



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Priedų įtaka termoplastinio celiuliozės diacetato savybėms

Baigiamasis magistro projektas

Rimantė Kutraitė

Projekto autorė

Doc. dr. Joana Bendoraitienė

Vadovė

Kaunas, 2022



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Priedų įtaka termoplastinio celiuliozės diacetato savybėms

Baigiamasis magistro projektas

Chemijos inžinerija (6211EX020)

Rimantė Kutraitė

Projekto autorė

Doc. dr. Joana Bendoraitienė

Vadovė

Prof. dr. Virgilijus Valeika

Recenzentas

Kaunas, 2022



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Rimantė Kutraitė

Priedų įtaka termoplastinio celiuliozės diacetato savybėms

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad:

1. baigiamąjį projektą parengiau savarankiškai ir sąžiningai, nepažeisdama(s) kitų asmenų autoriaus ar kitų teisių, laikydamasi(s) Lietuvos Respublikos autorių teisių ir gretutinių teisių įstatymo nuostatų, Kauno technologijos universiteto (toliau – Universitetas) intelektinės nuosavybės valdymo ir perdavimo nuostatų bei Universiteto akademinės etikos kodekse nustatytų etikos reikalavimų;
2. baigiamajame projekte visi pateikti duomenys ir tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti teisėtai, nei viena šio projekto dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar elektroninių šaltinių, visos baigiamojo projekto tekste pateiktos citatos ir nuorodos yra nurodytos literatūros sąrašė;
3. įstatymų nenumatytų piniginių sumų už baigiamąjį projektą ar jo dalis niekam nesu mokėjęs (-usi);
4. suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo ar kitų asmenų teisių pažeidimo faktui, man bus taikomos akademinės nuobaudos pagal Universitete galiojančią tvarką ir būsiu pašalinta(s) iš Universiteto, o baigiamasis projektas gali būti pateiktas Akademinės etikos ir procedūrų kontrolieriaus tarnybai nagrinėjant galimą akademinės etikos pažeidimą.

Rimantė Kutraitė

Patvirtinta elektroniniu būdu



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Tvirtinu:
Cheminės technologijos fakulteto dekanas
prof. dr. K. Baltakys

Suderinta:
Polimerų chemijos ir technologijos katedros
vedėja doc. dr. Joana Bendoraitienė

Dekano potvarkis Nr. V25-02-10
2022 m. 05 mėn. 16 d.

2022 m. 03 mėn. 09 d.

Baigiamojo magistro projekto užduotis

Projekto tema

Priedų įtaka termoplastinio celiuliozės diacetato savybėms

Darbo tikslas ir uždaviniai

Darbo tikslas: naudojant įvairius plastiklius suformuoti termoplastinį celiuliozės diacetatą, nustatyti citrinų rūgšties priedo, ultragarso poveikio įtaką plastifikavimo procesui ir produkto mechaninėms, terminėms savybėms.

Darbo uždaviniai:

1. plastifikuoti celiuliozės diacetatą plastifikatoriais: trietilcitratu, triacetinu ir polietilenglikoliu;
2. įvertinti gautų kompozicijų, granuliu, suformuotų plastifikuoto celiuliozės diacetato plėvelių mechanines, hidrofobines, takumo bei termines savybes;
3. nustatyti citrinų rūgšties ir ultragarso įtaką celiuliozės diacetato plastifikavimui;
4. pateikti termoplastinio celiuliozės diacetato gamybos technologijos rekomendacijas, įvertinti darbuotojų saugai ir sveikatai kylančius profesinės rizikos veiksnius.

Reikalavimai ir sąlygos

Turi būti visos privalomos baigiamojo projekto sudėtinės dalys kaip nurodyta dekanu 2021 m. vasario 24 d. potvarkiu Nr. V25-02-03 patvirtintuose „Pirmosios pakopos Cheminė technologija ir inžinerija ir antrosios pakopos Chemijos inžinerija studijų programų baigiamųjų projektų rengimo ir gynimo metodiniuose reikalavimuose“.

Vadovė

Doc. dr. Joana Bendoraitienė

2021-02-01

(vadovo pareigos, vardas, pavardė, parašas)

(data)

Užduotį gavau: Rimantė Kutraitė

(studento vardas, pavardė)

2021-02-01

(parašas, data)

Kutraitė Rimantė. Priedų įtaka termoplastinio celiuliozės diacetato savybėms. Magistro baigiamasis projektas / vadovė doc. dr. Joana Bendoraitienė; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų krypčių grupė): Inžinerijos mokslai, Chemijos inžinerija

Reikšminiai žodžiai: termoplastinis celiuliozės diacetatas, celiuliozės diacetatas, triacetinas, polietilenglikolis, trietilcitratas, termoplastikai.

Kaunas, 2022. 65 p.

Santrauka

Šio darbo metu tirta priedų įtaka termoplastinio celiuliozės diacetato savybėms. Celiuliozės diacetato plastifikavimui naudoti plastikliai: polietilenglikolis, triacetinas, trietilcitratas, kurių kiekis sudarė 15 %, 25 % ir 35 % viso mišinio. Siekiant pagerinti plastifikatoriaus įsiskverbimą į mišinį taikytas ultragarsas, kompozicijos ultragarsu veiktos 1 val., 2 val. ir 4 val. Polietilenglikoliu plastifikuotas celiuliozės diacetatas maišytas su citrinų rūgštimi, taip sulėtinant plastiklio migraciją iš kompozicijų.

Atlikus masinio takumo rodiklio tyrimą nustatyta, kad ultragarsas turi teigiamą įtaką plastifikatoriaus įsiskverbimui tarp polimero makromolekulių, o didžiausiu plastiškumu pasižymi mėginiai veikti ultragarsu 2 val. Didėjant plastifikatoriaus kiekiui kompozicijose didėja takumo rodiklis, santykinis pailgėjimas, o stipris tempimo metu bei tampros modulis mažėja. Plastiškiausios kompozicijos gautos naudojant triacetino priedą. Remiantis infraraudonųjų spindulių spektroskopine analize, kompozicijose su citrinų rūgštimi, tarp citrinų rūgšties, polietilenglikolio ir celiuliozės diacetato, aukštoje temperatūroje, formuojasi cheminiai ryšiai. Vilgymo kampo tyrimo rezultatai rodo, kad triacetinu ar trietilcitratu plastifikuotos plėvelės yra hidrofobiškesnės, o polietilenglikoliu – hidrofiliškesnės nei celiuliozės diacetato bandiniai be priedų. Termogravimetrinės analizės metu nustatyta, kad plastifikatorius iš bandinių veiktu ultragarsu migruoja lėčiau, lyginant su ultragarsu neveiktais mėginiais.

Kutraitė Rimantė. Influence of Additives on the Properties of Thermoplastic Cellulose Diacetate. Master's Final Degree Project / supervisor doc. dr. Joana Bendoraitienė; Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Engineering Sciences, Chemical Engineering

Keywords: thermoplastic cellulose diacetate, cellulose diacetate, triacetin, polyethylene glycol, triethyl citrate, thermoplastic.

Kaunas, 2022. 65 p.

Summary

In this study the influence of additives on the properties of thermoplastic cellulose diacetate was investigated. The plasticisers used to plasticise cellulose diacetate were as follows: polyethylene glycol, triacetin and triethyl citrate. The plasticisers made up 15 %, 25 % and 35 % of the compound. In order to improve the insertion of the plasticisers into the compound, ultrasound was applied on the samples for the duration of 1 hour, 2 hours and 4 hours. Cellulose diacetate which was plasticised using polyethylene glycol was mixed with citric acid in order to impede the migration of the plasticiser from the composition.

The melt flow index results showed positive influence of the ultrasound on the insertion of the plasticiser between the polymer's macromolecules. The samples on which the ultrasound was applied for 2 hours had the highest plasticity. When the amount of plasticiser was increased the melt flow index and relative elongation also increased, however tensile strength and modulus of elasticity decreased. Compounds with the highest elasticity were achieved using triacetin additive. Based on the results of infrared spectroscopy, compositions in which citric acid was used, formed chemical bonds between citric acid, polyethylene glycol and cellulose diacetate when high temperature was applied. The results of the measurements of the wetting angle showed that the films which were plasticised using triacetin or triethyl citrate were more hydrophobic than additive-free cellulose diacetate film, however films which were plasticised using polyethylene glycol were more hydrophilic. Thermogravimetric analysis revealed that the migration of the plasticiser from the compound was slower in the samples which ultrasound was applied on compared to the samples ultrasound was not applied on.

Turinys

Lentelių sąrašas	9
Paveikslų sąrašas	10
Santrumpų sąrašas	12
Įvadas.....	13
1. Literatūros apžvalga	15
1.1. Plastiką ir bioplastiką	15
1.2. Chitozanas	16
1.3. Krakmolas.....	16
1.4. Celiuliozė ir jos dariniai	16
1.4.1. Celiuliozė.....	16
1.4.2. Celiuliozės acetatas	17
1.5. Plastifikatoriai.....	19
1.5.1. Vidiniai plastikliai	19
1.5.2. Išoriniai plastikliai	20
1.5.3. Dietilftalatas	21
1.5.4. Trietilcitratas.....	21
1.5.5. Triacetinas	22
1.5.6. Polietilenglikolis.....	22
1.6. Išorinio plastikio įsiskverbimas naudojant ultragarsą	23
1.7. Plastikio prijungimas prie celiuliozės diacetato su citrinų rūgštimi.....	24
2. Tiriamaoji dalis.....	26
2.1. Medžiagos ir metodai	26
2.1.1. Naudotos medžiagos.....	26
2.2. Tyrimų metodai	27
2.2.1. Termoplastinio celiuliozės diacetato kompozicijų ruošimas.....	27
2.2.2. Masinio takumo rodiklio nustatymas	28
2.2.3. Plėvelių formavimas iš celiuliozės diacetato acetono tirpalų.....	29
2.2.4. Celiuliozės diacetato su citrinų rūgštimi kompozicijų ruošimas	29
2.2.5. Tirpalų reologinių savybių tyrimai	29
2.2.6. Plėvelių mechaninių savybių tyrimai	30
2.2.7. Vilgymo kampo nustatymas	30
2.2.8. Infraraudonųjų spindulių spektroskopinė analizė.....	30
2.2.9. Termogravimetrinė analizė.....	30
2.2.10. Rezultatų tikslumo ir patikimumo įvertinimas	31
2.3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas	32
2.3.1. Optimalių sąlygų parinkimas termoplastinio celiuliozės diacetato kompozicijų ruošimui...	32
2.3.2. Masinio takumo rodiklio nustatymas celiuliozės diacetato kompozicijoms	32
2.3.3. Optimalių sąlygų parinkimas plėvelių liejimui	36
2.3.4. Termoplastinių celiuliozės diacetato plėvelių mechaninės savybės.....	36
2.3.5. Plėvelių hidrofobiškumo / hidrofiliškumo tyrimai	40
2.3.6. Termoplastinių celiuliozės diacetato kompozicijų infraraudonųjų spindulių spektroskopinė analizė	41
2.3.7. Termogravimetrinė celiuliozės diacetato kompozicijų analizė	45
2.3.8. Termoplastinė celiuliozės diacetato kompozicija su polietilenglikoliu ir citrinų rūgštimi ...	48

2.3.9. Granulių ir kompozicijų su citrinų rūgštimi masinio takumo rodiklio nustatymas.....	48
2.3.10. Kompozicijų su citrinų rūgštimi mechaninių savybių tyrimai	49
2.3.11. Infraraudonųjų spindulių spektroskopinė analizė kompozicijoms su citrinų rūgštimi.....	51
2.3.12. Plėvelių hidrofiliškumo tyrimai.....	52
2.3.13. Granulių ir kompozicijų su citrinų rūgštimi termogravimetrinė analizė	53
3. Rekomendacijos.....	55
4. Darbuotojų sauga ir sveikata	57
Išvados	60
Literatūros sąrašas	61

Lentelių sąrašas

1.1 lentelė. Plastifikatorių virimo temperatūros	25
2.1 lentelė. Darbe naudotos medžiagos ir jų cheminės formulės	26
2.2 lentelė. Paruoštos termoplastinės CDA kompozicijos	27
2.3 lentelė. Termoplastinės CDA kompozicijos su PEG ir CR.....	29
2.4 lentelė. Darbo metu paruoštos ir tirtos termoplastinio CDA kompozicijos	33
2.5 lentelė. CDA acetono tirpalų ir suformuotų plėvelių charakteristikos.....	36
2.6 lentelė. Plastifikuotų CDA plėvelių vandens vilgymo kampas.....	41
2.7 lentelė. CDA–PEG35, CDA, PEG IR spektruose nustatytos funkcinės grupės ir priskirti virpesiai	42
2.8 lentelė. CDA–TEC25, CDA, TEC IR spektruose nustatytos funkcinės grupės ir priskirti virpesiai	43
2.9 lentelė. CDA–TA25, CDA, TA IR spektruose nustatytos funkcinės grupės ir priskirti virpesiai	44
2.10 lentelė. CDA kompozicijų, plastifikuotų TEC, termogravimetrinės analizės rezultatai.....	45
2.11 lentelė. CDA kompozicijų, plastifikuotų TA, termogravimetrinės analizės rezultatai	46
2.12 lentelė. CDA kompozicijų, plastifikuotų PEG, termogravimetrinės analizės rezultatai	47
2.13 lentelė. CDA, CDA–PEG35–CR, PEG, CR IR spektruose nustatytos funkcinės grupės ir priskirti virpesiai	52
2.14 lentelė. CDA plėvelių su CR ir PEG vilgymo kampas	53
2.15 lentelė. CDA bandinių su CR ir PEG termogravimetrinės analizės rezultatai.....	54
4.1 lentelė. Celiuliozės diacetato pirmosios pagalbos, priešgaisrinės ir apsaugos priemonės [51] ..	58
4.2 lentelė. Polietilenglikolio pirmosios pagalbos, priešgaisrinės ir apsaugos priemonės [52].....	58
4.3 lentelė. Citrinų rūgšties pavojingumo ir atsargumo frazės [53].....	59
4.4 lentelė. Citrinų rūgšties pirmosios pagalbos, priešgaisrinės ir apsaugos priemonės [53].....	59

Paveikslų sąrašas

1.1 pav. Celiuliozės cheminė formulė.....	16
1.2 pav. Celiuliozės acetilinimo reakcija	18
1.3 pav. Celiuliozės acetato hidrolizės reakcija	18
1.4 pav. Celiuliozės diacetato cheminė formulė	19
1.5 pav. Išorinių plastiklių veikimo teorijos [23].....	20
1.6 pav. Dietilftalato cheminė formulė	21
1.7 pav. Trietilcitrato cheminė formulė.....	21
1.8 pav. Triacetino cheminė formulė	22
1.9 pav. Polietilenglikolio cheminė formulė.....	22
1.10 pav. Citrinų rūgšties cheminė formulė	24
1.11 pav. Tinklinimo reakcija su citrinų rūgštimi ir gliceroliu [1].....	25
2.1 pav. Masinio takumo rodiklio nustatymo prietaisas: A – Cflow plastomatis, B – plastomačio schema	28
2.2 pav. SPIN 150-v3-NPP plėvelių liejimo įrenginys	29
2.3 pav. Vilgymo kampo nustatymas: A – Biolin Scientific Theta Lite 101 prietaisas; B – hidrofilinis paviršius; C – hidrofobinis paviršius	30
2.4 pav. Susmulkinto CDA frakcija, kai dalelių dydis 0,16–0,63 μm	32
2.5 pav. Termoplastinio CDA gijos	33
2.6 pav. CDA kompozicijų, plastifikuotų 25 % TEC, takumo rodiklis	34
2.7 pav. CDA kompozicijų, plastifikuotų 25 % TA, takumo rodiklis	34
2.8 pav. CDA kompozicijų, plastifikuotų 35 % PEG, takumo rodiklis	35
2.9 pav. CDA kompozicijų, plastifikuotų 35 % TA ar TEC, takumo rodiklis.....	35
2.10 pav. CDA plėvelių, plastifikuotų TEC, stipris tempiant	36
2.11 pav. CDA plėvelių, plastifikuotų TA, stipris tempiant	37
2.12 pav. CDA plėvelių, plastifikuotų PEG, stipris tempiant	37
2.13 pav. CDA plėvelių, plastifikuotų TEC, santykinis pailgėjimas	38
2.14 pav. CDA plėvelių, plastifikuotų TA, santykinis pailgėjimas	38
2.15 pav. CDA plėvelių, plastifikuotų PEG, santykinis pailgėjimas	39
2.16 pav. CDA plėvelių, plastifikuotų TEC, tampros modulis	39
2.17 pav. CDA plėvelių, plastifikuotų TA, tampros modulis	40
2.18 pav. CDA plėvelių, plastifikuotų PEG, tampros modulis	40
2.19 pav. CDA–PEG, CDA, PEG IR spektrai	42
2.20 pav. CDA–TEC25, CDA, TEC IR spektrai	43
2.21 pav. CDA–TA25, CDA, TA IR spektrai.....	44
2.22 pav. CDA kompozicijų, plastifikuotų TEC, termogramos (A–neveiktos UG, B–veiktos UG) ..	45
2.23 pav. CDA kompozicijų, plastifikuotų TA, termogramos (A–neveiktos UG, B–veiktos UG) ..	46
2.24 pav. CDA kompozicijų, plastifikuotų PEG, termogramos (A–neveiktos UG, B–veiktos UG) ..	47
2.25 pav. Reakcija tarp CDA, PEG ir CR	48
2.26 pav. CDA kompozicijų su PEG ir CR takumo rodiklis	49
2.27 pav. CDA kompozicijų su PEG ir CR stipris tempiant.....	50
2.28 pav. CDA kompozicijų su PEG ir CR santykinis pailgėjimas	50
2.29 pav. CDA kompozicijų su PEG ir CR tampros modulis.....	51
2.30 pav. CDA, CDA–PEG35–CR, PEG, CR IR spektrai.....	51
2.31 pav. CDA–PEG35, CDA–PEG35–2U granulių termogramos (A–be CR, B–su CR)	54

2.32 pav. CDA kompozicijų su CR ir PEG termogramos	54
3.1 pav. Rekomendacinė technologinė schema.....	56
4.1 pav. Citrinų rūgšties pavojaus piktograma.....	59

Santrumpų sąrašas

Santrumpos:

CA – celiuliozės acetatas

CDA – celiuliozės diacetatas

CDA–X – plastifikuota celiuliozės diacetato kompozicija, X – naudoto plastifikatoriaus santrumpa

CDA–X–YU – plastifikuota celiuliozės diacetato kompozicija, X – naudoto plastifikatoriaus santrumpa, Y – kompozicijos ultragarsu veikimo trukmė

CDA–X–CR – plastifikuota celiuliozės diacetato kompozicija, tinklinta citrinų rūgštimi, X – naudoto plastifikatoriaus santrumpa

CDA–X–CR–YU – plastifikuota celiuliozės diacetato kompozicija, tinklinta citrinų rūgštimi, X – naudoto plastifikatoriaus santrumpa, Y – kompozicijos ultragarsu veikimo trukmė

CR – citrinų rūgštis

DEP – dietilftalatas

G–CDA–X – plastifikuotos celiuliozės diacetato granulės, X – naudoto plastifikatoriaus santrumpa

G–CDA–X–YU – plastifikuotos celiuliozės diacetato granulės, X – naudoto plastifikatoriaus santrumpa, Y – kompozicijos ultragarsu veikimo trukmė

G–CDA–X–CR – plastifikuotos celiuliozės diacetato granulės, tinklintos citrinų rūgštimi, X – naudoto plastifikatoriaus santrumpa

G–CDA–X–CR–YU – plastifikuotos celiuliozės diacetato granulės, tinklintos citrinų rūgštimi, X – naudoto plastifikatoriaus santrumpa, Y – kompozicijos ultragarsu veikimo trukmė

IR – infraraudonieji spinduliai

MFR – masinio takumo rodiklis

PEG – polietilenglikolis

PL – pakeitimo laipsnis

TA – triacetinas

TEC – trietilcitratas

T_g – stiklėjimo temperatūra

Įvadas

Dėl griežtėjančios aplinkosauginės politikos visame pasaulyje, šiuo metu vis didesnę susirūpinimą kelia ypač dažnai kasdienybėje sutinkama medžiaga – plastikas. Jo poreikis ir gamyba nuolat auga, tačiau kartu didėja ir sukeliama tarša. Daugeliu atvejų jis vis dar gaminamas iš naftos pagrindu išgautų polimerų, kurie buvo sėkmingai naudojami pastaruosius dešimtmečius dėl savo patrauklių savybių. Laikui bėgant susidurta su nerimą keliančiais trūkumais: žaliava yra neatsinaujinanti, o plastikų gamyba, atliekų deginimas prisideda prie klimato atšilimo efekto. Taip pat, net 93 % plastiko atliekų patenka į vandenynus ir sąvartynus [1, 2].

Siekiant sumažinti naftos pagrindu pagamintų plastikų naudojimą, labai išaugo susidomėjimas bioplastikais. Bioplastikai yra biologiškai skaidūs, draugiški aplinkai, gaminami iš atsinaujinančių išteklių, dažnu atveju jie gaunami iš polisacharidų. Polisacharidai – tai gausiai gamtoje randami polimerai, tokie kaip krakmolos, celiuliozė, chitozanas bei kt. Tačiau jie pasižymi aukštomis stiklėjimo temperatūromis, todėl gali būti apdorojami ir išlydomi tik sudarius tam tikras kompozicijas bei mišinius. Nepaisant šių savybių, mokslininkai polisacharidus laiko vienomis potencialiausių medžiagų, galinčių pakeisti naftos pagrindu gaminamus plastikus [3, 4].

Vienas iš plačiausiai gamtoje randamų polisacharidų yra celiuliozė. Ji – nekenksminga, natūrali bei atsinaujinanti žaliava. Vis didesnio susidomėjimo celiuliozės junginiai susilaukia maisto pramonės pakuočių gamyboje, nes tinkamai juos modifikavus, gali būti sėkmingai pritaikomi pakeičiant nebioskaidžius plastikus. Dažnai naudojama ne pati celiuliozė, o jos dariniai: celiuliozės acetatas, celiuliozės diacetatas (CDA), celiuliozės propionatas ar celiuliozės butiratas. CDA – vienas iš svarbiausių celiuliozės darinių, nes yra nebrangus, bioskaidus, netoksiškas ir nesunkiai gaunamas. CDA iki šiol ypač plačiai taikomas pluoštų gamyboje.

CDA taikymą pramonėje riboja aukšta jo stiklėjimo temperatūra, sudėtingas gaminių formavimas. Siekiant sumažinti stiklėjimo temperatūrą, naudojami įvairūs plastikliai, pavyzdžiui: dietilftalatai, citratai ir kt. Pagrindinis plastifikacijos trūkumas – plastifikatorių migravimas iš CDA pagamintų kompozicijų. Dėl šios priežasties svarbu naudoti bioskaidžius, netoksiškus, tiek aplinkai, tiek žmogui nekenksmingus plastifikatorius.

Dedama daug pastangų siekiant surasti būdą kaip sumažinti plastifikatoriaus migraciją iš gaminių. Lėtesnė plastiklio migracija suteikia ilgesnį pagamintų plastikinių produktų naudojimą, geresnes jų mechanines savybes, pritaikomumą, lengvesnį apdirbimą. Mokslininkai, siekdami gauti stipresnę plastifikatoriaus ir polimero makromolekulės sąveiką, vykdo įvairias chemines reakcijas, kurios dažnu atveju yra sudėtingos, joms reikalingi organiniai tirpikliai. Dėl šių priežasčių nuolat ieškoma alternatyvių būdų, kurie pagerintų iš atsinaujinančių žaliavų suformuotų bioplastikų ir plastifikatorių tarpusavio sąveiką.

Darbo tikslas: naudojant įvairius plastiklius suformuoti termoplastinį celiuliozės diacetatą, nustatyti citrinų rūgšties priedo, ultragarso poveikio įtaką plastifikavimo procesui ir produkto mechaninėms, terminėms savybėms.

Darbo uždaviniai:

1. plastifikuoti celiuliozės diacetatą plastifikatoriais: trietilcitratu, triacetinu ir polietilenglikoliu;
2. įvertinti gautų kompozicijų, granuliu ir suformuotų plastifikuoto celiuliozės diacetato plėvelių mechanines, hidrofobines, takumo bei termines savybes;

3. nustatyti citrinų rūgšties ir ultragarso įtaką celiuliozės diacetato plastifikavimui;
4. pateikti termoplastinio celiuliozės diacetato gamybos technologijos rekomendacijas, įvertinti darbuotojų saugai ir sveikatai kylančius profesinės rizikos veiksnius.

1. Literatūros apžvalga

1.1. Plastikos ir bioplastikos

Plastikai yra viena iš dažniausiai naudojamų medžiagų kasdienybėje bei pramonėje. Nors pramoniniu mastu plastikas pradėtas gaminti tik šeštajame dešimtmetyje, dėl mažo tankio, didelio patvarumo, lengvo formavimo ir apdirbimo, puikių mechaninių, barjerinių savybių bei mažų sąnaudų greitai tapo plačiai taikomas. Dėl plastiko universalumo per pastaruosius kelis dešimtmečius pagaminami jo kiekiai išaugo kelis kartus ir nuolat auga. 2019 m. visoje Europoje pagaminto plastiko kiekis siekė 368 Mt ir net 39,6 % buvo skirti pakavimo medžiagoms, o pagrindiniai naudoti polimerai – poliolefinai (polietilenas ir polipropilenas). Plastiko sintezei sunaudojama apie 6 % visos pasaulyje išgaunamos naftos [5].

Didėjantis netinkamai tvarkomų plastiko atliekų kiekis kelia didelę grėsmę aplinkai. Naftos pagrindu pagaminti plastikai pasižymi ilgu irimo laikotarpiu, nėra biologiškai skaidūs, jų gamyba ir atliekų deginimas prisideda prie klimato atšilimo efekto, o žaliava yra neatsinaujanti. Dėl šių priežasčių mokslininkai atlieka intensyvius tyrimus, ieškodami, kuo pakeisti iškastinių žaliavų pagrindu gaminamus plastikus. Artimiausiais metais numatoma, jog bioplastikas užims vis didesnę rinkos dalį. Šiuo metu komercializuoti bioplastikai yra poli(pieno rūgštis), polihidroksialkanoatai, poli(butileno sukcinatas), termoplastinis krakmolas, biopolietilenas, biopoli(etileno tereftalatas) [5, 6].

Remiantis Europos bioplastikų asociacijos apibrėžimu, bioplastikais vadinamos medžiagos, kurios yra biologiškai skaidžios (tai cheminis procesas, kai plastikas yra skaidomas aplinkoje esančių mikroorganizmų ir paverčiamas į gamtoje įprastai randamus junginius (kompostą, CO₂, vandenį)) arba biologinės prigimties (plastikas gautas iš atsinaujinančios žaliavos, biomasės (celiuliozės, kukūružų)). Bioplastikai turi atitikti bent vieną arba abi savybes ir pagal tai skirstomi į tris grupes:

- biologiškai skaidūs plastikai, suformuoti iš atsinaujinančių žaliavų (poli(pieno rūgštis), poli(butileno sukcinatas), termoplastinis krakmolas ar celiuliozė ir kt.);
- biologiškai skaidūs plastikai, pagaminti iš iškastinės žaliavos (poli(butileno adipato tereftalatas), polikaprolaktonas);
- iš dalies bioskaidūs plastikai, kurių sudėtyje yra biologinės ar dalinai biologinės prigimties monomerų, tokių kaip biopolietileno, biopolietilentereftalato ir kt. [6].

