

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

VITALIJA SKROCKIENĖ

**ANTRINIO TERMOPLASTINIO
POLIURETANO/POLIKAPROLAKTONO
MIŠINIO IR NANOUŽPILDŲ KOMPOZITŲ
KŪRIMAS IR VERTINIMAS**

**Daktaro disertacija
Technologijos mokslai, medžiagų inžinerija (08T)**

Kaunas, 2015

Disertacija rengta 2010 – 2015 metais Kauno technologijos universiteto Mechanikos inžinerijos ir dizaino fakultete, Medžiagų inžinerijos katedroje (buvęs Dizaino ir technologijų fakultetas, Aprangos ir polimerinių gaminių technologijų katedra), remiant Lietuvos mokslo tarybai.

Mokslinė vadovė:

dr. Kristina ŽUKIENĖ (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – 08T)

© V. Skrockienė
2015 m. Kaunas

ŽENKLŲ, SIMBOLIŲ IR SANTRUMPŲ AIŠKINIMO ŽODYNAS

| | |
|-------------|--|
| A_a | – amorfinės zonos ploto santykinis dydis |
| AJM | – atominių jėgų mikroskopija |
| A_k | – kristalinės zonos ploto santykinis dydis |
| Al_2O_3 | – aliuminio oksidas |
| $CaCO_3$ | – kalcio karbonatas |
| CEC | – katijonų mainų geba |
| d | – tarplokštuminis atstumas, nm |
| DSK | – diferencinė skenuojanti kalorimetrija |
| DTGS | – deuterinis triglicino sulfatas |
| EVA | – etilen-vinil-acetatas |
| k | – stiprinimo koeficientas |
| KBr | – kalio bromidas |
| NaOH | – natrio hidroksidas |
| MFI | – lydalo takumo indeksas |
| MMT | – montmorilonitas |
| P | – apkrova, N |
| PCL | – polikaprolaktonas |
| PDI | – polidispersiškumo indeksas |
| PE | – polietilenas |
| PEG | – polietilenglikolis |
| PGA | – poliglikolio rūgštis |
| PLA | – polilaktidas |
| PP | – polipropilenas |
| PU | – poliuretanai |
| PVC | – polivinilchloridas |
| SEC | – molekulinų sietų chromatografija |
| SO_2 | – sieros dioksidas |
| SEM | – skenuojanti elektroninė mikroskopija |
| T | – temperatūra, °C |
| TEM | – elektroninė transmisinė mikroskopija |
| T_g | – stiklėjimo temperatūra, °C |
| THF | – tetrahidrofuranas |
| T_k | – kristalizacijos temperatūra, °C |
| T_L | – lydymosi temperatūra, °C |
| T_{trans} | – šiluminio virsmo temperatūra, °C |
| TPU | – termoplastinis poliuretanai |
| TPU-PCL | – termoplastinis poliuretanai su minkštaisiais polikaprolaktono segmentais |
| W_c | – kristališkumo laipsnis, % |
| XRD | – rentgeno struktūrinė analizė |
| λ | – bangos ilgis, nm |
| θ | – difrakcijos kampas, ° |
| ΔW | – masės netektis, % |

TURINYS

| | |
|---|----|
| ĮVADAS..... | 5 |
| 1. LITERATŪROS APŽVALGA..... | 8 |
| 1.1. Termoplastinio poliuretano savybės, panaudojimo sritys ir perdirbimo galimybės..... | 8 |
| 1.2. Polimerų ir sluoksninio silikato nanokompozitų struktūra ir savybės..... | 14 |
| 1.3. Polimerų ir kalcio karbonato užpildų kompozitų struktūra ir savybės..... | 24 |
| Literatūros apžvalgos apibendrinimas..... | 27 |
| 2. DARBO METODIKA..... | 28 |
| 2.1. Naudotos medžiagos ir jų apibūdinimas..... | 28 |
| 2.2. Užpildų modifikavimas plazma..... | 29 |
| 2.3. Antrinių TPU-PCL mišinių paruošimas..... | 30 |
| 2.4. Struktūriniai tyrimo metodai..... | 30 |
| 2.5. Mechaninių savybių nustatymas..... | 32 |
| 2.6. Skaidumo nustatymas..... | 32 |
| 2.7. Vilgymo kampo nustatymas..... | 32 |
| 2.8. Lydalo takumo nustatymas..... | 33 |
| 3. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS..... | 34 |
| 3.1. TPU-PCL atliekų mechaninio perdirbimo trukmės įtaka antrinių mišinių savybėms..... | 34 |
| 3.2. Mechaninio perdirbimo trukmės ir sluoksninio silikato užpildų tipo bei kiekio įtaka antrinių TPU-PCL mišinių savybėms..... | 40 |
| 3.3. Modifikuotų plazma bentonito užpildų įtaka antrinių TPU-PCL mišinių savybėms..... | 54 |
| 3.4. Kalcio karbonato užpildų tipo bei kiekio įtaka antrinių TPU-PCL mišinių savybėms..... | 63 |
| IŠVADOS..... | 71 |
| LITERATŪRA..... | 73 |
| MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS..... | 83 |
| PRIEDAI..... | 85 |

IVADAS

Plastikų gamyba Europoje nuo 1950 metų iki 2012 metų išaugo nuo 10 milijonų iki 280 milijonų tonų ir toliau didėja (maždaug 9 % per metus) (The European plastics industry, 2015). Plačiausiai plastikų pramonėje naudojami termoplastai. Jie užima apie 80 % visų plastiko gaminių ir dažniausiai naudojami pakuočių, tekstilės pluoštų, įvairių dangų gamyboje (Dewil, 2006). Jas naudojant susidaro daug plastiko gaminių atliekų, kurios teršia aplinką. Plastikų perdirbimas yra labai svarbus ne tik dėl didėjančio panaudoto plastiko kiekio ir gamtos užterštumo, bet ir dėl mažėjančių gamtos išteklių. Termoplastinio poliuretano (toliau – TPU) su minkštaisiais polikaprolaktono (toliau – PCL) segmentais ir PCL mišiniai (toliau – TPU-PCL) yra plačiai pritaikomi medicinoje gaminant ortopedinius įtvarus. Tačiau, gaminant šiuos įtvarus, susidaro daug tarpšabloninių atliekų, kurios dažniausiai išmetamos į sąvartynus. Nors TPU-PCL minkštasis segmentas PCL priskiriamas prie biologiškai skaidžių plastikų, kurie greičiau suyra nei kiti, tačiau skaidydamosis TPU-PCL gali išskirti ir sveikatai žalingas medžiagas, pavyzdžiui, izocionatus.

Termoplastikus gana lengva perdirbti, tačiau su kiekvienu perdirbimu prastėja jų mechaninės savybės. Termoplastikai be jokių papildomų priedų gali būti perdirbami tik 2 – 3 kartus, nes jie pradeda irti dėl temperatūros poveikio (Central Pollution Control Board, 2012). Dėl prastesnių plastiko savybių po perdirbimo, pramoninkai nėra jo linkę naudoti gaminiams gaminti, kuriems keliami aukštesnės kokybės reikalavimai, kad nepablogėtų galutinio produkto eksploatacinės savybės. Ši problema sprendžiama dviem būdais: naudojant antrinę plastiką gaminiams gaminti, kuriems užtenka prastesnių mechaninių ir fizikinių savybių, arba antrinę plastiką modifikuojant įvairiais priedais, pavyzdžiui, neorganinių dalelių užpildais, tokiais kaip: sluoksninio silikato, kalcio karbonato, cinko ar magnio oksido, gerinančiais perdirbto plastiko savybes (Jeppsson, 2005; Al-Salem ir kt., 2009). Žinoma, kad užpildyti mikrodydžio neorganiniais užpildais polimerų kompozitai pasižymi didesniu Jungo moduliu, kietumu, šiluminio plėtimosi koeficientu ir aukšta šiluminės deformacijos temperatūra, tačiau jie pasižymi ir mažesniu atsparumu smūgiui ir tempimui, lyginant su neužpildytais polimerais. Dėl didesnio tarpfazinio paviršiaus, susidariusio tarp dalelių ir polimerinės matricos, nanoužpildų įtaka mechaninėms termoplastikų savybėms yra žymiai didesnė, nei mikroužpildų panaudojimo atveju. Nanoužpildų panaudojimas didina polimerinių medžiagų kietumą, atsparumą tempimui ir smūgiui. Be to, palyginti su mikroužpildais, nanoužpildai gali suteikti daug kitų savybių: skaidrumą, paviršiaus glotnumą, atsparumą degumui (Giannelis, 1996). Didžiausią reikšmę nanokompozitų savybėms turi nanoužpildų dispergavimo polimerinėje matricoje laipsnis ir sąveika tarp užpildų ir matricos. Norint pagerinti užpildų dispergavimą ir išsisluoksniavimą, dažniausiai jų dalelės modifikuojamos cheminėmis medžiagomis. Tačiau reikėtų paminėti, kad naujas paviršiaus modifikavimo metodas – plazma yra aplinkai nekenskingas, tačiau mokslininkų mažai tyrinėtas.

Šiame darbe antrinių mišinių savybių modifikavimui pasirinkti du dažniausiai plastikų pramonėje naudojami neorganiniai užpildai – sluoksninio silikato ir kalcio

karbonato, kurie pagerina termoplastikų tšumą, standumą, stiprumą ir biologinio skaidumo savybes (Leong ir kt., 2004; Ling ir kt., 2010; Deshmukh ir kt., 2011).

Darbo tikslas ir uždaviniai

Šio **darbo tikslas** – ištirti termoplastinio poliuretano ir polikaprolaktono mišinio antrinio panaudojimo ir savybių gerinimo užpildais galimybes.

Šiam tikslui pasiekti keliami tokie **uždaviniai**:

- nustatyti termoplastinio poliuretano ir polikaprolaktono mišinio atliekų mechaninio perdirbimo trukmės įtaką antrinių mišinių struktūrai ir savybėms;
- ištirti nemodifikuoto sluoksninio silikato bentonito, organiškai modifikuoto sluoksninio silikato montmorilonito ir kalcio karbonato užpildų įtaką antrinio termoplastinio poliuretano ir polikaprolaktono mišinio struktūrai ir savybėms;
- ištirti atmosferinio slėgio plazmos apdorojimo įtaką sluoksninio silikato bentonito užpildams;
- nustatyti antrinio termoplastinio poliuretano ir polikaprolaktono mišinio, užpildyto atmosferinio slėgio plazma apdorotais sluoksninio silikato bentonito užpildais, struktūrą ir savybes.

