

VILNIAUS UNIVERSITETAS  
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

Monika  
KIRSNYTĖ

Puslaidininkinių polimerinių  
kompozitų sudarymas bio-  
inspiruotu *in situ* polimerizacijos  
būdu su nelaidžiais substratais

**DAKTARO DISERTACIJOS SANTRAUKA**

Gamtos mokslai,  
Chemija (N 003)

---

VILNIUS 2020

Disertacija rengta 2015–2019 metais Fizinių ir technologijos mokslų centre.

Mokslinius tyrimus rėmė Lietuvos mokslo taryba.

**Mokslinis vadovas:**

**Dr. Arūnas Stirkė** (Fizinių ir technologijos mokslų centras, gamtos mokslai, chemija, N 003)

**Gynimo taryba:**

Pirmininkas – **prof. habil. dr. Albertas Malinauskas** (Fizinių ir technologijos mokslų centras, gamtos mokslai, chemija, N 003).

Nariai:

**dr. Urtė Samukaitė Bubnienė** (Vilniaus universitetas, gamtos mokslai, chemija, N 003).

**dr. Rasuolė Lukošė** (Inovatyvios mikroelektronikos Leibnico tyrimų institutas (IHP), Vokietija, gamtos mokslai, chemija, N 003).

**dr. Audronė Sankauskaitė** (Fizinių ir technologijos mokslų centras, gamtos mokslai, chemija, N 003).

**prof. dr. Algirdas Sužiedelis** (Fizinių ir technologijos mokslų centras, gamtos mokslai, fizika, N 002).

Disertacija ginama viešame Gynimo tarybos posėdyje 2020 gruodžio mėn. 11d. 14.00 val. Fizinių ir technologijos mokslų centro D401 auditorijoje.

Adresas: Saulėtekio al. 3, Vilnius, LT-10257, Lietuva.

Disertacija galima peržiūrėti Vilniaus universiteto ir Fizinių ir technologijos mokslų centro bibliotekose ir Vilniaus universiteto interneto svetainėje adresu: [www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius](http://www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius).

VILNIUS UNIVERSITY  
CENTER FOR PHYSICAL SCIENCES AND TECHNOLOGY

Monika  
KIRSNYTĖ

Semiconductor polymeric  
composites formation by  
bioinspired *in situ*  
polymerization process with  
non-conductive substrates

**SUMMARY OF DOCTORAL DISSERTATION**

Natural sciences,  
Chemistry (N 003)

---

VILNIUS 2020

This dissertation was written between 2015 and 2019 at the Center for Physical Sciences and Technology. The research was supported by the Research Council of Lithuania.

**Academic supervisor:**

**Dr. Arūnas Stirkė** (Center for Physical Science and Technology, Natural sciences, Chemistry – N 003).

**Dissertation Defence Panel:**

Chairman – **Prof. Habil. Dr. Albertas Malinauskas** (Center for Physical Science and Technology, Natural Sciences, Chemistry, N 003).

Members:

**Dr. Urtė Samukaitė Bubnienė** (Vilnius University, Natural Sciences, Chemistry, N 003).

**Dr. Rasuolė Lukošė** (IHP — Leibniz Institute for Innovative Microelectronics, Germany, Natural Sciences, Chemistry, N 003).

**Dr. Audronė Sankauskaitė** (Center for Physical Science and Technology, Natural Sciences, Chemistry, N 003).

**Prof. Dr. Algirdas Sužiedelis** (Center for Physical Science and Technology, Natural Sciences, Physics, N 002).

The dissertation shall be defended at a public meeting of the Dissertation Defence Panel at 2 p.m. on 11<sup>th</sup> of December 2020 in D401 auditorium of the Center for Physical Sciences and Technology. Address: Saulėtekio av. 3, Vilnius, LT-10257, Lithuania.

The text of this dissertation can be accessed at the libraries of Vilnius University and Center for Physical Sciences and Technology, as well as on the website of Vilnius University: [www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiukalendorius](http://www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiukalendorius).

## TURINYS

ĮVADAS .....	8
1. EKSPERIMENTŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	12
1.1. BPPy Mikrosferų Sintezė .....	12
1.1.2. BPPy Mikrosferų FIB-SEM Analizė .....	13
1.1.4. BPPy ir EPPy XPS Palyginimas .....	16
1.2. Bio-inspiruota MPPy Mikrosferų <i>in situ</i> Polimerizacijos Sintezė .....	19
1.2.1. MPPy Mikrosferų Formavimas ir Analizė Optiniu Mikroskopu .....	20
1.2.2. MPPy Mikrosferų SEM Analizė .....	26
1.2.3. MPPy Mikrosferų FIB-SEM Analizė .....	27
1.2.4. MPPy Mikrosferų FT-IR Analizė .....	28
1.3. EL PPy Kompozitinių Sluoksnių Formavimas ant Nelaidaus Substrato .....	29
1.3.1. EL PPy Kompozitinių Sluoksnių SEM Analizė .....	30
1.3.2. EL Kompozitinių Sluoksnių FT-IR Analizė .....	31
1.3.3. EL Kompozitinių Sluoksnių XPS Analizė .....	32
1.3.4. EL Kompozitinių Sluoksnių SE Analizė .....	33
1.4. PPy <i>in situ</i> Polimerizacija ant Įvairių Tekstilinių Substratų...	35
1.4.1. PPy Tekstilinių Kompozitų Ekranavimo Efektyvumo Analizė .....	36
1.4.2. PPy Tekstilinių Kompozitų Savitosios Paviršinės Varžos Matavimai .....	37

1.5. PPy Tekstilinių Kompozitų Pusėjimo Trukmės ir Ekranavimo Faktoriaus Analizė.....	38
1.6. PPy Tekstilinių Kompozitų Žiedinės Formos Rezonatoriai ...	40
1.7.1. Austos vilnos/PPy Kompozitų FTIR Analizė .....	42
1.7.2. Austos vilnos/PPy Kompozitų SE Analizė .....	43
1.7.3. Austos vilnos/PPy Kompozitų Varžos Analizė.....	47
1.7.4. Austos vilnos/PPy Kompozitų FLIR Analizė .....	48
1.8. Legiruotų PPy Kompozitų Palyginimas kai Legiruojanti Medžiaga yra Adhezyvinėje Polimerinėje Matricioje arba Py Monomeriniame Tirpale, su Sintetiniu Tekstiliniu Substratu.....	50
1.8.1. Legiruotų PA/PPy Kompozitų FLIR Analizė .....	50
1.8.3. Legiruoto PA/PPy Kompozitų SEM Analizė.....	53
1.8.4. Legiruoto PA/PPy Kompozitų XPS Analizė.....	54
2. IŠVADOS.....	57
3. PUBLIKACIJŲ SĄRAŠAS IR DALYVAVIMAS KONFERENCIJOSE.....	59
3.1. Publikacijos Disertacijos Tema.....	59
3.1.1. Publikuoti Straipsniai .....	59
3.1.2. Publikuotas Patentas.....	59
3.2. Dalyvavimas Konferencijose .....	60
3.2.1. Žodiniai Pranešimai Konferencijose .....	60
3.2.2. Stendiniai Pranešimai Konferencijose.....	61

## SANTRUMPOS

EL	Elektrai laidus
Py	Pirolas
PPy	Polipirolas
MS	Mikroskysčių sistema
SRR	Žiedinės formos rezonatoriai
PVA	Polivinilalkoholis
PVAc	Polivinilacetatas
PVB	polivinilbutiralis
PSSA	Natrio polistirensulfonatas
EMB	Elektromagnetinės bangos
XPS	Rentgeno fotoelektronų spektroskopija
DBS	Natrio dodecilbenzensulfonatas
DOSS	Natrio dioktilo sulfosukcinatas
SDS	Natrio dodecilsulfatas
MWCNT	Daugiasieniai anglies nanovamzdeliai
PET	Polietilentereftalatas
PA	Poliamidas
BPPy	Biogeninis polipirolas
EPPy	Elektrochemiškai susintetintas polipirolas
MPPy	Mikroskysčių sistemoje susintetintas
MS	Mikroskysčių sistema
PAM	Paviršiaus aktyvi medžiaga
SE	Ekranavimo efektyvumas
FIB-SEM	Koncentruoto jonų pluošto skenuojantis elektoninis mikroskopas

## IVADAS

Mokslinėje bendruomenėje elektrai laidžių polimerų (EL) sąvoka yra žinoma jau daugiau nei 2 dešimtmečius nuo Shirakawos ir kolegų tyrimų su ‚sintetiniais metalais‘. Susidomėjimas šiomis unikaliomis polimerinėmis struktūromis neblėsta ir iki šių dienų ir kelia susidomėjimą dėl plačių panaudojimo galimybių įvairiose technologinėse srityse. Galimybė reguliuoti elektrinio laidumo stiprumą elektrai laidžiuose polimeruose yra viena svarbiausių EL polimerų charakteristikų kuri įgalina tokių polimerų panaudojimą įvairių funkcinių medžiagų gamybai kaip elektromagnetines bangas (EM) absorbuojantys audiniai, išmanioji tekstilė, lanksti elektronika, biologiniai jutikliai ar energiją kaupiančioms medžiagos.

Organiniai EL polimerai yra ypač patrauklios medžiagos didėjančioje biomedicinos technologijų srityje, todėl vis daugiau mokslininkų dirba ieškant labiau bio-suderinamų EL polimerų sintezės metodų. Gamta yra vienas pagrindinių idėjų šaltinių, kadangi joje pastoviai vyksta nesustojamos cheminės reakcijos. Gyvi mikroorganizmai gamtoje gali sukurti įvairias sudėtingas chemines bio-struktūras dėl tos priežasties bio-inspiruotų ar mikroorganizmų inicijuotų polimerų sintezės reakcijos gali būti panaudotos ne tik metalinių nanodalelių sintezės, bet ir naujo tipo polimerinių dalelių gamybai. Taigi atsiranda didelis poreikis surasti biologiškai suderinamus EL polimerų sintezės metodus, gaunant polimerines struktūras su unikaliomis charakteristikomis.

Mikroskopsčių metodika, kurią sudaro miniatiūrinė tarpusavyje sujungtų kanalėlių sistema yra patraukli technologija, norint sumažinti biologinių ar cheminių polimerizacijos procesų kaštus bei atveria duris detaliai eksperimentinei analizei. Polimerinės mikrostruktūros gaunamos varijuojant mikroskopsčių sistemos dizainu bei skystų fazių greičiais. EL polimerų sintezės būdai yra labai įvairūs ir plačiai naudojami, tačiau EL polimerinių darinių sintezė mikroskopsčių sistemose iki šiol nėra plačiai ištyrinėta.



Dauguma EL polimerų turi unikalų laidumo mechanizmą ir elektrines savybes, grįžtamąjį procesą su legiruojančiomis medžiagomis, keičiamas chemines ir elektrochemines savybes bei paprastą sintezę, kas sąlygoja tiriamųjų darbų gausą laidžių plastikų srityje. Vis dėlto svarbiausia puslaidininkių polimerų savybė yra savitasis elektrinis laidumas, kurį paaiškinama puslaidininkių juostų teorija (*angl. band theory*). Elektros srovė teka dėka elektronų, kurie gali judėti ir polimero grandine, ir šokinėti iš vienos grandinės į kitą. Tokie polimerai turi  $\pi$ - $\pi$  konjuguotą elektronų sistemą, kuri sudaryta iš pakaitomis išsidėsčiusių viengubųjų ( $\sigma$ ) ir dvigubųjų ( $\pi$ ) ryšių.

Polipirolas (PPy) yra vienas iš labiausiai ištirtų EL polimerų, pasižymintis elektriniu laidumu, paprasta sinteze, geromis redokso savybėmis, biologiniu suderinamumu ir stabilumu atmosferoje, kai yra legiruotas. PPy plačiai naudojamas elektronikoje, ypač kuriant cheminius bio-jutiklius, ateityje gali būti naudojamas specifiniuose elektroniniuose prietaisuose, pakeičiant geriausius laidininkus – metalus. Šis EL polimeras taip pat sėkmingai naudojamas farmacijos pramonėje, gaminant modifikuoto vaistų atpalaidavimo mikrodarinius gebančius transportuoti ir atpalaiduoti norimas chemines medžiagas ar įvairaus tipo baltymus.

Taip pat EL polimerai randa vis platesnį panaudojimą tekstilinių audinių kompozitų gamyboje. Elektrai laidžius tekstilinius audinius galima apibūdinti kaip lanksčius laidžius išmaniuosius audinius, kuriuose yra integruota elektronika ar kitos skirtingos jungtys (metaliniai siūlai), įpintos į tekstilės audinį. EL polimerų pritaikymas vaidina svarbų vaidmenį, kuriant komerciškai prieinamus ir nebrangius bei įvairius išmaniosios tekstilės gaminius, įskaitant medicininę tekstilę, efektyvias elektromagnetines bangas sugeriančias medžiagas, liečiamus ekranus, lanksčias tekstilines klaviatūras ir jutiklius.

## Disertacijos tikslas

Šiame darbe buvo pritaikytas bio-inspiruotas PPy *in situ* polimerizacijos būdas, panaudojant vieną iš labiausiai ištirtų EL polimerų polipirolą (kaip modelinį polimerą). Tam buvo išsikelti keli disertacinio darbo uždaviniai:

- Susintetinti biogenines PPy mikrosferas, naudojant biokatalizinės polimerizacijos procesą su *Streptomyces* spp. bakterijomis.
- Pasielkus cheminį mikroemulsinės polimerizacijos metodą susintetinti PPy mikrosferas mikroskysčių sistemoje (bio-inspiruota polimerizacija).
- EL sluoksnio formavimas radikalinės polimerizacijos metodu ant nelaidaus substrato paviršiaus.
- Tekstilinių audinių (substratų) atranka EL tekstilinių kompozitų formavimui.
- EL tekstilinių kompozitų su legiruojančiomis anijoninėmis medžiagomis sintezė ir charakterizavimas.
- EL tekstilinių kompozitų elektrinio laidumo ir SE tiesioginės priklausomybės nuo legiruojančios medžiagos įterpimo pozicijos palyginimas.

## Ginamieji teiginiai

1. Tuščiavidurių polipirola mikrosferų sintezė yra galima naudojant biogeninį polimerizacijos metodą, o norint atkartoti tokias sferines struktūras gali būti naudojama mikroskysčių

polimerizacijos technologija, kurios metu gaunamos polimerinės polipirola mikrosferos turinčios kempininę struktūrą.

2. Elektrai laidų sluoksnį galima suformuoti ant nelaidaus ir lankstaus ar porėto substrato naudojant adhezyvinę matricą su kartu įterptu radikalinės polimerizacijos agentu.
3. Radikalinės *in situ* polimerizacijos matricoje būdu pagamintuose mikrobangas absorbuojančių, bei lanksčių tekstilinių kompozitų ekranavimo efektyvumą lemia, legiruojančios medžiagos pasiskirstymas monomero vandeniniame tirpale.

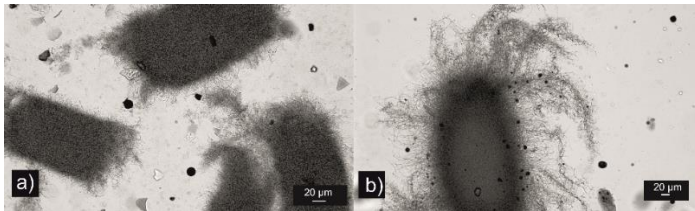
# 1. EKSPERIMENTŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

## 1.1. BPPy Mikrosferų Sintezė

BPPy mikrosferos buvo susintetintos panaudojant bakterijų *Streptomyces* spp. MIUG 12p ir MIUG 4.88 kamienus mitybinėje terpėje. Po 6 dienų pridedami pasirinktos koncentracijos Py monomeriniai tirpalai. Po eksperimento pradžios praėjus 8 dienoms BPPy mikrosferos charakterizuojamos OM, FT-IR, FIB-SEM, XPS ir tyrimo metodais.

### 1.1.1. BPPy Mikrosferų Analizė Optiniu Mikroskopu

Optinės mikroskopijos (OM) analizės metodas buvo panaudotas polipirolo mikrosferų atpažinimui bakterinėje terpėje. Iš pradžių OM analizė atliekama norint nustatyti *Streptomyces* spp. kamieno kolonijų dydžius, formas ir gyvybingumui bakterinėje terpėje. O vėliau po pirolo monomero įdėjimo norint įrodyti BPPy mikrosferų susidarymą ir charakteristiką bakterinėje terpėje.