Pastaraisiais metais vis didesnis dėmesys skiriamas polisacharidų pritaikymui bioplastikų gamyboje. Polisacharidai – netoksiški, gamtoje randami biopolimerai, kurie gali būti naudojami kaip nebrangi bei atsinaujanti žaliava, bioskaidžių plastikų gamyboje. Vieni iš dažniausiai sutinkamų polisacharidų formuojant plastikinius gaminius yra termoplastinis krakmolas, chitozanas, celiuliozė. Polisacharidų naudojimą pramoniniu mastu neretai riboja aukšta jų stiklėjimo temperatūra, dėl kurios, apdorojant biopolimerus, prieš jiems suminkštėjant, įvyksta terminė destrukcija. Taip pat, iš krakmolo, chitozano, celiuliozės, pektino gaminamų pakuočių bei plėvelių santykinis pailgėjimas trūkimo metu yra gerokai mažesnis, lyginant su sintetinių polimerų pagrindu suformuotais gaminiiais. Tuo tarpu stipris, tempimo metu bei tampros modulis beveik nenusileidžia ir dažnai yra panašus į rezultatus, gaunamus tiriant gaminius iš iškastinių žaliavų (polietileno, polipropileno ir kt.) [2].

1.2. Chitozas

Vienas iš gausiausiai gamtoje randamų polisacharidų yra chitozas. Tai – linijinės struktūros biopolimeras, sudarytas iš 1,4 jungtimis susijungusių 2-amino-deoksi- β -d-gliukano makromolekulių. Chitozas gaunamas šarminiu deacetilinimo būdu iš chitino, kuris randamas vėžiagyvių bei kai kurių vabzdžių egzoskeletuose. Chitozani būdingas antimikrobinis poveikis daugeliui grybų, mielių ir bakterijų, todėl jis dažnai naudojamas maisto pramonėje. Chitozono plėvelės pasižymi geromis mechaninėmis savybėmis, selektyviu anglies dioksido ir deguonies pralaidumu, tačiau jo naudojimą riboja didelis pralaidumas vandens garams [2, 7].

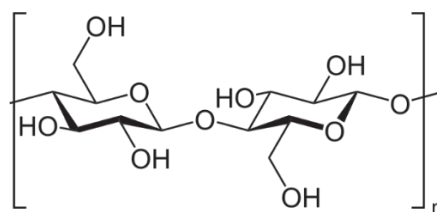
1.3. Krakmolas

Krakmolas – tai biologiškai skaidus, plačiai paplitęs gamtoje biopolimeras, randamas įvairiuose augaluose: kviečiuose, kukurūzuose, ryžiuose, pupelėse, bulvėse. Krakmolo granulės sudarytos iš dviejų pagrindinių polisacharidų: amilozės (20 % – 25 %) ir amilopektino (70 % – 75 %) bei nedidelio kiekio lipidų, baltymų. Amilozė yra linijinės struktūros polimeras, kuriame tarpusavyje susijungę α –1,4–anhidrogliukozės vienetai. Amilopektinas – šakotos struktūros polisacharidas, sudarytas iš gliukozės molekulių, kurios pagrindinėje grandinėje susijungusios α –1,4–glikozidiniu ryšiu, o šoninėse atšakose α –1,6–glikozidiniu ryšiu. Plastikai, suformuoti iš krakmolo, pasižymi selektyviu deguonies pralaidumu, pilnai kompostuojami, tačiau būdingos silpnos mechaninės savybės, didelis jautrumas vandeniui, lyginant su sintetinių polimerų gaminiais. Dėl šių priežasčių mokslininkai, siekdami pagerinti iš krakmolo gaminamus plastikus, dažnai papildomai naudoja ir iškastinės žaliavos polimerus [2, 4, 8].

1.4. Celiuliozė ir jos dariniai

1.4.1. Celiuliozė

Celiuliozė (žr. 1.1 pav.) yra gausiausiai gamtoje randamas linijinės struktūros polisacharidas, kuriame D – gliukozės likučiai tarpusavyje susijungę β –1,4–glikozidinėmis jungtimis. Grandinės daugiausia yra lygiagrečios viena kitos atžvilgiu, o tai leidžia susidaryti kristalinėms sritims [9]. Grynos celiuliozės empirinė formulė yra $(C_6H_{10}O_5)_n$. Pasikartojančių makromolekulių skaičius grandinėje priklauso nuo to, iš kokio šaltinio celiuliozė buvo išgauta [10]. Ji išskiriama iš medienos, medvilnės, kanapių, augalinės kilmės medžiagų, taip pat gali būti susintetinta ir mikroorganizmų. Komerciniams tikslams celiuliozė dažniausiai gaunama iš medvilnės ar medienos plaušo [2].



1.1 pav. Celiuliozės cheminė formulė

Celiuliozė – atsinaujinanti, bioskaidi, pigi, netoksiška, chemiškai stabili žaliava, naudojama bioplastikų gamyboje. Dėl celiuliozei būdingų savybių: stiprių vandenilinių ryšių tinklo, glaudaus makromolekulių išsidėstymo ir didelės molekulinės grandinės ilgio, ji negali būti termiškai apdorojama ar ištirpinama daugelyje tirpiklių (netirpsta vandenyje, poliniuose tirpikliuose) [2, 11,

12]. Celiuliozės stiklėjimo temperatūra (T_g) yra aukštesnė nei terminio skilimo temperatūra, todėl prieš jai suminkštėjant įvyksta terminė destrukcija [13].

Siekiant celiuliozei suteikti termoplastines savybes, ją reikia modifikuoti, o tai dažnai būna sudėtingas procesas. Vieni iš dažniausiai sutinkamų celiuliozės darinių – celiuliozės acetatas (CA), celiuliozės nitratas, CDA bei celiuliozės acetato propionatas [12]. Šiose medžiagose celiuliozės molekulės –OH grupės yra pakeičiamos kitomis [9].

1.4.2. Celiuliozės acetatas

Pramonėje egzistuoja ir gaminama daug celiuliozės darinių, tačiau vieni svarbiausių yra esteriai ir eteriai. Celiuliozė gali būti esterinama ir eterinama per tris hidroksilo grupes, todėl atitinkamai gaunami monoesteriai, diesteriai arba triesteriai [9]. Dalinis hidroksi–grupių pakeitimas acetilo grupėmis sumažina tarp grandinių esančių vandenilinių ryšių kiekį ir padidina makromolekulių atsiskyrimą. Priklausomai nuo acetilinimo laipsnio, polimeras tampa mažiau poliškas, lengviau tirpsta kai kuriuose tirpikliuose, nei gryna celiuliozė [11].

Pakeitimo laipsnis (PL) – tai vidutinis pakeistų celiuliozės hidroksilo grupių skaičius viename anhidrogliukozės vienete. Celiuliozės dariniui, kai visos hidroksilo grupės yra pakeistos kitomis, būdingas PL lygus 3,0. Vykstant cheminėms reakcijoms, kuri –OH grupė reaguos dažniausiai priklauso nuo jos padėties pačioje polimero molekulėje (pvz.: celiuliozės pluošto paviršiuje esančios hidroksilo grupės gali būti visiškai pakeistos kitomis, o pluošto centre esančios – visiškai nesureaguoti). Kai reakcijos vyksta homogeniškai tirpale, galima pasiekti PL tolygų visoje molekulėje.

Acetilinimas skirstomas į dvi rūšis: homogeninį (acetilinta celiuliozė ištirpsta tirpiklyje) ir heterogeninį (pluošto skruktūra išlaikoma ir po acetilinimo celiuliozė neištirpsta tirpiklyje). Acetilinimo metu didelę reikšmę, kiek bus pakeista –OH grupių acetilo grupėmis, turi hidroksilo grupių padėtis celiuliozės molekulėje. Prieš reakciją celiuliozė negali būti ištirpinama, todėl kyla rizika, jog kai kurios molekulės bus visiškai acetilintos, o kitos – ne. Siekiant gauti norimą PL, celiuliozė pirmiausia acetilinama iki celiuliozės triacetato molekulės, kuri ištirpinama tam tikruose tirpikliuose ir po to hidrolizuojama [11].

CA yra celiuliozės acetatinis esteris, naudojamas gaminant įvairius kasdienio vartojimo produktus, tokius kaip tekstilės gaminiai, cigarečių filtrai, plastikinės pakuotės. Lyginant su iš kitų polisacharidų pagamintomis plėvelėmis, CA pasižymi geromis mechaninėmis savybėmis, selektyviu dujų pralaidumu, cheminiu stabilumu. Dėl acetatinių grupių, CA būdingos geresnės vandens garų barjerinės savybės nei celiuliozei (tai aiškinama mažesniu hidroksilo grupių skaičiumi) [14, 15]. Tačiau CA plastikai vis dar yra hidrofiliniai, turintys prastas vandens ir dujų barjerines savybes, kai lyginama su sintetinių polimerų gaminiais [16].

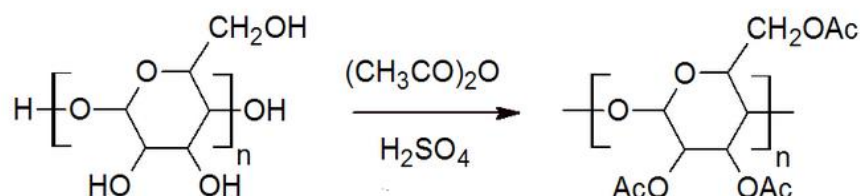
1.4.2.1. Celiuliozės diacetato gavimas

Acetato paruošimas homogeninio acetilinimo būdu gali būti atliekamas trimis etapais:

- 1) pirminis celiuliozės apdorojimas;
- 2) acetilinimas;
- 3) hidrolizė.

Pirminio apdorojimo tikslas yra „atverti“ celiuliozės molekulę, kad būtų pasiektas tolygesnis –OH grupių pakeitimas ir paspartinama pagrindinė acetilinimo reakcija (žr. 1.2 pav.). Pirminio apdorojimo metu dažniausiai naudojama ledinė acto rūgštis.

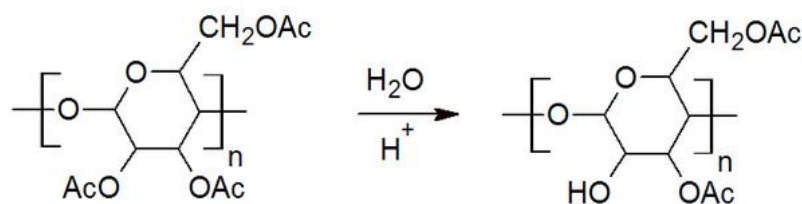
Acetilinimo mišinį paprastai sudaro trys komponentai: acetilinimo agentas, katalizatorius ir tirpiklis. Kaip tirpikliai dažnai naudojami acetatai, acetilinimo agentas – acto rūgšties anhidridas, o katalizatorius – koncentruota sieros rūgštis. Proceso metu gaunamas visiškai acetilintas junginys, žinomas kaip pirminis celiuliozės acetatas arba celiuliozės triacetatas.



1.2 pav. Celiuliozės acetilinimo reakcija

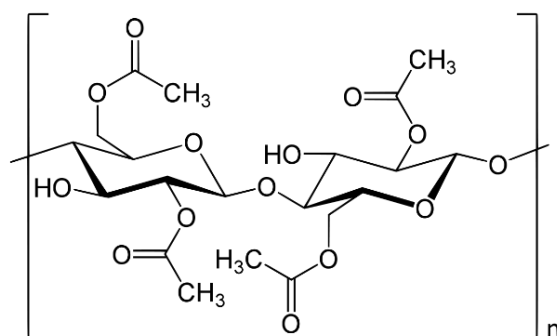
Triacetatas yra didelio kristališkumo laipsnio medžiaga, kuri lydosi 300 °C temperatūroje ir tirpsta nedaugelyje tirpiklių (dažniausiai tirpinimui naudojamas metilenchloridas). Po acetilinimo celiuliozės triacetatas susukamas į pluoštus arba plastifikatorių pagalba išliejamas kaip plėvelė.

Vykdamas hidrolizę (žr. 1.3 pav.), celiuliozės triacetatas apdorojamas vandeniu arba praskiesta acto rūgštimi. Šios reakcijos metu susidaro CDA. Pasiekus reikiamą PL, CDA nusodinamas pridendant vandens į maišomą mišinį, kruopščiai išplaunamas ir džiovinamas elektrinėje ar vakuuminėje krosnyje. CDA dar vadinamas antriniu celiuliozės acetatu. CDA molekulėje PL gali būti 2–2,5, tai parodo, kad 2–2,5 hidroksilo grupių yra pakeistos acetatinėmis. Lyginant su celiuliozės triacetatu, CDA pasižymi žemesne lydymosi temperatūra (230 °C) ir gali būti ištirpinamas pigesniuose tirpikliuose (pvz.: acetone) [11].



1.3 pav. Celiuliozės acetato hidrolizės reakcija

Nors po acetilinimo celiuliozės struktūra tampa tirpi, CDA (žr. 1.4 pav.), dėl aukštos stiklėjimo temperatūros, kaitinamas skyla. CDA perdirbimo į gaminius temperatūra yra artima terminės destrukcijos temperatūrai, todėl norint gauti plastiškas medžiagas, jis yra maišomas su įvairiais plastikliais. Pagrindinis CDA plastiko trūkumas, jog CDA molekulėse esančios polinės hidroksilo grupės gali lengvai sudaryti tarpmolekulinius ir intramolekulinius vandenilinius ryšius, dėl kurių atsiranda didelis tirpalo klampumas, o jo įprastas lydymosi diapazonas tampa artimas stiklėjimo temperatūrai.



1.4 pav. Celiuliozės diacetato cheminė formulė

CDA plastifikavimo metu, plastiklis sudaro santykinai stabilius vandenilinius ryšius su CDA makromolekulių grandinėmis. Šios medžiagos leidžia išlydyti polimerus prieš pasiekiant jų terminės destrukcijos temperatūrą ir sumažina makromolekulių grandinių standumą [11, 17, 18].

Pramonėje dažniausiai naudojami plastifikatoriai yra ftalatai (dimetilo ir dietilo ftalatai), tereftalatai (dioktilo tereftalatas), epoksidai (sojų aliejus) ir alifatinės medžiagos (diacetinas, triacetinas, glicerolis) [19, 20].

Celiuliozei naudojama pakankamai plati plastifikatorių grupė: ftalatai, citratai, glikolio esteriai. Šie junginiai rekomenduojami kaip veiksmingiausi celiuliozės plastikliai. Celiuliozės dariniams rekomenduojami plastifikatoriai yra glikolio eteriai ir jų esteriai, glutaratai, fosfatai, ftalatai, citratai, nes jie gali sąveikauti su polimero grandinėmis [9]. Remiantis literatūra, optimali plastifikatoriaus koncentracija mišiniuose siekia 25–33 % [11].

1.5. Plastifikatoriai

Plastifikatoriai yra svarbi, mažos molekulinės masės, nelakių junginių klasė, plačiai naudojama polimerų pramonėje kaip priedai. Pagrindinė tokių medžiagų paskirtis – pagerinti polimero grandinių lankstumą, santykinį pailgėjimą trūkimo metu, tąsumą, dielektrinę konstantą, palengvinti jo apdirbimą. Plastifikatoriai sumažina polimero stiklėjimo temperatūrą, tampros modulį, standumą, stiprį tempiant, lydalo klampumą, tankį, turi įtakos ir tokioms savybėms kaip kristališkumo laipsnis, optinis skaidrumas, atsparumas ugniai, biologinio skilimo greitis [19]. Šiuo metu daug dėmesio skiriama bioskaidiems, natūralios kilmės plastifikatoriams, kurie pasižymi mažu toksiškumu ir lėta migracija iš plastiko gaminių [21, 22]. Pagal prisijungimą prie polimero grandinių, plastifikatoriai yra skirstomi į išorinius ir vidinius.

1.5.1. Vidiniai plastikliai

Vidiniai plastifikatoriai sąveikauja su polimero grandinėmis sudarydami cheminius ryšius, jie prisijungia kovalentinėmis jungtimis ir tampa produkto dalimi. Vidiniai plastikliai įterpiami vykdant chemines reakcijas, tokias kaip kopolimerizacija, polikondensacija, jie reaguoja su makromolekulėmis, o gauto polimero struktūra tampa sudėtingesnė. Vienas iš dažniausiai naudojamų vidinių plastiklių CDA plastifikavimui yra poli(pieno rūgštis), kuri vykdant kopolimerizacijos reakciją kovalentiniu ryšiu prisijungia prie CDA molekules.

Vidiniai plastikliai dažniausiai turi tokią struktūrą, kuri polimero makromolekulėms suteikia daugiau erdvės judėti viena kitos atžvilgiu ir neleidžia joms suartėti, jog susidarytų vandeniliniai ryšiai. Vienas

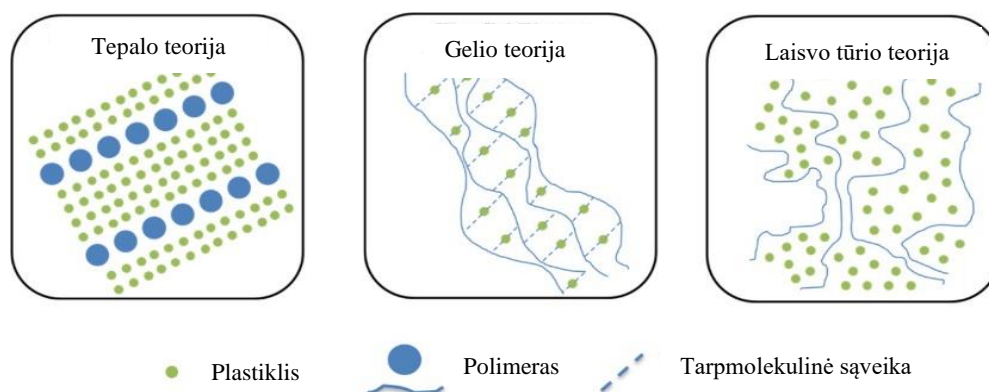
pagrindinių vidinių plastifikatorių privalumų yra lėta migracija iš suformuotų gaminių, todėl pailgėja plastiko naudojimo laikotarpis, stabilumas [19, 20, 21].

1.5.2. Išoriniai plastikliai

Išoriniai plastifikatoriai yra mažo lakumo molekulės, kurioms būdinga fizikinė sąveika su polimero makromolekulių grandinėmis (tarp polimero ir plastifikatoriaus susidaro tokios jėgos kaip dipolio sąveika, vandeniliniai ryšiai), todėl jie gali lengviau migruoti iš kompozicijų, išgaruoti ar būti prarasti ekstrahuojant [19].

Yra išskiriamos 3 teorijos (žr. 1.5 pav.), paaiškinančios išorinių plastiklių veikimo mechanizmą ir poveikį polimerams:

- tepalo teorija. Šiuo atveju plastifikatorius difunduoja įsiterpdamas tarp polimero grandinių ir veikia kaip tepalas, taip sumažindamas tarpmolekulines trintis (makromolekulės lengviau slysta viena kitos atžvilgiu). Plastiklis neleidžia pakartotinai susidaryti standžiai matricai, todėl mažėja polimero deformacija;
- gelio teorija remiasi prielaida, kad plastifikuotas polimeras laikomas trimačiu tinklu, kuriame sujungtos plastifikatoriaus molekulės, o grandinės surištos antrinėmis silpnomis jėgomis (vandenilniais ryšiais, Van der Valso jėgomis). Plastifikatorius nutraukia vandenilinius ryšius tarp polimero grandinių, taip sumažindamas prisirišimo centrų kiekį ir neleidžiamas jiems atsinaujinti. Apibendrinant, teorijoje apie gelį teigiama, jog polimerų standumas atsiranda dėl vidinės sąveikos tarp makromolekulių, o plastifikatoriai sumažina tų sąveikų kiekį [21];
- laisvo tūrio teorija. Laisvas tūris yra vidinė polimero erdvė. Kietas polimeras turi labai mažai tūrio. Pridėjus plastifikatorių padidinamas tarp makromolekulių grandinių esantis laisvas tūris, todėl polimeras tampa minkštas ir guminis. Taip pat, molekulės lengviau juda viena kitos atžvilgiu. Laisvas tūris gaunamas iš grandinės galų, šoninių grandinių ir pagrindinės grandinės judėjimo [23].



1.5 pav. Išorinių plastiklių veikimo teorijos [23]

CDA plastifikavimui dažnai naudojami tokie išoriniai plastikliai kaip triacetinas, diacetinas, citratas, dietilftalatas, trifenilo fosfatas, glicerolio dariniai. Jie padidina bioplastiko lankstumą, eslasingumą ir sumažina stiklėjimo temperatūrą [24].

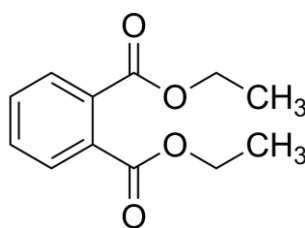
Remiantis moksliniais tyrimais, vieni efektyviausių bioskaidžių ir nekenksmingų gamtai plastiklių yra triacetinas (TA), trietilo citratas (TEC), glicerolis, polietilenglikolis (PEG). Efektyviam CDA

plastifikavimui dažnai rekomenduojami TA ir TEC. TA ir CDA turi panašias funkcines grupes (acetilo), taip pat įrodyta, kad TA gali pagerinti CDA plėvelių standumą. Kai kuriais atvejais plastifikatoriaus pridėjimas į CDA sumažina stiprį tempiant ir gali turėti neigiamą poveikį gaunamo bioplastiko pritaikymui pramonės šakose [25].

Įprastai naudojamas plastiklio kiekis CDA plastifikavimui moksliniuose straipsniuose siekia nuo 15 iki 35 %, priklausomai nuo to, kokių galutinių suformuoto gaminio mechaninių savybių tikimasi [26].

1.5.3. Dietilftalatas

Dietilftalatas (DEP) (žr. 1.6 pav.) yra bespalvis, kartaus, nemalonaus skonio skystis. Ši sintetinė medžiaga dažniausiai naudojama polimerams plastifikuoti. DEP randamas tokiuose gaminiuose kaip: plastikiniai įrankiai, automobilių dalys, dantų šepetėliai, žaislai ir kt. Viena didžiausių problemų, jog DEP iš plastikinių gaminių migruoja pakankamai lengvai, nes nesudaro cheminių ryšių su plastifikuojamu polimeru (DEP naudojamas kaip išorinis plastiklis).

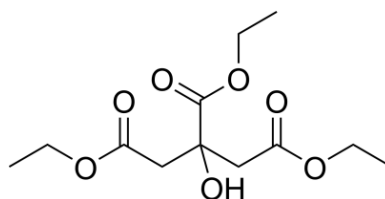


1.6 pav. Dietilftalato cheminė formulė

Dėl gero savo suderinamumo ir didelio efektyvumo, DEP buvo vienas iš daugiausiai naudojamų plastiklių CDA. Tačiau mokslininkams nustatius toksinį poveikį, susijusį su ftalatų junginiais, pramoninis šių plastiklių taikymas buvo gerokai sumažintas [11]. Nustatyta, jog migruodamas iš plastikinių gaminių DEP gali patekti į žmogaus organizmą. Mokslininkų atlikti tyrimai su gyvūnais atskleidė, kad DEP ir jo metabolitai neigiamai veikia graužikų vidaus organus bei reprodukcinę sistemą, gali sukelti vėžį. Nors DEP toksiškumo tyrimai pagrįsti eksperimentais su gyvūnais, o toksiškumo mechanizmas gyvūnams ir žmonėms skirtingas, tarptautinė vėžio tyrimų agentūra (IARC) DEP priskyrė galimiems 2B klasės kancerogenams (mažiau tikėtina, kad jis sukelia vėžį žmonėms) [27].

1.5.4. Trietilcitratas

Citrato esteriai: TEC (žr. 1.7 pav.) (bespalvis, bekvapis, saldaus skonio skystis) ir tributilo citratas, plačiai naudojami kaip netoksiški plastifikatoriai žaisluose, spausdinimo rašaluose, dangose, medicinos gaminiuose, biologiškai skaidžiuose polimeruose, maisto prieduose, kosmetikoje, farmacinėse dangose [28]. Citrato pagrindu pagaminti plastikliai gaunami iš natūralios citrinų rūgšties bei yra netoksiški [29].



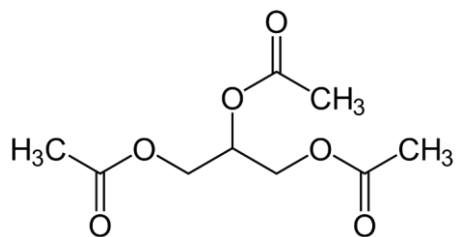
1.7 pav. Trietilcitrato cheminė formulė

S. C. Teixeira su kolegomis tyrė ir lygino TEC bei glicerolio plastiklių įtaką CDA plėvelių terminėms, mechaninėms ir barjerinėms savybėms. Nustatyta, jog TEC efektyviai sumažina stiklėjimo temperatūrą, gautos CDA plėvelės yra termostabilios bei pasižymi geromis mechaninėmis savybėmis. Taip pat, nustatytas žemas vandens garų barjeras lyginant su plėvelėmis, kurios plastifikuotos gliceroliu [30].

Remiantis literatūra, optimalus TEC kiekis naudojamas CDA plastifikavimui yra 30 %. Taikant didesnius TEC kiekius, nukenčia suformuotų gaminių mechaninės savybės, iki nepriimtinių dydžių sumažėja tampros modulis, stipris tempimo metu [25].

1.5.5. Triacetinas

Triacetinas (TA) (žr. 1.8 pav.) yra bespalvis, kartus, aliejingas skystis, įprastai naudojamas kaip maisto priedas, farmacinių produktų užpildas, drėkiklis, plastiklis. Remiantis moksliniais tyrimais, TA aprašomas kaip ypač efektyvus plastifikatorius CDA, yra netoksiškas, todėl laikomas vienu iš perspektyviausiu pakaitu DEP [11]. TA turi aukštą virimo temperatūrą (259 °C), o tai sumažina plastifikatoriaus nuostolius, atsirandančius polimero lydymosi metu [29]. Mokslininkų nustatytas optimalus TA kiekis naudojamas plastifikuoti CDA yra 30 %, esant didesniems jo kiekiams gautų plastikų mechaninės savybės yra nepriimtinos [25].

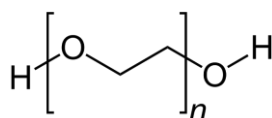


1.8 pav. Triacetino cheminė formulė

A. Charvet su kolegomis plastifikavo CDA tokiais plastikliais kaip DEP ir TA. Mokslininkai pasirinko kelis plastifikatorių kiekius: 15 %, 20 %, 25 % ir 30 %. Nustatyta, jog didėjant plastiklio kiekiui, mažėja CDA stiklėjimo temperatūra (kai plastiklio kiekis 15 %, T_g siekia 135 °C, esant plastiklio kiekiui mišinyje 30 %, CDA T_g yra 100 °C). Geresnėmis mechaninėmis savybėmis pasižymėjo gaminiai, kai naudotas DEP, tačiau nustatyti skirtumai – nedideli. Mokslininkai gavo rezultatus, kad siekiant aukšto atsparumo smūgiams kambario temperatūroje, naudojamas TA kiekis turi būti didesnis kaip 25 % [31].