Darbo mokslinis naujumas ir praktinė vertė

Plastikų mechaninis perdirbimas, yra vienas paprasčiausių ir gamtai draugiškiausių, todėl šiame darbe siūloma termoplastinio poliuretano ir polikaprolaktono mišinio atliekas, gautas gaminant ortopedinius įtvarus, perdirbti naudojant šį būdą ir taip sumažinti didėjančią plastiko atliekų masą.

Termoplastinio poliuretano ir polikaprolaktono mišinių atliekų perdirbimas beveik nekeičia jo struktūros. Gauti antriniai mišiniai pasižymi geresnėmis reologinėmis savybėmis, tačiau, lyginant su pirminiais mišiniais, jiems būdinga mažesnė deformacinė jėga, standumas. Antrinių mišinių mechaninėms savybėms gerinti siūloma naudoti sluoksninio silikato bentonito ir organiškai modifikuoto montmorilonito užpildus. Sluoksninio silikato užpildai didina nanokompozitų skaidumo intensyvumą.

Siekiant pagerinti sąveiką tarp užpildo ir polimerinės matricos, siūloma sluoksninio silikato bentonito paviršių apdoroti atmosferinio slėgio argono, oro ar deguonies dujų plazma. Šis užpildų modifikavimo būdas yra gamtai nekenksmingas, pigus, tačiau paminėtina tai, kad šiuo metu naudojamas retai ir mažai tirtas.

Įvertinus termoplastinio poliuretano ir polikaprolaktono mišinių perdirbimo trukmės, ir deguonies, oro ar argono dujų plazma apdorotų užpildų įtaką antrinių mišinių mechaninėms savybėms, siūloma šiais užpildais modifikuotas termoplastinio poliuretano ir polikaprolaktono mišinio atliekas pakartotinai panaudoti ortopedinių įtvarų gamybai.

Darbo aktualumas

Polimerinių atliekų antrinio panaudojimo galimybių tyrimai svarbūs tiek moksliniu, tiek praktiniu požiūriu. Atliekų panaudojimas kuriant naujas medžiagas turi ne tik ekologinę, bet ir finansinę naudą, nes tai kur kas pigiau nei sintetinti naujas polimerines medžiagas. Be to, užpildų taikymas leidžia po perdirbimo gauti polimerines medžiagas su tokiomis pačiomis mechaninėmis savybėmis kaip pradinės polimerinės medžiagos. Užpildų paviršiaus modifikavimas plazma pagerina sąveiką tarp užpildų ir polimerinės matricos, todėl polimero kompozitas pasižymi geresnėmis savybėmis. Tai leidžia išvengti užpildų modifikavimo cheminėmis medžiagomis. Todėl šie tyrimai ypač aktualūs moksliniu požiūriu.

Ginamieji teiginiai:

- Antrinio termoplastinio poliuretano ir polikaprolaktono mišinio mechaninės savybės ir atsparumas hidrolizei priklauso nuo mechaninio perdirbimo trukmės.
- Organiškai modifikuoto montmorilonito užpildai mažina antrinio termoplastinio poliuretano ir polikaprolaktono mišinio atsparumą hidrolizei ir didina standumą.
- Sluoksninio silikato bentonito užpildų paviršiaus apdorojimas atmosferinio slėgio deguonies ir argono dujų plazma didina jo dalelių tarplokštuminį atstumą ir tokiu būdu gerina dispergavimo polimerinėje matricoje galimybes.
- Atmosferinio slėgio deguonies ir argono dujų plazma apdoroto sluoksninio silikato bentonito užpildai gerina antrinio termoplastinio poliuretano ir polikaprolaktono mišinio deformacinės ir skaidumo savybes.

Darbo aprobacija

Ekspimentiniai tyrimai atlikti Kauno technologijos universiteto Dizaino ir technologijų, Cheminės technologijos fakultetuose bei Lietuvos energetikos institute.

Pagrindiniai darbo rezultatai yra paskelbti 9 publikacijose: iš jų 4 moksliniai straipsniai įrašyti mokslinės informacijos instituto (ISI) pagrindinio sąrašo periodiniuose leidiniuose, 1 straipsnis – ISI duomenų bazėse referuojamame konferencijų pranešimų leidinyje, 3 publikacijos – kituose recenzuojamuose mokslo leidiniuose ir 1 periodiniame straipsnių leidinyje. Rezultatai pristatyti 5 tarptautinėse ir 6 respublikinėse konferencijose.

Disertacijos apimtis ir struktūra

Bendra darbo apimtis – 92 p. Darbą sudaro įvadas, literatūros apžvalga, metodikos ir tyrimo rezultatų skyriaus, išvados, literatūros ir publikacijų darbo tema sąrašai. Darbe yra pateikti 64 paveikslai, 20 lentelių, 11 formulių ir 146 šaltinių literatūros sąrašas.

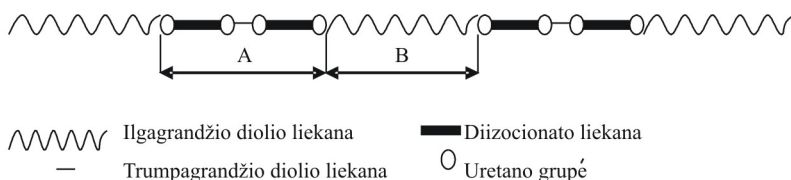
1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Termoplastinio poliuretano savybės, panaudojimo sritys ir perdirbimo galimybės

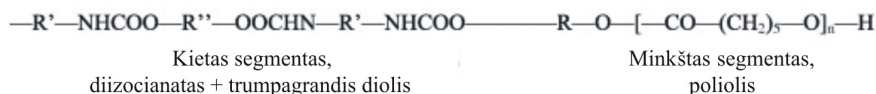
Termoplastinis poliuretanas (TPU) yra linijinis polimeras, gautas polimerizacijos reakcijos metu iš trijų pagrindinių komponentų: diizocianato, trumpagrاندžio diolio, ilgagrاندžio diolio. Cheminės reakcijos metu susidaro uretano grupė:



TPU yra linijinis, blokinių (AB)_n tipo kopolimeras, kur A ir B yra pasikartojantys kietieji ir minkštieji segmentai (žr. 1.1 pav.). Minkštieji segmentai B yra lankstūs ir silpnai poliniai, sudaryti iš ilgų makroglikolių, t. y. polieterio, poliesterio arba polikaprolaktono (PCL), kurių molekulinė masė 1000–3000. Kietieji segmentai A sudaryti iš mažos molekulinės masės (60–400) diolių ar diaminų, reaguojančių su diizocianatais. Kietieji segmentai A pasižymi dideliu polingumu. Cheminė TPU struktūra pateikta 1.2 pav.



1.1 pav. TPU scheminis vaizdas: A – kietas segmentas, B – minkštas segmentas

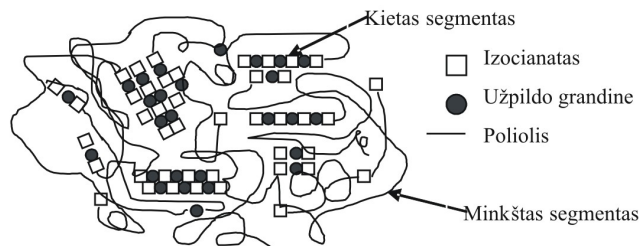


1.2 pav. Cheminė TPU struktūra (Leng ir kt., 2011)

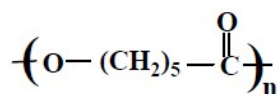
Minkštieji TPU segmentai kambario temperatūroje yra nesuderinami su didelio polingumo kietaisiais segmentais, todėl gaunama dvifazė TPU struktūra (žr. 1.3 pav.), kuri ir lemia išskirtines šio kopolimero savybes (Tatai ir kt., 2007; Sanches-Adsuar, Papon, 2000; Vincentini ir kt., 2007; James Korley ir kt., 2006). Kietieji TPU segmentai suteikia gaminiui stabilumą, o minkštieji segmentai – lankstumą. Esant skirtingai minkštųjų-kietųjų segmentų kombinacijai, gaunami skirtingo lankstumo TPU gaminiai, t. y. nuo minkštų ir lanksčių iki kietų (Ma ir kt., 2008; Ajili ir kt., 2007; Jeong ir kt., 2007a). Todėl TPU plačiai taikoma avalynės gamyboje, laminavime, tekstilės gamyboje, pakavimo medžiagų gamybose, kombinuojant tekstilės ir netekstilines medžiagas ir kt.

TPU su minkštaisiais poliesterio segmentais yra atsparūs trinčiams, chemikalams, alyvoms ir hidrolizei, pasižymi geru lankstumu, puikiomis mechaninėmis savybėmis. Medicinoje plačiai naudojamas TPU su minkštaisiais PCL segmentais ir PCL mišinys (TPU-PCL). PCL yra alifatinio poliesterio tipo biologiškai skaidus polimeras, kuris pasižymi dideliu kristališkumo laipsniu,

pakankamai dideliu moduliu ir stiprio vertėmis (Jeong ir kt., 2007a; Jeong ir kt., 2007b). Jis pasižymi geru lankstumu, suderinamumu su kitais polimerais, gali būti naudojamas kaip plastifikatorius. Jis yra vienas dažniausiai pramonėje naudojamų biologiškai skaidžių polimerų. Tačiau PCL būdingas gana mažas laidumas dujoms, atsparumas tirpikliams, žema lydymosi temperatūra (59 – 64 °C), yra hidrofobinis ir, lyginant su kitais poliesteriais, turi ilgą destrukcijos trukmę (3 – 4 metai) (Singh ir kt., 2010; Woodruff, Hutmacher, 2010). Cheminė PCL struktūra pateikta 1.4 pav.