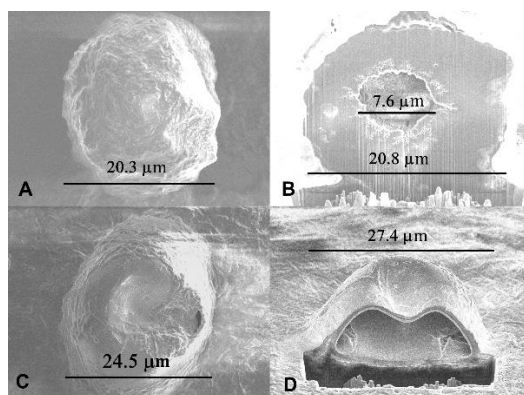


1 pav. BPPy mikrosferų optinės mikroskopijos nuotraukos susidariusių su bakterijos *Streptomyces* spp. kamienais a) MIUG 12p ir b) MIUG 4.88.

1 paveiksle matomos juodos ovalios sferinės formos BPPy mikrosferos pasiskirsčiusios 10 iki 25 μm dydžių intervale. *Streptomyces* spp. bakterijos MIUG 12p ir MIUG 4.88 kamienai buvo aeruojami mitybinėje terpėje 6 dienas. Po šešių dienų pirolo

monomerinis tirpalas supilamas į mitybinę terpę ir po dar 2 dienų susidariusios BPPy mikrosferos analizuojamos optiniu mikroskopu. Kiekviename bandinyje buvo matyti susidariusios BPPy mikrosferos. BPPy mikrosferos susidariusios naudojant MIUG 12p kamieną sudarė ovalios formos 20 μm dydžio mikrosferas (1 pav. a). MIUG 4.88 terpėje susidariusios mikrosferos pasižymėjo mažesniu dydžiu (1 pav. b). MIUG 12p kamieno terpėje susidariusių BPPy mikrosferų koncentracija yra 8 kartus mažesnė, vidutiniškai sudarė po 24 mikrosferos 1 ml, o MIUG 4.88 terpėje susidariusių mikrosferų vidurkis siekė ~188 vnt/μl.

### 1.1.2. BPPy Mikrosferų FIB-SEM Analizė



2 pav. *Streptomyces* spp. bakterinėje terpėje susintintų PPy mikrosferų su: A, B – MIUG 12p bei C, D – MIUG 4,88 kamienais  
A, C - vaizdo iš viršaus. ir B, D – 53° skerspjūvio kampo nuotraukos.

FIB-SEM mikrosferų analizė buvo atlikta norint geriau apibūdinti susidariusių dalelių paviršiaus morfologiją taip pat perpjovus dalelę išanalizuoti vidinę BPPy mikrosferos struktūrą. MPPy mikrosferų paviršius tolygiai banguotas ir sudaro įspūdį jog dalelė yra pilnavidurė. Nors su MIUG 4.88 kamieniu susintintų BPPy

mikrosferų koncentracija yra dvigubai didesnė, tačiau susiformavusios dalėlės yra vidutiniškai mažesnio dydžio (1 pav. b) bei sudaro plonesnį išorinį sluoksnį kuris vakuume įdumba (2 pav. C, D). FIB-SEM analizė suteikia geresnį supratimą apie BPPy mikrosferų paviršiaus ir vidaus morfologiją bei kompoziciją. Tuomet fokusuotas galio jonų srautas yra panaudojamas norint perpjauti abi daleles (2 pav.). MIUG 4.88 ir MIUG 12p BPPy mikrosferų struktūra prieš ir po pjūvio pateikta 2 paveiksle, iš ko galime spręsti jog MIUG 4.88 mikrosferos yra tuščiavidurės, sudarytos iš plono PPy sluoksnio bei nėra tokios tvirtos, galinčios subliūkti vakuumo kameroje.

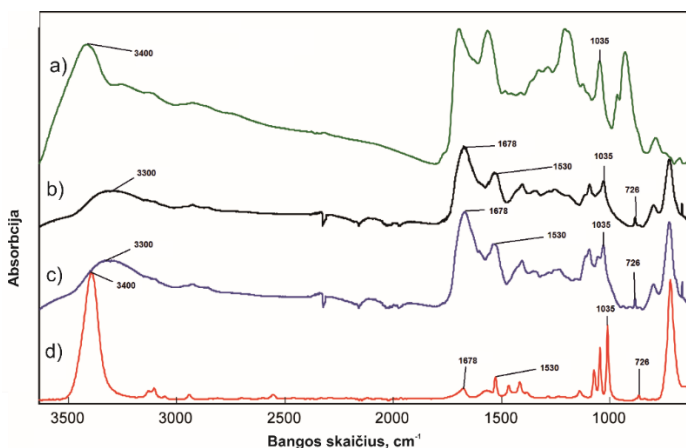
BPPy mikrosferos susintetintos su MIUG 12p kamienu taip pat yra tuščiavidurės tačiau turi itin storą PPy sluoksnio storį. Su MIUG 12p kamienu susintetintos mikrosferos sudaro daug tankesnę bei kompaktiškesnę morfologinę sluoksnio struktūrą iš ko galime spręsti jog monomero polimerizaciją inicijuojančių medžiagų kiekis MIUG 12p kamieno fermentinėje terpėje bent dvigubai didesnis lyginant su MIUG 4.88 kamieno fermentinėje terpėje susintetintų mikrosferų storium. Taip pat MIUG 12p kamienas gali sąlygoti tvirtos ir susiūtos polimerinės grandinės formavimą.

Apibendrinant, FIB-SEM analizė parodė, jog biogeninės polimerizacijos būdu gautos BPPy mikrosferos yra tuščiavidurės struktūros dalėlės, lyginat su literatūroje rastais sintezės būdais kai PPy mikrosferos įprastai yra pilnavidurės struktūros.

### 1.1.3. BPPy ir EPPy FT-IR analizė

FT-IR spektroskopinė analizė buvo atlikta siekiant palyginti pirolo monomero, biogeninės polimerizacijos bei elektrocheminės polimerizacijos gautus darinius. Norint atlikti pirolo tirpalo FT-IR analizę tirpalas buvo liofilizuotas. Gauti Py, BPPy ir EPPy darinių analizės sugerties spektrai yra pateikti 3 paveiksle. Charakteringos smailės ties  $1530\text{ cm}^{-1}$  atitinka pirolo žiedui būdingiems C=C

virpesiams. Plačios smailės ties  $3300\text{ cm}^{-1}$  ir  $3400\text{ cm}^{-1}$  gali būti priskiriamos pirolo žiedo N-H virpesiams. Ties  $1678\text{ cm}^{-1}$  bangos skaičiumi atsiradusi smailė atitinka karboksilo C=O spektrinę juostą, kuri gali atsirasti dėl fermentinės terpės. Smailės tarp  $1450$  ir  $1300\text{ cm}^{-1}$  bangos skaičių atsiranda dėl konjuguotų C-C ir C-N virpesių. Spektrinė juosta ties esanti ties  $1236\text{ cm}^{-1}$  bangos skaičiumi yra dažnai randama pirolo spektruose yra priskiriama C-N deformaciniams virpesiams.



4 pav. Polipirola darinių FT-IR spektrofotometrinė analizė a) EPPy; b) MIUG 12p kamienas; c) MIUG 4.88 kamienas; d) pirolo monomeras.

Taip pat ties  $1035\text{ cm}^{-1}$  ir  $726\text{ cm}^{-1}$  spektrinės juostos atsiranda dėl N-H deformacinių virpesių. FT-IR spektroskopinė analizė atlikta siekiant nustatyti cheminius ryšius susidariusius BPPy mikrosferose. Lyginant biogeninės polimerizacijos su skirtingais bakterijos *Streptomyces* spp. kamienais gautų mikrosferų bei elektrochemiškai susintetinto polipirola sluoksnį su monomero spektru galime daryti prielaidą kad mikrosferos susiformavo vykstant pirolo radikalinės polimerizacijos metu ir sudarė tvirtą polimerinės grandinės sluoksnį.

BPPy mikrosferų spektrų poslinkis gali atsirasti dėl papildomų sintezės tirpale esančių produktų, kaip krakmolas arba šalutinių fermentinėje terpėje susidarantių darinių. Atsižvelgiant į analizės spektruose gautų BPPy mikrosferų virpesių nežymius poslinkius siūlomas tolesnis mikrosferų gryninimas.

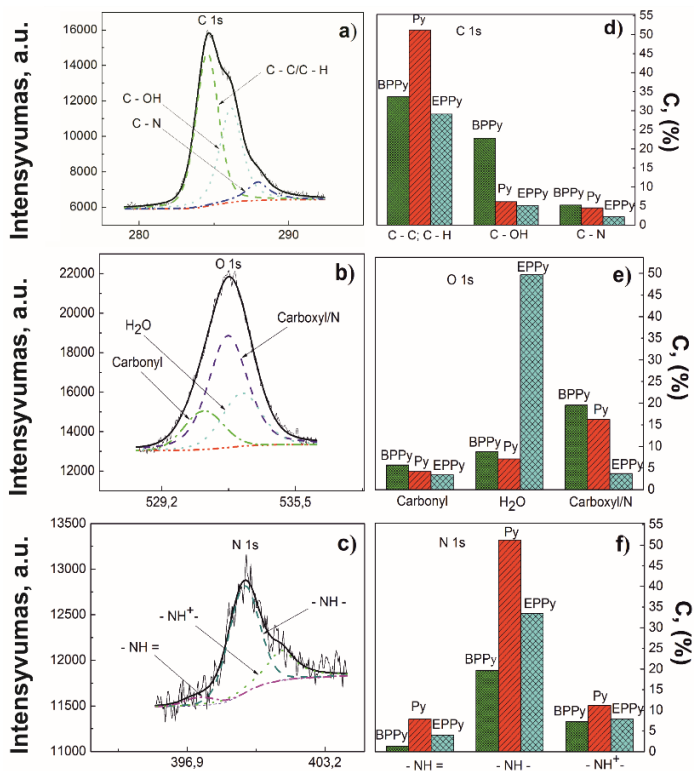
#### 1.1.4. BPPy ir EPPy XPS Palyginimas

BPPy, EPPy bei pirolo monomero XPS išmatuoti apžvalginiai spektrai yra labai panašūs. Todėl išsamiai analizuojamas tik BPPy ryšio energijos spektras kuriame matomi 3 ryškūs signalai ir pagal ryšio energiją priskiriami C 1s, N 1s ir O 1s elektronams. 5 paveiksle pateiktos BPPy C 1s, O 1s ir N 1s spektrų smailės su išskyrimais. Visų tirtų medžiagų anglies C 1s spektrai gali būti skaidomi į tris komponentus, kurių ryšio energija ~284.6 eV, ~286 eV ir ~288 eV, kas atitinka C-C/C-H, C-OH ir C-N<sup>+</sup> cheminius ryšius. 5 b paveiksle matomas O 1s ryšio energijos spektras, kuris išskaidytas į 3 komponentus ties ~531 eV, ~532 eV ir ~533 eV ryšio energija. Kadangi pirolo žiede deguonis nėra randamas tai O 1s ryšio energija yra tiesiogiai susijusi su gautų susintetintų darinių oksidacija.

Taigi, smailė esanti ties ~531 eV ryšio energija gali būti priskirta C-O cheminiam ryšiui, signalas ties ~532 eV gali būti priskiriamas karboksilo grupei. Galiausiai ties ~533 eV ryšio energija, atitinka deguonies jonus vandens molekulėse. 5 paveikslo c dalyje pavaizduoti BPPy Py ir EPPy junginių fotoelektronų signalai N 1s spektre išsisklaido į 3 komponentus, kurie pagal ryšių energijas priskiriami atitinkamiems -NH= (398 eV), -NH- (400 eV) bei -NH<sup>+</sup> (401 eV) cheminiams ryšiams. Santykinės anglies, azoto ir deguonies cheminių ryšių koncentracijos pavaizduotos 5 paveikslo d, e ir f histogramose.

Palyginus visus PPy darinius galime spręsti jog didžiausias azoto kiekis yra Py monomero mėginyje (6 pav. N stulpelis), kai azoto jonų pasiskirstymas yra panašus lyginant su kitais mėginiais.



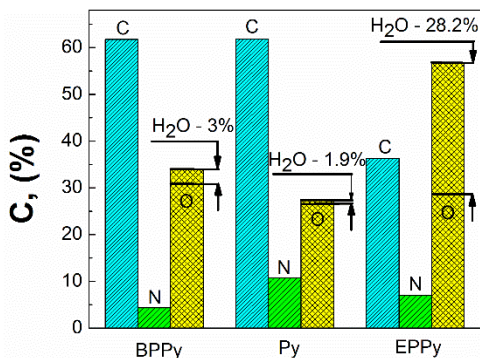


5 pav. Biogeninės polimerizacijos PPy darinių a) C 1s b) O 1s c) N 1s fotoelektronų spektrinė analizė bei d) anglies e) deguonies f) azoto cheminių ryšių santykinių koncentracijų histogramos.

5 paveikslo f dalyje stebima didžiausia amino grupių koncentracija tuomet protonuotų aminų, o mažiausia azoto jonų imino grupėje. Kas leidžia daryti išvadą jog didžiausia pirolo žiedų koncentracija yra pirolo monomeriniame tirpale lyginant su eksperimentiniais PPy polimeriniais dariniais. Šis teiginys taip pat patvirtina maža C-N cheminių ryšių koncentracija susintetintuose mėginiuose, lyginant su C-C/C-H ir C-OH cheminių ryšių koncentracijų kiekiais. Visų

mėginių anglies, azoto bei deguonies jonų koncentracijų kiekiai yra pavaizduoti 6 paveiksle.

Tiriamų mėginių cheminės formulės gali būti išreikštos:  $C_{0.617}N_{0.043}O_{0.34}$ ,  $C_{0.618}N_{0.107}O_{0.275}$  ir  $C_{0.363}N_{0.069}O_{0.568}$  BPPy, Py ir EPPy atitinkamai. Didžiausia deguonies jonų koncentracija (6 pav., O stulpelis) stebima EPPy mėginyje kas lemia didžiausią vandens koncentraciją EPPy junginyje (6 pav.,  $H_2O$  stulpelis). Vandens absorbcija gali būti paaiškinta keliais būdais. Visų pirma vandens molekulių absorbcija iš aplinkos arba inkorporavimas elektrocheminės polimerizacijos metu.



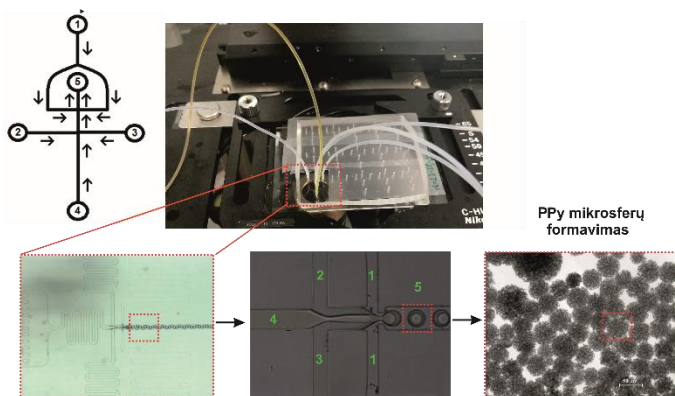
6 pav. Anglies, azoto ir deguonies koncentracijų histograma (BPPy – bakterijų sintetintas polipirolas, Py – pirola monomeras ir EPPy – elektrochemiškai sintetintas polipirolas;  $H_2O$  – X% - santykinė vandens molekulių koncentracija).

BPPy, Py ir EPPy mėginiuose vandens molekulėse deguonies jonų kiekis yra lygus 8.8%, 7.1% ir 49.7% (6 pav.,  $H_2O$  stulpeliai) bendrame deguonies kiekyje atitinka 34%, 27.5% ir 56.8% (6 pav.). Remiantis deguonies procentinių dalių skaičiavimais mėginių BPPy, Py ir EPPy formulės gali būti atitinkamai perrašytos  $C_{0.617}N_{0.043}O_{0.31} * 0.03 H_2O$ ,  $C_{0.618} N_{0.107}O_{0.256} * 0.019 H_2O$  ir  $C_{0.363}N_{0.069}O_{0.286} * 0.282 H_2O$ . Remiantis naujai perskaiciuotomis formulėmis galime teigti, jog

deguonies kiekis visuose PPy dariniuose lygus  $\sim 0.03$ , o pirolo oksiduotų darinių kiekis visuose mėginiuose yra vienodas.