1.5.6. Polietilenglikolis

Polietilenglikoliai (PEG) (žr. 1.9 pav.), priklausomai nuo molekulinės masės, yra skysti arba kieti polimerai. Mažos molekulinės masės PEG kambario temperatūroje yra skysto pavidalo, o didesnės molekulinės masės PEG – kietos formos. PEG dažnai pasirenkamas kaip plastifikatorius dėl biologinio skaidumo, galimo naudojimo su maistu, taip pat laikomas natūraliu, saugiu, nebrangiu, perdirbamu, aplinkai nekenksmingu ir prieinamu „žaliuoju“ tirpikliu [32, 33]. PEG yra lankstus, vandenyje tirpus polimeras, kuris gali padidinti gaminių patvarumą [29, 34].



1.9 pav. Polietilenglikolio cheminė formulė

C. Z. Chuai ir Z. Zhang'as tyrė skirtingos molekulinės masės PEG įtaką CA plastifikavimui. Pasirinkti plastikliai: PEG–200, PEG–400, PEG–600 ir PEG–800. Naudojamas plastifikatoriaus kiekis receptūrose 30 %. Mokslininkai nustatė, jog kuo didesnės molekulinės masės PEG naudotas, tuo gautos kompozicijos yra klampesnės, todėl sunkėja gaminių formavimas. Geriausias plastifikuoto CDA mechaninės savybės buvo mėginių su PEG–200. Jis pasižymi aukštu šiluminiu stabilumu ir geriausiai išlaiko CDA standumą, kietumą bei efektyviai pagerina santykinį pailgėjimą trūkimo metu [35].

Mokslininkas B. Wang'as su kolegomis tyrė CA plastifikuoto PEG ir TEC kompozicijas. Naudotos plastiklio koncentracijos: 15 %, 20 % ir 25 %. Remiantis infraraudonųjų spindulių (IR) spektroskopinės analizės rezultatais tyrėjai nustatė, kad PEG plastifikavimo mechanizmas sutampa su dažnai naudojamu TEC. PEG sudarė stabilius ir stiprius vandenilinius ryšius su CDA grandinėmis. Taip pat, ištirta, jog PEG sumažina kompozicijos lydalo klampumą ir padidina santykinį pailgėjimą trūkimo metu veiksmingiau nei TEC. Remiantis mokslininkų pateiktais duomenimis, PEG efektyviai sumažino CA stiklėjimo temperatūrą ir padidino lydalo apdorojimo temperatūros diapazoną [18].

1.6. Išorinio plastiklio įsiskverbimas naudojant ultragarsą

Šiuo metu vis daugiau dėmesio skiriama ultragarso (UG) naudojimui chemijos pramonėje. Nepaisant to, iki šiol labai nedaug literatūros aprašo polimerų plastifikavimą naudojant UG. UG gali palengvinti maišymo procesą, pagerinti medžiagų skverbimąsi ir sklidimą, esant poreikiui, sukelti stiprų šiluminių, mechaninį supermaišymo ir kavitacijos poveikį, kurių metu nutrūksta pradiniai vandeniliniai ryšiai. Dėl UG poveikio, atsiranda daugiau reakcijos centrų, taip padidinamas vykstančių cheminių procesų greitis. Be to, naudojant UG, maišymo intensyvumas yra daug didesnis nei mechaninio, nes mišinyje esančios dalelės tolygiai pasiskirsto makroskopiniu mastu, o kavitacijos efektas gali dar labiau homogenizuoti daleles mikroskopiniame lygmenyje [36–39].

UG technologija susideda iš mechaninių bangų taikymo, kurių dažnis viršija 16 kHz. Priklausomai nuo dažnio ir intensyvumo, UG spektrą galima skirstyti į žemo dažnio (20–100 kHz) ir didelės galios ($>1 \text{ W/cm}^2$) bei aukšto dažnio ($>100 \text{ kHz}$) ir mažos galios ($<1 \text{ W/cm}^2$). Mažos galios UG dažniausiai taikomas neinvazinėms ir neardomosioms analizėms, daugiausiai naudojamas medicinoje, kosmetikoje. Maisto pramonėje šio tipo UG bangos taikomos proceso ir kokybės kontrolei. Didelės galios UG gali sukelti medžiagų ar procesų, kuriems jis naudojamas, pokyčius. Todėl dažnai taikomas mikrobu ir fermentų inaktyvinimui, degazavimui, putų šalinimui, masės perdavimo pagreitinimui, cheminių reakcijų greičio padidimui.

UG bangos sklinda oru, vandeniui ir kietomis terpėmis, sukurdamos slėgio svyravimus, kurie sukelia terpėje esančių dalelių vibraciją. Didelės galios UG naudojimo poveikis priklauso nuo sklidimo terpės, proceso parametrų (dažnio, intensyvumo, slėgio, temperatūros, laiko bei kt.).

UG taikymas skystoje terpėje paprasčiausias ir labiausiai paplitęs procesas, kurio pagrindinis vykstantis reiškinys yra kavitacija. Kavitacija atsiranda, kai skystyje esantys mikroburbuliukai didėja dėl UG bangų generuojamų aukšto ir žemo slėgio ciklų, kol tampa nestabilūs, tada suyra, sprogsta, išskirdami daug energijos bei taip sukeldami fizikinius ir cheminius pokyčius. Dažniausiai pasitaikantys fizikiniai reiškiniai yra mikrosrovės, dėl kurių susidaro poros, paviršiaus erozija ir medžiagos patenka į terpę. Taip pat, mikrosrauto veiksnys, kurio metu gali būti suardomos ląstelių membranos, išskiriami tarpląsteliniai fermentai ir pan. Šie fizikiniai reiškiniai dažniausiai vyksta esant žemiems dažniams (20–40 kHz). Kai naudojami aukštesni dažniai, pavyzdžiui 80–100 kHz,

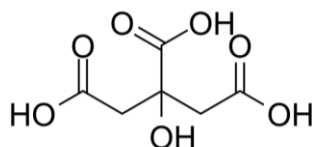
burbuliukų dydis – mažesnis, todėl jiems suirus išsiskiria ne tiek daug energijos, o vyraujantis poveikis daugiausia cheminis.

Kai UG taikomas kietoje terpėje, jis sukelia kintamus medžiagos susitraukimus ir išsiplėtimus, tokiu būdu palengvindamas aplink kietą medžiagą esančių junginių pernešimą ir įsiskverbimą. Dėl UG mechaninio poveikio, kietosios medžiagos viduje gali susidaryti mikrokanalai – taip skatinami masės perdavimo procesai [40].

1.7. Plastiklio prijungimas prie celiuliozės diacetato su citrinų rūgštimi

Išoriniai plastikliai dažnai linkę migruoti, o tai kelia nemenką problemą siekiant gauti ilgai tarnaujančius, stabilius ir nekenksmingus aplinkai bei žmogui plastikus. Todėl vis daugiau dėmesio skiriama plastifikatorių cheminiam prijungimui, nes suardyti cheminius ryšius reikia didesnio energijos kiekio nei fizikinę sąveiką.

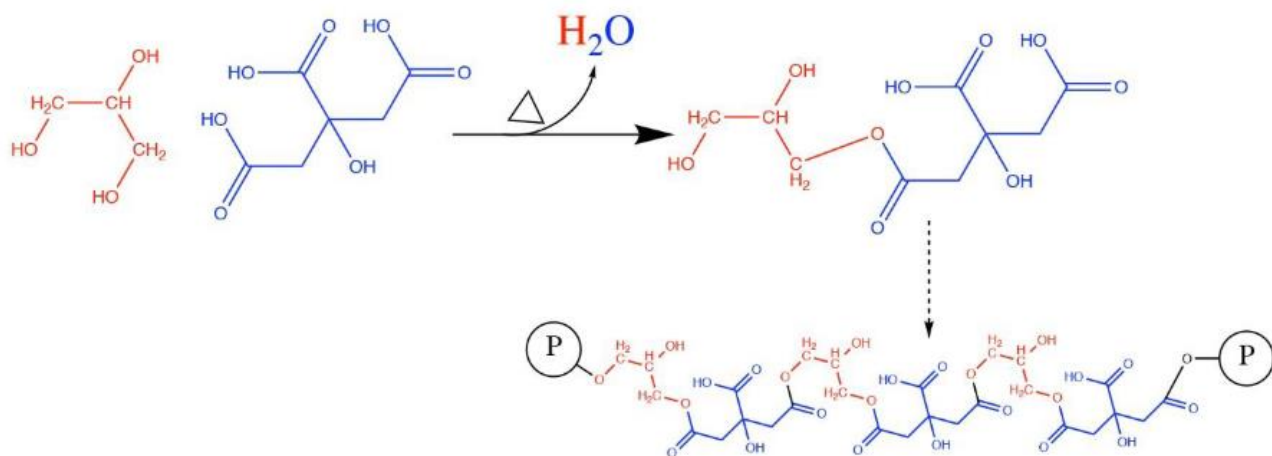
Citrinų rūgštis (žr. 1.10 pav.) yra netoksiška, nebrangi, nekenksminga medžiaga, kurią patvirtino FDA (Amerikos maisto ir vaistų administracija). Ji taikoma siekiant pagerinti krakmolo plastifikaciją, mechanines savybes, o šiuo metu pradėta naudoti ir plastifikuojant CDA [41]. CR dažnai vadinama plastifikatoriumi, ji padidina polimero grandinių judėjimą viena kitos atžvilgiu, sumažina lydalo klampą [1].



1.10 pav. Citrinų rūgšties cheminė formulė

Mokslininkai neseniai susidomėjo galimybėmis vykdyti polikondensacijos ir tinklinimo reakcijas, kurioms nereikalingas katalizatorius ar tirpiklis. Šių reakcijų metu naudojami bioskaidūs polimerai, kurie plastifikuojami junginiais, turinčiais laisvų hidroksilo grupių. Polikondensacijos ir tinklinimo reakcijų metu tarp polimero –OH grupių, naudojamo tinklinimo agento – CR, plastifikatoriaus laisvų hidroksilo grupių susidaro cheminiai ryšiai [42]. Taip plastifikatorius chemiškai prijungiamas prie polimero molekulės ir gerokai lėčiau migruoja iš pagaminto bioplastiko.

Tinklinimo reakcijos metu susidaro kovalentinės diesterinės jungtys tarp polisacharido hidroksilo grupių ir dviejų karboksilo grupių (žr. 1.11 pav.). Nustatyta, jog polimerizacijos reakcija tarp CR ir plastiklio gali vykti santykinai žemoje temperatūroje – 70 °C. Remiantis literatūra, dikarboksilo ir polikarboksilo rūgštys (pvz.: CR) veikia kaip polisacharidų tinklinimo agentai [43]. Pirmiausia CR reaguoja su plastifikatoriumi, kuris turi laisvų –OH grupių. Tuomet tinklinimo reakcijos metu, esant aukštesnei nei 100 °C temperatūrai, išgaruoja vanduo, o gautas CR ir plastifikatoriaus polimeras prisijungia prie CDA, susidarant naujiems cheminiams ryšiams. Tinklinimo reakcija vykdoma aukštoje temperatūroje, kuri siekia 150–200 °C [1]. Po reakcijos susiformuoja trimatis tinklas, dėl kurio susidarymo sumažėja produkto tirpumas vandenyje, pagerinamos mechaninės ir barjerinės plastikų savybės. Vienas iš CR privalumų, jog nesureagavusi ji nėra kenksminga gyviesiems organizmams migracijos iš gaminių atveju bei gali veikti kaip plastifikatorius [43].



1.11 pav. Tinklinimo reakcija su citrinų rūgštimi ir gliceroliu [1]

P. Cuadro su kitais mokslininkais, siekdami sumažinti PEG migravimą ir išplovimą iš kompozicijų su CA pluoštu, vykdė tinklinimo reakciją. Kaip tinklinimo agentas naudota CR. Reakcija vykdyta 150 °C temperatūroje, 3 min. Mokslininkai ruošė kompozicijas, kuriose naudotas 10 % PEG (plastiklis) ir 5 %, 10 % bei 20 % CR kiekis. Tyrėjai nustatė, jog CR ir PEG chemiškai prisijungia prie CA, o susidarę nauji cheminiai ryšiai sumažina PEG išplovimą iš celiuliozės pluoštų. Remiantis literatūra, optimaliausia kompozicija gauta, kai naudotas CR kiekis siekė 5 %, o PEG – 10 % [44].

Šio darbo metu didžiausias dėmesys skiriamas aplinkai ir žmogui nekenksmingų priedų pasirinkimui ir jų įtakos tyrimams plastifikuojant CDA. Citrato pagrindu pagaminti plastikliai, pavyzdžiui TEC, gali būti gaunami iš CR. Jie yra netoksiški, o sumaišyti su CDA, sumažina jos stiklėjimo temperatūrą, tampros modulį, pagerina santykinę pailgėjimą. Paprastas trigliceridas – TA, dažnai naudojamas kaip maisto priedas, turi aukštą virimo temperatūrą, todėl polimero lydalo apdorojimo metu patiriami mažesni plastiklio nuostoliai (plastifikatorių virimo temperatūros pateiktos lentelėje 1.1). PEG yra vandenyje tirpus, lanksčiomis makromolekulių grandinėmis pasižymintis plastiklis, kuris taip pat efektyviai sumažina CDA stiklėjimo temperatūrą. Remiantis literatūra, didėjant plastifikatoriaus kiekiui mišiniuose, plastiko bioskaidumo greitis taip pat didėja [45, 46], todėl šiame darbe siekiama parinkti optimalų plastiklį bei jo kiekį, formuojant gaminius iš CDA.

1.1 lentelė. Plastifikatorių virimo temperatūros

Plastifikatorius	Virimo temperatūra (°C)
Triacetinas (TA)	259
Trietilcitratas (TEC)	169
Polietilenglikolis 200 (PEG)	150

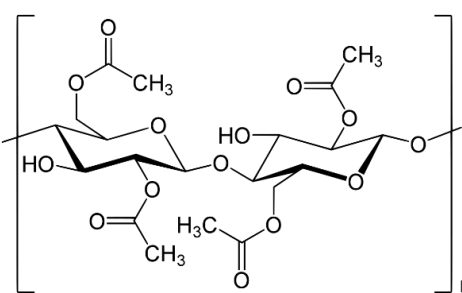
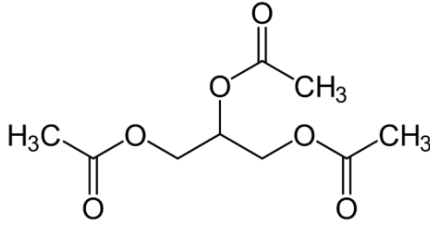
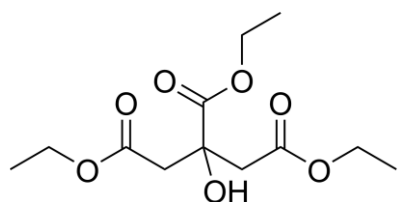
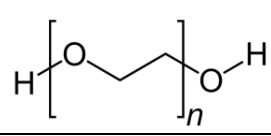
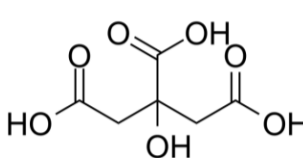
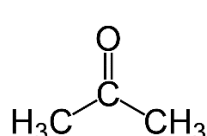
2. Tiriamoji dalis

2.1. Medžiagos ir metodai

2.1.1. Naudotos medžiagos

Darbo metu naudotos medžiagos pateiktos 2.1 lentelėje. Medžiagos prieš naudojimą nebuvo papildomai grynintos.

2.1 lentelė. Darbe naudotos medžiagos ir jų cheminės formulės

Medžiagos pavadinimas, gamintojas, kilmės šalis	Santrumpa	Cheminė formulė
Celiuliozės diacetatas (Cerdia diacetilceliuliozė), <i>DP Acetate</i> , Lietuva *Kompozicijose naudotas CDA turintis 2,6 % drėgmės.	CDA	
Triacetinas (<i>Sigma – Aldrich</i> , JAV)	TA	
Trietilcitratas (<i>Sigma – Aldrich</i> , JAV)	TEC	
Polietilenglikolis 200 (<i>Serva Feinbiochemica</i> , Vokietija)	PEG	
Citrinų rūgštis (<i>Eurochemicals</i> , Vilnius)	CR	
Acetonas (<i>Sigma – Aldrich</i> , JAV)	–	

2.2. Tyrimų metodai

2.2.1. Termoplastinio celiuliozės diacetato kompozicijų ruošimas

Termoplastinio mišinio ruošimui naudotas CDA, PEG, TA ir TEC. CDA žaliava mechaniškai susmulkinta rutuliniu malūnu, po to siojant atskirta 0,16 – 0,63 μm dalelių dydžio frakcija. CDA sumaišytas su atitinkamais plastikiais: PEG, TA, TEC. Dalis paruoštų mėginių veikiami UG, kompozicijos sudedamos į plastikinius maišelius ir patalpinamos į vonelę 5/1575, kuri sujungta su UG generatoriumi K 8 (*Meinhardt Ultraschalltechnik*, Vokietija) (dažnis 850 kHz, galia 1,8 W/cm²). Visi mėginiai veikti UG vienodomis sąlygomis. Po to, kompozicijos laikomos 24 val. kambario temperatūroje sandariuose plastikiniuose maišeliuose. UG veikimo trukmė ir naudoti medžiagų kiekiai pateikti 2.2 lentelėje.

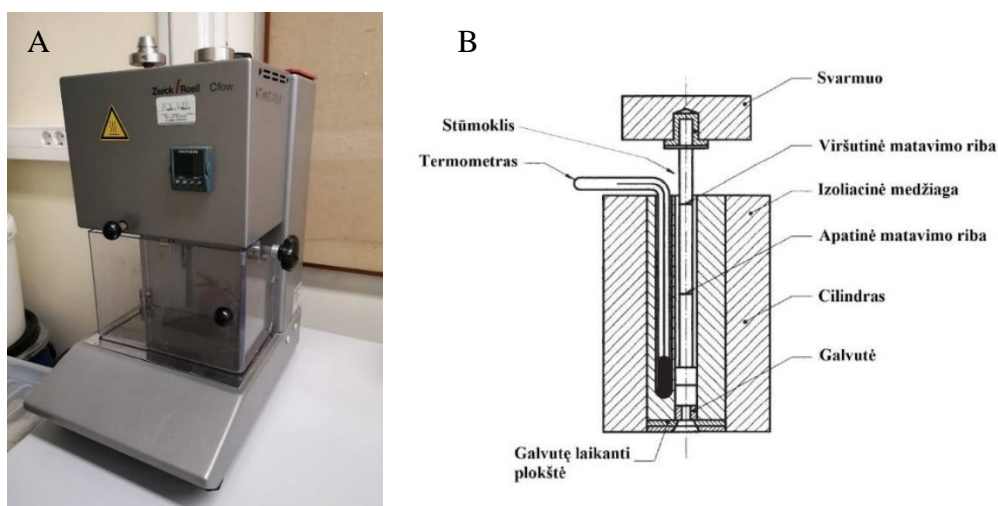
2.2 lentelė. Paruoštos termoplastinės CDA kompozicijos

Bandinio Nr.	Bandinio pavadinimas	Naudotas plastikis	Plastiklio kiekis masės dalimis, %	CDA masės kiekis dalimis, %*	UG veikimo trukmė, val.
1	CDA	–	–	100	–
2	CDA-TEC15	TEC	15	85	–
3	CDA-TEC15-2U		15	85	2
4	CDA-TEC25		25	75	–
5	CDA-TEC25-1U		25	75	1
6	CDA-TEC25-2U		25	75	2
7	CDA-TEC25-4U		25	75	4
8	CDA-TEC35		35	65	–
9	CDA-TEC35-2U		35	65	2
10	CDA-TA15		TA	15	85
11	CDA-TA15-2U	15		85	2
12	CDA-TA25	25		75	–
13	CDA-TA25-1U	25		75	1
14	CDA-TA25-2U	25		75	2
15	CDA-TA25-4U	25		75	4
16	CDA-TA35	35		65	–
17	CDA-TA35-2U	35		65	2
18	CDA-PEG15	PEG	15	85	–
19	CDA-PEG15-2U		15	85	2
20	CDA-PEG25		25	75	–
21	CDA-PEG25-2U		25	75	2
22	CDA-PEG35		35	65	–
23	CDA-PEG35-1U		35	65	1
24	CDA-PEG35-2U		35	65	2
25	CDA-PEG35-4U		35	65	4

* lentelėje pateiktas CDA kiekis nurodytas su drėgme, kompozicijose CDA naudotas turintis 2,6 % drėgmės.

2.2.2. Masinio takumo rodiklio nustatymas

Plasitifikuotų CDA kompozicijų ar granulių masinio takumo rodiklio nustatymui naudotas plastomatis Cflow (Zwick/Roell, Vokietija) (žr. 2.1 pav., A), jo schema pateikta 2.1 B paveikslėlyje. Naudotas galvutės ilgis – $8,000 \pm 0,025$ mm, vidinis skersmuo – $2,095 \pm 0,005$ mm. Prieš atliekant tyrimą plastomatis šildomas 5 min. Tyrimas atliktas 190 °C temperatūroje, mėginių apkrova – 5 ir 10 kg.



2.1 pav. Masinio takumo rodiklio nustatymo prietaisai: A – Cflow plastomatis, B – plastomačio schema

Atsveriamą 5 g bandinių, jais užkraunamas plastomačio cilindras, kompozicijos supresuojamos naudojant metalinę lazdelę, įstatomas stūmoklis, laukiama 20 s (kol nusistovi temperatūros rodmenys), tuomet uždedamas svoris. Ekstruduota gija nupjaunama kas 20 s nukirtimo mechanizmu. Gauti mėginiai surinkti ir pasverti analitinėmis svarstyklėmis (to pačio mišinio bandinių skaičius ne mažesnis nei 8). Iš gautų svorių išvedamas masės vidurkis ir taikant 2.1 formulę, apskaičiuojamas masinio takumo rodiklis (MFR). MFR nustatytas pagal ISO 527–3 standartų reikalavimus.

$$MFR(\theta; m_{nom}) = \frac{t_{ref} \times m}{t} \quad 2.1$$

čia MFR – masinio takumo rodiklis, g/10 min;

θ – bandinio klampiatakės būsenos temperatūra, °C;

m_{nom} – nominalioji apkrova, kg;

t_{ref} – ataskaitinė trukmė, s;

m – vidutinė nukirstų gijų masė, g;

t – bandinio nukirtimo intervalas, s.

2.2.3. Plėvelių formavimas iš celiuliozės diacetato acetono tirpalų

CDA acetono tirpalai plėvelių liejimui paruošiami acetone ištirpinant reikiamą kiekį CDA kompozicijų ar granulių. Visais atvejais naudojamas toks kompozicijų kiekis, jog acetoniniame tirpale CDA polimero koncentracija būtų 13 %, o tirpalų klampa 1100 mPa·s. Plėvelės suformuotos naudojant sukamojo liejimo prietaisą SPIN 150-v3-NPP (SPS – Europe BV, Nyderlandai, žr. 2.2 pav.). Liejimo parametrai: pagreitis 1000 aps/min², rotoriaus sukimosi greitis – 500 aps/min, liejimo trukmė 300 s.



2.2 pav. SPIN 150-v3-NPP plėvelių liejimo įrenginys

2.2.4. Celiuliozės diacetato su citrinų rūgštimi kompozicijų ruošimas

CDA žaliava sumaišoma su plastikliu PEG. Į paruoštą termoplastinę CDA kompoziciją dedama CR, naudotas jos kiekis: 1 % nuo CDA masės. Mišinio komponentai maišyti 10 min. Paruoštos kompozicijos sudedamos į plastikinius maišelius. Jie patalpinami į vonelę 5/1575, kuri sujungta su UG generatoriumi K 8 (Meinhardt Ultraschalltechnik, Vokietija) (dažnis 850 kHz, galia 1,8 W/cm²). UG veikiama 2 val. Po to, kompozicijos laikomos 24 val. kambario temperatūroje. Naudoti medžiagų kiekiai pateikti 2.3 lentelėje.

2.3 lentelė. Termoplastinės CDA kompozicijos su PEG ir CR

Bandinio Nr.	Bandinio pavadinimas	Naudotas plastiklis	Plastiklio kiekis, masės dalimis %	CR kiekis masės dalimis, nuo CDA masės, %	UG veikimo trukmė, val.
1	CDA-PEG35-CR	PEG	35	1	–
2	CDA-PEG35-CR-2U	PEG	35	1	2

2.2.5. Tirpalų reologinių savybių tyrimai

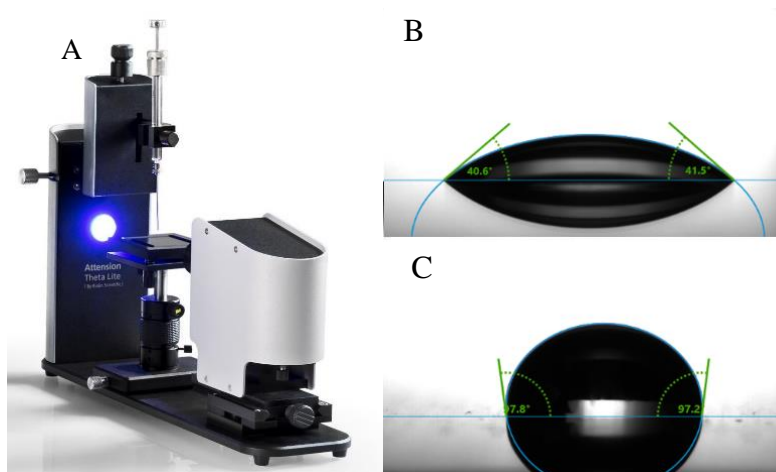
CDA acetono tirpalų klampa nustatyta rotaciniu viskozimetru „RheoTec RC02-R“ (Messtechnik GmbH, Vokietija). Tyrimo metu naudota verpstė – TR9, temperatūra – 23 °C.

2.2.6. Plėvelių mechaninių savybių tyrimai

Plėvelių mechaninių savybių tyrimas atliktas naudojant ZWICK/ROELL BDO–FBO.5TH (*Zwick GmbH*, Vokietija) tempimo mašiną. Tyrimams naudotos iš CDA acetono tirpalų išlietos plėvelės, kurios 48 val. kondicionuotos 24 °C temperatūroje, 45±1 % santykinėje oro drėgmėje. Po to, sukarpytos į juosteles (ilgis 120–150 mm, plotis 15 mm, storis ~20 μm). Tyrimo metu naudotas atstumas tarp gnybtų L=10 mm. Iš gautų tempimo kreivių nustatytos mechaninės charakteristikos: stipris tempiant, santykinis pailgėjimas, tampros modulis. Tyrimuose naudotas tos pačios rūšies bandinių skaičius ne mažesnis nei 5.