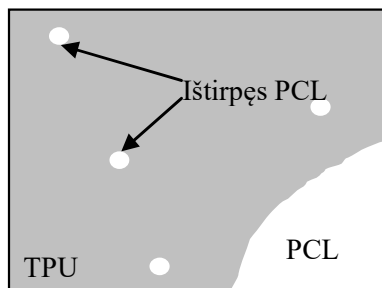


1.3 pav. Scheminis dvifazės TPU struktūros vaizdas

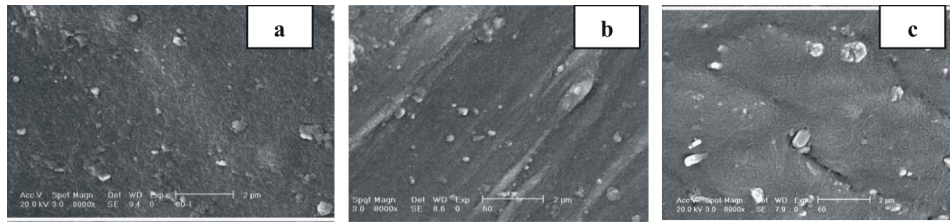


1.4 pav. PCL cheminė struktūra

TPU-PCL mišinio struktūra pateikta 1.5 pav. (Ajili ir kt., 2008). TPU suderinamumo su PCL schemeje, matyti dalis neištirpusių PCL dalelių TPU matricoje. TPU su minkštaisiais PCL blokais „ištirpsta“ PCL polimere dėl PCL ir TPU minkštųjų blokų mikrostruktūros panašumo ir susidariusių tarpmolekulinių vandenilinių ryšių. Taip suformuojama „nauja matrica“, kuri turi mažesnį tamprumo modulį. PCL mišinio komponentės molekulinė masė yra didesnė už TPU sudėtyje esančių PCL molekulinę masę. Didėjant TPU kietojo segmento masės daliai, silpnėja tarpmolekuliniai ryšiai tarp mišinio komponentų. Todėl, kai TPU disperguojamas naujoje matricoje, gali įvykti mišinio mikrofazinis išsiskyrimas ir susiformuoti netolygi struktūra. TPU-PCL disperguotos fazės kiekis didėja, didėjant PCL kiekiui (žr. 1.6 pav.).



1.5 pav. TPU suderinamumo scheminis vaizdas (Ajili ir kt., 2008)

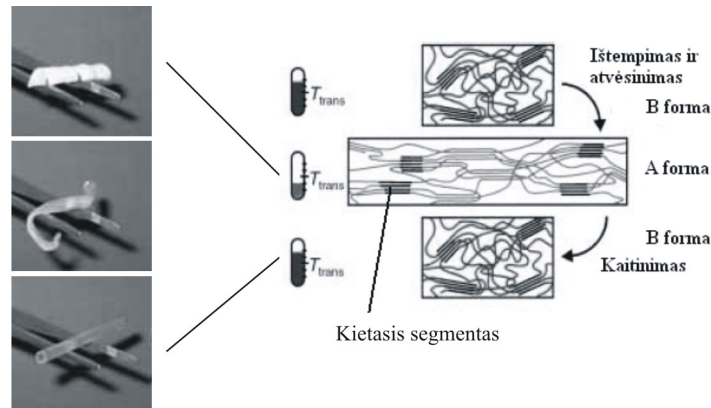


1.6 pav. TPU-PCL mišinio struktūra, esant skirtingam PCL kiekiui: a- 80 – 20, b- 70 – 30, c- 60 – 40 (Ajili ir kt., 2008)

TPU kiekis TPU-PCL mišinyje gali būti įvairus. Dažniausiai mišinyje jis sudaro 30 %. PCL kiekis mišinyje yra žymiai didesnis ir dažniausiai naudojamas 70 % kiekis (Tomtec NV, 2001). PCL sumažina mišinio minkštėjimo temperatūrą. TPU molekulinė masė yra nuo 10000 – 150000 ribose (dažniausiai yra tarp 10000 ir 100000), o PCL molekulinė masė kinta nuo 10000 iki 500000 (dažniausiai nuo 37000 iki 500000).

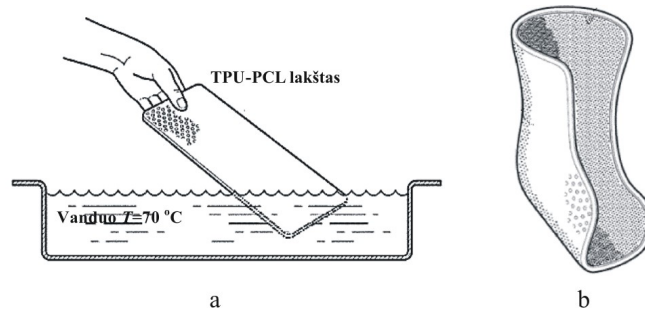
TPU mechaninė elgsena priklauso nuo kietųjų segmentų dydžio ir koncentracijos, segmentų gebėjimo orientuotis tempimo kryptimi ir minkštųjų segmentų kristalizacijos jų deformacijos metu. Nustatyta, kad TPU mechaninis stiprumas didėja, didėjant kietųjų segmentų kiekiui (Vincentini ir kt., 2007; Ma ir kt., 2008; Frick, Rochman, 2004).

Dvifazė struktūra suteikia TPU formos atminties savybę (D'hollander ir kt., 2009; Jeong, 2001; Mosleh ir kt., 2014; Lin, Chen, 1998). Minkštieji TPU segmentai išlaiko polimero laikinąją formą, o kietieji segmentai grąžina polimerą į pradinę formą. Kaitinant TPU, minkštieji segmentai įgauna didelį elastingumą. Deformuojant polimerą aukštesnėje temperatūroje nei jo stiklėjimo temperatūra T_g ir fiksuojant deformuotą formą žemesnėje temperatūroje nei jo T_g , laikina forma išlaikoma dėl molekulių judėjimo fiksacijos (Lendlein, Kelch, 2002) (žr. 1.7 pav.). Kai polimeras pakartotinai pakaitinamas temperatūroje, aukštesnėje nei jo T_g , pradinė forma atsistato (Boubakri ir kt., 2010). Tai įvyksta dėl grįžtamųjų jėgų, atsiradusių deformavimo metu (Lendlein ir kt., 2010; Jeong ir kt., 2000).



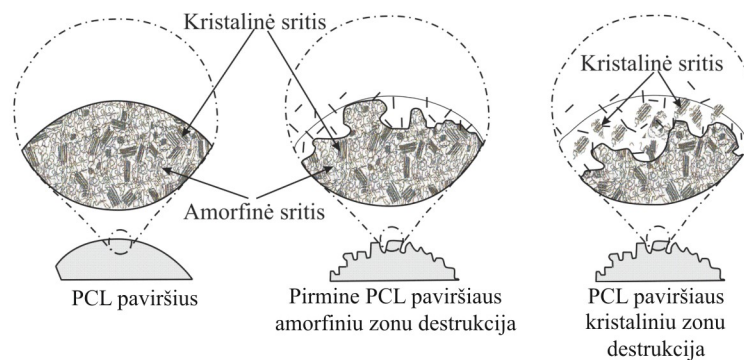
1.7 pav. Molekulių elgsena šiluminio-mechaninio ciklo metu (Lendlein, Kelch, 2002)

Dėl formos atminties savybių, TPU-PCL mišinys itin plačiai pradėtas taikyti gaminant ortopedinius įtvarus. TPU-PCL mišinio lakštai gali būti formuojami tiesiogiai ant paciento kūno. Taip gaunamas medicininis gaminys, atkartojantis, siekiamos užfiksuoti kūno dalies, anatomicinę formą. Prieš formavimą TPU-PCL lakštas suminkštinamas vandens vonioje, esant vandens temperatūrai apie 5 °C didesnei nei mišinio lydymosi temperatūra (žr. 1.8 pav.).



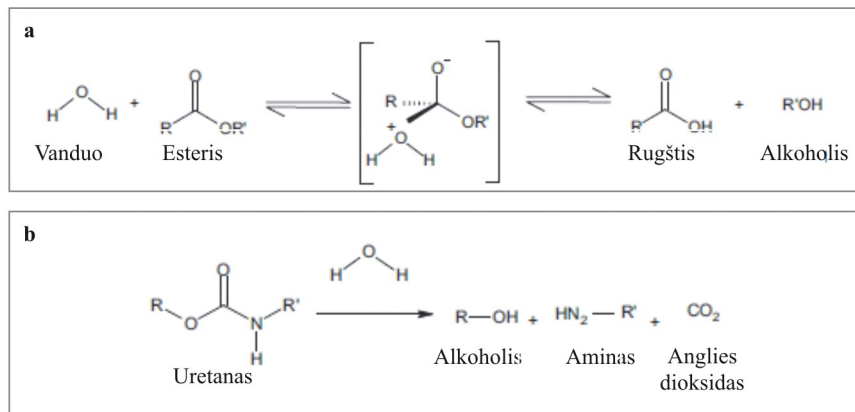
1.8 pav. Ortopedinio įtvaro formavimas iš TPU-PCL lakšto: a – termoplastinio lakšto suminkštinimas; b – suformuotas ir iki kambario temperatūros atvėsintas įtvaras

Tačiau iš TPU-PCL gaminant įvairių rūšių įtvarus, lieka daug tarpšabloninių ir panaudotų plastiko gaminių atliekų, kurias ortopedinės įmonės ir medicinos įstaigos dažniausiai išmeta į sąvartyną. Žinoma, kad TPU yra biologiškai skaidus (Rodrigues Da Silva ir kt., 2010; Cometa ir kt., 2010). Įrodyta, kad hidrolizei yra jautresni minkštieji TPU segmentai (Aras-Ais ir kt., 2005). TPU biologinio skaidumo trukmė, priklausomai nuo minkšto segmento cheminės prigimties, gali tęstis nuo kelių savaičių iki kelių metų. Polimero destrukcija vyksta dėl pagrindinės esterio grandinės hidrolizės reakcijų, o jos greitis priklauso nuo kristalitų dydžio ir formos, kristališkumo laipsnio, morfologinės sandaros ir t. t. Vandens molekulės lengvai difunduoja į polimero amorfinės sritis, todėl, kaip matyti iš 1.9 paveiksle pateiktos destrukcijos schemos, hidrolizės reakcijos dažniausiai vyksta ne kristalinėse, o amorfinėse polimerų srityse (Woodruff, Hutmacher, 2010; Lee ir kt., 2003).



1.9 pav. PCL destrukcijos proceso schema (Woodruff, Hutmacher, 2010)

Tačiau ilgiau išlaikant bandinius skaidumą sparinančioje aplinkoje, prasideda ir kristalinių zonų irimas. Kietieji TPU segmentai pasižymi didesniu atsparumu hidrolizei dėl to, kad uretano grupės yra ne tokios jautrios hidrolizei, lyginant su minkštųjų segmentų esterinėmis grupėmis (Gunatillake ir kt., 2006). Esterio ir uretano grupių hidrolizės schemas pateiktos 1.10 paveiksle. Taigi, šių atliekų perdirbimas teiktų ekologinę naudą, todėl tikslinga atlikti TPU perdirbimo galimybių analizę ir antrinio panaudojimo galimybes.