## 1.2. Bio-inspiruota MPPy Mikrosferų *in situ* Polimerizacijos Sintezė

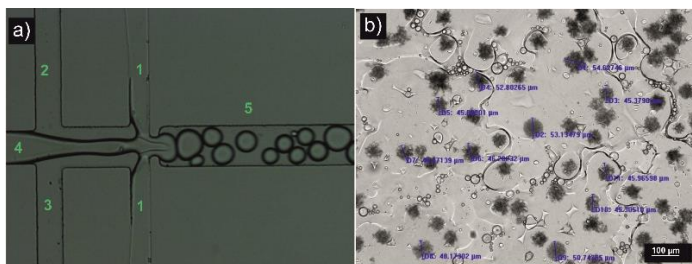
Bio-inspiruota polimerinių mikrosferų sintezė atlikta remiantis mikroemulsinės polimerizacijos metodu panaudojant mikroskysčių sistemą. Tikslas susintetinti ovalios formos homogeniškas polimerines mikrosferas panaudojant pirolo radikalinės polimerizacijos reakcijas. MPPy mikrosferos susintetintos ieškant tinkamiausios fazių išdėstymo schemos (dizaino) mikroskysčių sistemoje bei optimaliausio fazių tekėjimo greičio. MPPy mikrosferos išanalizuotos OM, SEM, FIB-SEM bei FT-IR tyrimų metodais.



7 pav. PPy mikrosferų susidarymo principinė schema mikroskysčių sistemoje kai: 1 – fluorinta alyva ir PAM D2000 tirpalas, 2 – 3 pirolo ir propilenkarbonato tirpalas, 4 –  $\text{FeCl}_3$  ir propilenkarbonato tirpalas, 5 – PPy mikrosferų susiformavimo kanalėlis.

### 1.2.1. MPPy Mikrosferų Formavimas ir Analizė Optiniu Mikroskopu

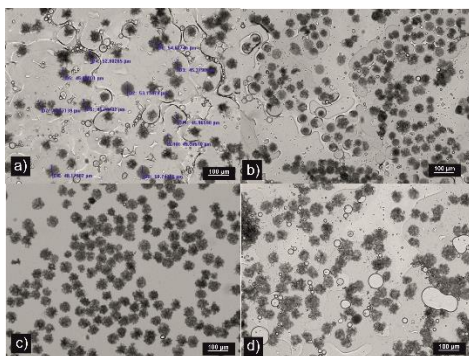
Remiantis anksčiau atliktais eksperimentiniais duomenimis buvo pasirinkti eksperimento fazių tekėjimo greičiai kai: fluorintos alyvos ir paviršiaus aktyvios medžiagos (PAM) D2000 tirpalas 1 – 100  $\mu\text{l/h}$  per kanalėlį, pirolo ir propileno karbonato tirpalas 2 – 3 50  $\mu\text{l/h}$  per kanalėlį, bei geležies (III) chlorido tirpalas propilenkarbonate 4 – 50  $\mu\text{l/h}$  per kanalėlį (7 pav.). Eksperimento metu susidariusios MPPy mikrosferos sudarė ovalios formos daleles tačiau jos buvo nepastovaus dydžio. Pastebėta, jog naudojant šį mikroskysčių sistemos dizainą polimerizacija pradeda vykti per anksti, iškart po fazių susiliejimo, emulsijai (lašeliams) dar nespėjus galutinai susiformuoti 5 kanalėlyje. PPy radikalinė polimerizacijos reakcija buvo per daug greita kas sąlygojo mikroskysčių sistemos užsikimšimą. Susidariusios polipirolo mikroemulsijos pirmojo eksperimento metu pavaizduotos 7 pav.



8 pav. Mikroskysčių sistemos standartinė polimerizacijos reakcijos principinė schema kai: 1 – fluorinta alyva ir PAM D2000 tirpalas, 2 – 3 pirolo ir propilenkarbonato tirpalas, 4 –  $\text{FeCl}_3$  ir propilenkarbonato tirpalas, 5 – PPy mikrosferų susiformavimo kanalėlis.

Norint pagerinti PPy mikroemulsijų kokybę bei išieigą, sugalvota naujo tipo polimerizacijos schema. Nutarta šiek tiek pergrupuoti terpių sąlyčio taškus pačioje mikroskysčių sistemoje. Taip padaryta tam, jog pirolo ir  $\text{FeCl}_3$  tirpalai susitiktų ir pradėtų reaguoti kuo vėliau

ištekamajame reakcijos mišinyje. Naujo tipo mikroskysčių sistemos terpių įtekėjimo išsidėstymas yra pavaizduotas 8 paveiksle. Fluorinta alyva su PAM D2000 šiuo atveju buvo sukeista su Py ir propilenkarbonato faze. Naujo dizaino mikroskysčių sistemoje disperguotos fazės Py ir  $\text{FeCl}_3$  tirpalai susiliedavo tik jau esant nepertraukiamos fazės fluorintos alyvos terpėje. Toks naujas mechanizmas turėjo užtikrinti prailgintą polimerizacijos reakcijos pradžią bei homogeniškų mikrosferų sintezę. Ši pergrupuota sistema toliau bus vadinama standartine polimerizacijos reakcija.



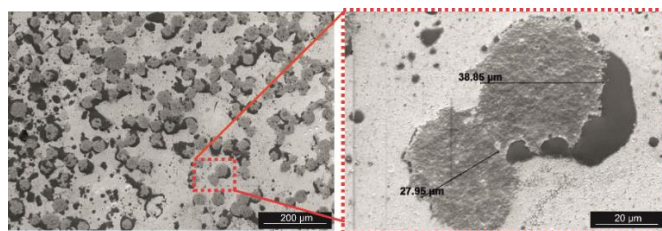
9 pav. Mikroemulsinės polimerizacijos reakcijos mišinių palyginimas, sumažinus tirpalų įleidimo greičius: a) nekeičiant standartinis, bei sumažinus, b) 1.2, c) 1.5, d) 2 kartus.

Reakcijos metu visų terpių greičiai buvo palikti tokie patys kaip ir ankstesnio eksperimento metu. Kaip atrodė popipirolo mikroemulsijos po naujo standartinio tipo polimerizacijos reakcijos pavaizduota 8 b paveiksle. Beveik visos polipirolo mikroemulsijos susidarė pavienės ir daugmaž pastovaus dydžio. Polipirolo mikroemulsijos nebuvo visai taisyklingos formos. Mikroemulsijos pasižymėjo nelygiais kraštais ir netaisyklinga apskritimo forma, tačiau matomos ir pilnai susiformavusios mikrosferos. Buvo nuspręsta bandyti keisti reagentų tirpalų greičius, norint užtikrinti geresnę ir efektyvesnę reakcijos

našumą, bei mikrosferų homogeniškumą. Sekančių eksperimentų metu buvo padidinti reakcijos reagentų tirpalų greičiai. Tirpalų išsidėstymas visais atvejais paliktas toks pats kaip prieš tai buvusio naujo tipo eksperimento metu.

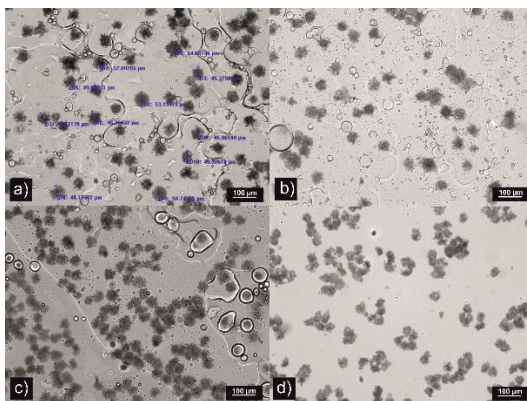
Buvo atlikti trys eksperimentai su padidintais reakcijos tirpalų greičiais. Pirmą kartą visi tirpalų greičiai buvo padidinti 1,2 karto, antrą – 1,5 karto, trečią – 2 kartus. Padidinus tirpalų greičius 1.2 karto eksperimento vaizdai parodė, jog polipirolo mikroemulsijų kokybė iš tiesų pagerėjo. Daugiau mikroemulsijų buvo taisyklingesnės apskritimo formos, tačiau dalis vis dar buvo arba sutrūkusios arba netaisyklingai susipolimerizavusios.

Padidinus 1.5 karto polipirolo mikroemulsijos atrodė pastovaus dydžio, tačiau jos vėl tapo netaisyklingos formos ir atrodė labiau susiaglomeravusios nei įprastai. 2 kartus padidinus reakcijų tirpalų greičius mikroemulsijos tampa dar labiau netaisyklingos formos, dydžio ir labiau susiaglomeravusios, beveik peršviečiamos morfologinės struktūros. Iš optinio mikroskopo tyrimų galima įžvelgti, jog dar didinant reagentų tirpalų greičius, polipirolo mikroemulsijos taptų tik visai netaisyklingos formos, susiaglomeravusios dalelės. Kokybiškiausios polipirolo mikroemulsijos susidarė kai fazių greičiai buvo standartinius greičius padidinus 1.2 karto. Šio eksperimento metu gautas PPy mikroemulsijas buvo nuspręsta ištirti SEM metodu (10 pav.).



10 pav. MPPy mikrosferų SEM nuotraukos po mikroemulsinės polimerizacijos mikroskysčių sistemoje padidinus įleidžiamų tirpalų fazių greičius 1.2 karto.

Toliau tęsiant tyrimus su MPPy susidarymo priklausomybe nuo tirpalų greičio keitimo atliekami eksperimentai sumažinant reakcijos reagentų tirpalų greičius. Tirpalų išsidėstymas visais atvejais paliktas toks pats kaip prieš tai buvusio naujo tipo eksperimento metu. Buvo atlikti trys eksperimentai su sumažintais reakcijos tirpalų greičiais. Pirmą kartą visi tirpalų greičiai buvo sumažinti 0.8 karto, antrą – 0.75 karto, trečią – 2 kartus. Sumažinus 0.8 karto daugiau mikroemulsijų buvo mažiau taisyklingesnės formos, dalis buvo arba sutrūkusios arba netaisyklingai susipolimerizavusios ir MPPy mikrosferų dydžiai buvo nepastovūs. Sumažinus 0.75 karto susidariusios MPPy mikrosferos buvo susiaglomeravusios ir netaisyklingos spygliuotos formos. 2 kartus sumažinus susidariusios mikroemulsijos tapo visiškai netaisyklingos formos, plokščios, permatomos beveik pilnai susiaglomeravusios ir labai nepastovaus dydžio. Iš optinio mikroskopo tyrimų rezultatų galima išvelgti, jog polipirolo mikroemulsijos mažinant greičius tampa netaisyklingos formos ir daugiau susiaglomeravusios, tai akivaizdžiai netinkamas MPPy mikrosferų sintezės būdas.



11 pav. Mikroemulsinės polimerizacijos reakcijos mišinių palyginimas, sumažinus tirpalų įleidimo greičius: a) nekeičiant – standartinis, sumažinus, b) 0.8, c) 0.75, d) 0.5 karto.

Sekančių eksperimentų metu buvo apsvarstyta toliau eksperimentuoti su reakcijos tirpalų greičiais tačiau šį kartą juos keičiant nepriklausomai vienas kito. 1 lentelėje pavaizduota eksperimentų seka, kuria buvo atlikti bandant atrasti tinkamiausią reakcijos tirpiklių greičių santykį.

1.1 eksperimento metu susidariusios mikrosferos buvo ovalios sferinės formos ir jų dydis varijavo tarp 37.5 ir 50.5  $\mu\text{m}$ . Apskaičiuotas MPPy mikrosferų vidurkis  $\sim 41.5 \mu\text{m}$ . 1.2 eksperimente fluorintos alyvos tirpalas greitis buvo padidintas iki 300  $\mu\text{l/h}$ . Susidariusių mikrosferų kokybė sumažėjo. Padidėjęs fluorintos alyvos greitis neleidžia susidaryti tinkamo dydžio lašeliams ir mikroemulsinė polimerizacija vyko per trumpai.

1 lentelė. Eksperimentiniai tirpalų įleidimo greičiai.

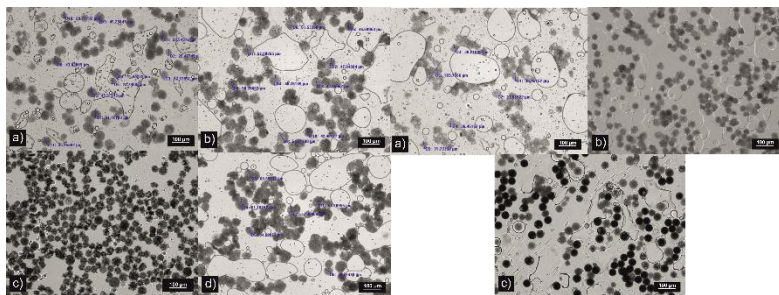
<b>Eksperimento numeris</b>	<b>Py tirpalų greitis, <math>\mu\text{l/h}</math></b>	<b>Geležies (III) chlorido tirpalų greitis, <math>\mu\text{l/h}</math></b>	<b>Fluorintos alyvos su 2,5 wt% PAM D2000 tirpalų greitis, <math>\mu\text{l/h}</math></b>
1.1	100	50	250
1.2	100	50	300
1.3	100	50	150
1.4	100	100	250
1.5	50	100	250
1.6	125	75	250
1.7*	125	75	250

\*MS tirpalų įleidimo greičiai palikti tokie patys tačiau pakeista jų įleidimo eilės tvarka (išdėstymas).

Susidariusių dalelių dydis varijavo nuo 42.4 iki 54.2  $\mu\text{m}$ . Po kelių minučių 1.2 mikroemulsijos tirpalas susiaglomeravo, taigi nuspręsta



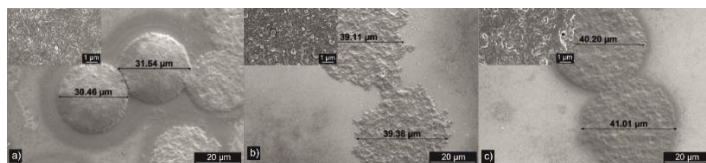
toliau nedidinti fluorintos alyvos greičio. Sekančiame 1.3 eksperimente fluorintos alyvos greitis buvo sumažintas iki 150  $\mu\text{l/h}$ . MPPy mikrosferos gautos šiuo būdu sudarė daugiau taisyklingos formos, tačiau taip pat ir spygliuotos formos daleles. MPPy dydis varijavo nuo 36.4 iki 54.5  $\mu\text{m}$ . 1.4 eksperimentu buvo nuspręsta padidinti  $\text{FeCl}_3$  polimerizacijos iniciatoriaus bei fluorintos alyvos greičius. Mikroemulsinės polimerizacijos metu susidariusios MPPy mikrosferos susiaglomeravo ir sudarė nepastovaus dydžio daleles, kurios su laiku sutrūkinėjo. To priežastis galėtų būti per didelė oksidatoriaus ir per maža Py monomero koncentracija lašelyje. 1.5 eksperimento metu Py monomero ir propilenkarbonato greitis buvo sumažintas iki 50  $\mu\text{l/h}$ , susidariusios dalelės nesudarė sferinės formos ir buvo beveik permatomos. 1.6 eksperimento metu Py fazės greitis buvo padidintas iki 125  $\mu\text{l/h}$ ,  $\text{FeCl}_3$  sumažintas iki 75  $\mu\text{l/h}$ , o fluorinta alyva palikta ties 250  $\mu\text{l/h}$ . Tokie mikroemulsijos greičių santykiai sudarė optimaliausias sąlygas nenutraukiamai mikroemulsijų sintezei. Susintetintos MPPy mikrosferos, homogeniškas ovalios formos dalelės, kurių dydis nuo 25 iki 43.5  $\mu\text{m}$ , vidutiniškai  $\sim 33.3 \mu\text{m}$  (taisyklingos formos ovalių sferinės formos dalelių).



12 pav. MPPy mikrosferų nuotraukos, gautos keičiant pastovios ir disperguotos fazės įleidimo greičius. Kairėje a) 1.1, b) 1.2, c) 1.3, d) 1.4. Dešinėje: a) 1.5, b) 1.6, c) 1.7.