2.2.7. Vilgymo kampo nustatymas

Plėvelių vilgymo kampo nustatymas atliktas naudojant Biolin Scientific Theta Lite 101 (*Biolin scientific*, Vokietija) prietaisą. Ant plėvelės paviršiaus užlašintas ~20 μl vandens lašas ir nustatytas jo vilgymo kampas. Tyrimas atliktas kambario temperatūroje. Analizatoriaus nuotrauka (žr. 2.3 pav. A) ir plėvelių hidrofiliinis (žr. 2.3 B), hidrofobinis (žr. 2.3. C) vandens vilgymo kampas pateiktas 2.3 paveikslėlyje.



2.3 pav. Vilgymo kampo nustatymas: A – Biolin Scientific Theta Lite 101 prietaisas; B – hidrofiliinis paviršius; C – hidrofobinis paviršius¹

2.2.8. Infraraudonųjų spindulių spektroskopinė analizė

Termoplastinės CDA kompozicijos ir granulės charakterizuotos užrašius infraraudonųjų spindulių spektrus (bangos skaičius nuo 4000 cm⁻¹ iki 515 cm⁻¹). IR atspindžio spektrai užrašyti naudojant prietaisą FT–IR Frontier (*Perkin Elmer*, JAV).

2.2.9. Termogravimetrinė analizė

Plastifikuotų CDA kompozicijų ir granuliu termogravimetrinė analizė atlikta naudojant terminį analizatorių TGA 4000 (*Perkin Elmer*, JAV), inertinėje azoto aplinkoje, temperatūra keliami 10 °C/min greičiu. Azoto dujų srauto debitas 20 ml/min, bandinių masė apie 10 mg. Bandiniai prieš tyrimą 24 val. laikyti kondicionavimo kameroje (temperatūra – 24 °C, santykinė oro drėgmė 45±1 %). Mėginių terminės destrukcijos temperatūros nustatytos iš termogramų, taikant liestinių metodą.

¹ <https://www.morphotonics.com/research-and-development/contact-angles/>

2.2.10. Rezultatų tikslumo ir patikimumo įvertinimas

Tyrimų metu gautų rezultatų aritmetiniai vidurkiai \bar{x} apskaičiuoti naudojant 2.2 formulę, o standartiniai nuokrypiai x – 2.3 formulę:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \times 100\% \quad 2.2$$

čia:

x_i – tiriamasis atsitiktinis dydis;

n – rezultatų skaičius.

$$x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad 2.3$$

čia:

$(x_i - \bar{x})$ – atsitiktinio rezultato nuokrypis nuo aritmetinio vidurkio;

n – rezultatų skaičius.

2.3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

2.3.1. Optimalių sąlygų parinkimas termoplastinio celiuliozės diacetato kompozicijų ruošimui

Kompozicijoms ruošti naudotų CDA dalelių dydis buvo nuo 0,16 μm iki 0,63 μm , frakcija pateikta 2.4 pav. Atlikus bandymus nustatyta, kad esant didesnėms nei 0,63 μm žaliavos dalelėms, plastiklis nepakankamai vilgo polimero paviršių, todėl gaunami netolygūs mišiniai, o apdorojimo metu, prieš suminkštėjant CDA, įvyksta jo terminė destrukcija. Naudojant mažesnes nei 0,16 μm daleles, dėl mechaninio susmulkinimo, gali būti pasiekta per didelė CDA makromolekulių grandinių destrukcija, o tai turi įtakos gaunamo produkto savybėms.



2.4 pav. Susmulkinto CDA frakcija, kai dalelių dydis 0,16–0,63 μm

Remiantis literatūra, darbo metu pasirinkti naudoti plastiklių kiekiai: 15 %, 25 %, 35 %. Esant didesnėms nei 40 % plastifikatorių koncentracijoms mišiniuose, nustatomas per didelis tampros modulio ir stiprio sumažėjimas. Naudojant mažesnius plastiklių kiekius nei 15 %, CDA nėra pakankamai plastifikuojamas, todėl įvyksta polimero terminė destrukcija [26].

Siekiant, kad plastiklis lėčiau migruotų iš ruošiamų kompozicijų, efektyviau prisijungtų prie makromolekulių grandinių ir geriau plastifikuotų CDA, šio darbo metu taikytas UG. Pasirinktas aukšto dažnio ir didelės galios UG įrenginys, kuris sukelia kietų medžiagų susitraukimus, išsiplėtimus, taip palengvindamas mažamolekulinių junginių pernešimą ir įsiskverbimą tarp polimero grandinių bei padidindamas vykstančių cheminių reakcijų, masės perdavimo procesų greitį [40].

2.3.2. Masinio takumo rodiklio nustatymas celiuliozės diacetato kompozicijoms

Siekiant įvertinti skirtingų plastiklių: TA, TEC, PEG, jų kiekių: 15 %, 25 %, 35 % ir UG poveikio įtaką CDA plastifikavimui, nustatytas kompozicijų masinio takumo rodiklis. Takumo rodiklis apibūdina medžiagų plastines deformacijas pasirinktoje, šiuo atveju 190 $^{\circ}\text{C}$ temperatūroje. Kuo didesnė MFR vertė, tuo plastiko kompozicija lengviau teka ir yra lengviau formuojama. Termoplastinių bandinių gijų pavyzdžiai, suformuoti plastomačiu, pateikti 2.5 paveikslėlyje.



2.5 pav. Termoplastinio CDA gijos

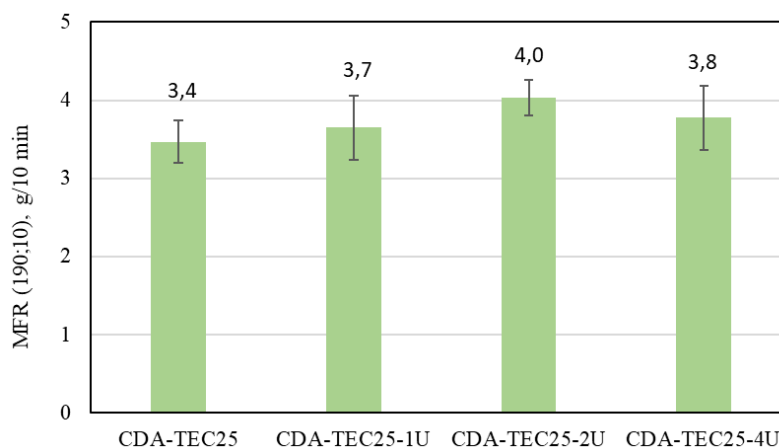
Darbe paruoštos CDA termoplastinės kompozicijos ir masinio takumo rodikliui tirti naudotos apkrovos pateiktos 2.4 lentelėje.

2.4 lentelė. Darbo metu paruoštos ir tirtos termoplastinio CDA kompozicijos

Bandinio Nr.	Bandinio pavadinimas	Naudotas plastikis	Plastiklio kiekis masės dalimis, %	UG veikimo trukmė, val.	Takumo rodikliui tirti naudota apkrova, kg
1	CDA	–	–	–	–
2	CDA-TEC15	TEC	15	–	–
3	CDA-TEC15-2U		15	2	–
4	CDA-TEC25		25	–	10
5	CDA-TEC25-1U		25	1	10
6	CDA-TEC25-2U		25	2	10
7	CDA-TEC25-4U		25	4	10
8	CDA-TEC35		35	–	5
9	CDA-TEC35-2U		35	2	5
10	CDA-TA15		TA	15	–
11	CDA-TA15-2U	15		2	–
12	CDA-TA25	25		–	10
13	CDA-TA25-1U	25		1	10
14	CDA-TA25-2U	25		2	10
15	CDA-TA25-4U	25		4	10
16	CDA-TA35	35		–	5
17	CDA-TA35-2U	35		2	5
18	CDA-PEG15	PEG	15	–	–
19	CDA-PEG15-2U		15	2	–
20	CDA-PEG25		25	–	–
21	CDA-PEG25-2U		25	2	–
22	CDA-PEG35		35	–	10
23	CDA-PEG35-1U		35	1	10
24	CDA-PEG35-2U		35	2	10
25	CDA-PEG35-4U		35	4	10

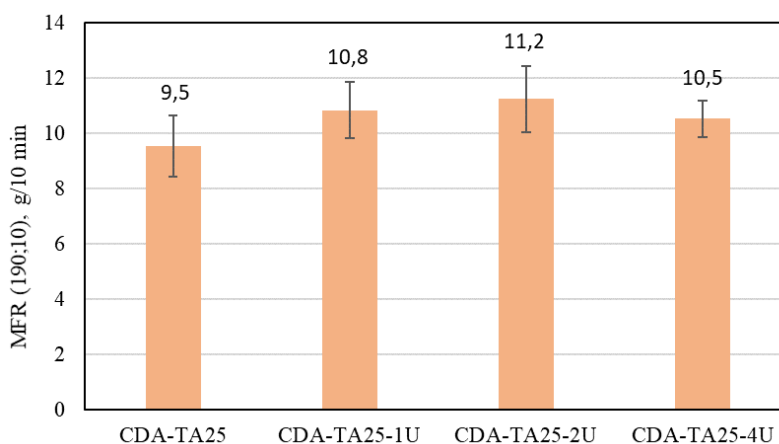
Atliekant masinio takumo rodiklio nustatymo tyrimą, kai kuriose kompozicijose, prieš išsilydant CDA pastebima jo terminė destrukcija, bandiniai tamsėja. Šis reiškinys pastebėtas CDA–PEG25, CDA–PEG25–2U mėginiams bei bandiniams, kurių plastifikavimui naudotas 15 % plastiklio kiekis. Iš tyrimo metu gautų rezultatų, galima teigti, kad CDA stiklėjimo temperatūrai sumažinti iki tinkamos apdirbimui, reikalingi didesni nei 15 % TA ir TEC bei 25 % PEG kiekiai kompozicijose.

Kompozicijų, plastifikuotų 25 % TEC, masinio takumo rodiklio rezultatai pateikti 2.6 paveikslėlyje. Iš rezultatų matyti, kad bandinių masinio takumo vertės siekė 3,4–4,0 g/10 min. MFR padidėjimas būdingas mėginiais, kurie veikti UG 2 val. Bandinio CDA–TEC25–2U takumo rodiklis buvo ~18 % didesnis nei CDA–TEC25.



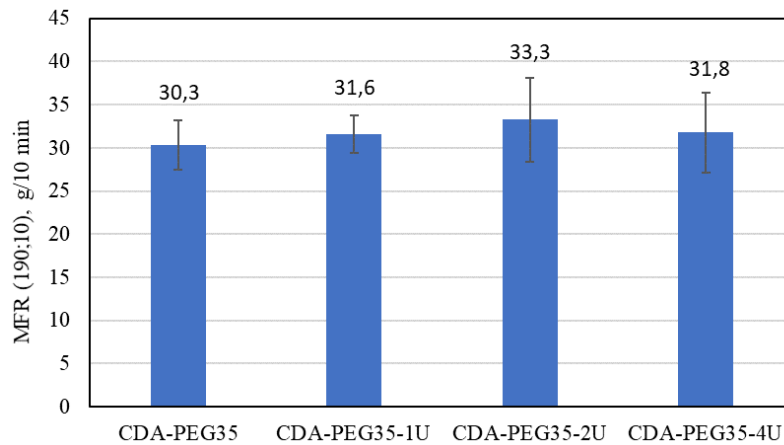
2.6 pav. CDA kompozicijų, plastifikuotų 25 % TEC, takumo rodiklis

CDA kompozicijų, plastifikuotų 25 % TA, masinio takumo rodiklio rezultatai pateikti 2.7 pav. Bandinių su TA priedu takumo rodiklis siekia nuo 9,5 g/10 min iki 11,2 g/10 min ir yra beveik 3 kartus didesnis lyginant su TEC plastifikuotais CDA mėginiais. Taip pat, nustatyta, kad 2 val. UG veiktos kompozicijos turėjo ~18 % didesnę MFR nei CDA–TA25 bandiniai.



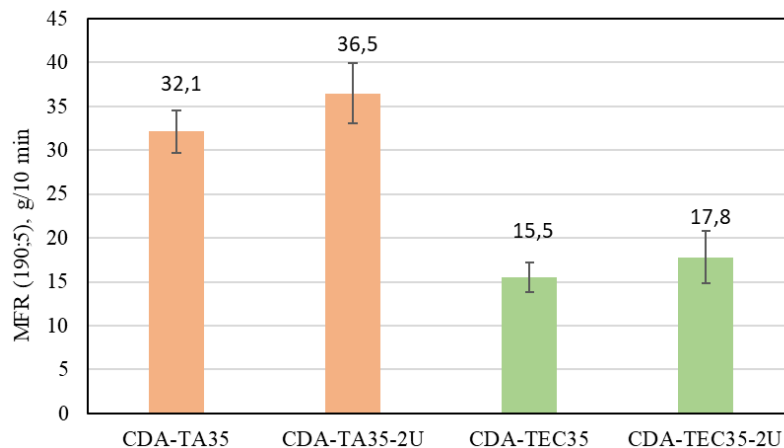
2.7 pav. CDA kompozicijų, plastifikuotų 25 % TA, takumo rodiklis

CDA kompozicijų, plastifikuotų 35 % PEG, takumo rodiklio vertės siekia 30,3–33,3 g/10 min. Rezultatai pateikti paveikslėlyje 2.8. Remiantis duomenimis, CDA–PEG35–2U bandinių takumo rodiklio vertės gautos iki 10 % didesnės nei bandinių, kurie neveikti UG.



2.8 pav. CDA kompozicijų, plastifikuotų 35 % PEG, takumo rodiklis

Kompozicijų, kurios plastifikuotos TA ar TEC, o plastiklių kiekis mišinyje 35 %, masinio takumo rodiklio rezultatai pateikti 2.9 paveikslėlyje. CDA-TA35, CDA-TA35-2U bandinių takumo rodiklio vertės siekia 32,1–36,5 g/10 min ir yra 2 kartus didesnės nei mėginių plastifikuotų 35 % TEC. Nepriklausomai nuo plastifikatoriaus rūšies, UG veiktų kompozicijų takumo rodiklis didesnis ~15 %.



2.9 pav. CDA kompozicijų, plastifikuotų 35 % TA ar TEC, takumo rodiklis

Remiantis 2.6–2.9 paveikslėliuose pateiktais rezultatais, nustatyta, kad masinio takumo rodiklis priklauso nuo kompozicijose naudojamo plastifikatoriaus, jo kiekio bei UG poveikio. Bandinių, veiktų UG, takumo rodiklis yra iki 20 % didesnis nei mėginių, kuriems netaikytas UG. Iš rezultatų galima matyti, jog didžiausios takumo rodiklio vertės nustatytos CDA kompozicijose plastifikuotose PEG ir TA junginiu. Tyrimo metu nustatyta, kad optimali UG veikimo trukmė 2 val., nes po 4 val., nepriklausomai nuo plastifikatoriaus rūšies, takumo rodiklis mažėja.

Masinio takumo rodiklio vertės yra svarbios, kai gaminiai formuojami ekstruzijos būdu. Polimero mišinys dažnai leidžiamas per nedidelių matmenų, siauras ertmes. Jeigu gaunamos mažos masinio takumo rodiklio reikšmės, tuomet formavimo metu, nors ir taikomi dideli slėgiai, polimerinė medžiaga neužpildo visų ertmių bei pradeda vykti jos terminė destrukcija.

2.3.3. Optimalių sąlygų parinkimas plėvelių liejimui

Kompozicijų mechaninių savybių nustatymui naudotos plėvelės suformuotos iš CDA acetono tirpalų. Atliekant tyrimus svarbu gauti reikiamo storio, tolygias plėveles, kad būtų išvengta didelių rezultatų paklaidų ar sudėtingo liejimo proceso. Pramonėje plačiausiai naudojamų pakavimo plėvelių storis yra 15–25 μm . Šio tyrimu metu siekta parinkti sąlygas, jog būtų gautos tolygios, vientisos, optimalaus storio plėvelės. Iš CDA acetono tirpalų plėvelės suformuotos sukamojo liejimo principu. Visiems bandiniams lieti naudotos vienodos sąlygos: rotoriaus išsukimo pagreitis 1000 aps/min^2 , sukimosi greitis – 500 aps/min , liejimo trukmė 300 s. Rezultatai pateikti 2.5 lentelėje.

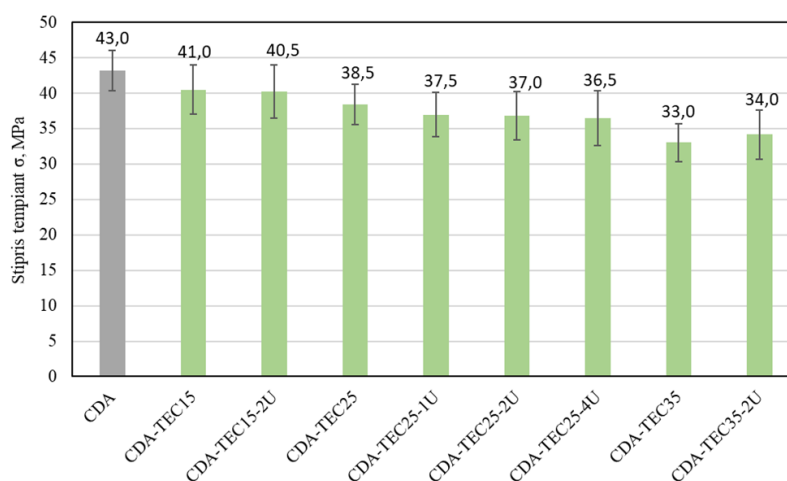
2.5 lentelė. CDA acetono tirpalų ir suformuotų plėvelių charakteristikos

CDA koncentracija %	CDA tirpalo klampa, mPa·s	Plėvelės storis μm ir išvaizda
11	500	12 μm storio, tolygi plėvelė
13	1100	20 μm storio, tolygi plėvelė
16	3300	25 μm storio, netolygi plėvelė

Remiantis gautais rezultatais nustatyta, kad plėvelės, suformuotos iš 11 % CDA polimero tirpalo, yra plonos, mechaniškai silpnos, lengvai plyšta, todėl nebuvo tinkamos tolimesniems tyrimams. Tuo tarpu, plėvelės, išlietos naudojant 13 % acetoninius CDA tirpalus, gautos tolygios ir optimalaus storio – 20 μm . 16 % CDA acetoniniai tirpalai nėra tinkami plėvelių formavimui dėl didelės jų klamos ir sudėtingo liejimo proceso bei suformuojamu netolygių plėvelių.

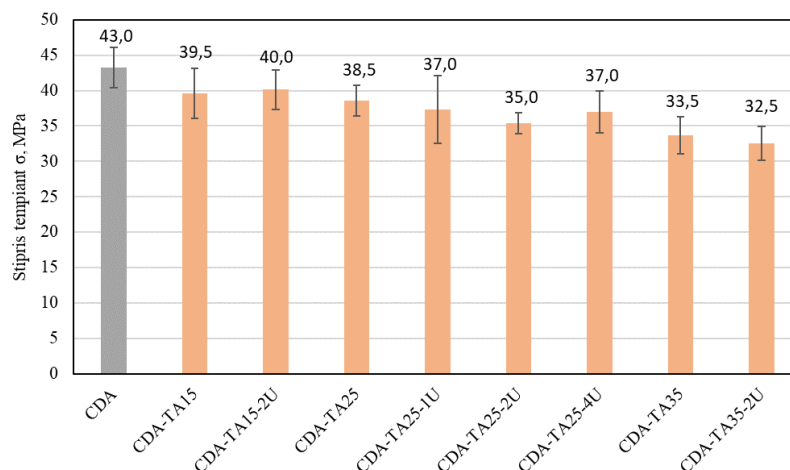
2.3.4. Termoplastinių celiuliozės diacetato plėvelių mechaninės savybės

Siekiant suprasti, kur bus galima pritaikyti polimerą, svarbu nustatyti jo mechanines savybes. Mechaninėms savybėms charakterizuoti, pasirinkti 3 pagrindiniai parametrai: stipris tempimo metu, santykinis pailgėjimas ir tampros modulis. Plastifikuoto CDA mechaninės savybės nustatytos tiriant plėveles, išlietas iš CDA kompozicijų acetono tirpalų (CDA koncentracija tirpaluose – 13 %). Kaip kontrolė naudojama CDA plėvelė be priedų. CDA mėginių su TEC rezultatai pateikti 2.10 paveikslėlyje. Plastifikuotų plėvelių stipris mažėja, didėjant TEC koncentracijai, ir siekia 33–41 MPa. Gauti rezultatai rodo, kad UG turi nežymią įtaką stiprio sumažėjimui (iki 4 %) lyginant su UG neveiktais mėginiais.



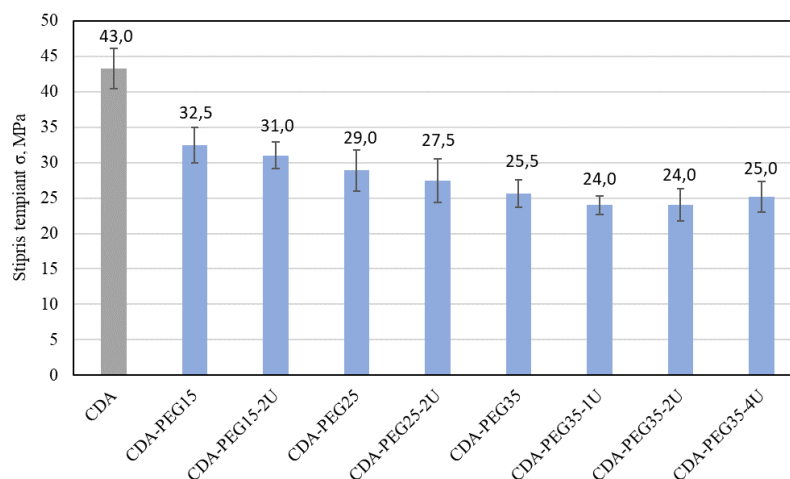
2.10 pav. CDA plėvelių, plastifikuotų TEC, stipris tempiant

CDA plėvelių, plastifikuotų TA, stiprio tempiant rezultatai pateikti 2.11 paveikslėlyje. Darbo metu nustatyta, jog didėjant plastiklio koncentracijai, plėvelių stipris sumažėja 7–20 %, lyginant su kontroliniais CDA bandiniais. UG veiktų kompozicijų mėginiai beveik visais atvejais turėjo nuo 1 iki 5 % mažesnę stiprį tempimo metu nei neveikti UG. Plėvelių su TA priedu stiprio vertės yra artimos TEC plastifikuotiems bandiniams.



2.11 pav. CDA plėvelių, plastifikuotų TA, stipris tempiant

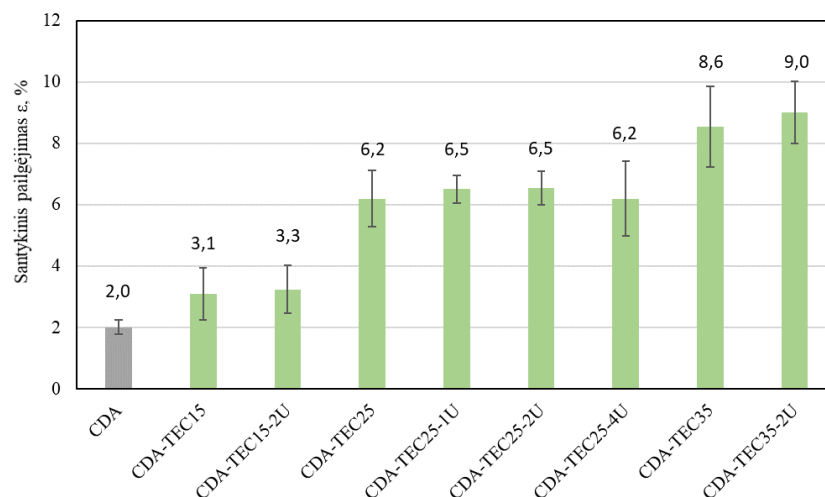
Plėvelių, plastifikuotų PEG junginiu, rezultatai pateikti 2.12 paveikslėlyje. Galima pastebėti, kad didėjant plastifikatoriaus kiekiui, bandinių stipris sumažėja 25–44 %, lyginant su kontroline CDA plėvele. UG veiktų mėginių stipris taip pat gautas 4–6 % mažesnis nei CDA-PEG15, CDA-PEG25, CDA-PEG35 bandinių.



2.12 pav. CDA plėvelių, plastifikuotų PEG, stipris tempiant

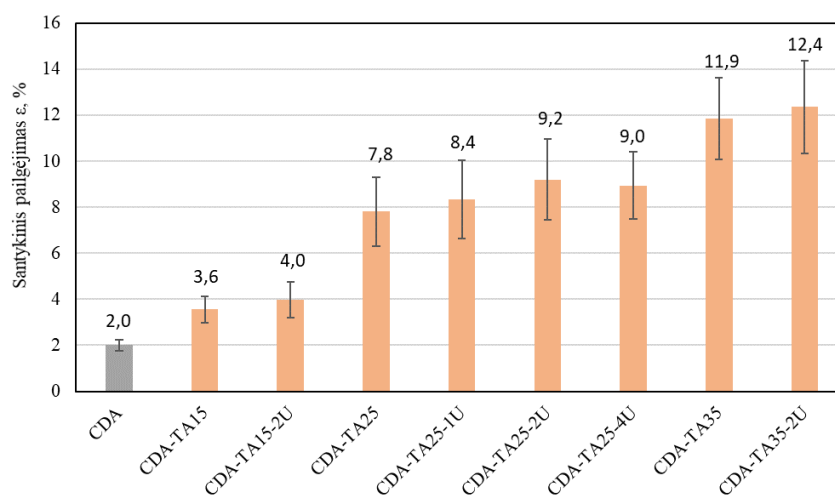
Remiantis gautais duomenimis, nepriklausomai nuo plastifikatoriaus rūšies, didėjant plastiklio kiekiui, stipris tempimo metu mažėja. Šį poveikį galima paaiškinti susilpnėjusia tarpmolekuline sąveika tarp polimero makromolekulių dėl plastifikatorių įsiterpimo. Tokiu būdu makromolekulės tolsta viena nuo kitos ir jų tarpusavio sąveika mažėja. Atitinkamai, plėvelės tampa silpnesnės, tačiau daugiau deformuojasi ir yra mažesnio standumo. Didžiausios stiprio vertės gautos mėginiais, plastifikuotiems TA ir TEC.

Paveikslėliuose 2.13, 2.14, 2.15 pateikti CDA plastifikuotų plėvelių santykinio pailgėjimo duomenys, gauti tyrimų metu. Iš rezultatų galima matyti, kad CDA bandinių, kurie plastifikuoti TEC, santykinis pailgėjimas yra iki 3 kartų didesnis, lyginant su kontroline CDA plėvele. Taip pat, mėginių, veiktų UG, santykinio pailgėjimo vertės gaunamos ~5 % didesnės nei CDA–TEC15, CDA–TEC25, CDA–TEC35 plėvelių.