1.10 pav. Esterio (a) ir uretano (b) ryšio hidrolizė (Tatai ir kt., 2007)

Plastikų perdirbimas. Europos Sąjungoje perdirbama apie 34 % visų plastiko atliekų. Šis kiekis kiekvienais metais didėja. Egzistuoja įvairios polimerinių atliekų grįžtamojo perdirbimo būdų klasifikacijos. Plastiko atliekų grįžtamasis perdirbimas klasifikuojamas taip:

1) *Pirminis grįžtamasis perdirbimas* – tai plastiko atliekų perdirbimas į gaminius, kurių savybės panašios į pradinio gaminio savybes.

2) *Antrinis grįžtamasis perdirbimas* – tai plastiko atliekų perdirbimas į gaminius, kurių savybės skiriasi nuo pradinio gaminio savybių. Po šio perdirbimo gaunami gaminiai, pasižymintys prastesnėmis savybėmis.

3) *Tretinis grįžtamasis perdirbimas* – tai cheminių žaliavų ar kuro gamyba iš rūšiuotų arba nerūšiuotų plastiko atliekų arba jų mišinių su komunalinėmis ar kitokiomis atliekomis.

4) *Ketvirtinis grįžtamasis perdirbimas* – tai energijos gavimas iš plastiko atliekų, kai jos naudojamos kaip kuras (Cornier-Rios, 2003; Antunes ir kt., 2012):.

Plastiko atliekų grįžtamojo perdirbimo būdai skirstomi į mechaninį, cheminį ir terminį grįžtamąjį perdirbimą (Otheguy ir kt., 2009; Zia ir kt., 2007).

Mechaninis grįžtamasis perdirbimas – t. y. smulkinimas (trynimas, pjaustymas, malimas), rūšiavimas, presavimas-granuliavimas. Šie procesai nekelia problemų, kai perdirbamos švarios ir vienu rūšies plastiko gamybos atliekos. Gautas atliekinis produktas dažniausiai maišomas su pirmine polimerine žaliava (iki 10 % plastiko atliekų), todėl gaminamos produkcijos rūšys gali likti tos pačios, o gauto plastiko dirbinių charakteristikos nesiskiria nuo tų, kaip ir gaminant iš pirminių žaliavų. Taigi, mechaninis grįžtamasis perdirbimas apima pirminį ir antrinį perdirbimą. Mechaninis perdirbimas tinkamesnis termoplastikams nei

reaktoplastikams. Mechaniniu būdu perdirbtos plastiko atliekos gali būti naudojamos kaip naujai susintetintų polimerų priedai įvairiomis proporcijomis. Šiuo perdirbimo būdu gauti plastikai pasižymi prastesnėmis mechaninėmis savybėmis, mažiau chemiškai atsparūs, turi prastesnę išvaizdą. Todėl iš mechaniškai perdirbto plastiko gaminami gaminiai, kurių kokybei yra keliami mažesni reikalavimai.

Cheminis grįžtamasis perdirbimas. Šis metodas pagal anksčiau pateiktą grįžtamojo perdirbimo klasifikaciją atitinka tretinį perdirbimą. Cheminio perdirbimo metodų yra daug – hidrolizė, metanolizė, depolimerizacija, glikolizė. Jų metu plastikai skaidomi į pirminius monomerus bei kitus junginius. Monomerai vėl gali būti panaudoti polimerų gamybai. Cheminio perdirbimo produktai dažniausiai naudojami kaip žaliava naujų polimerinių gaminių gamyboje.

Terminis grįžtamasis perdirbimas – tai plastikų terminė destrukcija, dažniausiai inertinėje bedeguoninėje aplinkoje. Gali būti vykdoma vienos rūšies arba plastikų mišinio pirolizė. Susidarančių produktų struktūrą ir kiekius nulemia temperatūra ir slėgis bei polimerų tipas. Paprastai susidaro 3 pirolizės produktų frakcijos: dujiniai produktai (H_2 , CH_4 , plastikų monomerai, pvz. $CH_2=CH_2$); lakieji skysčiai (aromatiniai angliavandeniliai, parafinai); suodžiai – amorfinė elementinė anglis C.

Plastiko perdirbimo būdas pasirenkamas atsižvelgiant į medžiagos cheminę sandarą, norimą gauti galutinį produktą, finansinius išteklius ir pan. Ne visi būdai tinkami visų plastikų perdirbimui. Tačiau TPU atliekos gali būti perdirbamos naudojant paprasčiausią ir gamtai mažiausiai žalingą mechaninį perdirbimą.

Mokslinių darbų, kuriuose būtų tiriami TPU mechaninio perdirbimo režimai, yra nedaug. Darbe (Young-Hee ir kt., 2009) nustatyta, kaip kinta mechaniškai perdirbto TPU mechaninės savybės, molekulinė masė, polidispersiškumo indeksas, kietumas, lydalo takumo indeksas (MFI) priklausomai nuo injekcinio formavimo režimų. Didžiausia tamprumo modulio vertė yra gauta TPU perdirbus vieną kartą. Stipris, trūkimo ištįsa ir molekulinė masė, kuo daugiau perdirbama, tuo labiau mažėja. Žymus mechaninių ir fizikinių savybių kitimas rodo, kad yra būtinas tinkamų TPU perdirbimo būdų parinkimas.

Daugiau mokslinių darbų, kuriuose perdirbtas TPU panaudojamas kaip naujai sintetintų polimerų priedas ar žaliava naujų gaminių gamybai, nerasta. Tačiau rasti keli darbai apie antrinį PU panaudojimą (Hulme, Goodhead, 2003; Ghose, Isayev, 2004; Václavík ir kt. 2012). Darbe (Hulme, Goodhead, 2003) nustatyta, kad mechaniškai perdirbto PU dalelių įmaišymas į poliesterio mišinį padidina mišinio elastingumą ir kietumą. Darbe (Ghose, Isayev, 2004) mechaniškai perdirbto didelio tankio PU putplasčio dalelės panaudotos užpildais poliuretaninio duroplastiko (PUR) mišiniuose. Nustatyta, kad didinat perdirbto PU dalelių kiekį, PUR mišinių stipris mažėja, tačiau trūkimo ištįsa ir Jungo modulio vertės didėja. Jungo modulio verčių didėjimas rodo, kad perdirbto PU dalelės PUR matricoje veikia kaip stiprinantys užpildai. Todėl PUR, užpildytas šiomis dalelėmis, pasižymi didesniu kietumu. Taigi, perdirbto PU dalelės gali būti panaudojamos funkciniams užpildams ir plastiko gamybos sąnaudoms mažinti.

Darbuose (Jankauskaitė ir kt., 2009; Laukaitienė, Jankauskaitė, 2012; Laukaitienė ir kt., 2007) nustatyta, kad TPU ir PCL mišinys (TPU-PCL) gali būti

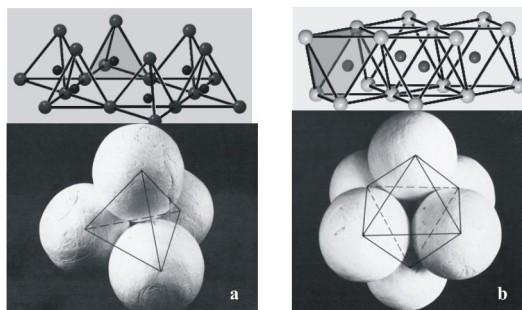
perdirbamas mechaniškai, tačiau pasižymi prastesnėmis mechaninėmis ir formos atminties savybėmis, lyginant su neperdirbtu TPU-PCL. Tačiau išsamesnių tyrimų apie TPU-PCL perdirbimo parametrų įtaką TPU-PCL savybėms ir struktūrai nėra atlikta. Taip pat netirtos antrinių TPU-PCL mišinių savybių gerinimo galimybės. Žinoma, kad polimerinių mišinių savybes galima pagerinti įmaišius užpildų (Alexandre, Dubois, 2000) ir taip išplėsti jų panaudojimo galimybes. Šis efektas gali būti dar ryškesnis naudojant nano daleles.

1.2. Polimerų ir sluoksninio silikato nanokompozitų struktūra ir savybės

Molis – tai plačiai paplitęs nuosėdinės kilmės gruntas, sudarytas iš dalelių, kurių dydis mažesnis nei 0,005 μm . Egzistuoja gana daug molinių mineralų. Jie klasifikuojami pagal cheminę sudėtį, arba pagal kristalinės gardelės ypatumus. Molį, kaip uolieną, daugiausia sudaro sluoksninio silikato mineralai. Pagrindiniai jų cheminės sudėties komponentai yra silicio oksidas (SiO_2) ir aliuminio oksidas (Al_2O_3). Išskiriama daugiau kaip 30 įvairių sluoksninių silikatų, skirstomų į grupes:

- kaolinitas
- ilitas
- smektitas
- chloritas (Malūnavičius, 2011).

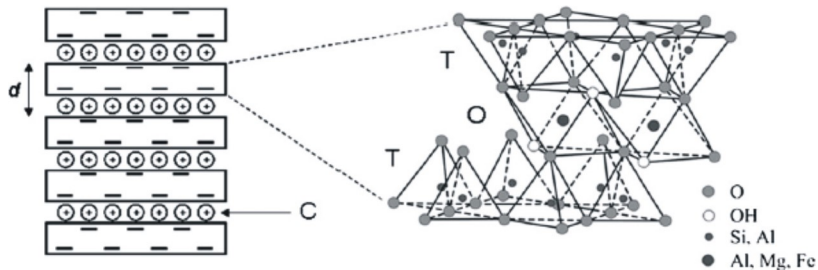
Paprastai moliai sudaryti iš kelių sluoksninio silikato mineralų. Jų pavadinimas parenkamas pagal dominuojantį sluoksninio silikato mineralą (išimtį sudaro bentonitas, kuriame pagrindinis mineralas yra montmorilonitas). Sluoksninio silikato mineralai sudaryti iš labai plonų sluoksnių, kurie vienas su kitu surišti priešingais jonais. Sluoksninis silikatas sudarytas iš pagrindinio bloko, t.y. tetraedro formos sluoksnio (žr. 1.11 pav., a), kuriame silicis apsuptas keturiais deguonies atomais, ir oktaedro sluoksnio (žr. 1.11 pav. b), kuriuose metalo (pvz., aliuminio) atomą supa aštuoni deguonies atomai. Todėl 1:1 sluoksninėje struktūroje tetraedro sluoksniai susijungia su oktaedro sluoksniais, o deguonies atomai yra bendri (Manias, 2011; Pavlidou, Papaspyrides, 2008).