Paskutinio 1.7 eksperimento metu buvo nuspręsta grįžti prie pradinės schemos, kai pirolo tirpalas ir fluorintos alyvos tirpalai buvo sukeisti vietomis. Kadangi ankstesnių eksperimentų metu jau buvo nustatyti optimalūs tūriniai reagentų tekėjimo srantai, buvo tikimasi, kad šiuo atveju naudojant pirminę schemą galima pasiekti dar geresnių rezultatų. Reakcijos mišinys parodytas 12 paveikslo dešinėje c. Atrodo, kad gautos MPPy mikrosferos yra homogeniškos vienodos sferinės formos ir pastovaus dydžio apie  $\sim 41.5 \mu\text{m}$ . Surinkimo vonelėje nebuvo pastebėta aglomeracija, nors laikui bėgant MS mikrokanalai užsikimšo.

### 1.2.2. MPPy Mikrosferų SEM Analizė



13 pav. MPPy mikrosferų SEM nuotraukos atliekant a) standartinės reakcijos, b) 1.4, c) 1.6 eksperimentus esant 2000, 25.000 didinimui ir matuojant statmenai paviršiu.

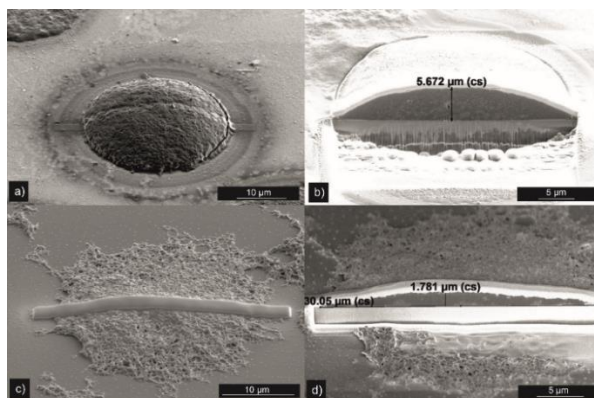
SEM analizei buvo pasirinktos standartinės polimerizacijos reakcijos, 1.4 bei 1.6 eksperimentų bandiniai ir palyginti tarpusavyje. Iš gautų SEM nuotraukų naudojant standartinės polimerizacijos metodą MPPy mikrosferos gaunamos taisyklingos ovalios, sferinės formos bei gana pastovaus  $30.46 - 31.54 \mu\text{m}$  dydžio. Mikrosferų paviršiaus morfologija esant 25.000 didinimui sudarė kempininę struktūrą.

Iš gautų SEM nuotraukų galima pastebėti, jog 1.6 eksperimento metu polipirola mikrosferos yra porėtos ir labiau tuščiavidurės nei standartinės polipirola mikroemulsinės polimerizacijos metu. Dar aiškiau yra matoma polipirola tendencija polimerizuotis sudarant hifų

struktūrą kas lemia įvairaus dydžio oro tunelių susidarymą visame mikrosferos tūryje.

Iš gautų SEM nuotraukų analizės galima teigti, jog susidariusios MPPy mikrosferos pasižymi dideliu porėtumu ir kontroliuojama ovalia mikrosferų struktūrine forma. MPPy dalelių džiovinimo proceso metu mikrosferos subliūkšta ant naudojamo padėklo paviršiaus tačiau nepraranda savo ovalios formos taigi galima manyti jog polimerizuotos mikrosferos džiūdamos atpalaiduoja perteklinį vandenį, kas leidžia daryti prielaidą jog mikrosferų sandara nėra pilnavidurė. Tačiau norint įrodyti MPPy mikrosferų sudėtingą porėtą vidinę struktūrą, reikia atlikti nuodugnę FIB-SEM analizę.

### 1.2.3. MPPy Mikrosferų FIB-SEM Analizė



14 pav. Išdžiovintų MPPy mikrosferų a) b) standartinės polimerizacijos ir c) d) 1.4 eksperimento FIB-SEM nuotraukos esant a) 3500 b) 10.000 c) 5000 d) 13.000 didinimams išmatuotų  $54^\circ$  kampu.

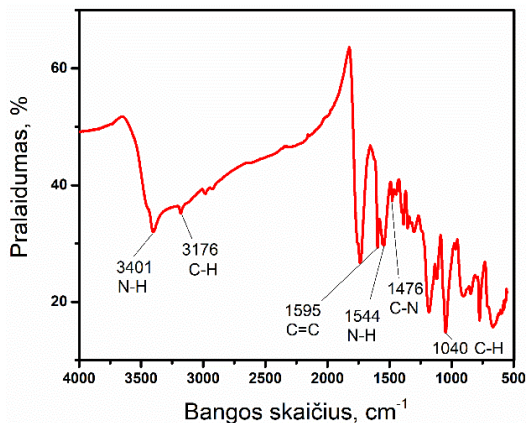
Iš FIB-SEM nuotraukų galima pastebėti jog perpus perpjautos MPPy mikrosferos turi porėtą paviršiaus bei vidinę morfologiją. Dėl šios priežasties galime daryti išvadą jog džiovinimo proceso metu išgaravus pertekliniam vandeniui ir dalelės nebėra disperguotos

vandeniniame tirpale, gravitacijos dėka jos subliūkšta į lęšio formos, atitinkamai 5.67  $\mu\text{m}$  ir 1.78  $\mu\text{m}$  storio struktūras. Šis aspektas turi ir teigiamų ir neigiamų savybių. Jeigu polipirolo mikroemulsijos būtų pilnavidurės, jų paviršiaus plotas būtų tik mikrosferos paviršiaus ploto dydžio. Kadangi jų viduje yra matomi kempininiai struktūriniai dariniai, efektyvus paviršiaus plotas smarkiai padidėja. Tad jeigu mikroemulsijos yra naudojamos tirpiklyje, jų paviršiaus plotas yra gerokai didesnis nei pilnavidurių emulsijų, tačiau jeigu jos yra naudojamos išdžiovintu pavidalu, paviršiaus plotas yra maždaug toks pats, koks būtų, jeigu jos būtų pilnavidurės. Standartinės reakcijos polimerizacijos metodu gautos MPPy mikrosferos yra ovalios sferinės struktūros mikrodalėlės lyginant su 1.4 eksperimento metu gautomis prastesnės kokybės spygliuotos formos, mikrosferomis. Taip pat verta paminėti jog 1.4 eksperimento metu sudarytos MPPy mikrosferos turi labiau išreikštą porėtą vidinį ir išorinį paviršių, poroms varijuojant tarp 100 ir 700 nm dydžio. Apibendrinant galima teigti jog MS varijuojant tirpalų įleidimo greičiais galima susintetinti norimo porėtumo polipirolo mikrosferas.

#### 1.2.4. MPPy Mikrosferų FT-IR Analizė

MPPy mikrosferos cheminė sudėtis buvo išanalizuota naudojant FT-IR spektrometrą. Prieš analizę mikrosferos buvo per naktį džiovinamos ant stiklo paviršiaus 60 °C temperatūroje. 15 paveiksle parodytas bendras MPPy mikrosferų FT-IR spektras. Charakteringos polimero polipirolo 3401  $\text{cm}^{-1}$  ir 3176  $\text{cm}^{-1}$  smailės atitinkamai priskiriamos N-H ir C-H. Ties 2985  $\text{cm}^{-1}$  ir 2896  $\text{cm}^{-1}$  bangos skaičiais esančios smailės siejamos su asimetriniais  $\text{CH}_2$  valentiniais virpesiais. Taip ties 1544  $\text{cm}^{-1}$  stebima smailė atitinka polipirolo grandinėje besikartojančios pirolo žiede N-H grupės deformacinės vibracijas. Charakteringos smailės ties 1595  $\text{cm}^{-1}$  ir 1476  $\text{cm}^{-1}$  bangos skaičiais atitinka C=C/C-C ir C-N cheminius ryšius, tuo tarpu prie mažesnių

dažnių atsirandanti smailė  $1040\text{ cm}^{-1}$  dažniausiai priskiriama C-H ir N-H deformaciniams virpesiams.



15 pav. Mikroskysčių sistemoje gautų MPPy mikrosferų FT-IR spektrofotometrinė analizė.

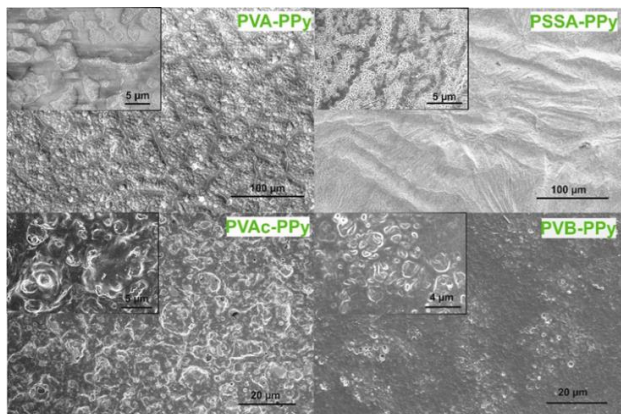
Šiame darbe išanalizuotos MPPy mikrosferų charakteringi virpesiai gerai sutampa su literatūroje rastomis smailėmis, įrodo Py polimerizaciją ir mikrosferų sandarą. Tačiau juosta ties  $1723\text{ cm}^{-1}$  parodo karbonilo grupės atsiradimą, tikriausia gali būti priskirta prie fluorintos alyvos likučių. Tęsiant tolesnes studijas su MPPy mikrosferomis reikėtų atkreipti dėmesį į efektyvesnę gautų dalelių gryninimo procesą.

### 1.3. EL PPy Kompozitinių Sluoksnių Formavimas ant Nelaidaus Substrato

Šiame skyrelyje aprašyti duomenys yra gauti sintetinant polipirolą ant nelaidaus polietilenteraftalato (PET) paviršiaus naudojant skirtingas adhezyvines polimerines matricas su radikalinės polimerizacijos iniciatoriumi  $\text{FeCl}_3$  paskirstytu minėtoje polimerinėje matricoje. Polimerizacijos reakcija vyksta panardinus mėginius į

pasirinktos 0.3, 0.5, 1 M molinės koncentracijos 0.3, 0.5, 1 M Py vandeninius monomerinius tirpalus.

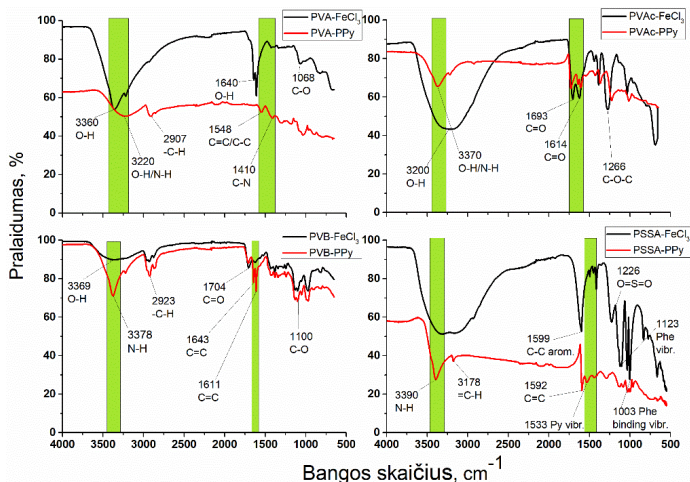
### 1.3.1. EL PPy Kompozitinių Sluoksnių SEM Analizė



16 pav. PPy kompozitų SEM nuotraukos po *in situ* polimerizacijos proceso.

Prieš polimerizaciją visi eksperimentiniai bandiniai buvo tamsiai rudos spalvos dėl  $\text{FeCl}_3$  pasiskirsčiusio per adhezyvinės plėvelės tūrį. Po panardinimo į monomero tirpalą mėginiai pakeičia spalvą – tampa juodi. Spalvos pasikeitimas patvirtina įvykusią polimerizacijos reakciją. SEM vaizdai prieš polimerizaciją parodė jog visos polimerinės matricos (išskyrus PVAc- $\text{FeCl}_3$ ), paviršiuje turėjo matomus  $\text{FeCl}_3$  kristalus. PVA-PPy kompozito sluoksnis po polimerizacijos sudaro pakankamai homogenišką taškuotą paviršiaus morfologiją, su vietomis sujungtais tilteliais. PVAc- $\text{FeCl}_3$  kompozito sluoksnis labiau primena kempininės struktūros paviršiaus morfologiją su 1-4 µm poromis. PSSA- $\text{FeCl}_3$  kompozito sluoksnio paviršius netolygiai banguotas su kelių µm poromis ir lengvai lūžtantis. PVB- $\text{FeCl}_3$  susintetintas paviršius buvo gana tolygiai aglomeruotas, su 100 nm apvaliomis ertmėmis.

### 1.3.2. EL Kompozitinių sluoksnių FT-IR Analizė



17 pav. EL PPy kompozitinių sluoksnių FT-IR spektrofotometrinė analizė lyginant polimerinių kompozitų sudėtį prieš ir po radikalinės polimerizacijos reakcijos.

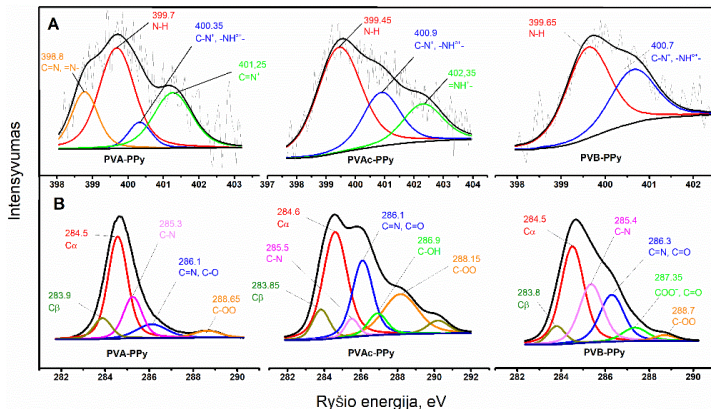
PVA-FeCl<sub>3</sub> kompozitinio sluoksniu spektras prieš panardinant į pirolo tirpalą, stebimos smailės ties 3360, 1640-1610 ir 1068 cm<sup>-1</sup>, nurodančios O-H ir C-O funkcinių grupių buvimą. Naujos virpesių smailės ties 1548 ir 1410 cm<sup>-1</sup> PVA-PPy spektre atitinka PPy C=C ir C-N deformacines virpesius. Charakteringa smailė ties 3220 cm<sup>-1</sup> PVA-PPy paviršiaus higroskopiškumo įrodymas.

17 paveiksle pateiktas PSSA-FeCl<sub>3</sub> sluoksniu spektras rodo stiprią vandenilio ryšį juostą esančią ties 3400 cm<sup>-1</sup> bangos skaičiumi. C-C aromatinio fenilo žiedo valentinio virpesio juosta pasislinko iš 1644 cm<sup>-1</sup> į 1599 cm<sup>-1</sup>, kas galėtų būti paaiškinama π-π elektronų sąveikos tarp fenilo ir pirolo žiedų. O=S=O virpesio juosta pasislinko iš 1190 cm<sup>-1</sup> į 1226 cm<sup>-1</sup>. Viršūnės ties 1123 cm<sup>-1</sup> ir 1003 cm<sup>-1</sup> bangos skaičiais nurodo fenilo žiedo skeleto vibraciją plokštumoje ir fenilinio

žiedo virpėjimą plokštumoje atitinkamai. Dvi naujos smailės ties  $1592\text{ cm}^{-1}$  ir  $1533\text{ cm}^{-1}$  yra parodytos PSSA-PPy spektre, kurias galima priskirti atitinkamai C=C ir pirolo žiedo griaučių vibracijoms. Susiaurinta plati juosta ties  $3390\text{ cm}^{-1}$  rodo N-H funkcinę grupę ir patvirtina PPy buvimą PSSA matricioje.

### 1.3.3. EL Kompozitinių Sluoksnių XPS Analizė

Pagrindinis N1s spektro signalas išskirstytas į tris smailės: neutralų pirolo azotą  $\text{N}^0$  esantį ties  $\sim 399\text{ eV}$  ryšio energija, teigiamai įkrautą azotą  $\text{N}^+$   $\sim 401\text{ eV}$  ir  $\text{C}=\text{N}^+$  esantį ties  $\sim 402\text{ eV}$  ryšio energija (šios smailės nėra PVB-PPy spektruose). Iš esmės signalai esantys  $401\text{ eV}$  ir  $402\text{ eV}$  yra priskiriami polaronui ir bipolaronui PPy pagrindinėje grandinėje, ir abu gali būti pažymėti  $\text{N}^+$ .  $\text{N}^+/\text{N}$  santykis PVA-PPy, PVAc-PPy ir PVB-PPy kompozitiniuose sluoksniuose yra atitinkamai 0.35, 0.43 ir 0.38.



