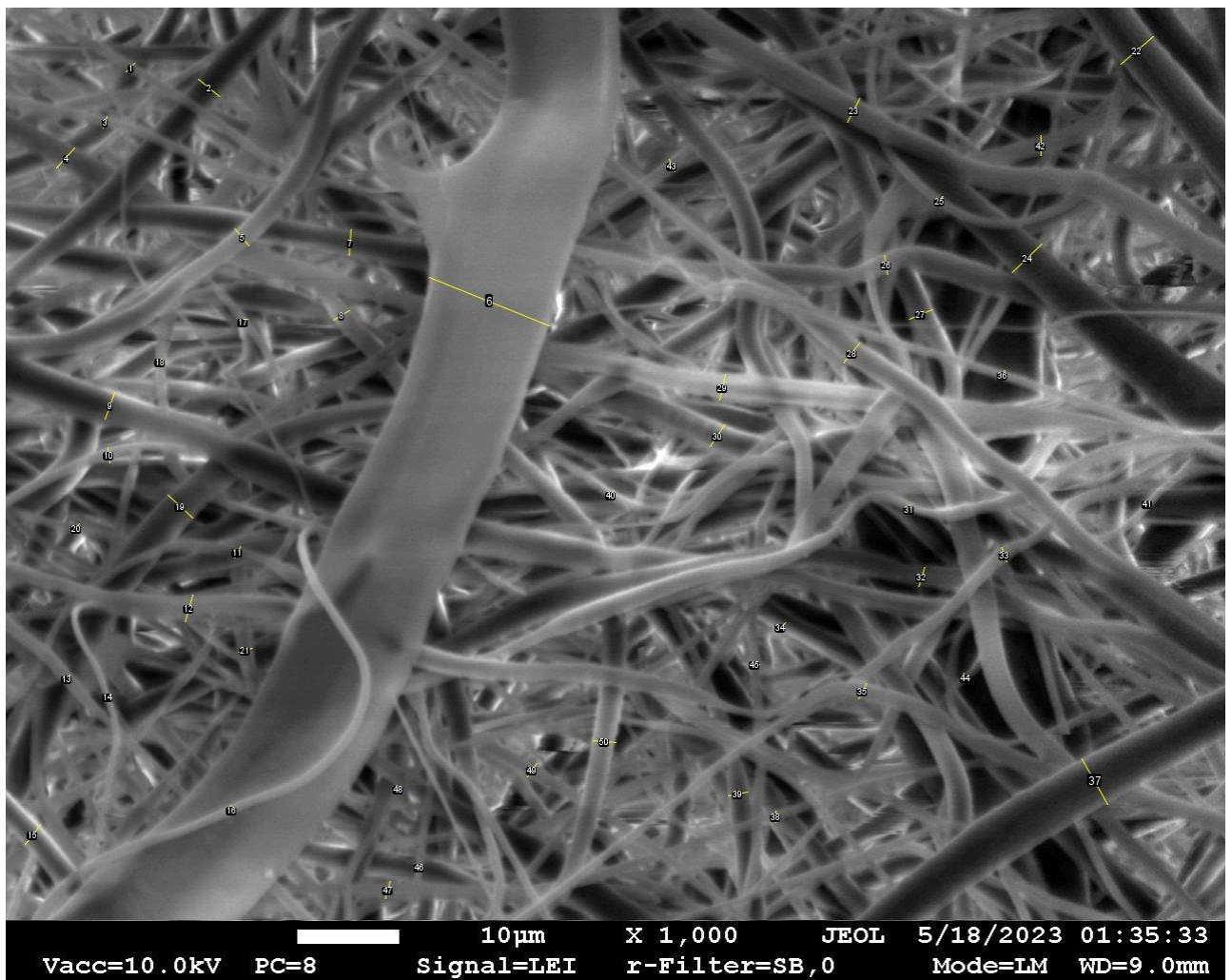
A2 pav. PCL ir ACT poslinkio-apkrovos diagrama



A3 pav. PCL ir CL poslinkio-apkrovos diagrama



A4 pav. Elastinio modulio apskaičiavimas



A5 pav. Nanogijų charakteristikų skaičiavimas naudojant SEM morfologinį vaizdą