1.11 pav. Sluoksninio silikato sluoksniai: a – tetraedro, b – oktaedro (Encyklopedia Britannica Science & Technology, 2010)

Reikia paminėti, kad 2:1 sluoksninio silikato struktūra sudaryta iš dvimačio sluoksnio, kur aliuminio oktaedro centriniai sluoksniai susijungę su dviem išoriniais silicio tetraedrais, todėl aštuoni oktaedro sluoksnio deguonies jonai taip pat

priklauso tetraedro sluoksniui (žr. 1.12 pav.). Sluoksnio storis yra apie 1 nm, o lateralinis matmuo kinta nuo kelių nanometrų iki mikrometrų, priklausomai nuo molio šaltinio ir paruošimo būdo (Pavlidou, Papaspyrides, 2008; Averous, 2004).



1.12 pav. Sluoksninio silikato 2:1 struktūra (T – tetraedro sluoksnis; O – oktaedro sluoksnis; C – interkaliuotas kationas; d – atstumas tarp sluoksnių (Averous, 2004)

Sluoksninio silikato struktūra 2:1 vadinama pirofilitu ($\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), kai silicio tetraedro ir aliuminio oktaedro sluoksniai yra be jokių atomų pakeitimų. Kadangi pirofilito sluoksniai vandenyje nebrinksta, tai jis turi tik išorinį paviršiaus plotą. Kitu atveju, kai silicis tetraedro sluoksnyje pakeičiamas aliuminiu, sluoksninio silikato struktūra vadinama žėručiu. Šiam mineralui būdingas neigiamas paviršiaus krūvis, kuris tarp sluoksnių yra subalansuotas su kalio katijonu. Kadangi kalio jonų dydis atitinka šešiakampę (heksagoninę) „skylę“, sukurtą Si/Al tetraedro sluoksnio, kalio jonai gali lengvai tilpti tarp sluoksnių. Todėl suirę sluoksniai ir atstumai tarp sluoksnių dėl elektrostatinio lauko yra laikomi kartu. Elektrostatinis laukas susikuria tarp neigiamo tetraedro sluoksnio ir kalio katijonų. Žėrutis, kaip ir pirofilitas, nebrinksta vandenyje, todėl neturi vidinio paviršiaus ploto. Tuo atveju, kai pirofilito oktaedro sluoksnyje trivalentis Al katijonas pakeičiamas divalentiu Mg katijonu, susiformuoja montmorilonitas (MMT), dar vadinamas „smektitu“ arba „smektito moliu“. Šiuo atveju bendras neigiamas krūvis yra subalansuotas natrio ir kalcio jonų (Pavlidou, Papaspyrides, 2008; Manias ir kt., 2001).

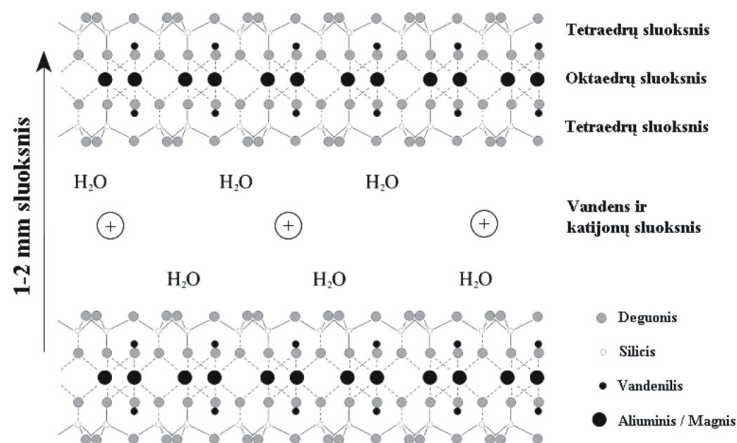
Silikato sluoksniai, veikiant van der Valso traukos jėgoms, yra linę formuoti mikroagregatus. Atstumas tarp sluoksnių nustatomas pagal silikato kristalinę struktūrą. Montmorilonito, dehidratuoto natriu, šis matmuo yra apie 1 nm (Pavlidou, Papaspyrides, 2008). Sluoksninio silikato analizė parodė, kad nors yra keletas molio struktūrų, mažiausia (pirminė) dalelė yra apie 10 nm skersmens, sudaryta iš tvarkingai į agregatus išsidėsčiusių sluoksnelių. Mikroagregatai yra suformuojami jungiantis pirminėms dalelėms, o agregatai sudaryti iš kelių pirminių dalelių ir mikroagregatų (Pavlidou, Papaspyrides, 2008).

Dažniausiai nanokompozitų gamyboje yra naudojami šie smektitiniai sluoksniniai silikatai: montmorilonitas (MMT), hektoritas ir saponitas. Jų cheminės formulės pateiktos 1.1 lentelėje. MMT kristalinė gardelė susideda iš trijų sluoksnių (žr. 1.13 pav.). Montmorilonito struktūros ypatumas yra tai, kad jonai tetraedro sluoksniuose „netelpa“ taip, kaip žėrutyje. Trislusknė montmorilonito gardelė jungiasi į paketą su vandens tarpsluoksniu, kurio kiekis gali didėti arba mažėti. Dėl to trislusknio paketo storis su vandens tarpsluoksniu nėra pastovus. Dėl šios

priežasties sluoksniai vienas su kitu laikomi palyginti silpna jėga, nes vandens ir kitos polinės molekulės gali įsiterpti tarp sluoksnių ir padidinti atstumą tarp jų (Pavlidou, Papaspyrides, 2008), t. y. gardelė turi savybę plėstis ir trauktis.

1.1 lentelė. Sluoksninių silikatų cheminė struktūra (Alexandre, Dubois, 2000)

| Smektiniai sluoksniniai silikatai | Cheminė formulė |
|-----------------------------------|-------------------------------------|
| Montmorilonitas | $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$ |
| Hektoritas | $M_x(Mg_{6-x}Li_x)Si_8O_{20}(OH)_4$ |
| Saponitas | $M_xMg_6(Si_{8-x}Al_x)O_{20}(OH)_4$ |



1.13 pav. Montmorilonito struktūra (Pavlidou, Papaspyrides, 2008)

Kitas dažnai naudojamas montmorilonito užpildas yra bentonitas. Iš esmės tai yra tas pats montmorilonitas. Kaip ir minėta, jo pagrindinė sudedamoji dalis yra montmorilonito kristalai (apie 90 %), tačiau jie turi kitokį pavadinimą, t. y. ne pagal vyraujančią kristalą. Skirtingi montmorilonito ir bentonito molių pavadinimai yra todėl, kad šie moliai yra randami skirtingose vietovėse. Sluoksninio silikato montmorilonito molis randamas *Montmorillon*, Prancūzijoje, o bentonitas – *Fort Benton Wyoming*, Jungtinėje Amerikos Valstijose (Bentonite & Montmorillonite, 2004).

Sluoksniniai silikatai dėl išsisluoksniavimo (eksfoliacijos) savybių, gali pagerinti nanokompozitų savybes, todėl pradėti vis plačiau naudoti. Sluoksninis silikatas, lyginant su kitais užpildais, lengvai gaunamas, gerai disperguojasi polimerinėje matricoje. Disperguojami sluoksniniai silikatai yra linę sluoksniuotis ir gali išsisluoksniuoti į 1 nm – 5 nm storio ir 100 nm – 1000 nm ilgio daleles. Sluoksninis silikatas turi didelį paviršiaus plotą – didesnę nei 700 m²/g. Tai garantuoja didelę sąveiką su polimerine matrica ir tuo būdu polimerinių medžiagų stiprumo, šiluminio atsparumo, dujų laidumo, biologinio skaidumo greičio padidėjimą (Bordes ir kt., 2009; Giannelis, 1996; Ghosh, Joshi, 2011; Maiti ir kt., 2002; Mishra ir kt., 2011). Tačiau dažnai nemodifikuoti sluoksniniai silikatai polimerinėje matricoje išsisluoksniuoja nepakankamai. Tokiu atveju polimero mechaninės ir fizikinės savybės nepagerėja. Todėl užpildai, norint pagerinti jų

dispergavimą ir išsisluoksniavimą polimerinėje matricoje, vis dažniau modifikuojami.

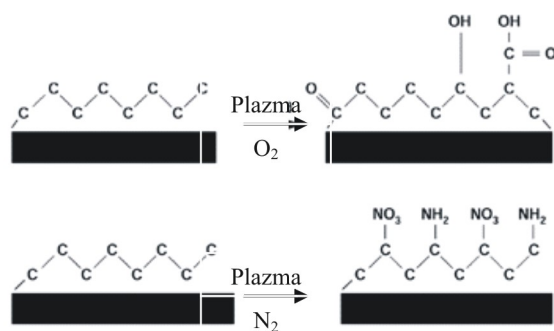
Dažniausiai montmorilonitas modifikuojamas chemiškai (Pavlidou, Paspapirides, 2008; Ku ir kt., 2004). Sluoksniinių silikatų modifikavimui naudojami trys pagrindiniai cheminiai metodai:

- jonų mainų reakcijos
- adsorbcijos
- *in situ* sintezė.

Dažniausiai sluoksniinių silikatų paviršiaus chemiam modifikavimui taikomas jonų mainų reakcijos metodas. Gryno sluoksniinio silikato neorganiniai katijonai gali būti pakeičiami bet kokios rūšies teigiamais krūviais, pvz. paprastais neorganiniais katijonais kaip Cd^{2+} . Bendras keičiamų neorganinių katijonų kiekis lemia neigiamą paviršiaus krūvį, kuris vadinamas katijonų mainų geba (CEC), t. y. maksimalus keičiamų vietų kiekis. Skirtingų sluoksniinių silikatų CEC vertės yra nevienodos. Šios vertės gali kisti nuo 80 meq/100 g iki 120 meq/100 g (Jordaan, 2007). Dažniausiai sluoksniinio silikato hidratuoti neorganiniai katijonai jonų mainų reakcijos metu pakeičiami organinėmis katijoninėmis paviršinio aktyvumo medžiagomis, t. y. pirminiais, antriniais, tretiniais ir ketvirtiniais alkilamonio arba alkilfosfonio katijonais (Ray, Okamoto, 2003). Organiniai katijonai susilpnina paviršiaus energiją ir, didėjant tarp sluoksnių atstumui, sumažina sankibos jėgą. Atitinkamai pagerėja sluoksniinio silikato vilgumas monomere ir polimero interkaliacija sluoksniinio silikato paviršiuje ir tarp jo sluoksnių (Pandey, Mishra, 2011).