18 Pav. PVA-PPy, PVAc-PPy ir PVB-PPy kompozitinių sluoksnių A – N 1s; B – C 1s signalų komponentų XPS analizė.

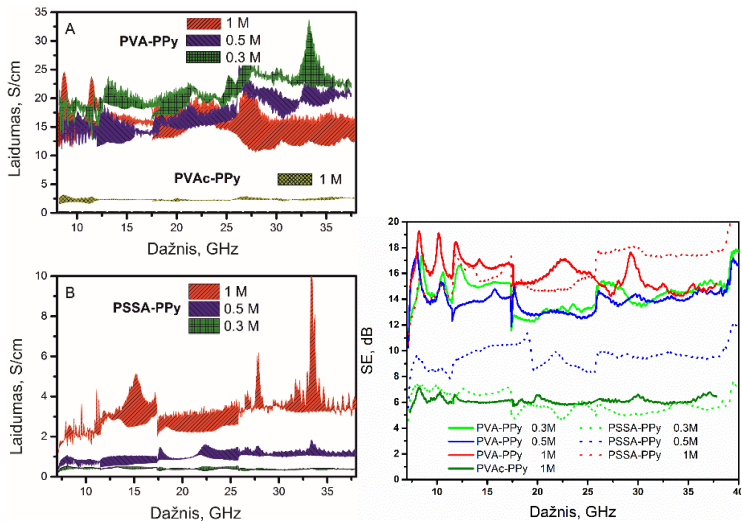


Šis santykis numato oksiduoto PPy procentinę dalį, tiesioginę priklausomybę nuo elektrinio laidumo. Pagal  $N^+/N$  santykį PVAc-PPy turėtų būti pats laidžiausias sluoksnis lyginant su kitais, o PVA-PPy turėtų pasižymėti blogiausiomis laidumo savybėmis. Pastebėtina, kad PVB-PPy N1s spektruose nėra bipolarono struktūros (18 pav. A), taigi prognozuojamas prastas paviršiaus elektrinis laidumas. Iš pažiūros, skirtingai nuo kitų adhezyvių polimerų, PVB kaip lipni polimero matrica turi įtakos PPy laidumui blokuodama bipolarono būseną. Tačiau XPS elementų analizė atskleidė labai mažą N atomų procentą ant visų paviršių (30 pav.). Apžvalginiuose spektruose signalas ties  $\sim 400$  eV ryšio energija yra vos pastebima dėl to laidumo prognozavimas nėra patikimas.

Mažos N vertės gali būti susietos su tariama polipirolo difuzija giliai į polimero matricą *in situ* polimerizacijos metu, taigi ant paviršiaus susidaro mažesnė dalis PPy.

#### 1.3.4. EL Kompozitinių Sluoksnių SE Analizė

Kompozitų su PVA ir PVAc lipniomis polimerų matricomis matavimo rezultatai, pav. 19 A kairėje rodo silpną paviršiaus elektrinio laidumo priklausomybę nuo dažnio. Visi išmatuoti kompozitai su PVA matrica 19 A paveiksle rodo beveik panašų paviršiaus elektrinį laidumą nuo 12 iki 22 S/cm, kuris praktiškai nepriklauso nuo dažnio pasirinktame 8–38 GHz dažnių ruože. Kompozitai, suformuoti su 1 M koncentracijos pirolo tirpalu, rodo  $\sim 15\%$  didesnę paviršiaus laidumą nei su 0.3 M ir 0.5 M monomero koncentracijomis suformuoti kompozitai. Išmatuotas 0.3 M ir 0.5 M kompozitų paviršiaus laidumas yra praktiškai vienodas visose dažnių ruožuose (12–22 S/cm) ir sutampa su 1 M PPy kompozitų paviršiaus laidumu aukštesniuose dažniuose. Galime daryti išvadą, kad pirolo koncentracija polimerizacijos metu turi mažai įtakos išmatuotam PVA-PPy kompozitų paviršiaus laidumui.



19 pav. PPy kompozitinių sluoksnių su skirtingomis adhezyvinėmis matricomis paviršinio elektrinio laidumo matavimai (kairėje), ekranavimo efektyvumo (dešinėje).

Išmatuotas 1 M PVAc-PPy kompozito paviršiaus laidumas yra maždaug 4-6 kartus mažesnis nei to paties PVA-PPy kompozito laidumas (19 A kairėje pav.) Ir jis nepriklauso nuo dažnio. Iš šių rezultatų galima daryti išvadą, kad pasirinktos polimerinės adhezyvios matricos įtaka paviršiaus elektriniam laidumui yra daug didesnė nei pirolo koncentracijos įtaka *in situ* polimerizacijos metu.

PSSA-PPy kompozitai, pav. 19 B, rodo ryškesnę paviršiaus elektrinio laidumo priklausomybę nuo pirolo koncentracijos polimerizacijos reakcijos metu. Vidutinis 0.3 M, 0.5 M ir 1 M kompozitinių sluoksnių paviršiaus laidumas yra atitinkamai 0.45, 0.8 ir 3 S/cm. Matoma, kad keičiant pirolo koncentraciją *in situ* radikalinės polimerizacijos reakcijos metu, PSSA-PPy kompozito pageidaujamą paviršiaus laidumo vertę galima pasiekti nuo 0.4 iki 3 S/cm. Taip pat matoma tam tikra  $\sigma$  priklausomybė nuo dažnio.

Laidumas turi tendenciją didėti maždaug du kartus, kai dažnis auga nuo 8 iki 38 GHz dažnių ruože.

Didžiausia išmatuota paviršiaus laidumo charakteristika naudojant bekontaktį mikrobangų metodą lygi 0.035 S. Taip pat turime atkreipti dėmesį į vidutinį PPy sluoksnio storį kuris siekė  $\sim 15 \mu\text{m}$ , taigi didžiausia elektrinis laidumas buvo pasiektas su 23 S/cm.

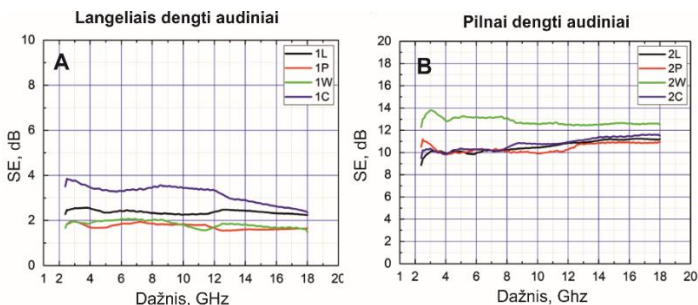
Išmatuotų kreivių smailes ir kai kuriuos atsirandančius tarpus dažnių ruože galima paaiškinti paviršiaus netolygumais ir bangolaidžių laikiklių trūkumais, kur yra sumontuoti tiriami mėginiai. Galima pastebėti, kad mažesnio paviršiaus elektrinio laidumo sluoksnių matavimai yra mažiau išsklaidyti (19 pav. dešinėje). Esant mažesnei pirolo koncentracijai *in situ* polimerizacijos metu, susintetinti kompozitai yra mažiau laidūs, bet homogeniškesni. ekranavimo efektyvumo priklausomybė, koreliuoja su paviršiaus laidumo matavimais. Padidėjus paviršiaus laidumo duomenims  $\sigma$ , padidėja ir SE. Priklausomai nuo paviršiaus laidumo, SE svyruoja nuo 6 iki 18 dB.

#### 1.4. PPy *in situ* Polimerizacija ant Įvairių Tekstilinių Substratų

Tekstiliniai audiniai yra padengiami adhezyvine PVA matrica su  $\text{FeCl}_3$  radikalinės polimerizacijos iniciatoriumi. Kaip substratas naudojamos skirtingo tekstiliniai audiniai: linas, poliesteris, vilna ir medvilnė. Adhezyvinė polimerinė matrica persismelkia per audinį. *In situ* polimerizacijos metu tekstiliniai audiniai su jau padengtu adhezyviniu sluoksniu yra panardinami į 1 M Py monomerinį tirpalą. Susidaro tekstilinio audinio kompozitai kuriems atliekami EMB ekranavimo efektyvumo, elektrostatiinių savybių tyrimai bei formuojami žiedinės formos rezonatoriai.

### 1.4.1. PPy Tekstilinių Kompozitų Ekranavimo Efektyvumo Analizė

Tekstilinių kompozitų eksperimentiniai matavimai atlikti 2-18 GHz ruože beaidėje kameroje. Iš gautų rezultatų pateiktų 20 paveikslo A matome, jog langeliais dengtų audinių ekranavimo efektyvumas yra gerokai mažesnis lyginat su B grafiku. A – spektre matome jog medvilnė pasiekė 3.9 dB ekranavimo savybes toliau sekė linas su 2.4 dB. Poliesterio ir vilnos tekstilinių kompozitų ekranavimo efektyvumas siekė tik 2 dB.



20 pav. PPy tekstilinių kompozitų ekranavimo efektyvumo matavimai skirtinguose dažnių ruožuose S, C, X, Ku su L– lino, P – poliesterio, W – vilnos, C – medvilnės audiniais, A – langelių ir B – pilnai dengtų audinių dizainu.

Aukščiausią EMB ekranavimo efektyvumą pasiekė mėginiai atvaizduoti B grafike. Vilnos/PPy tekstilinis kompozitas siekė net 14 dB, lino, poliesterio bei medvilnės tekstiliniai kompozitai visi siekė vienodą 10 dB SE. Galima daryti prielaidą jog vilnos/PPy tekstilinis kompozitas gali sugerti didžiausią kiekį adhezyvios matricos su FeCl<sub>3</sub> iniciatoriumi, dėl šios priežasties radikalinės polimerizacijos metu vilnos/PPy kompozitas susidaro didžiausio storio. Ekranavimo

efektyvumas tai pat priklauso ir nuo naudojamų audinių storio, vien dėl gebėjimo sugerti adhezyvinę matricą.

#### 1.4.2. PPy Tekstilinių Kompozitų Savitosios Paviršinės Varžos Matavimai

Dangų kokybė buvo įvertinta po įvairių plovimo ciklų. Skalavimo procedūra buvo atlikta naudojant 40 °C temperatūrą, ir į kiekvieną indą pridodant plieninių rutulių. Vieno skalavimo ciklo trukmė – 30 min. Skalvimui buvo naudojamas standartinis ploviklis su fosfatais be optinių baliklių. Audinių ir visiškai padengtų audinių mėginiai buvo skalbiami pakartotinai 5 skalavimo ciklu standartinio ploviklio tirpale, kurio koncentracija – 4 g/l. Po kiekvieno skalavimo ciklo mėginiai 10 kartų buvo skalaujami šaltame distiliuotame vandenyje, suspaudžiami ir galiausiai džiovinami kambario temperatūros sąlygomis.

Visiškai dengtų audinių rezultatai po tam tikrų skalavimo ciklų vis dar rodo tekstilės standumą. Vėliau elektrostatiniai matavimai buvo įvertinti visų lentelėje pateiktų neapdorotų, langeliais padengtų ir pilnai padengtų bandinių rezultatai. Pilnai padengtų vilnos mėginių paviršiaus atsparumas prieš skalvimą ir po 1 ir 5 plovimo ciklų sąlygojo savitosios paviršiaus varžos sumažėjimą keliomis eilėmis, palyginti su neapdorotu audinių.

Neapdorotų tekstilės audinių gautos savitosios varžos siekė net 1012–1013  $\Omega$ , o languotai ir pilnai dengtų tekstilinių audinių  $\rho$  yra per 10 eilių mažesnės  $<2 \times 10^3 \Omega$ , išskyrus languotai dengtą vilną, kurios rezultatas buvo  $1.37 \times 10^5$ – $5.62 \times 10^5 \Omega$  varžos diapazonas. Apibendrinant galime teigti jog vilnos/PPy tekstiliniai kompozitai išlaiko savo savitosios varžos savybes net po 5 skalvimų. Visdėlto, ateityje reiktų galvoti apie tokių kompozitų tolimesnį tobulinimą siekiant išlaikyti savitosios paviršinės varžos parametrus po atitinkamo skalvimų skaičiaus.

1 lentelė. Kompozitų savitoji paviršinė varža prieš ir po 5 skalbimo ciklų.

Audinių tipai		Savitoji paviršinė varža $\rho, \Omega$		
		Prieš apdorojant	Po 1 skalbimo ciklo	Po 5 skalbimo ciklo
Vilna	Neapdorota	$2.97 \times 10^{13}$ $5.15 \times 10^{13}$	-	-
	Padengta langeliais	$1.37 \times 10^5$ $5.62 \times 10^5$	$1.12 \times 10^8$	$1.34 \times 10^9$
	Pilnai dengta	$< 2 \times 10^3$	$5.5 \times 10^4$	$1.8 \times 10^5$
Poliesteris	Neapdorota	$4.95 \times 10^{12}$ $6.93 \times 10^{12}$	-	-
	Padengta langeliais	$< 2 \times 10^3$	$5.69 \times 10^5$	$6.99 \times 10^5$
	Pilnai dengta	$< 2 \times 10^3$	$3.4 \times 10^4$	$1.91 \times 10^5$
Linai	Neapdorota	$1.98 \times 10^{13}$ $2.57 \times 10^{13}$	-	-
	Padengta langeliais	$< 2 \times 10^3$	$1.83 \times 10^5$	$1.47 \times 10^6$
	Pilnai dengta	$< 2 \times 10^3$	Po 1 skalbimo ciklo audinys sutrupėjo	
Medvilnė	Padengta langeliais	$< 2 \times 10^3$	$1.37 \times 10^5$ $0.82 \times 10^5$	$1.33 \times 10^5$ $0.22 \times 10^5$
	Pilnai dengta	$< 2 \times 10^3$	$3.54 \times 10^4$	$7.22 \times 10^4$

#### 1.5. PPy Tekstilinių Kompozitų Pusėjimo Trukmės ir Ekranavimo Faktoriaus Analizė

2 lentelė. Pusėjimo trukmės ( $t_{50}$ ) ir ekranavimo faktoriaus analizė ( $S_f$ ).

Audinių tipai		Prieš apdorojant		Po 1 skalbimo ciklo		Po 5 skalbimo ciklo	
		$t_{50}, s$	$S_f$	$t_{50}, s$	$S_f$	$t_{50}, s$	$S_f$
Vilna	Neapdorota	>30	0	neskalbta			
	Padengta langeliais	<0.01	0.94	<0.01	0.92	<0.01	0.93
	Pilnai dengta	<0.01	1	<0.01	1	<0.01	1
Poliesteris	Neapdorota	>30	0	neskalbta			
	Padengta langeliais	<0.01	0.85	<0.01	0.84	<0.01	0.85
	Pilnai dengta	<0.01	1	<0.01	1	<0.01	1
Linai	Neapdorota	>30	0	neskalbta			
	Padengta langeliais	<0.01	0.98	<0.01	0.97	<0.01	0.95
	Pilnai dengta	<0.01	1	Po 1 skalbimo ciklo bandinys sutrupėjo			

$S_f$  nurodo krūvio migraciją ant tekstilinio kompozito paviršiaus, todėl šis parametras leidžia nustatyti laidžių kompozitų elektrostatinės savybės, suteikiamas nelaidiems tekstilės audiniams. Ištirti 3 tipų audiniai: vilna, poliesteris ir linas (medvilniniai mėginiai neatitiko nurodytų matmenų dydžio reikalavimų). Po 1 ir 5 plovimo ciklų vilnos languotai padengti mėginių elektrostatinio ekranavimo koeficientas atitinkamai sumažėjo tik per 0.01. Poliesterio languotai dengtų mėginių elektrostatinio ekranavimo koeficientas sumažėjo per 0.02. Nors su langeliais dengtais mėginiais  $S_f$  sumažėjo, pasiekti rezultatai laikomi labiau nei pakankamais, palyginti su literatūroje rastais

audinių kompozitais su metalizuotais siūlais, kurių  $S_f$  atitinka 0.89 arba 0.78. Skirtingai nuo langeliais dengtų bandinių, vilnos, poliesterio ir medvilnės pilnai padengtų išmatuotas elektrostatinis ekranavimo koeficientas yra 1, kuris rodo puikias modifikuotų tekstilės audinių elektrostatinės savybes. Tačiau  $S_f$  parametro nustatymas neleidžia objektyviai apibūdinti itin laidžių audinių, nes  $S_f = 1$  yra didžiausia išmatuojama vertė. Pusėjimo trukmė apibūdina laiką reikalingą krūviui sumažėti lygiai per pusę. Kaip parodyta 2 lentelėje, visų tirtų modifikuotų tekstilės audinių pusėjimo trukmė yra vienoda t.y.  $<0.01$  s, nepaisant neapdorotų audinių kurie siekia  $>30$ . Dėl tokių kompozitų atitikimų toliau į šį parametą nebus kreipiamas dėmesys.