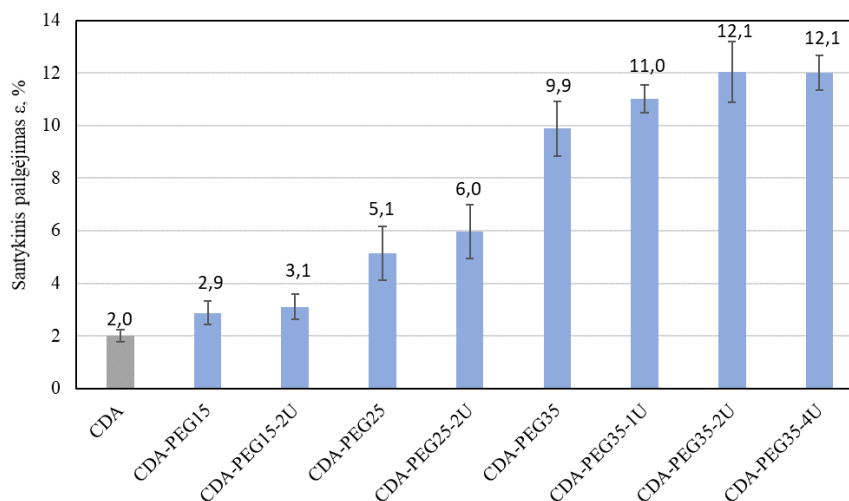
2.13 pav. CDA plėvelių, plastifikuotų TEC, santykinis pailgėjimas

Plėvelių, plastifikuotų TA junginiu, santykinio pailgėjimo rezultatai pateikti 2.14 paveikslėlyje. Nustatyta, kad didėjant TA koncentracijai gaunama iki 6 kartų didesnė bandinių ištisa, lyginant su kontroline CDA plėvele be priedų. UG veiktų mėginių santykinio pailgėjimo vertės yra ~10–18 % didesnės nei UG poveikio neturėjusių bandinių. Taip pat, galime pastebėti, kad CDA plastifikuojant TA, išlaikomas panašus plėvelių stipris kaip naudojant TEC, tačiau gaunamos beveik 30 % geresnės santykinio pailgėjimo vertės.



2.14 pav. CDA plėvelių, plastifikuotų TA, santykinis pailgėjimas

CDA plėvelių, plastifikuotų PEG, santykinio pailgėjimo vertės yra nuo 2 iki 6 kartų didesnės, lyginant su kontroline CDA plėvele (žr. 2.15 pav.). Taip pat, nustatyta, kad UG veikties bandiniams būdingos didesnės ištisos vertės nei neturėjusių UG poveikio mėginių. Didžiausios santykinio pailgėjimo vertės nustatytos CDA–PEG35–2U ir CDA–PEG35–4U bandiniuose.

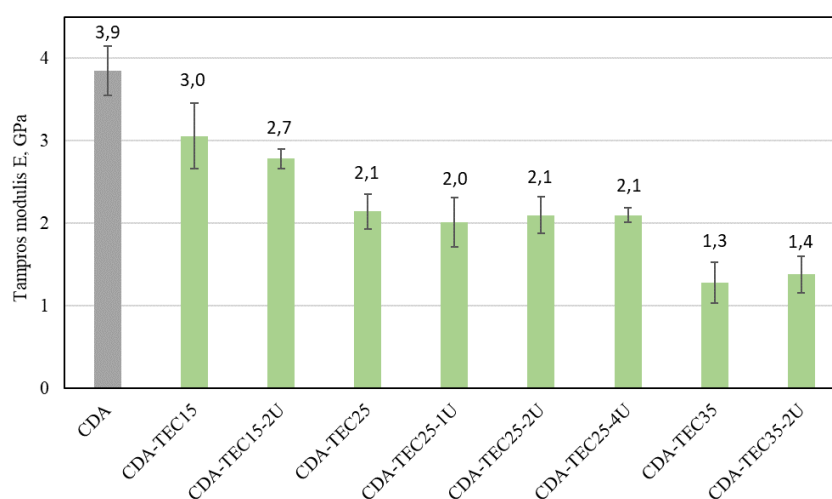


2.15 pav. CDA plėvelių, plastifikuotų PEG, santykinis pailgėjimas

Analizuojant gautus rezultatus nustatyta, kad didėjant visų trijų plastiklių koncentracijai, didėja ir plėvelių santykinis pailgėjimas. UG veikti bandiniai turėjo iki 20 % didesnę santykinę pailgėjimą, lyginant su mėginiais, kurie nebuvo veikti UG.

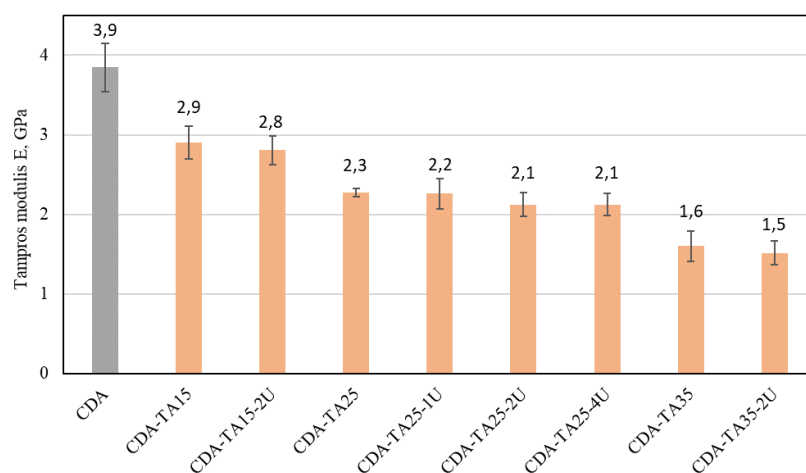
Tirtų plėvelių tampros modulio rezultatai pateikti 2.16, 2.17, 2.18 paveikslėliuose. Visi trys plastifikatoriai tampros modulio vertes mažina. Neplastifikuotos CDA plėvelės tampros modulis buvo didžiausias ir siekė 3,9 GPa. Mėginių, kuriuose naudota plastiklio koncentracija yra 35 %, tampros modulio vertės sumažėjo ~ 4 kartus.

Plėvelių, plastifikuotų TEC, tampros modulio rezultatai pateikti 2.16 paveikslėlyje. CDA mėginiais su TEC tampros modulio vertės nustatytos 23–65 % mažesnės nei CDA bandinių be priedų. Šiuo atveju, UG poveikis neturėjo didelės įtakos gaunamiems rezultatams.



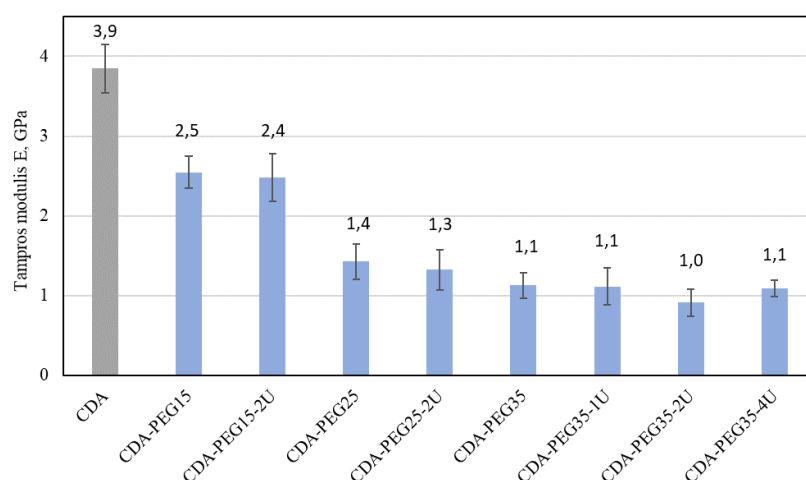
2.16 pav. CDA plėvelių, plastifikuotų TEC, tampros modulis

Iš 2.17 paveikslėlyje pateiktų rezultatų, galima pastebėti, kad didėjant TA kiekiui CDA kompozicijose, tirtų bandinių tampros modulis sumažėjo 25–60 %, lyginant su kontroline CDA plėvele. Taip pat, nustatyta, kad UG turėjo nežymią įtaką gaunamiems tiriama parametro vertėms.



2.17 pav. CDA plėvelių, plastifikuotų TA, tampros modulis

CDA plėvelių, plastifikuotų PEG junginiu, rezultatai pateikti 2.18 paveikslėlyje. Bandiniai su PEG turėjo 35 % – 70 % mažesnes tampros modulio vertes, lyginant su kontroline CDA plėvele be priedų. Kompozicijų, veiktų UG, rezultatai mažai skyrėsi nuo bandinių, neturėjusių UG poveikio.



2.18 pav. CDA plėvelių, plastifikuotų PEG, tampros modulis

Remiantis gautais mechaninių savybių tyrimų rezultatais, galima daryti išvadą, kad geriausiai CDA plastifikuoja TA. Bandiniams su TA gautos didžiausios nustatomų parametrų vertės: tampros modulio, stiprio tempimo metu ir santykinio pailgėjimo. Naudoti plastikliai plastifikavo bandinius, todėl plėvelės tapo lengviau ir daugiau deformuojamos, sumažėjo jų standumas, stiprumas. Taip pat, iš rezultatų matyti, kad UG poveikis padėjo plastiklio molekulėms įsiterpti į CDA polimero masę bei ją geriau plastifikuoti.

2.3.5. Plėvelių hidrofobiškumo / hidrofiliškumo tyrimai

Remiantis moksline literatūra, į plastikus dedami priedai, pavyzdžiui plastifikatoriai, daro įtaką polimero hidrofobinėms, hidrofiliinėms savybėms. Medžiaga laikoma hidrofobine, kai ant paviršiaus uždėto vandens lašo vilgymo kampas siekia 90° ir daugiau, esant mažesniai kampui – ji vadinama hidrofiline [47]. Siekiant nustatyti plastiklių įtaką CDA hidrofobinėms savybėms, išmatuotas ant tiriamų plėvelių paviršiaus uždėtas vandens lašo vilgymo kampas. Vandens lašo dydis ~20 μl. Nors

visi šiame darbe naudojami plastifikatoriai tirpūs vandenyje, tačiau tik PEG būdingos hidrofilinės savybės, kurias suteikia didelis laisvų –OH grupių kiekis. Geriausiomis hidrofobinėmis savybėmis pasižymi TA plastiklis dėl ilgos jo molekulės grandinės bei struktūros [47].

2.6 lentelėje pateiktos išmatuotos plastifikuotų CDA plėvelių vilgymo kampų vertės. Iš rezultatų matyti, kad CDA bandiniams TA ir TEC priedas suteikia hidrofobinių, o PEG hidrofilinių savybių. Taip pat, galima pastebėti, jog UG veikti bandiniai, priklausomai nuo plastifikatoriaus, buvo labiau hidrofiliniai ar hidrofobiniai nei tada, kai nebuvo taikytas UG poveikis. Hidrofobiškiausios plėvelės gautos CDA ir TA kompozicijoms. Tyrimo metu nustatyti rezultatai sutampa su tendencijomis nurodytomis moksliniuose straipsniuose: TA ir TEC priedas suteikia hidrofobines, o PEG hidrofilines savybes [46].

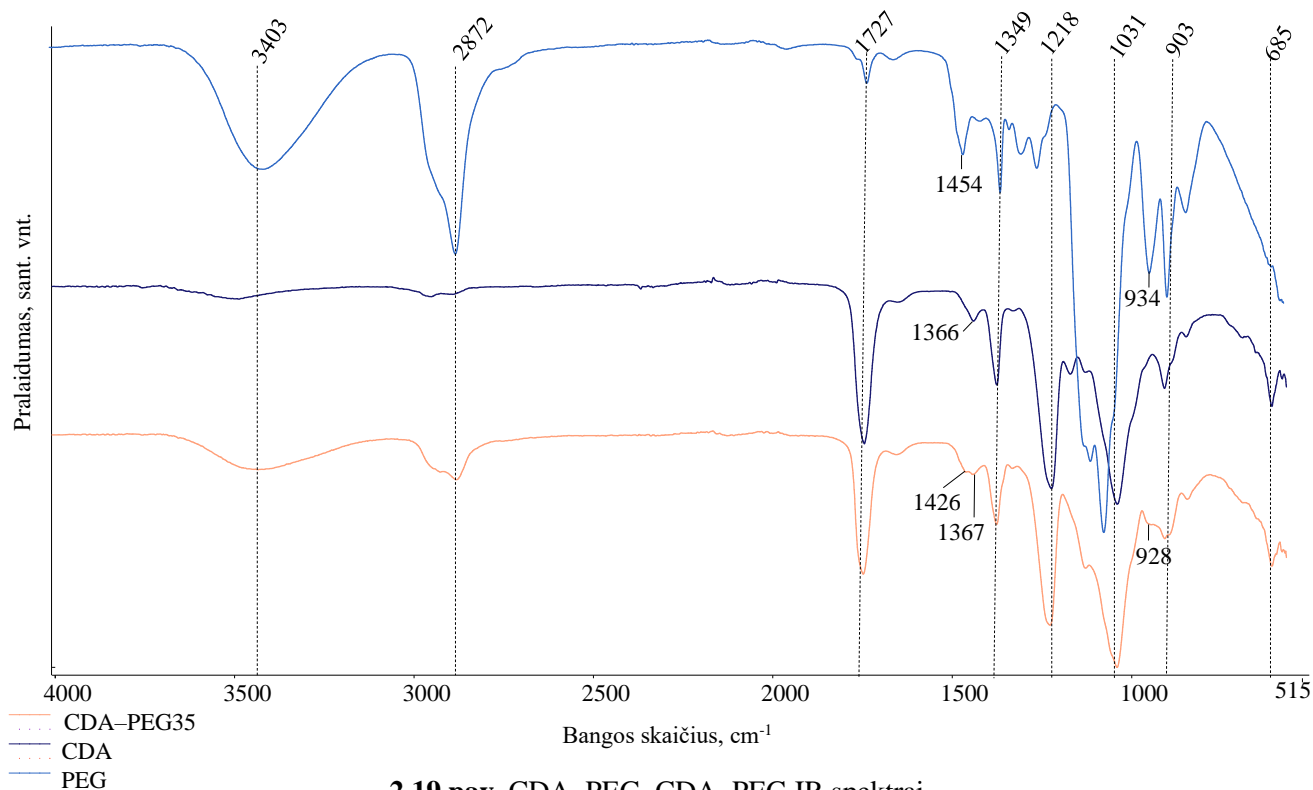
2.6 lentelė. Plastifikuotų CDA plėvelių vandens vilgymo kampas

Bandinys	Vilgymo kampas, °
CDA	55,3 ± 1,4
CDA-TA25	59,5 ± 1,5
CDA-TA25-1U	62,0 ± 1,3
CDA-TA25-2U	64,9 ± 1,3
CDA-TA25-4U	64,2 ± 1,9
CDA-TEC25	60,2 ± 1,4
CDA-TEC25-1U	60,6 ± 1,3
CDA-TEC25-2U	61,9 ± 1,1
CDA-TEC25-4U	61,1 ± 0,9
CDA-PEG35	53,2 ± 1,2
CDA-PEG35-1U	51,7 ± 1,6
CDA-PEG35-2U	51,4 ± 1,6
CDA-PEG35-4U	51,8 ± 1,5

Remiantis tyrimo rezultatais, galima teigti, jog UG poveikis padeda susidaryti stipresnei sąveikai tarp CDA polimero grandinių ir plastifikatoriaus. Kompozicijos, veiktos UG iki 4 val., turėjo labiau išreikštas, tam tikram plastikliui būdingas, savybes (hidrofilines ar hidrofobines). Taip pat, plastifikatoriaus priedas daro įtaką gaunamų plėvelių hidrofilinėms ir hidrofobinėms savybėms.

2.3.6. Termoplastinių celiuliozės diacetato kompozicijų infraraudonųjų spindulių spektroskopinė analizė

IR spektroskopinės analizės tyrimas atliktas plastifikuotoms CDA kompozicijoms ir jų sudedamosioms dalims: TEC, TA, CDA, PEG.

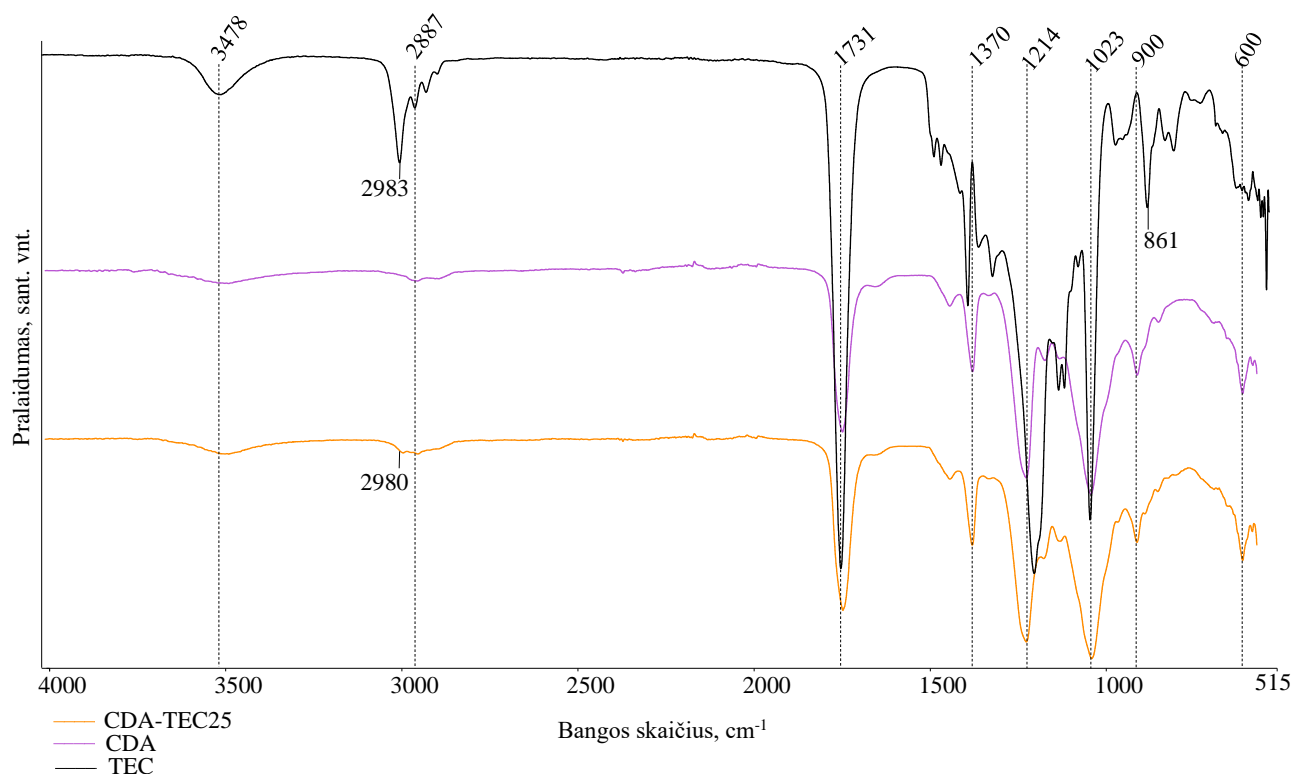


2.19 pav. CDA-PEG, CDA, PEG IR spektrai

2.19 paveikslėlyje pateikti CDA-PEG kompozicijų ir jų sudedamųjų dalių IR spektrai. Spektuose identifikuotos funkcinės grupės ir joms priskirti virpesiai nurodyti 2.7 lentelėje. Lyginant CDA ir CDA-PEG35 IR spektrus galima pastebėti, jog antrajame yra intensyvesnės O-H (3600–3250 cm^{-1} intervale), C-H (2872 cm^{-1}), C-O-C (1031 cm^{-1}) ryšių buvimą parodančios smailės, kurios intensyviau išreikštos ir PEG junginio spektre. Taip pat, CDA-PEG35 spektre, matomos smailės būdingos PEG junginiui: C-H deformaciniai (1426 cm^{-1}), C-C valentiniai (928 cm^{-1}) virpesiai.

2.7 lentelė. CDA-PEG35, CDA, PEG IR spektruose nustatytos funkcinės grupės ir priskirti virpesiai

Bangos skaičius, cm^{-1}	Funkcinei grupei priskiriamos absorbcijos smailės	Virpesių tipas	Medžiagos spektras, kuriam būdingos smailės
3403	O-H	valentiniai	CDA, PEG, CDA-PEG35
2872	C-H	valentiniai	CDA, PEG, CDA-PEG35
1727	C=O	valentiniai	CDA, CDA-PEG35
1454	C-H	deformaciniai	PEG
1426;1367			CDA-PEG35
1366			CDA
1349			CDA, PEG, CDA-PEG35
1218	C-O ($>\text{C}-\text{OH}$)	valentiniai	CDA, CDA-PEG35
1031	C-O ($-\text{CH}_2-\text{OH}$; $>\text{CH}-\text{OH}$)	valentiniai	CDA, PEG, CDA-PEG35
934	C-C	valentiniai	PEG
928			CDA-PEG35
903			CDA, CDA-PEG35
685	C-H	deformaciniai	CDA, PEG, CDA-PEG35

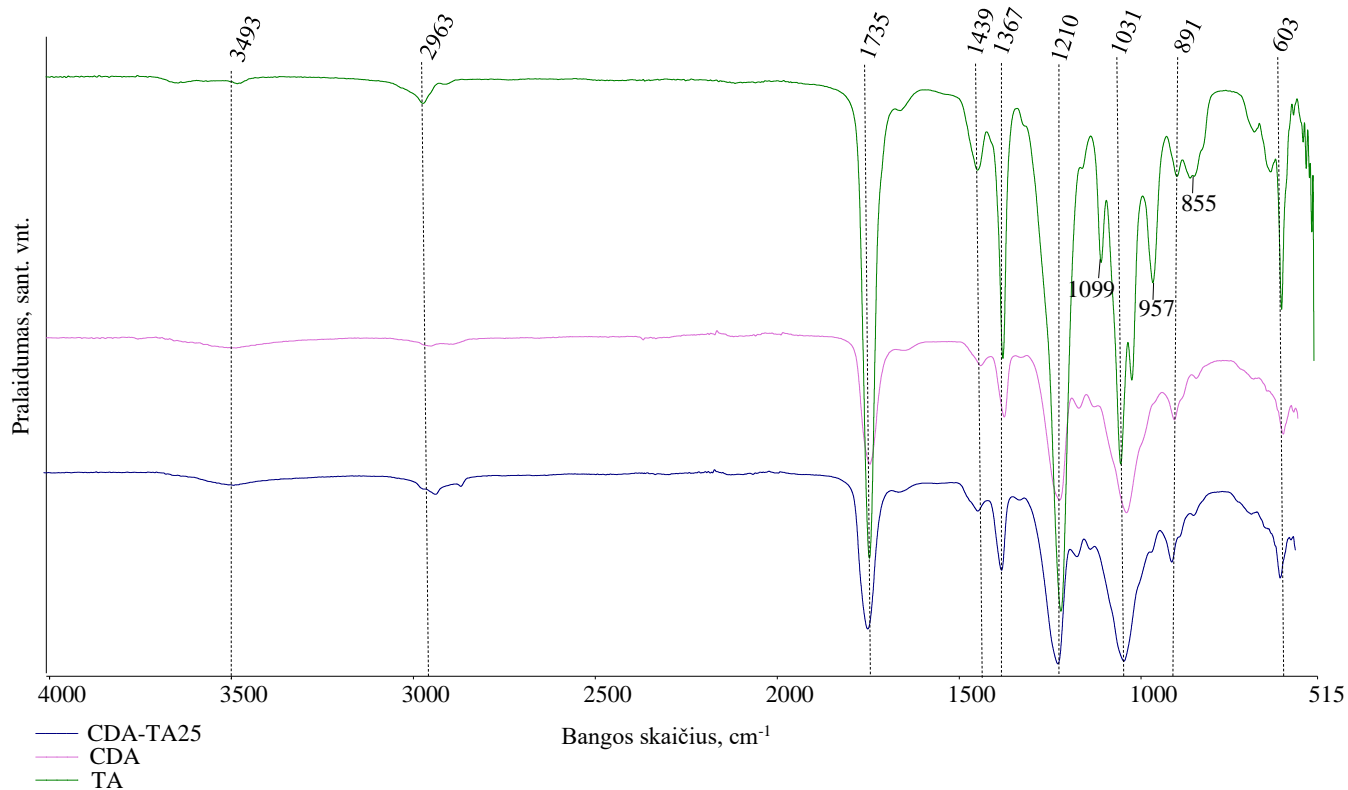


2.20 pav. CDA–TEC25, CDA, TEC IR spektrai

2.20 paveikslėlyje pateiktos TEC plastifikuotos CDA kompozicijos ir TEC, CDA IR spektrai. Spektuose nustatytos funkcinės grupės ir joms priskirti virpesiai nurodyti 2.8 lentelėje. Lyginant kontrolinį CDA ir CDA–TEC25 kompozicijos IR spektrą, antrajame matomos intensyvesnės 2887 cm^{-1} C–H bei 1214 cm^{-1} C–O ryšio svyravimus atitinkančios smailės, taip pat 3600–3300 cm^{-1} padėtyje esanti plati O–H grupės absorbcijos juosta. Toks reiškinys stebimas dėl TEC pridėjimo į CDA.

2.8 lentelė. CDA–TEC25, CDA, TEC IR spektruose nustatytos funkcinės grupės ir priskirti virpesiai

Bangos skaičius, cm^{-1}	Funkcinei grupei priskiriamos absorbcijos smailės	Virpesių tipas	Medžiagos spektras, kuriam būdingos smailės
3478	O–H	valentiniai	CDA, TEC, CDA–TEC25
2983	C–H (–CH ₃)	valentiniai	TEC
2980	C–H (–CH ₃)	valentiniai	CDA–TEC25
2887	C–H (–CH ₂ –)	valentiniai	CDA, TEC, CDA–TEC25
1731	C=O	valentiniai	CDA, TEC, CDA–TEC25
1370	C–H	deformaciniai	CDA, TEC, CDA–TEC25
1214	C–O (>C–OH)	valentiniai	CDA, TEC, CDA–TEC25
1023	C–O–C	valentiniai	CDA, TEC, CDA–TEC25
900	C–C	valentiniai	CDA, CDA–TEC25
861	C–C	valentiniai	TEC
600	C–H	deformaciniai	CDA, TEC



2.21 pav. CDA–TA25, CDA, TA IR spektrai

2.21 paveikslėlyje pateikti CDA–TA25, CDA, TA IR spektrai. 2.9 lentelėje nurodytos spektruose identifikuotos funkcinės grupės ir joms priskirti virpesiai. Lyginant CDA ir CDA–TA25 kompozicijos IR spektrus, antrajame matomos intensyvesnės TA būdingos smailės, sukeltos valentinių O–H ($3600\text{--}3350\text{ cm}^{-1}$ plati juosta), C–H (2963 cm^{-1}), C=O (1735 cm^{-1}), C–O (1210 cm^{-1}) ryšio virpesių.