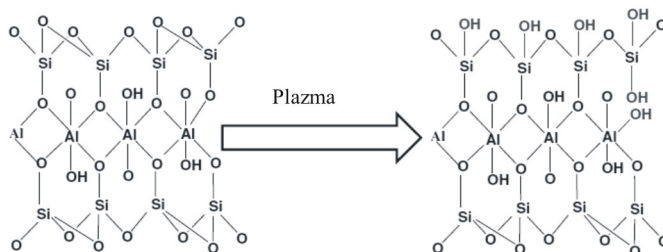
Sluoksniinių silikatų paviršiaus modifikavimas plazma yra naujas, „sausas“, aplinkai draugiškas procesas, tačiau mokslinių darbų šia tema yra dar nedaug (Scaffaro, Maio, 2012; Valdré ir kt., 2007; Fatyeyeva ir kt., 2011; Djowe ir kt., 2013; Cèlini ir kt., 2007; Neira-Velázquez ir kt., 2011). Manoma, kad sluoksniinio silikato užpildų paviršius po modifikavimo dujų plazma galėtų būti pakeičiamas į hidrofobinį ar hidrofiliinį, taip pat gali susidaryti naujos funkcinės grupės. Funkcinių grupių įjungimą modifikuojant plazma galima pailustruoti 1.14 pav. pateikta schema – po polietileno (PE) paviršiaus apdorojimo deguonies O_2 ir azoto N_2 dujų plazmomis ant paviršiaus prijungiamos hidroksilo, karbonilo, peroksido, karboksilo ir amino funkcinės grupės.

Darbe (Valdré ir kt., 2007), sluoksniinio silikato vermikulito (žėručio) paviršius modifikuotas keliomis skirtingomis dujų plazmomis – argono, oro, vandenilio ir vandens garų. Cheminė vermikulito analizė parodė, kad po modifikavimo plazma, žymiai sumažėjo katijonų kiekis tarp vermikulito sluoksnių. Rentgeno spektrinė analizė (XRD) parodė, kad tarplokštuminio atstumo d vertės nežymiai padidėjo. Kitame darbe (Fatyeyeva ir kt., 2011) nustatyta, kad sluoksniinio silikato laponito (hektorito) apdorojimas sieros dioksido (SO_2) dujų plazma padidina sluoksniinio silikato laponito tarplokštuminį atstumą d nuo 1,25 nm iki 1,34 nm. Taip yra dėl to, kad silicio ir silicio rūgšties grupės įjungiamos į laponito tarp sluoksnių.



1.14 pav. Polietileno paviršiaus modifikavimo dujų plazma schema (Applications for plasma surface treatment in the medical industry, 2000)

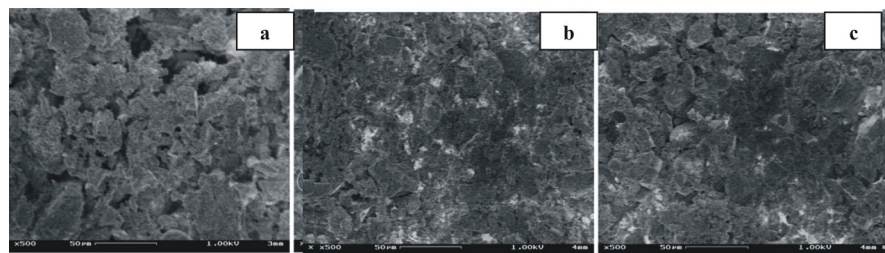
Darbe (Djowe ir kt., 2013) nustatyta, kad sluoksninio silikato smektito modifikavimas lankine plazma, esant skirtingai poveikio trukmei (30, 60 ir 120 min), sukelia struktūrinių grandžių irimą ir naujų hidroksilo grupių -OH (Si-OH ir Al-OH) formavimąsi ant smektito dalelės paviršiaus. Furjė infraraudonosios spektroskopijos (FTIR) analizė parodė, kad po poveikio plazma pasikeitė -OH valentinių virpesių sugerties juostų sritys – sugerties dažnio intensyvumas ties 3750 cm^{-1} , didėjant poveikio trukmei, padidėjo. Tačiau Si-O-Al (530 cm^{-1}) ir Si-O-Si (473 cm^{-1} , 1050 cm^{-1}) virpesių intensyvumai sumažėjo. Grupės -OH valentinių virpesių sugerties srityje po poveikio plazma susiformavo naujos funkcinės grupės, kurios priskirtos silanolio (Si-OH) grupei. Pažymima, kad Al-OH virpesių intensyvumas, po poveikio plazma, žymiai padidėjo. Šie rezultatai rodo, kad dujų plazma inicijuoja sluoksninio silikato paviršiaus struktūrinių grandžių irimą ir naujų grupių – Si-OH ir Al-OH – susiformavimą (žr. 1.15 pav.). Užpildų kristališkumas, sluoksnių struktūra ir sandara pasikeitė nežymiai, tačiau užpildų specifinis paviršiaus plotas padidėjo. Dalelės, turinčios didesnę paviršiaus plotą, pasižymi geresne adhezija su polimerine matrica.



1.15 pav. Hidroksilo funkcinų grupių formavimosi ant sluoksninio silikato paviršiaus po modifikavimo plazma schema (Djowe ir kt., 2013)

Užpildų struktūros pokytis po modifikavimo dujų plazma matosi iš pateiktų skenuojančios elektroninės mikroskopijos (SEM) vaizdų (žr. 1.16 pav.) (Djowe ir kt., 2013). Plazma nemodifikuoto sluoksninio silikato smektito dalelės yra susiformavusios į agregatus (žr. 1.16 pav., a). Tačiau, dėl dalelių sąaugų, sunku

nustatyti tikslesnę tarpusavio susijungimo struktūrą. Po modifikavimo plazma šis dalelių susijungimas dar didesnis, matomos baltos dėmės. Šios dėmės dar kartą patvirtina, kad po hidroksilinimo proceso (-OH grupių prisijungimo) pasikeitė užpildų struktūra.



1.16 pav. Sluoksninio silikato smektito SEM vaizdai: a – prieš modifikavimą plazma, b – po 30 min modifikavimo plazma, c – po 120 min modifikavimo plazma (Djowe ir kt., 2013)

Dujų plazma modifikuoti sluoksninio silikato užpildai pagerina polimerinės matricos fizikines ir mechanines savybes. Darbe (Scaffaro, Maio, 2012) nustatyta, kad OMMT (Cloisite 15A), modifikuotas oro plazma (poveikio trukmė 500 s), padidino etileno ir vinilacetato kopolimero (EVA) tamprumo modulio vertes. Sąveika tarp užpildų ir polimerinės matricos pagerėjo dėl atsiradusių naujų polinių grupių (karboksilo, karbonilo, hidroksilo) ant užpildo paviršiaus. FTIR analizė parodė, kad po modifikavimo plazma pasikeitė karbonilgrupės (-C=O) sritis ir sluoksninio silikato MMT plokštelių struktūra. Tai patvirtino ir XRD analizės rezultatai.

Tačiau Celini darbe (Celini ir kt., 2007), sluoksninis silikatas MMT modifikuotas naudojant acetileno dujų plazmą. Modifikuotų acetileno plazma MMT užpildų įmaišymas į polietileno (PE) matricą nežymiai sumažino PE ištiesimo tempimo metu ir padidino Jungo modulio vertes. Užpildo FTIR spektrų kreivėse stebimi intensyvumų pokyčiai ties 1043 cm^{-1} (SiO valentiniai virpesiai), $3000 - 3800\text{ cm}^{-1}$ srityje (OH- valentiniai virpesiai) ir ties 1648 cm^{-1} (-OH deformaciniai virpesiai). XRD analizė parodė, kad acetileno plazma suardė MMT morfologinę struktūrą.

Užpildų dispergavimo laipsnis, nanokompozitų morfologija bei savybės didžia dalimi priklauso nuo jų gavimo būdo (Jeong ir kt., 2007b). Polimerinės matricos ir sluoksninių silikatų nanokompozitai gaunami šiais būdais:

1. **Eksfoliacija – adsorbcija.** Kompozitas gaunamas išsluoksniuojant sluoksninį silikatą polimero tirpale. Žinoma, kad sluoksniniai silikatai dėl silpnos jėgos tarp sluoksnių gali lengvai disperguotis polimero tirpale. Polimero makromolekulės įsiterpia tarp sluoksninio silikato sluoksnių ir gaunama sluoksniuota polimero struktūra. Taip nanokompozitas gaunamas ir emulsijos polimerizacijos metu. Šiuo atveju sluoksninis silikatas išsluoksniuojamas vandens fazėje. Šio proceso metu sluoksninis silikatas, lyginant su kitais gamybos būdais, išsluoksniuoja daugiausiai, o gautas nanokompozitas pasižymi geresnėmis mechaninėmis, fizikinėmis ir biologinio skaidumo savybėmis (Samakande, 2008; Maiti ir kt., 2007).

2. *In situ skiepijamoji polimerizacija.* Šio proceso metu sluoksninis silikatas išbrinksta skystame monomere (arba monomero tirpale). Taip polimeras gali įsiterpti tarp interkaliavusių sluoksnių. Polimerizacija gali būti inicijuojama karščiu ar radiacija.

3. *Interkaliacija lydant polimerą.* Sluoksninio silikato ir polimero mišinys kaitinamas temperatūroje, aukštesnėje už polimero stiklėjimo temperatūrą. Jei sluoksninis silikatas yra suderinamas su pasirinktu polimeru, polimeras gali įsiterpti tarp sluoksninio silikato sluoksnių. Gaunamas eksfoliuotos arba interkaliuotos struktūros nanokompozitas. Šiam procesui tirpalas nereikalingas (Alexandre, Dubois, 2000).

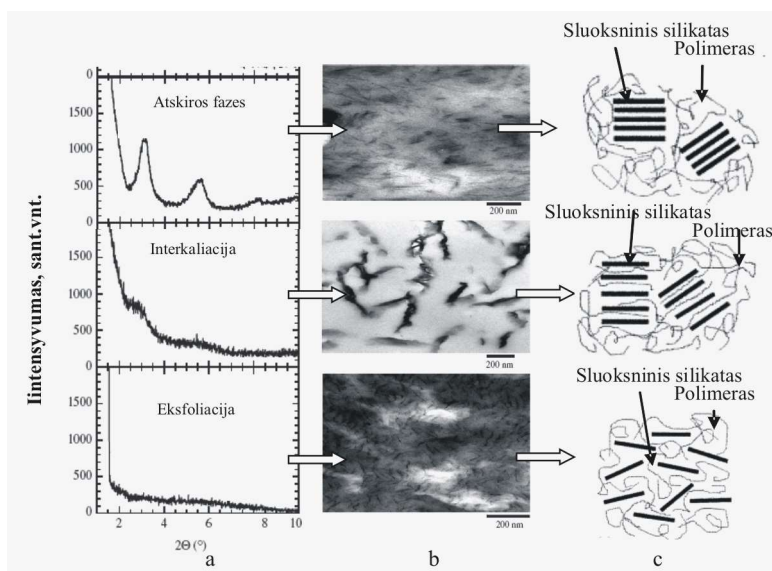
Sluoksniniai silikatai polimerinėje matricoje pasiskirsto tam tikra tvarka. Susidariusi struktūra priklauso nuo užpildo kiekio, sumaišymo būdo, dalelių tarpusavio sąveikos, dalelių sąveikos su polimerine matrica ir t. t.