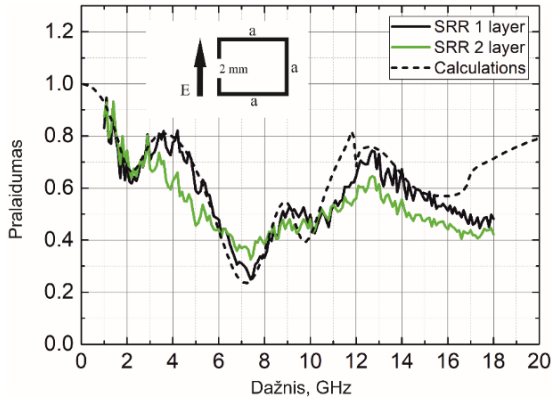
#### 1.6. PPy Tekstilinių Kompozitų Žiedinės Formos Rezonatoriai

Šiame eksperimente buvo suformuoti žiedinės formos rezonatoriai ant vilnos substrato, kurie vėliau buvo matuojami beaidėje kameroje. Efektyvių SSR-1 ir SRR-2 mėginių rezonansinis atsakas pavaizduotas 21 paveiksle. Spektre yra lyginami žiedinių rezonatorių teoriniai ir eksperimentiniai duomenys. Laidūs polimeriniai žiedinės formos rezonatoriai buvo tiriami su skirtinga poliarizacija (vertikalia ir horizontalia), šis darinys yra specifinės žiedelio formos ir yra jautrus poliarizacijai (21 pav. intarpas). T.y. su horizontalia poliarizacija tokio spektrinio atsako nematyta. Pralaidumo spektras buvo apskaičiuotas teoriškai ir tuomet šie duomenys buvo palyginti su eksperimento duomenimis.

Taigi išmatuotas spektras rodo tris pralaidumo sumažėjimo smailes, atitinkančias žiedinės formos rezonatorių plazmoninius rezonansus. Teoriškai apskaičiuotos rezonansinės smailės aptinkamos ties 2.2, 7.2 ir 9.7 GHz dažniais. Eksperimentiniai rezultatai atitinka gana tiksliai atitinka dvi teoriškai apskaičiuotas rezonansines smailes, atitinkamai ties 2.2 ir 7.2 GHz, tačiau yra akivaizdu, kad trečioji



smailė ties 9.7 GHz dažniu nesutampa su teoriniais rezonansiniais skaičiavimais. Visos trys eksperimentinės rezonansinės smailės yra matomos eksperimentinio pralaidumo spektruose (21 pav.), tačiau yra nežymiai paslinktos į kairę link žemesnį dažnių.



21 pav. PPY-SRR bandinio pralaidumo priklausomybė nuo dažnio ant vilnos substrato, esant vertikalaus elektrinio lauko poliarizacijai.

Kadangi PPY tekstilinių rezonatorių (kompozitų) laidumas nėra pakankamas tai minimalios EMB pralaidumo vertės nesiekia 0. Ties 2.2 GHz dažniu stebima pirmosios eilės plazmoninio rezonanso moda, esant 7.2 GHz, trečioji ir ties 9.7 GHz penktoji. Yra žinoma, kad penktos eilės plazmoninis rezonansas pastebimas tik tankiose rezonatorių masyvuose. Ties 11.8 GHz dažniu stebima rezonansinės grotelės moda, kuri būdinga būtent tokios formos žiedinės konfigūracijos rezonatorių spektruose.

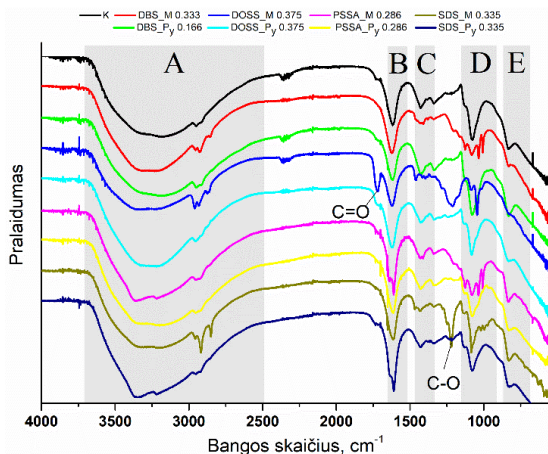
Norint gauti geresnį teorinių ir eksperimentinių rezultatų atitikimą eksperimentinės rezonansinės smailės turėtų būti aštresnės formos bei jų skaičius turėtų tiksliai atsikartoti spektre, kas tiesiogiai priklauso nuo PPY tekstilinių kompozitų elektrinio laidumo. Padidinus elektrinio laidumo vertes EL tekstiliniai PPY žiedinės formos rezonatoriai ateityje galėtų būti naudojami, kuriant naujas funkcinės

tekstilės medžiagas su lengvomis, ekonomiškoms ir norimų savybių RFID antenomis.

### 1.7. Austos vilnos/PPy Kompozitų Formavimas kai Legiruojanti Medžiaga yra Polimerinės Matricos ar Monomeriniame Tirpale

Austos vilnos substratas buvo pasirinktas norint susintetinti EMB absorbuojančius elektrai laidžius, lanksčius tekstilinius kompozitus. Legiruojančios medžiagos naudojamos norint pagerinti laidaus PPy elektrines savybes. Charakterizuojama legiruojančios medžiagos koncentracijos priklausomybė nuo kompozito laidumo. Atliekama *in situ* PPy radikaline polimerizacijos reakcija kai legiruojanti medžiaga yra įterpiama į PVA adhezyvinę matricą arba į Py monomerinį tirpalą. Gauti austo vilnos/PPy kompozitai analizuojami FT-IR, FLIR SE ir 4 kontaktų metodikomis.

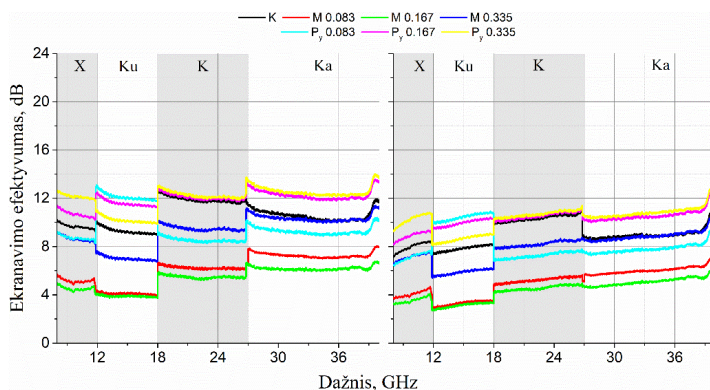
#### 1.7.1. Austos vilnos/PPy Kompozitų FTIR Analizė



22 pav. Legiruoto austo vilnos PPy kompozito FT-IR pralaidumo spektrinė analizė.

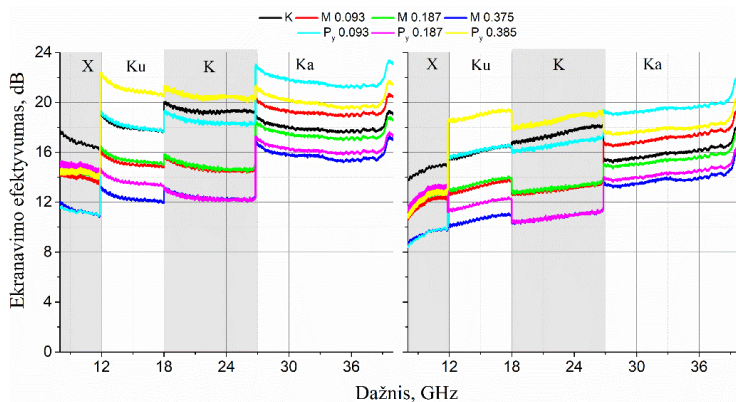
Pažymėtas A ruožas visuose PPy/legiruojančios medžiagos kompozituose atitinka egzistuojančius hidratuotus O-H ryšius  $\sim 3400\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ , kurie įrodo, kad mūsų gautuose kompozituose yra PVA polimero. B ruožas žymi  $\sim 1625\text{-}1615\text{ cm}^{-1}$  juostos smailes, kurios rodo aromatinius C=C ryšius. C ruožas rodo  $\sim 1430\text{-}1425\text{ cm}^{-1}$  juostos smailes, kurios žymi tamprius, deformacinius C-C, C-N ryšius. D ruožas žymi  $\sim 1084\text{-}1078\text{ cm}^{-1}$  smailes, o tai DBS, PSSA, DOSS, SDS legiruojančiose medžiagose egzistuojantys S=O ryšiai, tuo tarpu kontroliniame mėginyje ši smailė žymi C-H ryšių deformaciją. E ruožas žymi  $\sim 832\text{-}828\text{ cm}^{-1}$  juostos smailes, o tai rodo, kad visuose bandiniuose egzistuoja vibraciniai, plokštuminiai C-H ryšiai. 1 taškas žymi  $\sim 1723\text{ cm}^{-1}$  smailę, o tai atitinka DOSS legiruojančiai medžiagai būdingą C=O karbonilinį ryšį. 2 ir 3 taškai žymi  $\sim 1221\text{ cm}^{-1}$  tuos pačius tampruosius karboksilinius C-O ryšius.

### 1.7.2. Austos vilnos/PPy Kompozitų SE Analizė



23 pav. Austos vilnos/PPy/DBS kompozito ekranavimo efektyvumas uždaroje erdvėje (kairėje) ir atviroje erdvėje (dešinėje) 8-40 GHz bangų ruože. K – kontrolinis bandinys; M – legiruojanti medžiaga yra matricos viduje; Py – legiruojanti medžiaga yra monomeriniame pirolo tirpale.

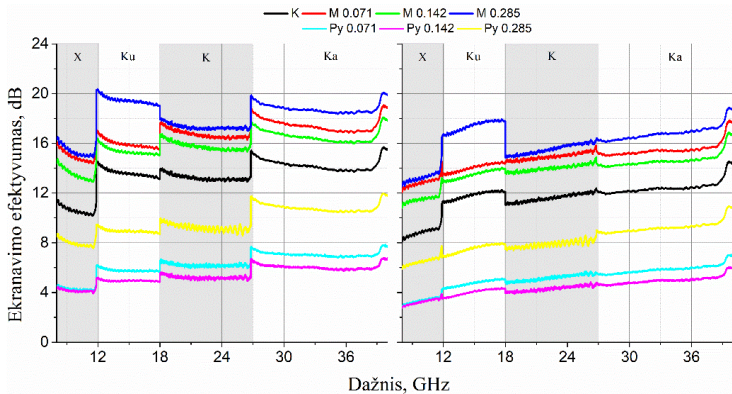
Austos vilnos/PPy/DBS kompozitas pagerina kontrolinio bandinio ekranavimo efektyvumą, kai DBS koncentracija Py monomerinio tirpalo sudėtyje yra lygi 0.167 M, skirtumas ~2 dB, bei 0.335 M, skirtumas ~3 dB kas atitinka 11-13 dB ir 8-10 dB SE 8-40 GHz dažnių ruože. Tuo tarpu, kai DBS yra adhezyvinės polimerinės matricos sudėtyje, bandinių ekranavimo efektyvumas sumažėja, ypač, kai DBS koncentracija lygi 0.083 M bei 0.167 M. Ekranavimo efektyvumo duomenys atviroje erdvėje išlaiko panašias tendencijas, tačiau patys duomenys pasižymi silpnesniu ekranavimo efektyvumu, negu uždaroje erdvėje.



24 pav. Austos vilnos/PPy/DOSS kompozito ekranavimo efektyvumas uždaroje erdvėje (kairėje) ir atviroje erdvėje (dešinėje) 8-40 GHz bangų ruože. K – kontrolinis bandinys; M – legiruojanti medžiaga yra matricos viduje; Py – legiruojanti medžiaga yra monomeriniame pirole tirpale.

Austos vilnos/PPy/DOSS kompozitas pasižymi netolygiu ekranavimo efektyvumu. Kai DOSS koncentracija Py monomerinio tirpalo sudėtyje yra 0.375 M, tada austos vilnos/PPy/DOSS kompozitas pasižymi pagerintu ekranavimo efektyvumu, lyginant su kontroliniu bandiniu Ku, K, Ka ruožuose, skirtumas tik ~4 dB, nors

bendras slopinimas siekia net 22 dB. Tuo tarpu kompozitai, kurių DOSS koncentracija Py monomerinio tirpalo sudėtyje yra 0.187 M, o DOSS koncentracija matricos sudėtyje yra lygi 0.375 M, lyginant su kontrole, šių bandinių ekranavimo efektyvumai yra patys silpniausi. Ekranavimo efektyvumo duomenų atviroje erdvėje tendencijos nesikeičia, tačiau patys duomenys pasižymi silpnesniu ekranavimo efektyvumu, negu uždaroje erdvėje.

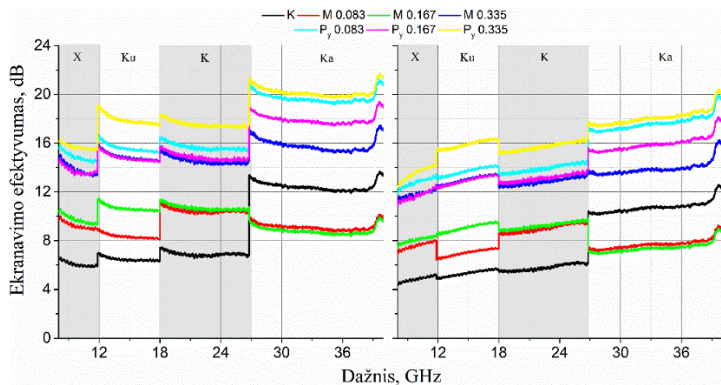


25 pav. Austos vilnos/PPy/PSSA kompozito ekranavimo efektyvumas uždaroje erdvėje (kairėje) ir atviroje erdvėje (dešinėje) 8-40 GHz bangų ruože. K – kontrolinis bandinys; M – legiruojanti medžiaga yra matricos viduje; Py – legiruojanti medžiaga yra monomeriniame pirolo tirpale.

Austos vilnos/PPy/PSSA kompozitas lyginant su kontrole pasižymi žadančiomis ekranavimo efektyvumu, kai PSSA yra matricos sudėtyje. Kitaip nei su DBS ir DOSS legirantais PSSA pasižymi aukščiausiu SE kai PSSA yra adhezyvinėje matricoje. Optimaliausiu ekranavimo efektyvumu pasižymi kompozitas, kurio PSSA koncentracija PVA matricos sudėtyje yra lygi 0.286 M, skirtumas ~5 dB, o bendras SE siekia 20 dB. Tuo tarpu, kai PSSA yra Py monomerinio tirpalo sudėtyje, ekranavimo efektyvumas žymiai

susilpnėja, siekia 4-8 dB 8-40 dažnių ruože. Taigi PSSA legiruojančios medžiagos įterpimo vieta tiesiogiai proporcinga susidariusio kompozito ekranavimo efektyvumui.

Lyginant su kontroliniu bandiniu žemiausio vertės ekranavimo efektyvumu pasižymi kompozitai, kurių koncentracija Py monomero sudėtyje yra lygi 0.142 M bei 0.071 M. Ekranavimo efektyvumo duomenys atviroje erdvėje tendencijos nekeičia, tačiau patys duomenys pasižymi silpnesniu ekranavimo efektyvumu, negu uždaroje erdvėje.



26 pav. Austos vilnos/PPy/SDS kompozito ekranavimo efektyvumas uždaroje erdvėje (kairėje) ir atviroje erdvėje (dešinėje) 8-40 GHz bangų ruože. K – kontrolinis bandinys; M – legiruojanti medžiaga yra matricos viduje; Py – legiruojanti medžiaga yra monomerniame pirolo tirpale.