2.9 lentelė. CDA–TA25, CDA, TA IR spektruose nustatytos funkcinės grupės ir priskirti virpesiai

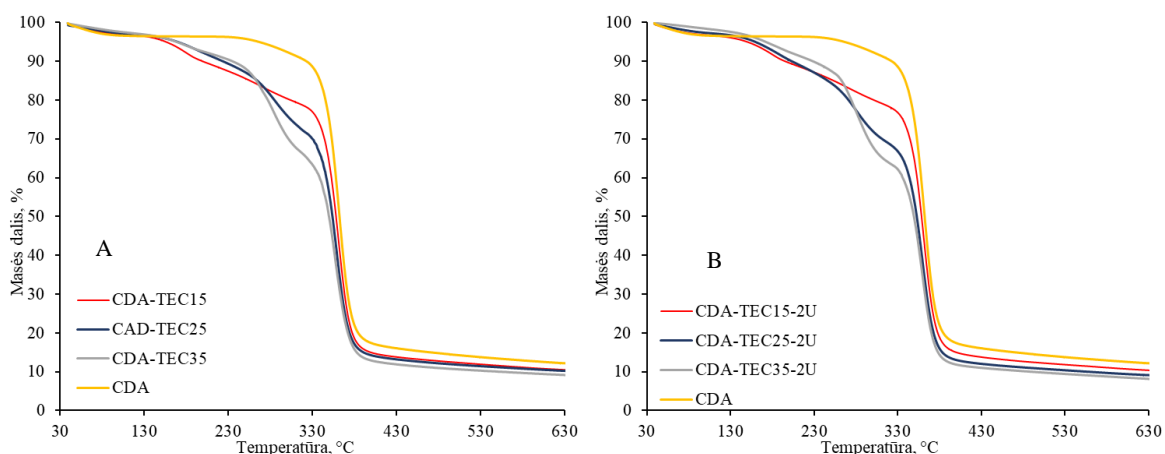
Bangos skaičius, cm^{-1}	Funkcinei grupei priskiriamos absorbcijos smailės	Virpesių tipas	Medžiagos spektras, kuriam būdingos smailės
3493	O–H	valentiniai	CDA, TA, CDA–TA25
2963	C–H	valentiniai	CDA, TA, CDA–TA25
1735	C=O	valentiniai	CDA, TA, CDA–TA25
1439	C–H	deformaciniai	CDA, TA, CDA–TA25
1367	C–H	deformaciniai	CDA, TA, CDA–TA25
1210	C–O ($>\text{C}-\text{OH}$)	valentiniai	CDA, TA, CDA–TA25
1099			TA
1031	C–O–C	valentiniai	CDA, TA, CDA–TA25
957	C–C	valentiniai	TA
891			CDA, TA, CDA–TA25
855			TA
603	C–H	deformaciniai	CDA, TA, CDA–TA25

Remiantis gautais rezultatais, galima teigti, jog CDA termoplastinių kompozicijų spektruose yra matomos CDA būdingos smailės, tačiau plastikliai daro įtaką kai kurių smailių intensyvumui.

2.3.7. Termogravimetrinė celiuliozės diacetato kompozicijų analizė

Šio darbo metu, siekiant nustatyti UG įtaką plastiklio migracijai, atlikta plastifikuotų CDA kompozicijų termogravimetrinė analizė inertinėje azoto atmosferoje. Bandiniai kaitinami 10 °C/min greičiu. Remiantis ankstesniais tyrimais, geriausi rezultatai gauti, kai mėginiai veikti UG 2 val., todėl tolimesni tyrimai atliekami naudojant šiuos bandinius.

Termogravimetrinės analizės rezultatai pateikti 2.22–2.24 paveikslėliuose ir 2.10–2.12 lentelėse. Nepriklausomai nuo plastiklio rūšies, visose termogramose gauta, jog skilimas vyksta trimis pagrindiniais etapais. Pirmoji skilimo stadija prasideda žemesnėje nei 100 °C temperatūroje, jos metu stebimi maži masės nuostoliai. Jie siejami su CDA svorio netekimu dėl absorbuoto vandens kiekio praradimo. Remiantis literatūra, CDA skilimas vyksta pasiekus 300 °C temperatūrą. Analizuojant tyrimo metu gautą gryno CDA termogramą matyti, kad masės nuostoliai dėl polimero terminės destrukcijos atsiranda 340–380 °C temperatūrų intervale. Taip pat, iš rezultatų galima pastebėti, jog kompozicijose, esant didesnėms plastiklio koncentracijoms, gaunami ir didesni masės nuostoliai. Moksliniuose straipsniuose pateikiama informacija, kad plastiklis susilpnina tarp CDA makromolekulių esančius stiprius tarpmolekulinius ryšius, o taip sumažinama bandinių šiluminė varža, todėl termogramose ir stebimas šis reiškinys [24].

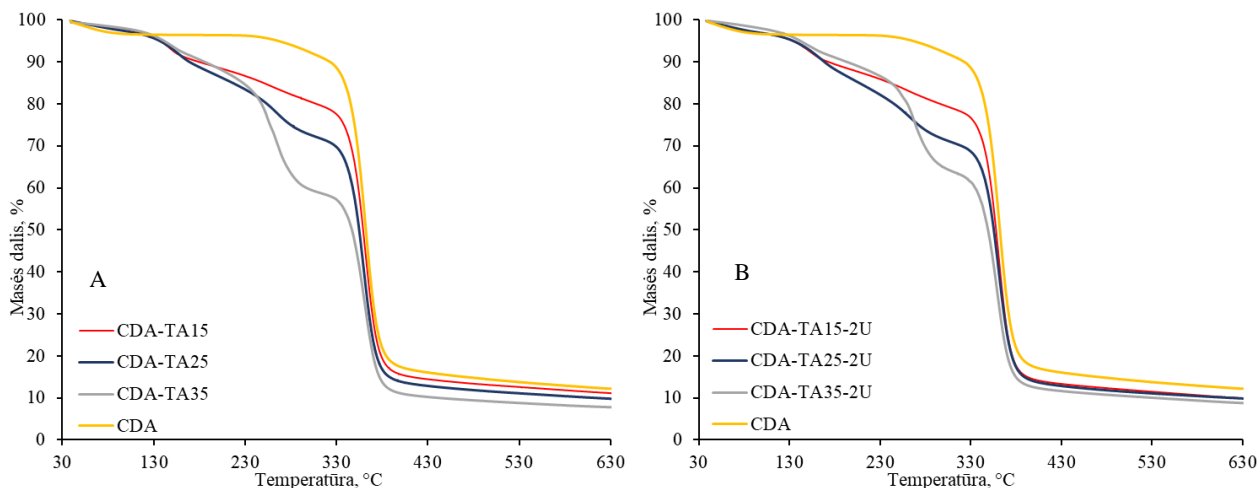


2.22 pav. CDA kompozicijų, plastifikuotų TEC, termogramos (A–neveiktos UG, B–veiktos UG)

2.10 lentelė. CDA kompozicijų, plastifikuotų TEC, termogravimetrinės analizės rezultatai

Bandinys	CDA skilimo temperatūrų intervalas, °C	Plastiklio išsiskyrimo temperatūrų intervalas, °C	Masės likutis termogramos užrašymo pabaigoje (630 °C), %
CDA	344 – 378	–	10,7
CDA-TEC15	340 – 376	148 – 252	9,2
CDA-TEC25	343 – 375	150 – 285	9,1
CDA-TEC35	345 – 374	162 – 295	8,2
CDA-TEC15-2U	340 – 378	158 – 255	9,0
CDA-TEC25-2U	348 – 375	164 – 303	7,9
CDA-TEC35-2U	350 – 376	160 – 321	7,0

Paveikslėliuose 2.22 pav. A ir 2.22 pav. B pateiktos TEC plastifikuotų CDA bandinių termogramos. Iš gautų rezultatų matyti, kad plastiklio koncentracija neturi didelės įtakos CDA skilimo temperatūrai. Taip pat, bandiniuose, kurie buvo veikti UG, plastifikatoriaus išsiskyrimo temperatūra gauta aukštesnė, todėl galima teigti, jog jis sudaro stipresnę tarpmolekulinę sąveiką su CDA makromolekulėmis ir yra linkęs iš kompozicijų migruoti lėčiau.

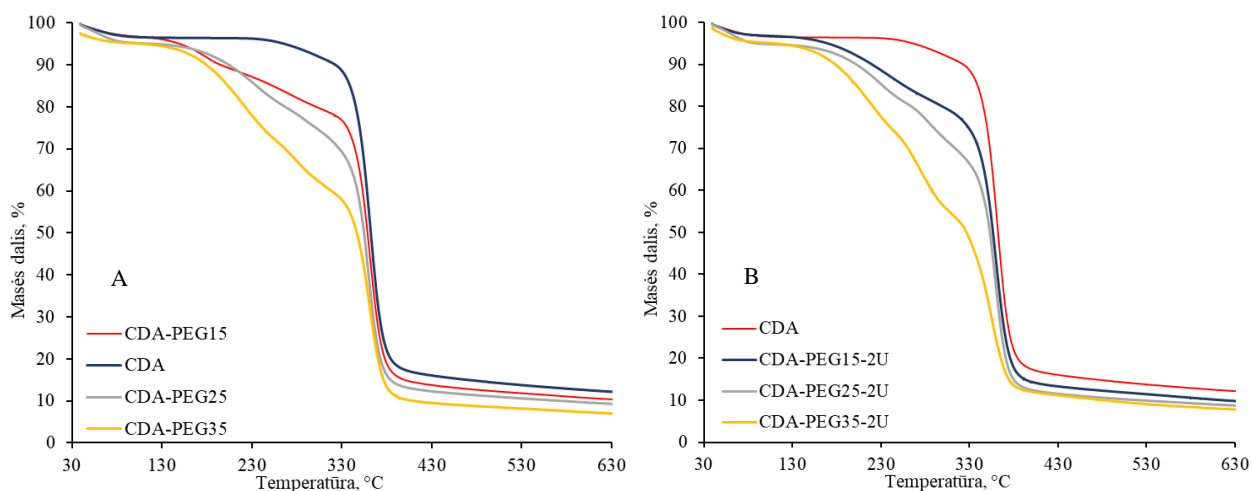


2.23 pav. CDA kompozicijų, plastifikuotų TA, termogramos (A–neveiktos UG, B–veiktos UG)

2.11 lentelė. CDA kompozicijų, plastifikuotų TA, termogravimetrinės analizės rezultatai

Bandinys	CDA skilimo temperatūrų intervalas, °C	Plastiklio išsiskyrimo temperatūrų intervalas, °C	Masės likutis termogramos užrašymo pabaigoje (630 °C), %
CDA	344 – 378	–	10,7
CDA-TA15	343 – 376	146 – 239	9,8
CDA-TA25	338 – 375	144 – 267	8,7
CDA-TA35	338 – 380	149 – 280	7,5
CDA-TA15-2U	337 – 374	155 – 255	8,7
CDA-TA25-2U	333 – 373	159 – 280	8,3
CDA-TA35-2U	340 – 380	157 – 307	6,8

Paveikslėlyje 2.23 pateiktos TA plastifikuotų CDA kompozicijų termogramos. Remiantis rezultatais, galima teigti, kad visais atvejais matomas teigiamas UG poveikis, siekiant sulėtinti plastiklio migraciją iš bandinių. Mėginiuose CDA-TA15-2U, CDA-TA25-2U, CDA-TA35-2U plastifikatoriaus skilimo temperatūros intervalas yra ~10 °C aukštesnis nei bandinių, kurie nebuvo veikti UG.



2.24 pav. CDA kompozicijų, plastifikuotų PEG, termogramos (A–neveiktos UG, B–veiktos UG)

2.12 lentelė. CDA kompozicijų, plastifikuotų PEG, termogravimetrinės analizės rezultatai

Bandinys	CDA skilimo temperatūrų intervalas, °C	Plastiklio išsiskyrimo temperatūrų intervalas, °C	Masės likutis termogramos užrašymo pabaigoje (630 °C), %
CDA	344 – 378	–	10,7
CDA–PEG15	338 – 378	148 – 250	9,0
CDA–PEG 25	339 – 374	150 – 269	8,0
CDA–PEG 35	338 – 372	151 – 301	6,4
CDA–PEG15–2U	329 – 374	157 – 264	8,2
CDA–PEG25–2U	332 – 375	160 – 287	7,6
CDA–PEG35–2U	334 – 377	160 – 311	5,7

Paveikslėliuose 2.24 pateiktos PEG plastifikuoto CDA kompozicijų termogramos. Iš rezultatų galima matyti, kad šiuo atveju UG taip pat turėjo teigiamą poveikį siekiant sulėtinti plastifikatoriaus migraciją iš mėginių. UG veiktose kompozicijose plastiklio skilimo temperatūros intervalas yra beveik 10 °C aukštesnis nei bandinių neveiktų UG.

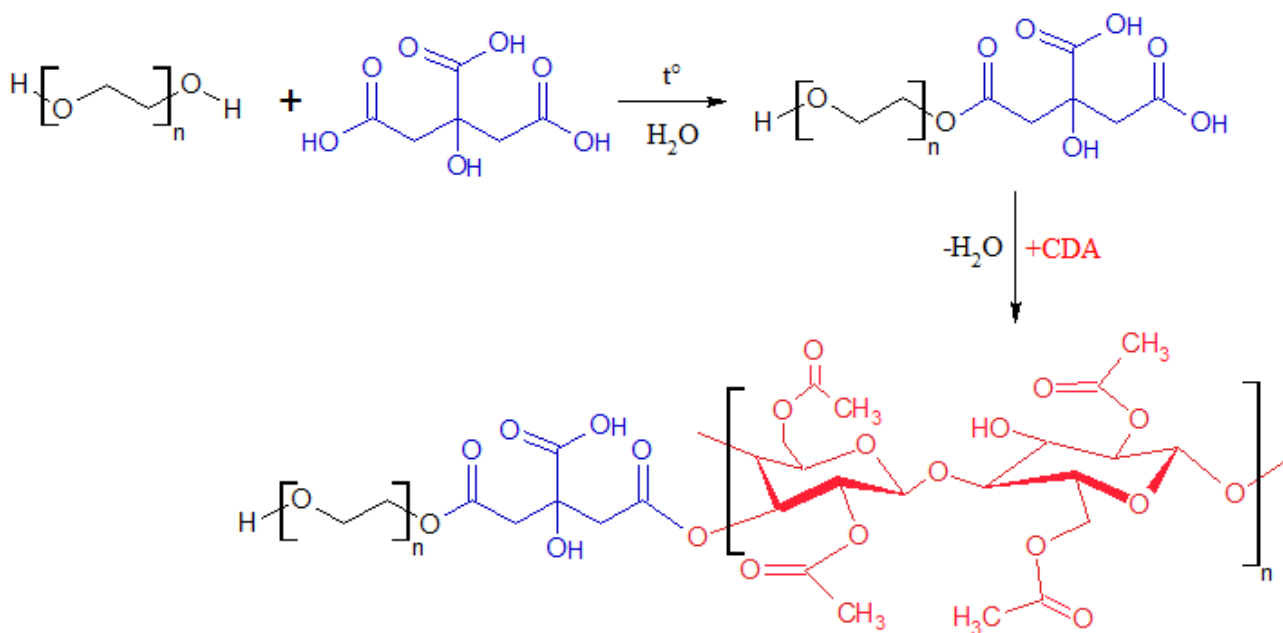
Remiantis gautais rezultatais, visi naudoti plastikliai pradėjo skilti aukštesnėje nei 145 °C temperatūroje, o bandiniuose, kurie buvo veikti UG, aukštesnėje nei 150 °C temperatūroje. Šis tyrimas atskleidė, jog UG veiktuose mėginiuose, įprastomis eksploataavimo sąlygomis, vyks lėtesnė plastifikatorių migracija, nes jie sudaro stipresnę tarpmolekulinę sąveiką su CDA polimero grandinėmis. Lėta plastiklio migracija yra ypač aktuali, siekiant sukurti ilgaamžiškus, patvarius plastiko gaminius. Taip pat, iš termogravimetrinės analizės rezultatų galima matyti, jog pagamintos CDA kompozicijos pasižymi geru termostabilumu ir gali būti potenciali žaliava, naudojama plastikų formavimui pramonėje.

2.3.8. Termoplastinė celiuliozės diacetato kompozicija su polietilenglikoliu ir citrinų rūgštimi

Šiuo metu vis daugiau dėmesio skiriama naujiems plastikų gamybos metodams, kuriuos taikant norima sulėtinti plastifikatorių migraciją iš plastiko gaminių. Dažnai tai pasiekama chemiškai prijungus plastiklį prie polimero grandinės. Cheminė sąveika yra stipresnė nei tarpmolekulinė, ją nutraukti reikalingas didesnis energijos kiekis, todėl gaunami patvaresni, geriau plastifikuoti, ilgaamžiškesni gaminiai.

Šio darbo metu, taip pat siekiama pagerinti plastifikatorių įsiskverbimą tarp polimero grandinių ir jų sąveiką su CDA makromolekulėmis, naudojant bioskaidžias bei gamtai nekenksmingas žaliavas. Vienas iš neseniai pradėtų taikyti metodų, plastiklio cheminiam prijungimui prie CDA molekulės, yra reakcija su CR. Ši reakcija kelia didelį susidomėjimą, nes nereikalauja papildomo tirpiklių naudojimo, o nesureagavusi CR nėra žalinga gamtai ir pati veikia, kaip plastifikuojanti medžiaga [43]. Paveikslėlyje 2.25 pateikta vykdoma reakcija. Šiai reakcijai vykti reikalingos laisvos CDA ir plastifikatoriaus –OH grupės, todėl pasirinktas naudoti PEG plastiklis.

Pirmiausia į kompozicijas su CDA ir PEG įmaišyta CR. Pasirinktas naudoti CR kiekis – 1 % nuo CDA masės. Esant didesnėms CR koncentracijoms, gautos kompozicijos, kurios 190 °C temperatūroje, greitai kietėjo ir tapo neplastiškos. Dalis paruoštų mėginių veikti UG 2 val., ši trukmė ankstesniuose tyrimuose nustatyta kaip optimali.



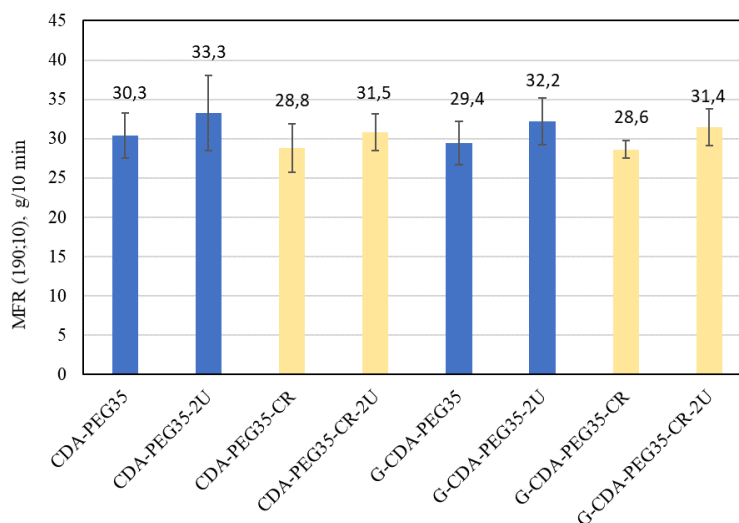
2.25 pav. Reakcija tarp CDA, PEG ir CR

Darbo metu suformuotos granulės iš CDA kompozicijų, plastifikuotų PEG ir bandinių su CR. Paruoštos kompozicijos spaustos per 8 mm ilgio ir 2 mm diametro plastomačio galvutę, 190 °C temperatūroje. Gautos gijos mechaniškai supjaustytos į 2–4 mm granules, su kuriomis ir buvo atliekami tyrimai.

2.3.9. Granulių ir kompozicijų su citrinų rūgštimi masinio takumo rodiklio nustatymas

Siekiant įvertinti CR įtaką pagamintų kompozicijų takumui bei suformuotų granulių išlydymo ir formavimo galimybes, atliktas masinio takumo rodiklio nustatymas. Rezultatai pateikti 2.26 paveikslėlyje. Nustatyta, kad mėginiai su CR turėjo ~10 % mažesnę masinio takumo rodiklį nei

bandiniai be CR. Taip pat, CDA granulių takumo rodiklis gautas šiek tiek mažesnis nei pirminių kompozicijų, iš kurių suformuotos granulės. Tyrimų rezultatuose matomas teigiamas UG poveikis MFR vertėms.

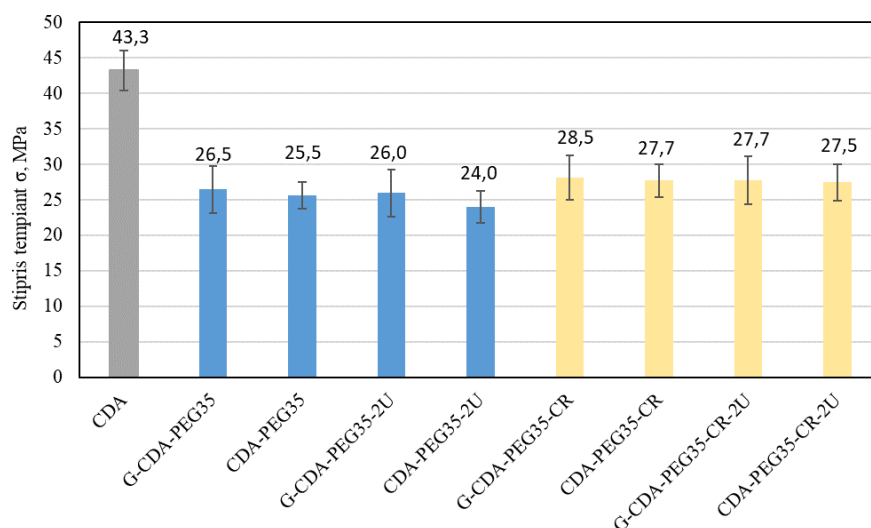


2.26 pav. CDA kompozicijų su PEG ir CR takumo rodiklis

Remiantis tyrimo metu gautais rezultatais, nustatyta, kad naudojant CR išlaikomas PEG plastifikuotų CDA kompozicijų takumas, efektyviai sumažinant CDA stiklėjimo temperatūrą. Taip pat, pagamintos granulės gali būti sėkmingai perdirbamos antrą kartą, beveik neprarandant pirminėms kompozicijoms būdingų takumo savybių, kurios gali kisti dėl terminio apdorojimo metu atsirandančios spartesnės plastiklio migracijos.

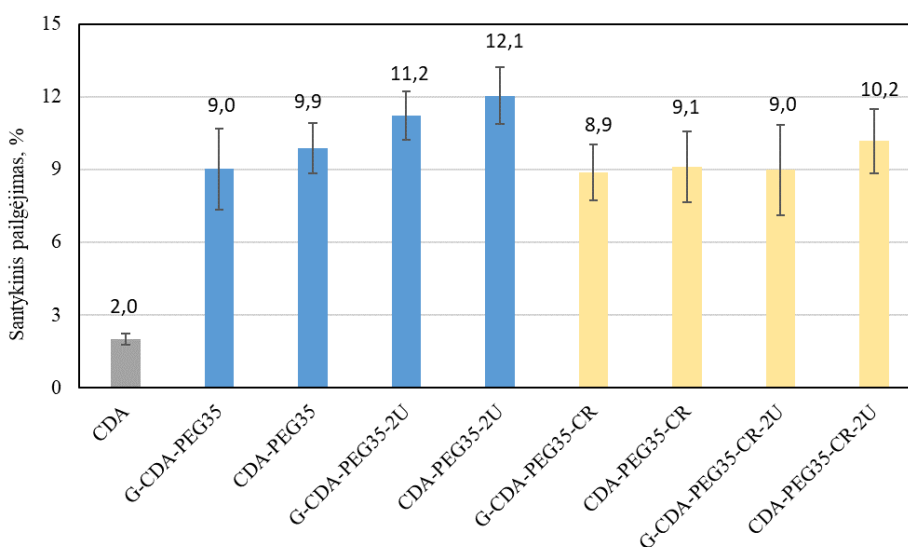
2.3.10. Kompozicijų su citrinų rūgštimi mechaninių savybių tyrimai

Labai svarbu nustatyti mechaninių savybių pakitimus, kurie gali atsirasti dėl CR naudojimo ar galimos plastiklio migracijos iš granulių, jų formavimo metu. Nustatomi tie patys parametrai kaip ir ankstesniame tyrime: stipris tempiant, santykinis pailgėjimas ir tampros modulis. Mechaninių savybių tyrimai atlikti su plėvelėmis, kurios išlietos iš CDA acetono tirpalų. Gautų plėvelių stiprio rezultatai pateikti 2.27 paveikslėlyje. Iš jų matoma, kad CR pridėjimas į kompozicijas iki 10 % pagerino bandinių stiprį tempimo metu, lyginant su mėginiais, kuriuose ji nebuvo naudota. Iš granulių išlietų plėvelių stipris tempiant taip pat padidėjo apie 10 %. Šis reiškinys gali būti stebimas dėl granulių formavimo metu atsiradusios dalies plastiklio migracijos iš kompozicijų.



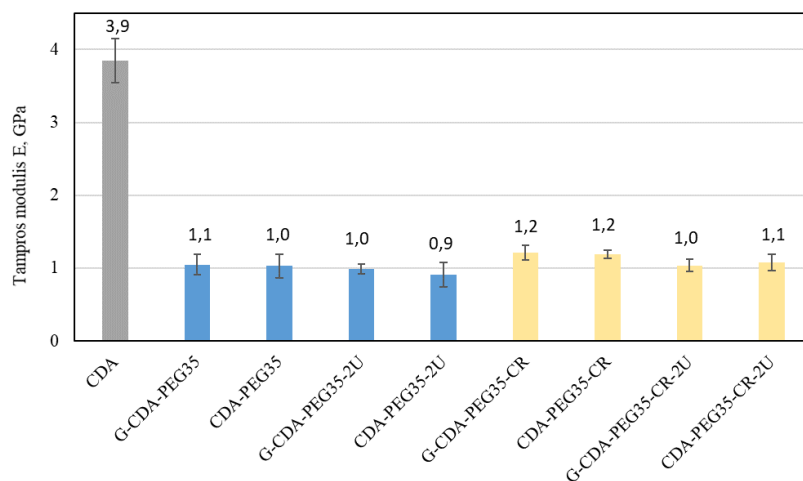
2.27 pav. CDA kompozicijų su PEG ir CR stipris tempiant

Paveikslėlyje 2.28 pateikti tyrimo metu gauti santykinio pailgėjimo rezultatai. Bandiniuose su CR santykinis pailgėjimas gautas iki 20 % mažesnis, lyginant su mėginiais be CR priedo. Iš granuliu suformuotoms plėvelėms būdingas apie 12 % mažesnis santykinis pailgėjimas lyginant su pirminių kompozicijų bandiniais: CDA-PEG35, CDA-PEG35-2U, CDA-PEG35-CR, CDA-PEG35-CR-2U.



2.28 pav. CDA kompozicijų su PEG ir CR santykinis pailgėjimas

2.29 paveikslėlyje pateikti mėginių tampros modulio rezultatai. Matoma, kad kompozicijos su CR turėjo šiek tiek didesnę tampros modulį: 1,0–1,2 GPa, nei tik PEG plastifikuoti CDA bandiniai. Plėvelių, kurios buvo išlietos iš CDA granuliu acetono tirpalų, tampros modulio vertės gautos iki 10 % didesnės, lyginant su rezultatais, nustatytais kompozicijų bandiniams, iš kurių buvo suformuotos granulės.