Galimi šie sluoksninių silikatų pasiskirstymo polimerinėje matricoje lygiai (žr. 1.17 pav.):

a) sluoksninio silikato užpildai sudaro agregatus, tarp užpildo sluoksnių nėra polimerinės medžiagos;

b) atstumas tarp atskirų sluoksninio silikato sluoksnių yra nežymiai padidėjęs (vyksta interkaliacija);

c) sluoksninio silikato dalelės pilnai išsisluoksniavusios ir tolygiai pasiskirstę polimerinėje matricoje (vyksta eksfoliacija) (Pavlidou, Papaspyrides, 2008; Averous, 2004; Hussain ir kt., 2006).



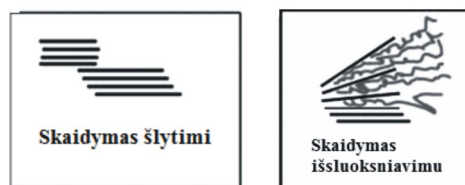
1.17 pav. Nanokompozitų dispersavimo laipsnis: a – rentgeno spektrinė analizė (XRD), b –elektroninio transmisinio mikroskopo nuotraukos (TEM) (Zhou, Xanthos, 2008), c – struktūra (Alexandre, Dubois, 2000)

Nemodifikuoti sluoksniniai silikatai maišosi tik su hidrofiliniais polimerais. Organiškai nemodifikuotas sluoksninis silikatas MMT gali būti naudojamas kaip

mikroužpildas įvairiuose nepoliniuose polimeruose arba kaip nanoužpildas poliniuose polimeruose (Hussain ir kt., 2006). Dažniausiai nemodifikuotas montmorilonitas naudojamas kaip stiprinantis užpildas polimeruose, kurių poliškumo laipsnis mažas arba vidutinis. Modifikavus sluoksninius silikatus, jie maišosi ir su hidrofobiniais polimerais (Fukushima ir kt., 2011).

Sluoksninių silikatų pasiskirstymo polimerinėje matricoje lygiai gali būti nustatyti naudojant SEM, transmisinę elektroninę mikroskopą (TEM) ir XRD (Zhou, Xanthos, 2008). TEM nuotraukų ir XRD, pagal kuriuos galima spręsti apie nanokompozito dispergavimo laipsnį, pavyzdys pateiktas 1.17 paveiksle. Esant interkaliacijai, silikato kristalų struktūra išlieka tvarkinga, bet padidėja tarplokštuminis atstumas d tarp kristalografinių plokštumų. Todėl XRD difrakciniai maksimumai išlieka gana intensyvūs, tačiau persilenka mažesnių difrakcijos kampų link. Esant eksfoliacijai, silikato kristalų struktūra suardyta, silikato sluoksniai pasiskirsto chaotiškai, nebelieka vienodų atstumų tarp plokštumų. Todėl XRD kreivių maksimumai beveik išnyksta.

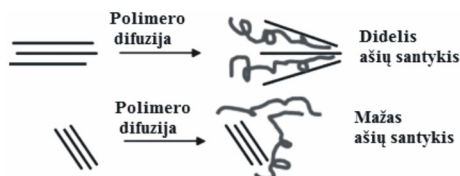
Dėl gero sluoksninio silikato plokštelių dispergavimo polimerinėje matricoje, polimerinės medžiagos pasižymi geresnėmis savybėmis. Eksfoliuotos silikato plokštelės suteikia geresnes savybes nei interkaliuotos. Dispergavimo kokybė priklauso nuo sluoksninio silikato paviršiaus modifikatoriaus tipo, polimero molekulinės masės ir nuo nanokompozito gamybos būdo. Išskiriami du sluoksninio silikato dispersijos mechanizmai: skaidymas šlytimi ir skaidymas išsluoksniavimu (Paul, Robeson, 2008; Denis ir kt., 2001) (žr. 1.18 pav.). Skaidymo šlytimi mechanizmas priklauso nuo įrenginio konstrukcijos. Šiam mechanizmui būtinas didelės šlyties tekėjimas. Skaidymo išsluoksniavimu mechanizmą nulemia polimero grandinės difuzija į sluoksninio silikato tarp sluoksnių. Antrojo metodo efektyvumas priklauso nuo interkaliuoto organinio sluoksnio suderinamumo su polimero makromolekulėmis ir interkaliato struktūros. Šiuo metu abiejų mechanizmų svarba ir sąryšis su interkaliato struktūra yra perspektyvi tyrimų sritis. Sluoksninio silikato dalelės orientacija polimero matricoje jo perdirbimo metu taip pat turi įtaką dalelių eksfoliacijos laipsniui. Yra gerokai lengviau atskirti sluoksninio silikato sluoksnius skaidymo šlytimi proceso metu, jei polimero perdirbimo metu jie buvo orientuoti polimerinės medžiagos lydalo srauto kryptimi (Paul, Robeson, 2008; Ammala, 2008) (žr. 1.19 pav.).



1.18 pav. Sluoksninio silikato dalelių dispergavimo polimere mechanizmai (Paul, Robeson, 2008; Denis ir kt., 2001)

Paviršiaus aktyvumo medžiaga gali neigiamai paveikti polimerinio nanokompozito savybes dėl polimero plastinimo (polimero šiluminio ir mechaninio apdorojimo jų plastiškumui padidinti) arba kristalų inhibavimo (procesų stabdymo)

procesų kristaliniuose polimeruose. Todėl kiekviename procese yra optimali paviršiaus aktyvumo medžiagos koncentracija (Yalcin, Cakmak, 2004). Jeigu yra naudojamos didelės koncentracijos paviršiaus aktyvumo medžiagos, kompozicijos klampa sumažėja; tuo būdu sumažėja sluoksninio silikato dalelių (Yalcin, Cakmak, 2004). Yra žinoma, kad organiniai modifikatoriai turi reikšmingą įtaką polimero ir sluoksninio silikato kompozito struktūrai (Sikdar ir kt., 2008). Sluoksninio silikato eksfoliacija vyksta tada, kai silikatas, paviršiaus aktyvioji medžiaga ir polimerinė matrica sąveikauja tarpusavyje (Zhang ir kt., 2008).



1.19 pav. Sluoksninio silikato dalelių eksfoliacijos proceso priklausomybė nuo jų orientacijos polimero perdirbimo metu (Paul, Robeson, 2008; Ammala ir kt., 2008)

Sluoksniniai silikatai užpildais dažnai naudojami kompozituose, kur polimerinė matrica yra biologiškai skaidūs polimerai – poliesteriai. Pagrindinė šių užpildų paskirtis šiuose kompozituose – mechaninių savybių gerinimas. Tačiau, naudojant juos, keičiasi ir polimerinių medžiagų biologinis skaidumas. PCL ir sluoksninio silikato nanokompozitai buvo vieni pirmųjų polimero ir sluoksninio silikato nanobiokompozitų. Paprastai PCL taikymą riboja nedidelis mechaninis stiprumas, terminis stabilumas, dujų pralaidumas, atsparumas tirpikliams, palyginti su kitais poliesteriais. Šios savybės gerinamos į polimero matricą įterpiant nanoužpildus, dažniausiai sluoksninį silikatą. Naudojant iki 5 mas % sluoksninio silikato užpildo, pagerinamos PCL mechaninės, terminės, dujų laidumo savybės (Jeong ir kt., 2007a; Singh ir kt., 2010). Tačiau darbe (Wu ir kt., 2009) nustatyta, kad nemonifikuoto sluoksninio silikato įjungimas į PCL matricą, sumažina biologinio skaidumo intensyvumą. Darbo autorius PCL skaidumo didinimui siūlo naudoti organiškai modifikuotus sluoksninio silikato užpildus.

TPU biologinis skaidumas ir mechaninės savybės taip pat gali būti gerinamos į polimerinę matricą įterpus sluoksninio silikato užpildus (Finnigan ir kt., 2004). TPU nanokompozitų savybės priklauso nuo užpildų kiekio, tipo ir gamybos būdo. Norint geriau išanalizuoti sluoksninio silikato įtaką TPU mechaninėms savybėms, atlikta kelių mokslinių darbų analizė. 1.2 lentelėje pateiktas naudojamo TPU ir MMT užpildo kompozitų mechaninių savybių palyginimas. Matyti, kad visais atvejais jau 1 mas % užpildų padidina kompozitų Jungo modulio vertes. Naudojant didesnę užpildų kiekį (7 mas %) ši vertė gali padidėti net iki ~ 95 % (Jeong ir kt., 2007a). Tačiau TPU stiprio ir ištisos trūkimo metu, vertės, didinant užpildų kiekį, mažėja.

Sluoksninio silikato užpildai pagerina ne tik mechanines savybes, bet ir biologinio skaidumo intensyvumą (Rutkowska ir kt., 1998; Khatiwala ir kt., 2008; Wu ir kt., 2007; Fukushima ir kt., 2010). Padidėjęs, užpildyto sluoksniniu silikatu polimero biologinio skaidumo greitis, gali būti aiškinamas vandenilio grupių, esančių organiškai modifikuoto sluoksninio silikato užpildo paviršiuje, gebėjimu

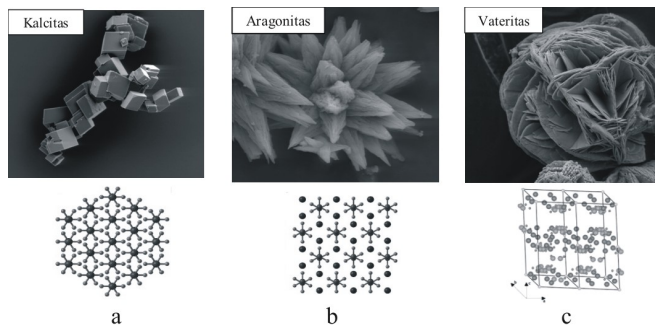
katalizuoti polimerinės matricos hidrolizės reakcijas (Zhang ir kt., 2008). Be to, organiškai modifikuoti sluoksninio silikato užpildai sumažina kristalinių darinių dydį ir tokiu būdu padidina tarp kristalinių darinių esančių amorfinių, neatsparių hidrolizei, zonų dydį (Wu ir kt., 2009; Rutkowska ir kt., 1998; WU ir kt., 2007). Net esant mažam sluoksninių silikatų užpildų kiekiui polimere, biologinis skaidumas greitėja. Darbe (Jeong ir kt., 2007a) nustatyta, kad 1 mas % montmorilonito užpildo TPU biologinį skaidumą padidino 8 %, tuo metu 7 mas % – net 35 %.