Visi austos vilnos/PPy/SDS kompozitai pasižymi optimaliu ekranavimo efektyvumu, išskyrus Ka ruože, kai kompozituose SDS koncentracija matricos sudėtyje yra lygi 0.084 M ir 0.168 M. Didžiausiu ekranavimo efektyvumu skirtumu tarp kontrolinio bandinio pasižymi austos vilnos/PPy/SDS kompozitai, kurių SDS koncentracija Py monomero viduje yra lygi 0.336 M, SE siekia ~9-12 dB, esant 0.084 M koncentracijai, ~8-10 dB 8-40 GHz dažnių ruože.

Naudojant SDS legiruojančią medžiagą efektyviausias ekranavimas gali siekti iki 20 dB. Ekranavimo efektyvumo duomenys atviroje erdvėje tendencijos nesikeičia, tačiau patys duomenys pasižymi silpnesnius ekranavimo efektyvumu, negu uždaroje.

Iš gautų rezultatų galime teigti jog legiruojančių medžiagų įterpimas tiesiogiai įtakoja susidariusio austos vilnos/PPy kompozito ekranavimo efektyvumą. Taip pat svarbu paminėti jog visuose eksperimentuose kontrolinio bandinio SE nebuvo pastovus, susidarė nehomogeniški kompozitai. Todėl ateityje reiktų naudoti kitokią matricos užnešimo ant tekstilinio audinio būdą.

### 1.7.3. Austos vilnos/PPy Kompozitų Varžos Analizė

3 lentelė. Austos vilnos PPy/legiruojančios medžiagos kompozito paviršiaus varžos tyrimo rezultatai.

<b>Bandinio Nr.</b>	<b>Austos vilnos kompozito tipas</b>	<b>Vidurkis, R, kΩ</b>
<b>1</b>	PPy/Cl, kontrolė	29.93
<b>2</b>	PPy/DBS, kai legiruojančios medžiagos koncentracija 1 M Py monomeriniame tirpale lygus 0.333 M	55.13
<b>3</b>	PPy/DOSS, kai legiruojančios medžiagos koncentracija 1 M Py monomeriniame tirpale lygus 0.375 M	0.90
<b>4</b>	PPy/PSSA, kai legiruojančios medžiagos koncentracija adhezyvinės matricos tirpale lygus 0.256 M	1.54
<b>5</b>	PPy/SDS, kai legiruojančios medžiagos koncentracija 1 M Py monomeriniame tirpale lygus 0.336 M	39.50

Pagal PPy/legiruojančios medžiagos sluoksnių 4 kontaktų metodo varžos tyrimo rezultatus. Mažiausia EL sluoksnio varža pasižymėjo 3

bandinys, kai DOSS koncentracija 1 M Py monomeriniame tirpale lygi 0.375 M, o bandinio vidutinė paviršiaus varža lygi 0.90 k $\Omega$ . Nors 2 ir 5 bandinių PPy ir legiruojančios medžiagos molinės koncentracijos santykiei pagerina austos vilnos/PPy/legiruojančios medžiagos ekranavimo efektyvumą lyginant su ekranavimo efektyvumo rezultatais, tačiau pagal sluoksnių varžos rezultatus, 2 ir 5 bandiniai viršija ir kontrolinio bandinio varžos išmatavimus kas sąlygoją tokių kompozitų mažesnę elektrinę laidumą.

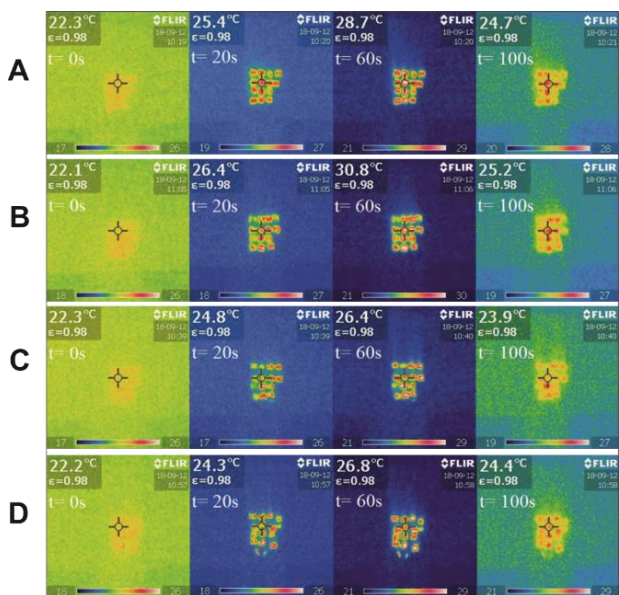
Taip pat reikėtų paminėti jog gauta kontaktinė varža yra didesnė nei mes tikėjomės, dėl tikėtina prastos sidabro pastos adhezijos ant PPy/legiruojančios medžiagos sluoksnių paviršiaus, dėl to gauti sluoksnių varžos matavimai toliau nelyginami su EMB absorbcijos metodu gautais rezultatais.

#### 1.7.4. Austos vilnos/PPy Kompozitų FLIR Analizė

Pagal šiuos duomenis galima teigti, kad austos vilnos/PPy/DBS ir austos vilnos/PPy/DOSS kompozitai turi pranašiasias termoelektrines savybes, nes jų mėginiai pasiekia aukščiausią temperatūrą po 60 s EMB spinduliuotės poveikio. Tuo tarpu austos vilnos/PPy/PSSA kompozitai pasižymi silpniausiomis termoelektrinėmis savybėmis, kai jų temperatūra pakyla vos pora laipsnių.

Iš austos vilnos/PPy/DBS kompozitų labiausiai išilo bandiniai, kurių legiruojanti medžiaga yra Py monomerinio tirpalo sudėtyje, o koncentracija lygi 0.083 M, temperatūrų skirtumas tarp aplinkos ir bandinio lygus 8 °C. Taip pat labiausiai išilo bandinys, kai legiruojanti medžiaga yra matricos sudėtyje, o koncentracija lygi 0.333 M, temperatūrų skirtumas tarp aplinkos ir bandinio lygus 8 °C. Tačiau nė vienas iš šių paminėtų bandinių nepagerina austos vilnos/PPy/DBS kompozitų ekranavimo efektyvumą lyginant su kontrole EMB rezultatuose.





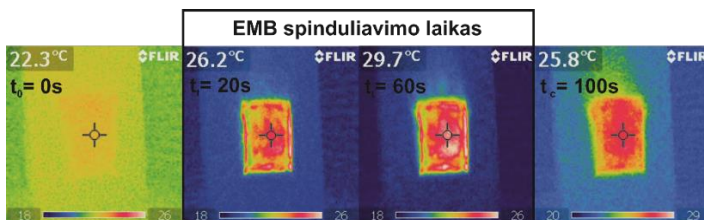
27 pav. EMB spinduliuotės poveikis austos vilnos/PPy/legiruojančių medžiagų: A – DBS, B – DOSS, C – PSSA, D – SDS kompozitų infraraudonųjų spindulių termogravimetrinė analizės nuotraukos beaidėje kameroje.

Iš austos vilnos/PPy/DOSS kompozitų labiausiai išilo bandiniai, kurių legiruojanti medžiaga yra Py monomerinio tirpalo sudėtyje, o koncentracija lygi 0.094 M, temperatūrų skirtumas tarp aplinkos ir bandinio lygus 9 °C. Taip pat labiausiai išilo bandinys, kai legiruojanti medžiaga yra matricos sudėtyje, o koncentracija lygi 0.375 M, temperatūrų skirtumas tarp aplinkos ir bandinio lygus 10 °C. Tačiau nė vienas iš šių paminėtų bandinių nepagerina austos vilnos/PPy/DOSS kompozitų ekranavimo efektyvumą lyginant su kontrole.

## 1.8. Legiruotų PPy Kompozitų Palyginimas kai Legiruojanti Medžiaga yra Adhezyvinėje Polimerinėje Matricoje arba Py Monomeriniame Tirpale, su Sintetiniu Tekstiliniu Substratu

Visi PPy tekstiliniai kompozitai buvo suformuoti naudojant sintetinį poliamidinį audinį. Poliamidas dėl savo nepakeičiamų struktūrinių bei mechaninių savybių yra svarbus panaudojant funkcionalios tekstilės gamybai. Šiame skyrelyje PA/PPy/legiruojančios medžiagos kompozitai susintetinti legiruojančias medžiagas įterpant 2 būdais: M – legiruojanti medžiaga adhezyvinėje polimerinėje matricoje arba P<sub>y</sub> – vandeniame pirolo monomeriniame tirpale. Legiruoti PPy kompozitai išanalizuoti nustatant FLIR, SEM, ekranavimo efektyvumo bei XPS charakteristikas.

### 1.8.1. Legiruotų PA/PPy Kompozitų FLIR Analizė



27 pav. Austos vilnos/PPy/Cl kompozitai veikiami EMB spinduliuote, beaidėje kameroje 4 GHz EMB spinduliuote.

PA/PPy kompozitų infraraudonųjų spindulių termografinė analizė buvo atlikta beaidėje kameroje kai EMB šaltinis spinduliuoja 4.0 GHz bangas 60 s, o duomenys registruojami kas 5 s, atitinkamai vėsimos procesas 100 s kas 10 s. Šis tyrimas padėjo nustatyti austos vilnos/PPy/legiruojančios medžiagos kompozitų gebėjimą sugerti elektromagnetines bangas ir paversti jas į šiluminę energiją, laisvoje erdvėje.

27 paveiksle pavaizduotas temperatūros skirtumas tarp PA/PPy/Cl kompozito kambario temperatūroje ir paveikus EMB šaltiniu. Kompozitas įšyla iki 29.7 °C kas sudaro 7.4 °C laipsnių skirtumą ir parodo jog bandinys turi geras kompozito termines savybes. Taip pat galime teigti jog EL PPy polimero pasiskirstymas pagamintame bandinyje yra gana tolygus. Austos vilnos/PPy/Cl kompozitas laikomas kontroliniu bandiniu. Toliau beaidėje kameroje buvo atlikti eksperimentiniai bandymai su 5 skirtingomis legiruojančiomis medžiagomis: SDS, PSSA, DBS, DOSS ir MWCNT bei išmatuoti bandinių su skirtingomis legiruojančios medžiagos įterpimo pozicijomis, nustatytas temperatūrų skirtumas lyginant su kambario temperatūra.

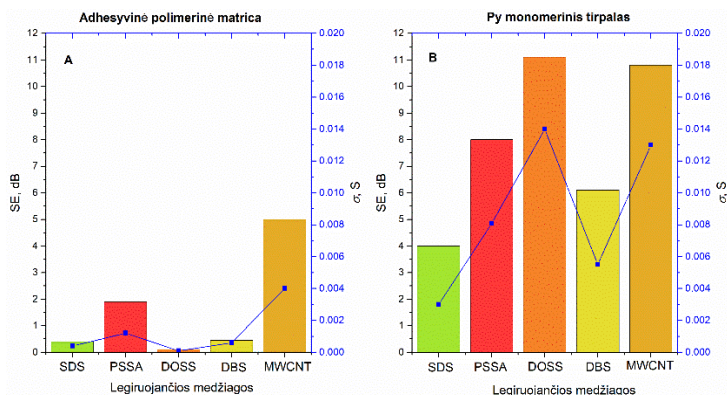
Didžiausias temperatūrų skirtumas gautas su mėginiais kur legiruojanti medžiaga buvo įterpta į Py monomerinį tirpalą. Su SDS ir DBS legiruojančiomis medžiagomis gauti termografinės analizės vaizdai neparodė jokio temperatūrinio pokyčio tačiau, PA/PPy/SDS-P<sub>y</sub> ir PA/PPy/DBS-P<sub>y</sub> kompozitai įšilo ir temperatūros skirtumas siekė atitinkamai 8.5 °C ir 12.1 °C.

Optimaliausi termoelektrinės analizės rezultatai gauti su DOSS ir MWCNT legiruojančiomis medžiagomis, abiem būdais kai legiruojanti medžiaga yra adhezyvinės matricos viduje ir Py monomeriniame tirpale. PA/PPy/DOSS-M PA/PPy/DOSS-P<sub>y</sub> kompozitai įšyla vienodai ~8.3 °C. Tačiau PA/PPy/MWCNT-M kompozitas pasiekia net 32.5 °C temperatūra kas lemia 10.7 °C temperatūrų skirtumą, o PA/PPy/MWCNT-P<sub>y</sub> kompozito kambario ir bandinio temperatūrų skirtumas lygus 8.6 °C.

### 1.8.2. Legiruoto PA/PPy Kompozitų SE Analizė

Legiruoti PA/PPy kompozitai išanalizuoti beaidėje kameroje 2-20 GHz dažnių ruože. Šis tyrimas buvo atliktas siekiant palyginti ekranavimo efektyvumą ir elektrinio laidumo skirtumus tarp priedų legiruojančios įterpimo būdų. Bekontaktčio SE matavimų metu gauti

nailono 6,6 audinio rezultatai pateikti 28 paveiksle, nurodant tiesioginę SE ir elektrinio laidumo priklausomybę nuo legiruojančių medžiagų.



28 pav. Legiruotų PA/PPy kompozitų ekranavimo efektyvumo palyginimas kai A – legiruojanti medžiaga yra adhezyvinės matricos viduje, B – Py monomeriniame tirpale.

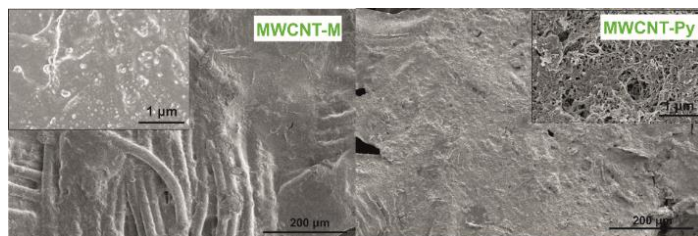
Prasčiausiomis SE savybėmis pasižymi SDS kompozitai kai ekranavimo efektyvumas siekia atitinkamai 0.4 ir 4 dB. Kompozitai su PSSA legiruojančia medžiaga pasižymėjo panašiomis savybėmis. Kai PA/PPy/PSSA kompozitas gaminamas įterpiant legiruojančią medžiagą į matricos tirpalą, SE siekia 2 dB, kita vertus, PA/PPy/PSSA-Py audinio kompozitas, dvigubai padidina ekranavimo efektyvumą iki 8 dB su atitinkamu elektriniu laidumu 0.014 S. Nailono 6,6 audinio ir DOSS legiruojančios medžiagos elektrinio laidumo rezultatai yra poliarizuojantys. PA/PPy/DOSS-M kompozito ekranavimo efektyvumas siekia tik 0.1 dB, tačiau PA/PPy/DOSS-Py kompozitas pasižymi net SE 11.1 dB ir 0.0185 S elektriniu laidumu.

Legiruojančios medžiagos priklausomybė nuo įterpimo pozicijos taip pat stebima ir su DBS legirantu. PA/PPy/DBS-M ir PA/PPy/DBS-Py kompozitai pasižymi atitinkamai 0.49 ir 6.1 dB, o tai koreliuoja su

1.8.1. skyrelio rezultatais, kai PA/PPy/DBS-M kompozitas absorbuoja mažiau elektromagnetinių bangų spinduliuotės. Galiausiai PA/PPy/MWCNT-M ir PA/PPy/MWCNT-Py kompozitai su abiem legiruojančios medžiagos įterpimo būdais parodė žadančius ekranavimo rezultatus. SE atitinkamai siekė 5 ir 10.8 dB, esant 0.0082 ir 0.018 S elektriniam laidumui.

Apibendrinant galime teigti jog legiruojančių medžiagų įterpimas į Py monomero vandeninį tirpalą pagerina formuojamų nailono 6,6 tekstilinio audinio kompozitų elektrinį laidumą bei EMB ekranavimo savybes.

### 1.8.3. Legiruoto PA/PPy Kompozitų SEM Analizė



29 pav. SEM nuotrauka, lyginantys PA/PPy/MWCNT-M ir PA/PPy/MWCNT-Py kompozitų palyginimas kai legiruojanti medžiaga M – adhezyvinės matricos viduje, Py – vandeniniame pirolo tirpale; prie atitinkamai 250 ir 50.000 didinimų.