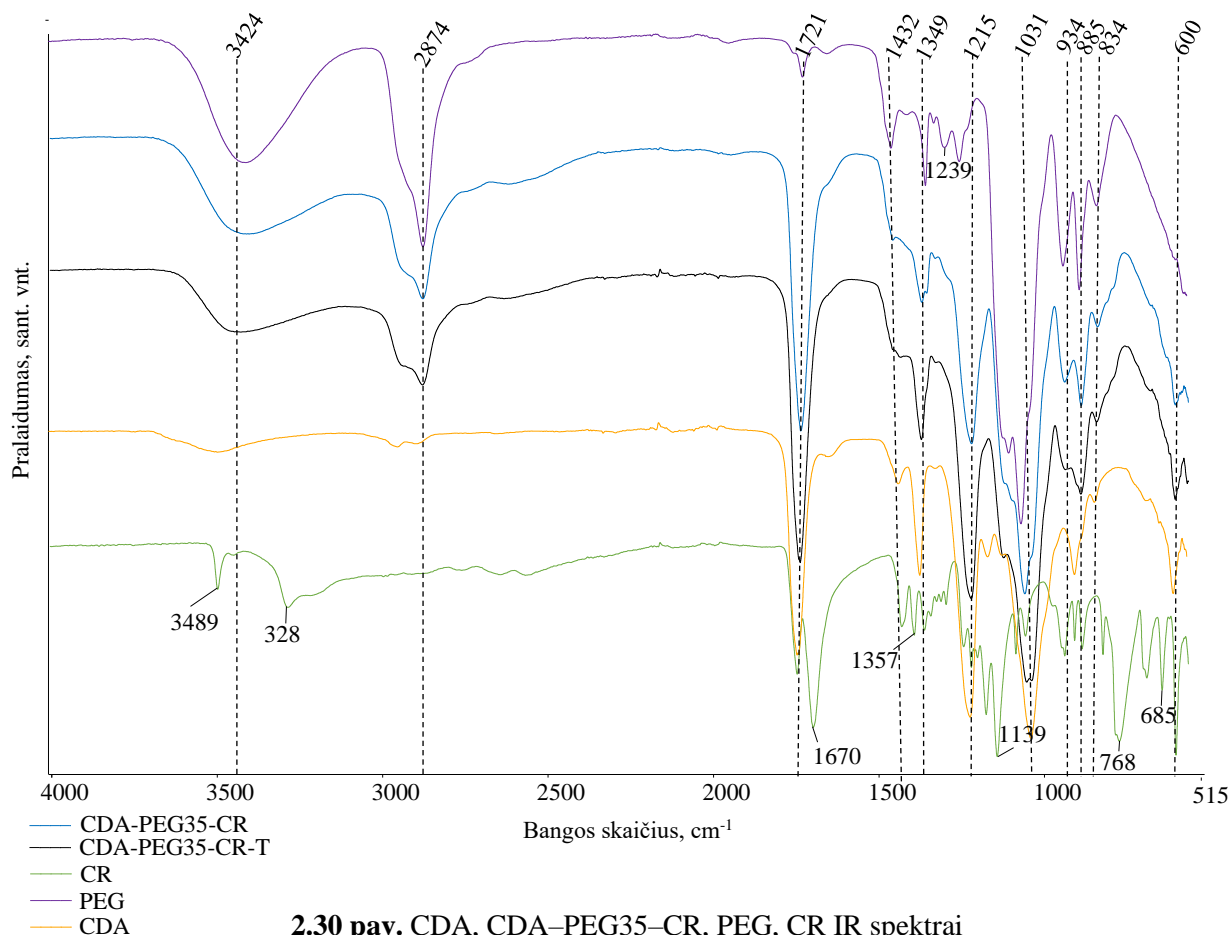


2.29 pav. CDA kompozicijų su PEG ir CR tamproso modulis

Remiantis gautais duomenimis, galima teigti, kad CDA mėginiai su CR turėjo didesnes tamproso modulio, stiprio vertes nei tik PEG plastifikuotos CDA plėvelės. Tuo tarpu, iš granuliu acetono tirpalų išlietų plėvelių mechaninės savybės ne daug skyrėsi nuo CDA kompozicijų, kurios naudotos granuliu formavimui. Tokie nežymūs skirtumai gauti, dėl galimos plastifikatoriaus migracijos iš bandinių aukštoje temperatūroje.

2.3.11. Infraraudonųjų spindulių spektroskopinė analizė kompozicijoms su citrinų rūgštimi

Bandinių CDA-PEG35-CR, CDA-PEG35-CR-T (mėginiai laikyti 150 °C temperatūroje, 10 min.) CR, CDA, PEG IR spektrai pateikti paveikslėlyje 2.30. Kompozicijose CR koncentracija yra 10 % nuo CDA masės. Lentelėje 2.13 nurodytos spektruose identifikuotos funkcinės grupės ir joms priskirti virpesiai.



2.30 pav. CDA, CDA-PEG35-CR, PEG, CR IR spektrai

2.13 lentelė. CDA, CDA-PEG35-CR, PEG, CR IR spektruose nustatytos funkcinės grupės ir priskirti virpesiai

Bangos skaičius, cm^{-1}	Funkcinei grupei priskiriamos absorbcijos smailės	Virpesių tipas	Medžiagos spektras, kuriam būdingos smailės
3489	O-H	valentiniai	CR
3400–3600			CDA-PEG35-CR-T, CDA-PEG35-CR, PEG, CDA
3281			CR
2874	C-H	valentiniai	CDA-PEG35-CR-T, CDA-PEG35-CR, PEG, CDA
1721	C=O	valentiniai	CDA-PEG35-CR-T, CDA-PEG35-CR, PEG, CDA
1670	C=O	valentiniai	CR
1432	C-H	deformaciniai	CR, CDA-PEG35-CR-T, CDA-PEG35-CR, PEG, CDA
1357			CR
1349			CR, CDA-PEG35-CR-T, CDA-PEG35-CR, PEG, CDA
1239	C-O ($>\text{C}-\text{OH}$)	valentiniai	CDA-PEG35-CR-T, CDA-PEG35-CR, PEG, CDA
1215			CDA-PEG35-CR-T, CDA-PEG35-CR, PEG, CDA
1139			CR
1031	C-O-C	valentiniai	CDA-PEG35-CR-T, CDA-PEG35-CR, CDA
934	C-C	valentiniai	CDA-PEG35-CR-T, CDA-PEG35-CR, PEG, CDA, CR
885			CDA-PEG35-CR-T, CDA-PEG35-CR, PEG, CDA, CR
834			CDA-PEG35-CR-T, CDA-PEG35-CR, PEG, CDA, CR
768			CR
685			CR
600	C-H	deformaciniai	CDA-PEG35, CR, CDA-PEG35-CR

Iš 2.30 paveikslėlyje pateikto CDA-PEG35-CR-T IR spektro matoma, jog O-H valentinių virpesių absorbcijos juosta ($3400\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$) yra ne tokia intensyvi kaip CDA-PEG35-CR IR spektre. Šis reiškinys stebimas dėl -OH grupių skaičiaus sumažėjimo kompozicijoje po įvykusios CDA ir PEG reakcijos su CR. Taip pat, matomas nežymus C-O-C ryšio virpesių smailės padidėjimas, kas rodo naujai susidariusius esterinius ryšius. Remiantis duomenimis, kompozicijose su CR įvyksta cheminė reakcija, kurios metu susidaro nauji ryšiai tarp CDA, PEG ir CR junginių. Taip pat, CDA-PEG35-CR spektruose matomos CR, CDA ir PEG junginiams būdingos smailės.

2.3.12. Plėvelių hidrofiliškumo tyrimai

Lentelėje 2.14 pateikti plėvelių su CR vandens vilgymo kampo duomenys. Dalis plėvelių buvo veiktos termiškai (prie bandinių pažymėta raide T): 10 min laikytos $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje. Terminis

poveikis reikalingas, kad įvyktų cheminė reakcija tarp kompozicijoje esančių junginių: CDA, PEG ir CR. Kitos plėvelės išlietos ir laikytos kambario temperatūroje.

2.14 lentelė. CDA plėvelių su CR ir PEG vilgymo kampas

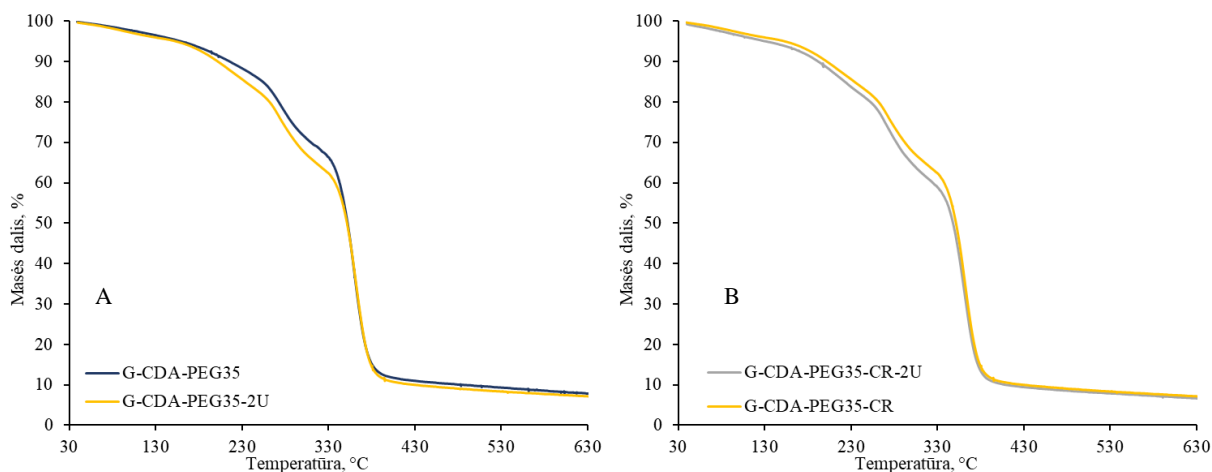
Bandinys	Vilgymo kampas, °
CDA	55,3 ± 1,4
CDA-PEG35	53,2 ± 1,2
CDA-PEG35-2U	51,4 ± 1,6
CDA-PEG35-CR	51,2 ± 1,5
CDA-PEG35-CR-2U	50,9 ± 1,0
CDA-PEG35-CR-T	52,0 ± 1,6
CDA-PEG35-CR-2U-T	52,1 ± 1,7
G-CDA-PEG35	53,8 ± 1,1
G-CDA-PEG35-2U	52,0 ± 0,9
G-CDA-PEG35-CR	52,1 ± 1,5
G-CDA-PEG35-CR-2U	52,4 ± 1,1

Remiantis gautais rezultatais, CDA kompozicijų plėvelės, plastifikuotos PEG ir CR, pasižymi didesniu hidrofiliškumu nei CDA plėvelė be priedų. Iš duomenų matyti, kad kaitintos plėvelės gautos hidrofobiškesnės nei neturėjusios terminio poveikio. Toks reiškinys stebimas, dėl įvykusios reakcijos tarp dalies laisvų –OH grupių, kurios įprastai suteikia hidrofiliškas savybes, todėl sumažėjus jų skaičiui, vandens vilgymo kampas didėja. Iš granulių acetono tirpalų išlietoms plėvelėms būdingas aukštesnis vandens vilgymo kampas nei CDA kompozicijoms, kurios naudotos granulių formavimui. Taip gali nutikti dėl hidrofiliškos savybės suteikiančio PEG destrukcijos ar migracijos iš kompozicijų granulių formavimo metu.

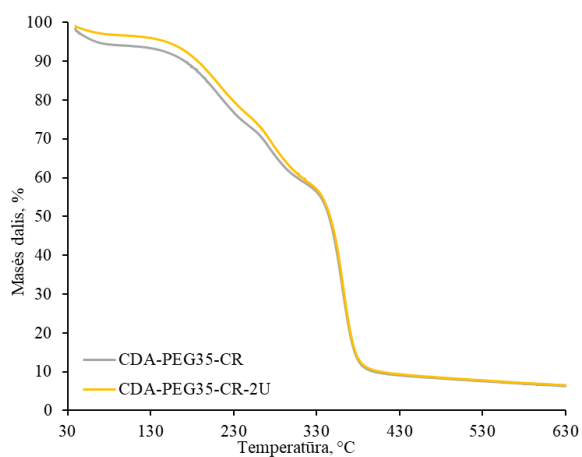
2.3.13. Granulių ir kompozicijų su citrinų rūgštimi termogravimetrinė analizė

Termogravimetrinė analizė atlikta siekiant įvertinti plastifikatoriaus migraciją iš CDA kompozicijų su CR bei suformuotų termoplastinių CDA granulių. Rezultatai pateikti 2.31–2.32 paveikslėlių termogramose bei 2.15 lentelėje.

Remiantis gautais duomenimis pateiktais 2.15 lentelėje, CR pridėjimas į kompozicijas, CDA terminio skilimo temperatūros intervalui įtakos neturėjo. Granulės gautos termostabilios bei turėjo panašias savybes į pirmines kompozicijas, iš kurių buvo suformuotos. Taip pat nustatyta, jog bandiniuose su CR, PEG išsiskiria aukštesniame temperatūrų intervale nei bandiniuose be CR. Tai gali įvykti dėl susidariusių cheminių ryšių tarp CDA polimero, CR ir PEG, nes nutraukti kovalentinę jungtį reikalingas didesnis energijos kiekis. UG veiktų bandinių plastiklio išsiskyrimo temperatūros intervalas yra 10 °C aukštesnis, lyginant su UG poveikio neturėjusiais mėginiais. Remiantis rezultatais, galima teigti, kad UG padeda susidaryti stipresnei tarpmolekulinei sąveikai tarp CDA, CR ir PEG molekulių.



2.31 pav. CDA-PEG35, CDA-PEG35-2U granulių termogramos (A–be CR, B–su CR)



2.32 pav. CDA kompozicijų su CR ir PEG termogramos

2.15 lentelė. CDA bandinių su CR ir PEG termogravimetrinės analizės rezultatai

Bandinys	CDA skilimo temperatūrų intervalas, °C	Plastiklio išsiskyrimo temperatūrų intervalas, °C	Masės likutis termogramos užrašymo pabaigoje, %
CDA	344 – 378	–	10,7
CDA-PEG35	338 – 372	151 – 301	7,6
CDA-PEG35-2U	334 – 377	160 – 311	6,4
CDA-PEG35-CR	336 – 378	160 – 312	6,0
CDA-PEG35-CR-2U	339 – 378	169 – 322	5,8
G-CDA-PEG35	336 – 377	155 – 315	5,8
G-CDA-PEG35-2U	339 – 375	161 – 315	5,4
G-CDA-PEG35-CR	340 – 377	161 – 313	5,3
G-CDA-PEG35-CR-2U	344 – 378	170 – 315	5,0

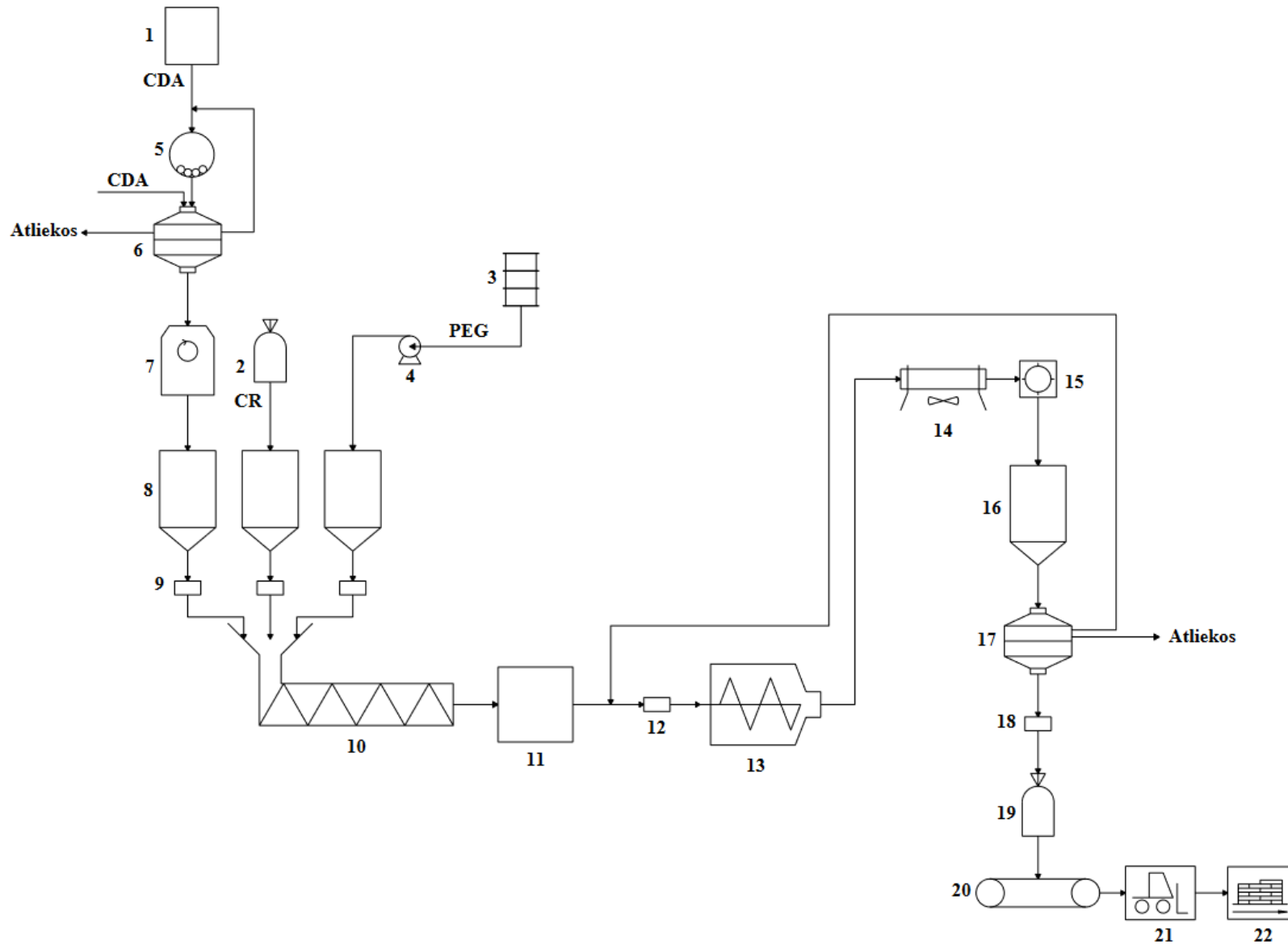
3. Rekomendacijos

Remiantis darbo metu gautais rezultatais, pastebėta, kad CDA, plastifikuoto PEG ir CR, termoplastikai pasižymi geresnėmis mechaninėmis savybėmis: stipriu tempimo metu, tampro moduliui, gali būti lengvai deformuojami, būdingos didelės santykinio pailgėjimo vertės. Taip pat gauta, kad dalis PEG ir CR chemiškai prisijungia prie CDA polimero, taip sulėtinant PEG migraciją iš gaminių. Tyrimų metu nustatytas teigiamas UG poveikis, kuris pagerina plastifikatoriaus išsiskverbimą tarp CDA makromolekulių. Remiantis masinio takumo rodiklio rezultatais, reikalingas PEG plastifikatoriaus kiekis, gaminių iš CDA formavimui 190 °C temperatūroje, yra 35 %.

Rekomenduojama technologinė schema pateikta 3.1 paveikslėlyje. Pirmiausia, atvežta CDA žaliava (1) tiekama į rutulinį malūną (5), kuriame susmulkinama iki reikiamo dydžio. CDA žaliava smulkinama siekiant padidinti ir užtikrinti pakankamą polimero paviršiaus vilgumą plastifikatoriumi. Po smulkinimo, vibrosietu (6), atskiriama <0,63 μm frakcija. Didesnės CDA dalelės gražinamos atgal į rutulinį malūną (5), o jeigu esančių dalelių neįmanoma susmulkinti – jos pašalinamos iš gamybos linijos. Taip pat, CDA yra higroskopiška medžiaga, todėl tiekimo metu, jos drėgmė gali siekti apie 3 % ar daugiau. Siekiant išvengti papildomos drėgmės, tinkamo smulkumo CDA žaliava išdžiovinama rotacinėje džiovyklėje (7). Išdžiovintas CDA, taip pat CR (2), tiekiami į žaliavų bunkerius (8). Atvežtas skystas PEG (3) į žaliavų dozavimo bunkerį (8) tiekiamas naudojant išcentrinį siurbli (4). Iš žaliavų bunkerių (8) medžiagos dozuojamos į sraigtinę maišyklę (10). Junginių dozavimui naudojami svoriniai dozatoriai (9), kuriais pasveriamas reikalingas žaliavų kiekis. Sraigtinėje maišyklėje (10) medžiagos maišomos 15 min iki homogeniškos masės. Gautas mišinys tiekiamas į periodinio veikimo, aukšto dažnio ir didelės galios UG įrenginį (11), kuriame veikiamas UG 2 val. Iš UG įrenginio (11), CDA kompozicija, svoriniais dozatoriais (12), dozuojama į ekstruderį (13), kurio vidiniame cilindre, elektriniais kaitintuvais, palaikoma temperatūra: dozavimo zonos pradžioje – 70 °C, ekstruderio antgalyje – 190 °C . Ekstruzijos metu, dėl šlyties jėgų ir šiluminės energijos, gaunamos homogeniškos gijos, o susidarantys lakūs junginiai yra pašalinami pro degazatorių. Gijos atvėsinašamos oro aušintuvu (14) ir juostiniu transporteriu tiekiamos į granuliatorių (15), kuriame susmulkinamos iki reikalingo dydžio granulių. Iš CDA kompozicijos paruoštos granulės byra į saugojimo bunkerį (16).

Suformuotos granulės iš gaminio saugojimo bunkerio (16) patenka ant vibrosieto (17), kuriame atskiriamas netinkamo dydžio produktas. Praėjusios pro vibrosietą granulės pakuojamos į maišus (19) po 25 kg. CDA granulės tiekiamos pro svorinį dozatorių (18). Pasiekus reikiamą pakuojamo maišo masę, dozatoriaus anga uždaroma taip sustabdant gaminio tiekimą. Supakuotos produkcijos maišai autokrautuvu (21) gabenami į sandėliavimo vietą (22) arba kraunami į transportą, ir išsiunčiami užsakovams.

Gamybos metu susidarantis brokas – per didelės ir pro vibrosietą (17) nepraėjusios, netinkamos formos, diametro granulės dar kartą dozuojamos į ekstruderį (13), kuriame gali būti iš naujo termiškai apdorojamos ir performuojamos. Antrinis terminis apdorojimas nepablogina granulių savybių, todėl nedidelis jų kiekis neturėtų neigiamai paveikti gautos galutinės produkcijos. Performavimui nebetinkamos granulės, pavyzdžiui sudegusios ar per mažai plastiškos, yra šalinamos į atliekas.



3.1 pav. Rekomendacinė technologinė schema. 1–CDA žaliavos talpa, 2–CR žaliavos talpa, 3– PEG talpa, 4–išscentrinis siurblys, 5–rutulinis malūnas, 6–vibrosietas, 7–rotacinė džiovyklė, 8–žaliavų dozavimo bunkeriai, 9–svoriniai dozatoriai, 10–sraigtinė maišyklė, 11–ultragarso įrenginys, 12–svorinis dozatorius, 13–viensraigis ekstruderis, 14–oro aušintuvas, 15–granuliuojantis, 16–pagamintų CDA granulių saugojimo bunkeris, 17–vibrosietas, 18–svorinis dozatorius, 19–maišas, 20–juostinis transporteris, 21–autokrautuvas, 22–produkcijos saugojimo sandėlis.

4. Darbuotojų sauga ir sveikata

Darbuotojų sauga ir sveikata yra svarbi siekiant išsaugoti darbuotojų darbingumą, sveikatą, gyvybę, išvengiant profesinės rizikos veiksnių, nelaimingų atsitikimų darbe. Kiekvienam darbuotojui turi būti sudarytos saugios ir sveikatai nekenksmingos darbo sąlygos, nepriklausomai nuo įmonės veiklos rūšies, rentabilumo, darbuotojų skaičiaus.

Pateiktos technologinės linijos darbo aplinkoje esantys pagrindiniai pavojingi fiziniai veiksniai yra karšti paviršiai, judančios įrenginių dalys, galimybė nukristi iš aukščio, praėjimai šalia pavojingų zonų. Karšti paviršiai būdingi džiovyklei, ekstruderui, prie kurių prisilietus, darbuotojas gali patirti žalą sveikatai. Judančios mechaninės įrenginių dalys būdingos transporteriams. Taikomos kolektyvinės apsaugos priemonės – judančios įrenginių dalys – uždengiamos, įranga ir pavojingos – zonos ženklinamos atitinkamais įspėjamaisiais ženklais (įspėjančiais apie karštą paviršių, judančią įrenginio dalį, pavojingą zoną), įrengiami perėjimo tilteliai, laiptai su apsauginiais aptvarais, turėklais, darbuotojai – informuojami ir instruktuojami, kaip saugiai dirbti. Suteikiamos asmeninės apsaugos priemonės: šalmai, karščiui atsparios pirštinės, apsauginiai akiniai, antistatiniai darbo rūbai, speciali avalynė.

Fizikiniai rizikos veiksniai yra šiluminė aplinka (oro temperatūra, santykinė oro drėgmė, oro judėjimo greitis), elektromagnetinis laukas, apšvieta, vibracija (veikianti rankas ir kūną), triukšmas. Remiantis Lietuvos higienos normomis, šiluminės aplinkos ir apšvietos ribiniai dydžiai darbo vietoms nustatomi pagal atliekamo darbo pobūdį ar sunkumą.

Technologinėje schemoje naudojama įranga, kelianti triukšmą darbo aplinkoje: išcentrinis siurblys, transporteriai, rotacinė džiovyklė, rutulinis malūnas, granulatorius, oro aušintuvas. Ribinė triukšmo ekspozicijos vertė ir viršutinė bei žemutinė ekspozicijos vertės nustatomos pagal kasdienius triukšmo ekspozicijos lygius ir akimirkinius garso slėgius. Remiantis Lietuvos higienos instituto paskelbta norma HN 33:2011, žemutinė ekspozicijos vertė, 8 valandų darbo dienai, yra 80 dB(A), viršutinė ekspozicijos vertė – 85 dB(A), o ribinė ekspozicijos vertė – 87 dB(A) (nustatant, ar darbuotojo neveikia triukšmas, faktinis triukšmo veikimas darbuotojui vertinamas atsižvelgiant į triukšmo sumažinimą, kai naudojamos asmeninės klausos apsaugos priemonės). Viršutinė ir žemutinė ekspozicijos vertės nustatomos neatsižvelgiant į naudojamas asmenines klausos apsaugos priemones. Siekiant sumažinti darbo aplinkoje esantį triukšmą taikomos kolektyvinės apsaugos priemonės: darbuotojų mokymas, akustinio triukšmo mažinimo skydas, aptvarai, garsą sugeriančios dangos. Taip pat taikomos asmeninės klausos apsaugos priemonės. Darbuotojus veikiančio triukšmo ekspozicijos lygis jokiais aplinkybėmis negali viršyti 87 dB(A) [48].