Legiruoto PA/PPy kompozitų morfologinė analizė buvo atlikta norint nustatyti legiruojančios medžiagos įterpimo pozicijos poveikį kompozito paviršiaus morfologijai galutiniame variante. Kruopščiai išanalizavus legiruotų PA/PPy kompozitų paviršius galime pastebėti jog PA/PPy/PSSA ir PA/PPy/SDS kompozitai yra gana panaši. Reikėtų atkreipti dėmesį į kelis skirtumus. PA/PPy/PSSA kompozitai yra tolygiau pasidengę lyginant su PA/PPy/SDS kompozitais. Taip pat legiruojuojant su SDS, gaunami paviršiai turi tendenciją sutrūkinėti. Abiem atvejais kai legirantas yra adhezyvinės matricos viduje,

kompozitai susidaro plonesni ir homogeniškesni. Kai legiruojanti medžiaga įterpta į Py monomerinį tirpalą gaunami abu kompozitai pasižymi labiau banguotu ir net granuliuotu paviršiumi. PA/PPy/DBS ir PA/PPy/DOSS kompozitų skirtumai labiausiai matomi lyginant jų skirtingai legiruotus paviršius. PA/PPy/DBS-M ir PA/PPy/DOSS-M kompozitai sudaro plonesnius homogeniškus sluoksnius kur galima matyti net audinio verpimo sandarą. Prie didesnių didinimų abu kompozitai pasižymi granuliuotu paviršiumi. Tačiau PA/PPy/DBS-P<sub>y</sub> bei PA/PPy/DOSS-P<sub>y</sub> sudaro daug storesnį paviršiaus sluoksnį, labiau grublėtą, banguotą morfologiją. PA/PPy/MWCNT kompozitai pavaizduoti 29 paveiksle geriausiai parodo paviršiaus morfologijos sąsają su EMB ekranavimo efektyvumo ir elektrinio laidumo rezultatais. PA/PPy/MWCNT-M kompozitas sudaro aglomeruotą paviršiaus morfologiją, tačiau PA/PPy/MWCNT-P<sub>y</sub> kompozitas sudaro kempininės struktūros morfologiją, kuri ir lemia geresnę EMB absorbciją.

#### 1.8.4. Legiruoto PA/PPy Kompozitų XPS Analizė

Kadangi DOSS ir MWCNT legiruotų kompozitų EMB ekranavimo efektyvumo rezultatai bei apskaičiuotas elektrinis laidumas buvo geriausias taigi tik šie minėti kompozitai buvo analizuojami pasitelkiant fotoelektronų spektrinės analizės metodą.

Pagrindiniai PA/PPy kompozitų išmatuoti signalai C1s, N1s, O1s, S2p<sub>3</sub> ir Cl2p s atitinka ryšio energijas ties 285, 400, 532, 168 ir 198 eV. Legiruotų PA/PPy kompozitų paviršiaus sudėtis atominiais procentais su DOSS ir MWCNT legirantais yra pateikta 4 lentelėje. Anglies kiekis keičiasi nežymiai, bet ypač sumažėja kai legiruojančios medžiagos yra įterpiamos į Py monomerinį tirpalą. Didėjant legiranto DOSS kiekiui kompozite N ir Cl atominiai procentai proporcingai sumažėja padidėjant S ir O atominėms dalims. DOSS koncentracija PA/PPy/DOSS-P<sub>y</sub> kompozite didesnė lyginant su PA/PPy/DOSS-M

kompozitu, kas ir lemia geresnius ekranavimo efektyvumo parametrus (28 pav.).

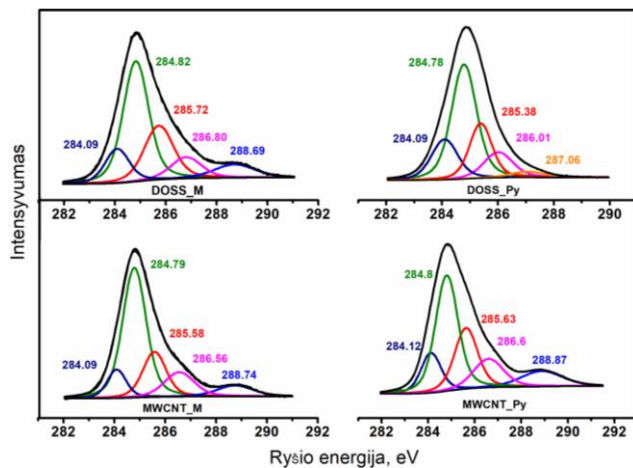
4 lentelė. Legiruotų PA/PPy kompozitų paviršiaus sudėtis atominiais procentais su DOSS ir MWCNT legirantais.

Elementai	Elementų atominiai procentai, at. %			
	DOSS M	DOSS P <sub>y</sub>	MWCNT M	MWCNT P <sub>y</sub>
Fe2p3	1.54	4.08	0.93	1.69
Na1s	1.67	2.30	1.01	1.73
O1s	18.72	30.36	18.94	19.57
Cl2p	4.79	2.35	2.68	4.80
N1s	3.44	0.96	1.63	2.59
S2p	1.65	6.66	1.02	1.30
C1s	67.02	53.28	71.12	68.33

Tolesnėje DOSS ir MWCNT tekstilinių kompozitų analizėje kiekvieno kompozito C 1s signalas buvo išskirstytas į komponentus pagal atitinkamas struktūrines formules (30 pav.).

PA/PPy/DOSS ir PA/PPy/MWCNT spektrai visais atvejais išskirstyti į 5 komponentus atsižvelgiant į literatūroje rastus signalus. Pagrindinis signalas ties 284.7 eV, priskiriamas sp<sup>2</sup> C=C aromatinui ryšiui MWCNT kompozituose. Legiruotų PA/PPy kompozitų signalai ties 285.38–285.72 eV ryšio energijomis atitinka sp<sup>3</sup> C–C ryšį arba α-anglies atomus. Pastarojo padėtis priklauso nuo dvigubos jungties aplinkos, taigi signalas pasislenka jei šalia yra vandenilis. Smailės esančios ties 284.09–284.12 eV ryšio energijomis atitinka Py žiedo β-anglies atomus. Smailės ties 286.01–288.87 eV, atitinka C–NH<sub>x</sub> ryšius, kaip mūsų atveju smailė esanti ties 286 eV ryšio energija gali būti priskiriama polarono susidarymui =C–NH<sup>+</sup> arba C=N ir C–SO<sup>3</sup> – su DOSS legiruojančia medžiaga. Taip pat PA/PPy/DOSS-Py kompozito signalas esantis ties 287.06 eV, priskiriamas –C=N<sup>+</sup>, o šio signalo poslinkį galima paaiškinti sieros padidėjimu 6.66 %

PA/PPy/DOSS-Py kompozite Be to, ties 288 eV ryšio energija signalas žymi (–COO) grupės.



30 pav. Legiruotų PA/PPy/DOSS ir PA/PPy/MWCNT kompozitų palyginimas XPS C1s spektrinės analizės būdu.

Bendrai galima teigti jog MWCNT ir DOSS legiruojančios medžiagos *in situ* polimerizacijos metu graudžiai sąveikauja ir tarpusavyje sudaro elektrostatinis ryšius.



## 2. IŠVADOS

1. Bakterijos *Streptomyces* spp. inicijuotas biogeninis (fermentinis) polimerizacijos procesas lėmė naujo tipo tuščiavidurių BPPy mikrosferų susidarymą, kurių dydis priklausė nuo naudoto kamieno tipo MIUG 12p – 20.3  $\mu\text{m}$  ir MIUG 4.88 – 24.5  $\mu\text{m}$ .
2. Panaudojant naujo tipo mikroskysčių sistemą, mikroemulsinės polimerizacijos metodu gautos MPPy mikrosferos. Kempininės struktūros MPPy mikrosferų dydis varijavo tarp 30-40  $\mu\text{m}$ .
3. Naujas analitinis modelis buvo pritaikytas matuojant elektromagnetinių bangų ekranavimą ir iš tų duomenų perskaičiuojant elektrinį laidumą. Buvo atrinkta geriausiomis charakteristikomis pasižyminti adhezyvinė PVA polimerinė matrica. Minėti PPy-PVA kompozitinių sluoksnių elektrinio laidumo rezultatai gauti stačiakampyje bangolaidyje ir siekė 13 – 18 S/cm, 2-38 GHz dažnių ruože.
4. Optimaliausiomis ekranavimo efektyvumo savybėmis pasižymėjo EL PPy kompozitai suformuoti naudojant tekstilinį vilnos substratą. Vilnos/PPy tekstilinių kompozitų ekranavimo efektyvumas siekė 14 dB 2–20 GHz dažnių ruože, matuojant beaidėje kameroje. Vilnos/PPy kompozitai pateisino lūkesčius panaudojant tokius kompozitus žiedinės formos rezonatorių gamyboje.
5. Perspektyviausi austos vilnos tekstiliniai kompozitai buvo gauti purškiamojo dengimo būdu, kai 0.375 M koncentracijos anijoninė DOSS legiruojanti medžiaga yra įterpta į Py vandeninį monomero tirpalą. Optimaliausias vilnos/PPy/DOSS kompozito ekranavimo efektyvumas buvo išmatuotas stačiakampiame bangolaidyje ties 22 dB, 8-38 GHz dažnių ruože.
6. PA/PPy ir legiruojančios medžiagos tekstiliniai kompozitai pasižymėjo efektyviausiomis elektromagnetinių bangų ekranavimo savybėmis kai legiruojanti medžiaga DOSS ar MWCNT buvo paskirstyta Py vandeniniame monomeriniame tirpale. Beaidėje

kameroje išmatuoti SE atitinkamai lygūs 12 ir 11 dB, 2-20 GHz dažnių ruože.

### 3. PUBLIKACIJŲ SĄRAŠAS IR DALYVAVIMAS KONFERENCIJOSE

#### 3.1. Publikacijos Disertacijos Tema

##### 3.1.1. Publikuoti Straipsniai

1. Stirke, R. M. Apetrei, **M. Kirsnyte**, L. Dedelaite, V. Bondarenka, V. Jasulaitiene, M. Pucetaite, A. Selskis, G. Carac, G. Bahrim, A. Ramanavicius, Synthesis of polypyrrole microspheres by *Streptomyces* spp., Polymer, Volume 84, 2016, 99-106.

<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.12.029>.

2. **M. Kirsnytė**, M. Jurkūnas, Ž. Kancleris, P. Ragulis, R. Simniškis, A. Vareikis, A. Abraitienė, K. Požėla, B. Whiteside, C.L. Tuinea-Bobe, A. Stirkė, Investigation of *in situ* formed conductive polymer composite in adhesive matrix, Synthetic Metals, Volume 258, 2019, 116181.

<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2019.116181>

##### 3.1.2. Publikuotas Patentas

3. **M. Kirsnytė**, M. Jurkūnas, P. Ragulis, R. Simniškis, A. Stirkė, Polimerų matricoje įdiegto polipirolo gamybos būdas, taikant iniciatoriaus įterpimą į adhezyvą. Patentas Nr. 6675, Lietuvos Respublikos valstybinis patentų biuras „Išradimai“ 2019 m. Nr. 21, 2019-11-11.

## 3.2. Dalyvavimas Konferencijose

### 3.2.1. Žodiniai Pranešimai Konferencijose

1. **M. Kirsnytė**, A. Stirkė, A. Janarauskas, Polipirolu sferų sintezė ir taikymas, FizTech 2015, Vilnius 2015 spalio 22-23d.

2. **M. Kirsnytė**, R. Simniškis, M. Jurkūnas, A. Stirkė, Polipirolu plonasluoksnių dangų laidumo ir paviršiaus ekranavimo efektyvumo tyrimas, FizTech 2016, Vilnius 2016 spalio 26-27d.

3. **M. Kirsnytė**, R. Simniškis, Ž. Kancleris, Shielding effectiveness of screens from polypyrrole conducting layers, EUROEM 2016, Londonas 2016 liepa 11-14d.

4. **M. Kirsnytė**, A. Sankauskaitė, P. Ragulis, A. Stirkė, Laidaus polimerinio sluoksnio tyrimas ir taikymas išmaniai tekstilei, FizTech 2017, Vilnius 2017 spalio 24-25d.

5. **M. Kirsnytė**, Ž. Kancleris, R. Simniškis, P. Ragulis, M. Jurkūnas, A. Šukys, A. Stirkė, Polypyrrole semiconductor films analysis and applications for microwave absorbers, 18th Lithuania-Belarus seminaras, Vilnius 2017 gruodžio 8-9d.

6. **M. Kirsnytė**, P. Ragulis, A. Šukys, R. Simniškis, Ž. Kancleris, A. Stirkė, Conductive polypyrrole films analysis and application for microwave absorbers, FTMC, Vilnius 2018 vasario 21-22d.

7. **M. Kirsnytė**, A. Šukys, P. Ragulis, A. Stirkė, Legiruojančių medžiagų įtaka laidaus tekstilinio kompozito sintezėje, FizTech 2018, Vilnius 2018 spalio 17-18d.

8. **M. Kirsnytė**, A. Šukys, P. Ragulis, R. Simniškis, Ž. Kancleris, K. Požela, A. Stirkė, Doped polypyrrole textile composites thermoelectric analysis and characterization for energy storing materials, Open Readings 2019, Vilnius 2019 kovo 19-22d.

### 3.2.2. Stendiniai Pranešimai Konferencijose

9. **M. Kirsnytė**, A. Stirkė, A. Janaruskas, R.M. Apetrei, Comparison of biogenic and by microemulsion polymerized polypyrrole, Open Readings 2017, Vilnius 2017 kovo 14 - 17d.

10. **M. Kirsnytė**, A. Janaruskas, R. Celiešiūtė, A. Stirkė, L. Mažutis, Polypyrrole microsphere fabrication by biogenic and bioinspired polymerization processes, WCCE 10, Barselona 2017 spalio 1-5d.

11. **M. Kirsnytė**, P. Ragulis, A. Šukys, R. Simniškis, Ž. Kancleris, A. Stirkė, Split-ring resonators formation on fabric using conductive polymer polypyrrole, Open Readings 2018, Vilnius 2018 kovo 20-23d.

## GYVENIMO APRAŠYMAS

### Asmeninė informacija

Gimimo data, vieta 1989-05-16, Vilnius, Lietuva  
Mobilusis telefonas +37068338248  
El. paštas [monika.kirsnyte@ftmc.lt](mailto:monika.kirsnyte@ftmc.lt)

### Išsilavinimas:

Institucija	Data (nuo-iki)	Specialybė/laišnis
VMTI Fizinių ir technologijos mokslų centras	2015 - dabar	Gamtos mokslų sritis, chemijos krypties doktorantūros studijos
Vilniaus Universitetas	2012 - 2014	Nanomedžiagų Chemijos magistras
Vilniaus Universitetas	2008 - 2012	Chemijos bakalauras
Vilniaus Simono Daukanto vidurinė mokykla	1996 - 2008	Brandos atestatas

### Darbo patirtis:

Institucija	Data (nuo-iki)	Pareigos
VMTI Fizinių ir technologijos mokslų centras,	2017.09 iki dabar	Jaunesnioji mokslo darbuotoja,
	2015.01 - 2017.09	Inžinierė

### Mokslinių tyrimų projektų, kuriuose dalyvauta, sąrašas:

1. 2013 m. Titano dioksido plonasluoksnių dangų sintezė panaudojant komercinius ir laboratorijos sąlygom susintetintus DOPMA turinčius polimerus. Lietuvos mokslo taryba – Studentų praktika;

2. 2018 – 2021 m. Tarpdisciplininių tyrėjų kompetencijų stiprinimas nukreipiant jas išmaniųjų apsauginių tekstilės gaminių kūrimui. Nr.01.2.2-CPVA-K-703-02-0019, Europos sąjungos struktūriniai fondai.

**Kita veikla:**

- Dalyvavimas mokslo populiarinimo renginiuose, tarptautiniuose seminaruose ir konferencijose bei mokslinio tipo parodose susijusiose su profesine veikla.

- VMTI Fizinių ir technologijos mokslų centro „FizTech“ konferencijų organizacinės grupės narė nuo 2015 metų imtinai.

- Patirtis vadovaujant tiriamiesiems ir baigiamiesiems pirmosios ir antrosios pakopos projektams.

Vilniaus universiteto leidykla  
Saulėtekio al. 3, LT-10222 Vilnius  
El. p. [info@leidykla.vu.lt](mailto:info@leidykla.vu.lt),  
[www.leidykla.vu.lt](http://www.leidykla.vu.lt)  
Tiražas 15 egz.