Vairuojant autokrautuvažį, naudojant elektrinius ir akumuliatorinius rankinius darbo įrankius darbuotojo kūną bei rankas veikia vibracija. Remiantis Lietuvos higienos norma, rankas veikiančios vibracijos ribinė kasdienio veikimo vertė, dirbant 8 valandas, neturi viršyti 5 m/s^2 . Visa kūną veikiančios vibracijos ribinė kasdienio veikimo vertė neturi viršyti $1,15 \text{ m/s}^2$. Siekiant sumažinti vibraciją taikomos kolektyvinės apsaugos priemonės: įrengiama pagalbinė įranga mažinanti vibracijos veikimą (vibraciją mažinančios sėdynės, rankenos), darbuotojai informuojami ir apmokomi, kaip saugiai dirbti. Taikomos asmeninės apsaugos priemonės – specialūs darbo rūbai nuo vibracijos poveikio [49].

Siekiant nustatyti ergonominius profesinės rizikos veiksnius vertinama darbo poza, sunkumas (fizinė įtampa), regos įtampa, darbo zona, dėmesio koncentravimas (ilgalaikis darbo objekto stebėjimas), dinaminis darbas (jėgos reikalaujantys raumenų susitraukimai keliant ir pernešant krovinius), fizinio darbo krūvis, kartotiniai rankų judesiai, kartotiniai liemens pasilenkimai, statinis darbas (jėgos reikalaujantys raumenų susitraukimai neatliekant judesių, kai laikomas krovinys). Remiantis ergonominių profesinės rizikos veiksnių tyrimo metodiniais nurodymais, maksimali leidžiama kelti krovinio masė moterims siekia 16 kg, vyrams 25 kg [50].

Cheminis elementas, junginys, grynas ar mišinyje egzistuojantis, tikslingai, natūraliai ar netikslingai pagamintas, naudojamas, išskiriamas (įskaitant atliekas), bet kokio darbo proceso metu, vadinamas chemine medžiaga. Cheminiai rizikos veiksniai gali susidaryti dėl gamybos metu naudojamų medžiagų: celiuliozės diacetato, polietilenglikolio ir citrinų rūgšties.

Remiantis celiuliozės diacetato saugos duomenų lapu, ji nėra klasifikuojama, kaip pavojinga medžiaga ir neatitinka klasifikavimo kriterijų pagal Reglamentą Nr. 1272/2008/EB, todėl neženklinama bei neturi atsargumo frazių. Medžiaga – stabili normaliomis aplinkos ir numatomomis sandėliavimo, tvarkymo temperatūros bei slėgio sąlygomis. Celiuliozės diacetato dulkių, ilgalaikio poveikio ribinis dydis yra 10 mg/m³ [51]. Celiuliozės diacetato pirmosios pagalbos, priešgaisrinės ir apsaugos priemonės pateiktos 4.1 lentelėje.

4.1 lentelė. Celiuliozės diacetato pirmosios pagalbos, priešgaisrinės ir apsaugos priemonės [51]

Pirmosios pagalbos priemonės	Priešgaisrinės priemonės	Apsaugos priemonės
Teikiant pirmąją pagalbą: nuvilkti užterštus drabužius; įkvėpus – įleisti gryno oro; patekus ant odos ar į akis plauti vandeniu.	Tinkamos gaisro gesinimo priemonės: vanduo; putos; sausis gesinimo milteliai; ABC – milteliai.	Apsauginiai akiniai su šoniniais skydais; cheminėms medžiagoms atsparios pirštinės; respiratoriai nuo dulkių.

Polietilenglikolis nėra klasifikuojamas, kaip pavojinga medžiaga pagal Reglamentą Nr. 1272/2008/EB. Pirmosios pagalbos, apsaugos ir tinkamos gaisro gesinimo priemonės pateiktos lentelėje 4.2 [52].

4.2 lentelė. Polietilenglikolio pirmosios pagalbos, priešgaisrinės ir apsaugos priemonės [52]

Pirmosios pagalbos priemonės	Priešgaisrinės priemonės	Apsaugos priemonės
Teikiant pirmąją pagalbą: nuvilkti užterštus drabužius; įkvėpus – įleisti gryno oro; patekus ant odos ar į akis plauti vandeniu.	Tinkamos gaisro gesinimo priemonės: vanduo; putos; sausis gesinimo milteliai; ABC – milteliai.	Apsauginiai akiniai; cheminėms medžiagoms atsparios pirštinės.

Citrinų rūgšties klasifikavimas pagal Reglamentą (EB) Nr. 1272/2008 (CLP) pateiktas 4.3 lentelėje. Citrinų rūgšties CLP Reglamente patvirtinta pavojaus piktograma pateikta 4.1 paveikslėlyje.



4.1 pav. Citrinų rūgšties pavojaus piktograma

4.3 lentelė. Citrinų rūgšties pavojingumo ir atsargumo frazės [53]

Pavojingumo frazė		Atsargumo frazė	
H319	Sukelia smarkų akių dirginimą.	P261	Stengtis neįkvėpti rūko / garų / aerozolio
		P280	Mūvėti apsaugines pirštines / naudoti akių apsaugos priemones
H335	Gali dirginti kvėpavimo takus	P305+P351+P338	PATEKUS Į AKIS: atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis
		P337+P313	Jei akių dirginimas nepraeina: kreiptis į gydytoją

Apsaugos nuo citrinų rūgšties priemonės bei pirmosios pagalbos, priešgaisrinės priemonės įvykus nelaimei, pateiktos lentelėje 4.4.

4.4 lentelė. Citrinų rūgšties pirmosios pagalbos, priešgaisrinės ir apsaugos priemonės [53]

Pirmosios pagalbos priemonės	Priešgaisrinės priemonės	Apsaugos priemonės
Teikiant pirmąją pagalbą: nuvilkti užterštus drabužius; patekus ant odos – plauti vandeniu; įkvėpus – įleisti gryno oro; patekus į akis – mažiausiai 10 min. gausiai skalauti švariu vandeniu, laikant vokus atmerktus; abejotiniais atvejais arba neišnykstant po sąveikos su CR atsiradusiems simptomams (pvz.: akių perštėjimui), kreiptis medicininės pagalbos į gydytoją (dažniausi apsinuodijimo simptomai yra dusulys, kosulys, akių ar odos dirginimas).	Tinkamos gaisro gesinimo priemonės: vanduo; putos; sausis gesinimo milteliai; ABC – milteliai.	Apsauginiai akiniai su šoniniais skydais; cheminėms medžiagoms atsparios pirštinės; respiratoriai su filtrais (kietųjų dalelių filtro įtaisas (EN 143)).

Išvados

1. Celiuliozės diacetatas plastifikuotas trietilcitratu, triacetinu ir polietilenglikoliu. Remiantis gautais rezultatais, CDA plastifikavimui nustatytas optimalus trietilcitrato ir triacetino kiekis kompozicijoje yra 25 %, polietilenglikolio – 35 %. Esant mažesniems plastiklių kiekiams kompozicijos negali būtų termiškai apdorojamos 190 °C temperatūroje. Naudojant didesnius plastifikatoriaus kiekius, gaunamos netenkinančios gaminių mechaninės savybės.
2. Atlikus plastifikuotų celiuliozės diacetato kompozicijų tyrimus, nustatyta, kad didėjant plastifikatoriaus koncentracijai, didėja masinio takumo rodiklio vertės, bandiniai lengviau teka ir yra lengviau formuojami. Triacetinu ir trietilcitratu plastifikuotos celiuliozės diacetato plėvelės yra hidrofobiškesnės, o plastifikuotos polietilenglikoliu – hidrofiliškesnės nei plėvelės be priedų. Didžiausiu terminiu stabilumu pasižymi kompozicijos su triacetinu. Didėjant plastiklio koncentracijai, išlietų plėvelių tampros modulis, stipris tempiant mažėja, o santykinis pailgėjimas didėja. Suformuotos granulės išlaiko pirminėms kompozicijoms būdingas savybes.
3. Darbo metu, nustatytas teigiamas ultragarso poveikis celiuliozės diacetato plastifikavimui ir plastifikatoriaus įsiskverbimui tarp polimero makromolekulių. Ultragarso veiktos kompozicijos turėjo didesnę masinio takumo rodiklį, suformuotos plėvelės – santykinį pailgėjimą. Termogravimetrinės analizės metu nustatyta, jog iš ultragarso veiktų bandinių plastifikatorius migruoja lėčiau nei iš mėginių neturėjusių ultragarso poveikio. Remiantis gautais tyrimų rezultatais, optimali ultragarso veikimo trukmė – 2 val. Bandinius veikiant ultragarso ilgesnį laiką, ima mažėti jų plastiškumas. Citrinų rūgšties pridėjimas į celiuliozės diacetato termoplastines kompozicijas sulėtino plastiklio migravimą iš mėginių ir padidino suformuotų plėvelių stiprumą bei standumą.
4. Sudaryta termoplastinio celiuliozės diacetato, plastifikuoto polietilenglikoliu ir citrinų rūgštimi, technologinė schema. Taip pat, parinkti pagrindiniai įrenginiai, įvertintos sudarytame gamybos procese kylančios profesinės rizikos grėsmės darbuotojų saugai ir sveikatai.

Literatūros sąrašas

1. KUDAHETTIGE-NILSSON, R.L., H. ULLSTEN and HENRIKSSON, G. Plastic Composites made from Glycerol, Citric Acid, and Forest Components. *BioResources*, 2018, vol. 13, no. 3. pp. ISSN 6600-6612.
2. CAZÓN, P., G. VELAZQUEZ, J.A RAMÍREZ and M. VÁZQUEZ. Polysaccharide-Based Films and Coatings for Food Packaging: A Review. *Food Hydrocolloids*, July 1, 2017, vol. 68 [žiūrėta 2022-02-12]. pp. 136-148.
Prieiga per internetą: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X16304155> ISSN 0268-005X. DOI 10.1016/j.foodhyd.2016.09.009.
3. GOUVEIA, T.I.A., et al. A New Approach to Develop Biodegradable Films Based on Thermoplastic Pectin. *Food Hydrocolloids*, December 1, 2019, vol. 97 [žiūrėta 2022-02-12]. pp. 105175. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X19305193> ISSN 0268-005X. DOI 10.1016/j.foodhyd.2019.105175.
4. CHANDRA MOHAN, C., et al. Effect of Film Constituents and Different Processing Conditions on the Properties of Starch Based Thermoplastic Films. *International Journal of Biological Macromolecules*, December 1, 2018, vol. 120 [žiūrėta 2022-02-12]. pp. 2007-2016. Prieiga per internetą: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813018345306> ISSN 0141-8130. DOI 10.1016/j.ijbiomac. 2018.09.161.
5. PLASTICSEUROPE, E. Plastics—The Facts 2019. an Analysis of European Plastics Production, Demand and Waste Data. *Plast.Eur*, 2016.
6. FREDI, G. and A. DORIGATO. Recycling of Bioplastic Waste: A Review. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, July 1, 2021, vol. 4, no. 3 [žiūrėta 2022-02-16]. pp. 159-177. Prieiga per internetą: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2542504821000373> ISSN 2542-5048. DOI 10.1016/j.aiepr.2021.06.006.
7. AIDER, M. Chitosan Application for Active Bio-Based Films Production and Potential in the Food Industry: Review. *LWT - Food Science and Technology*, July 1, 2010, vol. 43, no. 6 [žiūrėta 2022-02-12]. Prieiga per: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002364381000040X> ISSN 0023-6438. DOI 10.1016/j.lwt.2010.01.021.
8. MOLAVI, H., et al. A Review on Biodegradable Starch Based Film. *Journal of Microbiology, Biotechnology and Food Sciences*, /01/06, 2021, vol. 2021, no. vol. 10 [žiūrėta 2022-02-12]. pp. 456-461. Prieiga per internetą: http://www.jmbfs.org/issue/april-may-2015-vol-4-no/jmbfs-xxm1-molavi/?issue_id=3869&article_id=16 ISSN 1338-5178.
9. MÜLLER, K., C. ZOLLFRANK and SCHMID, M. Natural Polymers from Biomass Resources as Feedstocks for Thermoplastic Materials. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2019, vol. 304, no. 5 [žiūrėta 2022-02-12]. pp. 1800760.
Prieiga per internetą: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/mame.201800760> ISSN 1439-2054. DOI 10.1002/mame.201800760.
10. WANG, S., LU, A. and ZHANG, L. Recent Advances in Regenerated Cellulose Materials. *Progress in Polymer Science*, February 1, 2016, vol. 53 [žiūrėta 2022-02-12]. pp. 169-206. Prieiga per internetą: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S007967001500074X> ISSN 0079-6700. DOI 10.1016/j.progpolymsci.2015.07.003.
11. GILBERT, M. *Brydson's Plastics Materials*. William Andrew, 2016.

12. IMMONEN, K., et al. Thermoplastic Cellulose-Based Compound for Additive Manufacturing. *Molecules*, 2021, vol. 26, no. 6. pp. 1701.
13. TRACHE, D., et al. Physico-Chemical Properties and Thermal Stability of Microcrystalline Cellulose Isolated from Alfa Fibres. *Carbohydrate Polymers*, 2014, vol. 104. pp. 223-230.
14. TEDESCHI, G., et al. Thermoplastic Cellulose Acetate Oleate Films with High Barrier Properties and Ductile Behaviour. *Chemical Engineering Journal*, September 15, 2018, vol. 348 [žiūrėta 2022-02-12]. pp. 840-849.
Prieiga per internetą: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894718308209> ISSN 1385-8947. DOI 10.1016/j.cej.2018.05.031.
15. BIAŁOPIOTROWICZ, T. and B. JAŃCZUK. The Wettability of a Cellulose Acetate Membrane in the Presence of Bovine Serum Albumin. *Applied Surface Science*, 2002, vol. 201, no. 1-4. pp. 146-153.
16. MOSTAFA, N.A., A.A FARAG, H.M ABO-DIEF and A.M. TAYEB. Production of Biodegradable Plastic from Agricultural Wastes. *Arabian Journal of Chemistry*, May 1, 2018, vol. 11, no. 4 [žiūrėta 2022-02-12]. pp. 546-553. Prieiga per internetą: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535215001100> ISSN 1878-5352. DOI 10.1016/j.arabj.2015.04.008.
17. TANAKA, S., T. IWATA and M. IJI. Long/Short Chain Mixed Cellulose Esters: Effects of Long Acyl Chain Structures on Mechanical and Thermal Properties. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, vol. 5, no. 2. pp. 1485-1493.
18. WANG, B., et al. Investigation on Changes in the Miscibility, Morphology, Rheology and Mechanical Behavior of Melt Processed Cellulose Acetate through Adding Polyethylene Glycol as a Plasticizer. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, September 1, 2016, vol. 55, no. 9 [žiūrėta 2022-02-13]. pp. 894-907. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1080/00222348.2016.1217185> ISSN 0022-2348. DOI 10.1080/00222348.2016.1217185.
19. VIEIRA, M.G.A., M.A. DA SILVA, L.O. DOS SANTOS and M.M BEPPU. Natural-Based Plasticizers and Biopolymer Films: A Review. *European Polymer Journal*, March 1, 2011, vol. 47, no. 3 [žiūrėta 2022-02-12]. pp. 254-263.
Prieiga per internetą: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305710004763> ISSN 0014-3057. DOI 10.1016/j.eurpolymj.2010.12.011.
20. TEDESCHI, G., et al. Thermoplastic Cellulose Acetate Oleate Films with High Barrier Properties and Ductile Behaviour. *Chemical Engineering Journal*, September 15, 2018, vol. 348 [žiūrėta 2022-02-12]. pp. 840-849.
Prieiga per internetą: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894718308209> ISSN 1385-8947. DOI 10.1016/j.cej.2018.05.031.
21. MEKONNEN, T., P. MUSSONE, H. KHALIL and D. BRESSLER. Progress in Bio-Based Plastics and Plasticizing Modifications. *Journal of Materials Chemistry A*, -10-16, 2013, vol. 1, no. 43 [žiūrėta 2022-02-12]. pp. 13379-13398.
Prieiga per internetą: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2013/ta/c3ta12555f> ISSN 2050-7496. DOI 10.1039/C3TA12555F.
22. BIAŁECKA-FLORJAŃCZYK, E. and Z. FLORJAŃCZYK. Thermodynamics, solubility and environmental issues Elsevier, 2007 *Solubility of Plasticizers, Polymers and Environmental Pollution*, pp. 397-408.

23. BOCQUÉ, M., et al. Petro-Based and Bio-Based Plasticizers: Chemical Structures to Plasticizing Properties. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2016, vol. 54, no. 1 [viewed Feb 12, 2022]. pp. 11-33. Prieiga per: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pola.27917> ISSN 1099-0518. DOI 10.1002/pola.27917.
24. NIGAM, S., A.K. DAS and M.K. PATIDAR. Synthesis, Characterization and Biodegradation of Bioplastic Films Produced from Parthenium Hysterophorus by Incorporating a Plasticizer (PEG600). *Environmental Challenges*, December 1, 2021, vol. 5 [žiūrėta 2022-02-12]. pp. 100280. Prieiga per internetą: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2667010021002596> ISSN 2667-0100. DOI 10.1016/j.envc.2021.100280.
25. CINDRADEWI, A.W., et al. Preparation and Characterization of Cellulose Acetate Film Reinforced with Cellulose Nanofibril. *Polymers*, 2021, vol. 13, no. 17. pp. 2990.
26. BAO, C. No Title. *Cellulose Acetate/Plasticizer Systems: Structure, Morphology and Dynamics*, 2015.
27. MA, Y., et al. Physical and Chemical Modifications of Poly(Vinyl Chloride) Materials to Prevent Plasticizer Migration - Still on the Run. *Reactive and Functional Polymers*, February 1, 2020, vol. 147 [žiūrėta 2022-02-12]. pp. 104458. Prieiga per internetą: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138151481931106X> ISSN 1381-5148. DOI 10.1016/j.reactfunctpolym.2019.104458.
28. NANDIWALE, K.Y., S.P BORIKAR and V.V BOKADE. Synthesis of Non-Toxic Triethyl Citrate Plasticizer by Esterification of Renewable Citric Acid using Modified Zeolite. *CLEAN – Soil, Air, Water*, 2015, vol. 43, no. 6 [žiūrėta 2022-02-12]. pp. 927-931. Prieiga per internetą: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/clen.201400189> ISSN 1863-0669. DOI 10.1002/clen.201400189.
29. QUINTANA, R., et al. Grafted D/L-Lactide to Cellulose Acetate by Reactive Melt Processing: Its Role as CA/PLA Blend Compatibilizer. *European Polymer Journal*, August 1, 2014, vol. 57 [žiūrėta 2022-02-12]. pp. 30-36. Prieiga per internetą: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305714001591> ISSN 0014-3057. DOI 10.1016/j.eurpolymj.2014.05.003.
30. TEIXEIRA, S.C., et al. Glycerol and Triethyl Citrate Plasticizer Effects on Molecular, Thermal, Mechanical, and Barrier Properties of Cellulose Acetate Films. *Food Bioscience*, August 1, 2021, vol. 42 [žiūrėta 2022-02-12]. pp. 101202. Prieiga per internetą: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2212429221003278> ISSN 2212-4292. DOI 10.1016/j.fbio.2021.101202.
31. CHARVET, A., C. VERGELATI and D.R. LONG. Mechanical and Ultimate Properties of Injection Molded Cellulose Acetate/Plasticizer Materials. *Carbohydrate Polymers*, January 15, 2019, vol. 204 [žiūrėta 2022-02-12]. pp. 182-189. Prieiga per internetą: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861718311895> ISSN 0144-8617. DOI 10.1016/j.carbpol.2018.10.013.
32. HASANINEJAD, A. and M. BEYRATI. Eco-Friendly Polyethylene Glycol (PEG-400): A Green Reaction Medium for One-Pot, Four-Component Synthesis of Novel Asymmetrical Bis-Spirooxindole Derivatives at Room Temperature. *RSC Advances*, 2018, vol. 8, no. 4. pp. 1934-1939.
33. CHIENG, B.W., N.A. IBRAHIM, Yunus, Wan Md Zin Wan and M.Z. HUSSEIN. Plasticized Poly(Lactic Acid) with Low Molecular Weight Poly(Ethylene Glycol): Mechanical, Thermal, and Morphology Properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, vol. 130, no. 6 [žiūrėta 2022-02-

- 13]. pp. 4576-4580. Prieiga per internetą: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.39742> ISSN 1097-4628. DOI 10.1002/app.39742.
34. SAHA, N.R., et al. Development of Active Packaging Material Based on Cellulose Acetate Butyrate/Polyethylene Glycol/Aryl Ammonium Cation Modified Clay. *Carbohydrate Polymers*, May 1, 2018, vol. 187 [žiūrėta 2022-02-12]. pp. 8-18. Prieiga per internetą: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861718300833> ISSN 0144-8617. DOI 10.1016/j.carbpol.2018.01.065.
35. CHUAI, C.Z. and Z. ZHANG. *Effect of Polyethylene Glycol (PEG) on Molten Plasticized Cellulose Acetate (CA)*. Trans Tech Publ, 2014.
36. LIU, Y., S. WANG, W. LAN and W. QIN. Development of Ultrasound Treated Polyvinyl Alcohol/Tea Polyphenol Composite Films and their Physicochemical Properties. *Ultrasonics Sonochemistry*, March 1, 2019, vol. 51 [žiūrėta 2022-02-13]. pp. 386-394. Prieiga per internetą: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350417718309386> ISSN 1350-4177. DOI 10.1016/j.ultsonch.2018.07.043.
37. SACRISTÁN, M., X. PLANTÁ, M. MORELL and J. PUIGGALÍ. Effects of Ultrasonic Vibration on the Micro-Molding Processing of Polylactide. *Ultrasonics Sonochemistry*, January 1, 2014, vol. 21, no. 1 [žiūrėta 2022-02-13]. pp. 376-386. Prieiga per internetą: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350417713001600> ISSN 1350-4177. DOI 10.1016/j.ultsonch.2013.07.007.
38. ÁVILA-ORTA, C., et al. An Overview of Progress and Current Challenges in Ultrasonic Treatment of Polymer Melts. *Advances in Polymer Technology*, 2013, vol. 32, no. S1 [žiūrėta 2022-02-13]. pp. E582-E602. Prieiga per : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adv.21303> ISSN 1098-2329. DOI 10.1002/adv.21303.
39. CHEN, J., et al. Physical and Chemical Effects of Ultrasound Vibration on Polymer Melt in Extrusion. *Ultrasonics Sonochemistry*, January 1, 2010, vol. 17, no. 1 [žiūrėta 2022-02-13]. pp. 66-71. Prieiga per internetą: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350417709000777> ISSN 1350-4177. DOI 10.1016/j.ultsonch.
40. ASTRÁIN-REDÍN, L., et al. Sonochemical reactions Intech Open, 2019 *Application of High-Power Ultrasound in the Food Industry*.
41. CHABRAT, E., H. ABDILLAHI, A. ROUILLY and L. RIGAL. Influence of Citric Acid and Water on Thermoplastic Wheat Flour/Poly(Lactic Acid) Blends. I: Thermal, Mechanical and Morphological Properties. *Industrial Crops and Products*, May 1, 2012, vol. 37, no. 1 [žiūrėta 2022-02-13]. Prieiga per internetą: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669011004614> ISSN 0926-6690. DOI 10.1016/j.indcrop.2011.11.034.
42. THAM, W.H., et al. Polyol-Based Biodegradable Polyesters: A Short Review. *Reviews in Chemical Engineering*, 2016, vol. 32, no. 2. pp. 201-221.
43. AZEREDO, H.M.C., et al. Wheat Straw Hemicellulose Films as Affected by Citric Acid. *Food Hydrocolloids*, August 1, 2015, vol. 50 [žiūrėta 2022-02-13]. pp. 1-6. Prieiga per internetą: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X15001551> ISSN 0268-005X. DOI 10.1016/j.foodhyd.2015.04.005.
44. DE CUADRO, P., et al. Cross-Linking of Cellulose and Poly(Ethylene Glycol) with Citric Acid. *Reactive and Functional Polymers*, May 1, 2015, vol. 90 [žiūrėta 2022-02-13]. pp. 21-24. Prieiga per internetą: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1381514815000358> ISSN 1381-5148. DOI 10.1016/j.reactfunctpolym.2015.03.007.

45. ROSA, D.S., C. GUEDES, F. CASARIN. and F.C. BRAGANÇA. The Effect of the Mw of PEG in PCL/CA Blends. *Polymer Testing*, 2005, vol. 24, no. 5. pp. 542-548.
46. QUINTANA, R., et al. Enhancement of Cellulose Acetate Degradation Under Accelerated Weathering by Plasticization with Eco-Friendly Plasticizers. *Polymer Degradation and Stability*, 2013, vol. 98, no. 9. pp. 1556-1562.
47. FÖRCH, R., H. SCHÖNHERR. and A.T.A JENKINS. *Surface Design: Applications in Bioscience and Nanotechnology*. John Wiley & Sons, 2009.
48. Įsakymas dėl darbuotojų apsaugos nuo triukšmo keliamos rizikos nuostatų patvirtinimo [žiūrėta 2022-05-14]. Prieiga per internetą: <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.254877/asr>
49. Įsakymas dėl darbuotojų apsaugos nuo vibracijos keliamos rizikos nuostatų patvirtinimo [žiūrėta 2022-05-14]. Prieiga per internetą: <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.230885/asr>
50. Ergonominių profesinės rizikos veiksnių tyrimo metodiniai nurodymai [žiūrėta 2022-05-14]. Prieiga per internetą: <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.260443/asr>
51. Celiuliozės acetato saugos duomenų lapas [žiūrėta 2022-04-10]. Prieiga per internetą: <https://www.carlroth.com/medias/SDB-4458-LT-LT.pdf?context=bWFzdGVyfHNIY3VyaXR5RGF0YXNoZWV0c3wyMzIwMjZ8YXBwbGljYXRpb24vcGRmfHNIY3VyaXR5RGF0YXNoZWV0cy9oYzUvaDU2LzkwNDQ0OTE1MzQzNjYucGRmfGY5NDdjM2EyNDMzZTJhYmFINGM1YTJjNjE5Mjk1NGViYTY1ZjFiNDU2MmM4YTExYjBIZTM3YjNjMTNhMTUwZmM>
52. Polietilenglikolio 200 saugos duomenų lapas [žiūrėta 2022-04-10]. Prieiga per internetą: <https://www.carlroth.com/medias/SDB-0154-LT-LT.pdf?context=bWFzdGVyfHNIY3VyaXR5RGF0YXNoZWV0c3wyMzc2Nzd8YXBwbGljYXRpb24vcGRmfHNIY3VyaXR5RGF0YXNoZWV0cy9oY2QvaGFkLzkwMjMwOTU1MDQ5MjYucGRmfGJmODNiMzM1NTkzMmE1YTNmYjExNzYzNzJiNTIxMDhmZTgwYmY2MDk2Nzg1YTliYTk4MTc4NWQxMzJjZDc2Mjg>
53. Citrinų rūgšties saugos duomenų lapas [žiūrėta 2022-04-10]. Prieiga per internetą: <https://www.carlroth.com/medias/SDB-1818-LT-LT.pdf?context=bWFzdGVyfHNIY3VyaXR5RGF0YXNoZWV0c3wyNDg1NjF8YXBwbGljYXRpb24vcGRmfHNIY3VyaXR5RGF0YXNoZWV0cy9oMzIvaGRhLzkwNDU5NzQxMjI1MjYucGRmfDBlNDIwMDRkOTNhOTBmZGY4MjJhNjI2NmE3YjQxMDY2YzVIODQ2YjA1Y2UxZjZiNjZkYTM5YjM3NTlhNjE1YjI>