1.2 lentelė. Poliuretano ir sluoksninio silikato montmorilonito kompozitų mechaninių savybių palyginimas

| Matrica | Montmorilonito organinis modifikatorius | Užpildų kiekis kompozite, mas % | Stipris tempiant, MPa | Jungo modulis, MPa | Ištįsa trūkimo metu, % |
|--|--|---------------------------------|-----------------------|--------------------|------------------------|
| Termoplastinis poliuretanas su minkštuoju PCL segmentu (Jeong ir kt., 2007a) | Metil bis(2-hidroksietil)taukų ketvirtinis amonis (MT2EtOH) | 0 | - | 0,62 | 568 |
| | | 1 | - | 0,68 | 548 |
| | | 3 | - | 1,96 | 340 |
| | | 5 | - | 5,26 | 296 |
| | | 7 | - | 11,61 | 242 |
| Termoplastinis poliuretanas (Meng ir kt., 2009) | Oktadecilamonio chloridas | 0 | 34,7 | 43,00 | 987 |
| | | 5 | 32,9 | 54,10 | 872 |
| Termoplastinis poliuretanas (Ran ir kt., 2008) | - | 0 | 51,9 | - | - |
| | | 3 | 51,5 | - | - |
| | | 5 | 51,1 | - | - |
| | | 7 | 50,5 | - | - |
| Termoplastinis poliuretanas (Finnigan ir kt., 2004) | Metil bis(2-hidroksietil) taukų ketvirtinis amonis (MT2EtOH) | 0 | 45,0 | 7,50 | 1136 |
| | | 3 | 31,0 | 13,80 | 1109 |
| | | 7 | 21,0 | 24,00 | 1030 |
| Termoplastinis poliuretanas (Aurilia ir kt., 2011) | Metil bis(2-hidroksietil) taukų ketvirtinis amonis (MT2EtOH) | 0,1 | - | 10,00 | - |
| | | 0,5 | - | 12,00 | - |
| | | 2 | - | 13,00 | - |
| | | 6 | - | 35,00 | - |
| | | 10 | - | 54,00 | - |
| Termoplastinis poliuretanas (Tabuani ir kt., 2012) | Metil bis(2-hidroksietil) taukų ketvirtinis amonis (MT2EtOH) | 0 | 12,0 | 28,10 | - |
| | | 5 | 20,0 | 132,70 | - |
| Termoplastinis poliuretanas (Pinto ir kt., 2011) | - | 0 | 33 | - | 944 |
| | | 5 | 25 | - | 503 |

1.3. Polimerų ir kalcio karbonato užpildų kompozitų struktūra ir savybės

Plastikų pramonėje kalcio karbonato (CaCO_3) užpildai naudojami labai plačiai. Tam didelę įtaką turi maža jų kaina. Šie užpildai egzistuoja trimis skirtingomis kristalinėmis modifikacijomis, t. y. kalcio karbonatas sudaro šiuos natūralius mineralus: kalcitą, aragonitą ir vateritą (žr. 1.20 pav.) (Ovenstone ir kt., 2003; The mineral aragonite, Ruiz, 2000). Kalcitas su aragonitu ir vateritu yra polimorfiniai, t. y. jų cheminė struktūra ta pati, tačiau skiriasi kristalinė struktūra ir simetriškumas (Ruiz, 2000). Aragonitas turi ortorombinę (žr. 1.20 pav., b), vateritas heksagoninę (žr. 1.20 pav., c), o kalcitas trikampę struktūrą (žr. 1.20 pav., a).



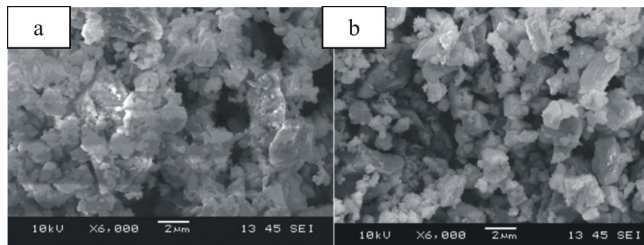
1.20 pav. Kalcio karbonato kristalinės modifikacijos ir struktūra: a – kalcitas, b – aragonitas, c – vateritas (Oganov ir kt., 2006; Dongni ir kt., 2012)

Aragonitas yra dažniausiai pasitaikanti kalcio karbonato kristalinė modifikacija, tačiau ji, lyginant su kalcitu, yra mažiau stabili veikiant temperatūrai ir slėgiui. O vateritas yra labai retas. Taigi, kalcitas plastikų pramonėje yra dažniausiai naudojama kalcio karbonato kristalinė modifikacija.

Kalcitas paprastai yra mikrodydžio dalelės, turinčios platų dydžių intervalą, netaisyklingą formą ir dažniausiai naudojamas kaip neaktyvus užpildas. Tačiau kalcio karbonato užpildai, esantys nanodydžio, gali būti naudojami kaip aktyvūs užpildai, nes pagerina polimerų mechanines savybes (Bartczak ir kt., 1999; Avella ir kt., 2006; Li ir kt., 2010; Gao ir kt., 2010; Armstead, 1997; Niedermayer, Immenhauser, 2012).

Žinoma, kad užpildai turi gerai disperguotis polimerinėje matricoje, tačiau CaCO_3 yra hidrofobinis, jo dalelės pasižymi didele paviršiaus energija ir tarpfazine tarpusavio sąveika, todėl jos aglomeruojasi. Norint suteikti hidrofiliųjų savybių ir pagerinti dispergavimąsi hidrofobinėse sistemose, kalcio karbonato dalelių paviršius dengiamas įvairiais paviršiaus modifikatoriais: riebalų rūgštimis, fosfatais, silanu, titanu ar cirkonatu. Plačiausiai taikomas modifikavimas – paviršiaus apdorojimas stearino rūgštimi arba jos druskomis (Xiao-Ming ir kt., 2008; Deshmukh ir kt., 2010). Po modifikavimo ant užpildo paviršiaus susidariusi plėvelė danga tampa tarpfaziniu paviršiumi tarp užpildo ir polimerinės matricos. Tarpfazinis paviršius mažina dalelių tarpusio sąveiką ir užpildo paviršiaus energiją (Gao ir kt., 2010). Modifikuotų užpildų struktūros ir savybių tyrimai rodo, kad stearino grupė yra prisijungusi prie kiekvieno kalcio jono; alkilo grandys orientuotos vertikaliai

kryptimi ir išsidėsto glaudžiai (Maged ir kt., 2004; Armstead, 1997). Iš SEM vaizdų matyti, kad nepadengti ir stearino rūgštimi padengti kalcio karbonato užpildai pasižymi skirtinga morfologija (Deshmukh ir kt., 2010) (žr. 1.21 pav.). Nepadengtos kalcio karbonato dalelės turi stiprią sąveiką viena su kita, yra sukibusios į agregatus. Agregatų dydis yra žymiai didesnis nei atskirų, pavienių kalcio karbonato dalelių. (žr. 1.21 pav., a), o kalcio karbonato užpildai, padengti stearino rūgštimi, yra mažiau sulipę į agregatus, matyti daugiau atskirų pavienių dalelių (žr. 1.21 pav., b).



1.21 pav. Kalcio karbonato užpildų SEM vaizdai: a – nemodifikuoto, b – modifikuoto stearino rūgštimi (Deshmukh ir kt., 2010)

Tačiau, modifikuojant užpildus masinėje gamyboje, dažnai gaunamas paviršiaus aktyviųjų medžiagų perteklius. Pastebėta, kad dėl paviršiaus aktyviųjų medžiagų pertekliaus, dažnai pablogėja technologinės ir mechaninės užpildytų polimerinių medžiagų savybės.

Kalcio karbonatas gali būti modifikuojamas naudojant ir kitus cheminius junginius. Pavyzdžiui, darbe (Hao ir kt., 2007), kalcio karbonato užpildai modifikuoti natrio stearatu. Po modifikavimo, kalcio karbonato užpildas tapo hidrofiliniu, taip pat padidėjo užpildų paviršiaus plotas.

Kalcio karbonatas dažniausiai naudojamas kaip neaktyvus užpildas, sumažinantis polimerinių medžiagų sąnaudas, kainą, suteikiantis skaidrumą, tačiau, priklausomai nuo polimerinės medžiagos, gali būti naudojamas ir kaip aktyvus užpildas, pagerinantis reologines, tiksotropines, šilumines ir mechanines medžiagų savybes (Maged ir kt., 2004; Armstead, 1997). Kalcio karbonato dalelių dydis, kristalinė modifikacija ir paviršiaus apdorojimas yra vieni iš svarbiausių veiksnių, parenkant šį užpildą polimerinei medžiagai.

Dažniausiai kalcio karbonato užpildas naudojamas norint pagerinti polipropileno (PP) (Hao ir kt., 2007; Kozlov ir kt., 2012; Valek, Hell, 2011; Fuad ir kt., 2010), polietileno (PE) (Deshmane ir kt., 2007; Zebarjad, Saijadi, 2008) polivinilchlorido (PVC) (Xie ir kt., 2004; Wu ir kt., 2004; Bonadies ir kt., 2010), poliuretano putplasčio (Usman ir kt., 2012; Saint-Michel ir kt., 2006; Babalola, Erhievuyere-Dominic, 2014) savybes. Tačiau mokslinės literatūros, kurioje būtų tirta kalcio karbonato užpildų įtaka TPU savybėms, rasta nedaug (Blagojević ir kt., 2004; Jiang ir kt., 2006). Norint geriau išanalizuoti kalcio karbonato užpildų įtaką kompozito mechaninėms savybėms, atlikta mokslinių darbų analizė ir 1.3 lent. pateiktas kompozitų mechaninių savybių palyginimas.

Iš 1.3 lent. pateiktų duomenų matyti, kad polimerinėse kompozicijose naudojamas įvairus kalcio karbonato užpildų kiekis – nuo 2,5 mas % iki 40 mas %. Jungo modulio vertės, didinant užpildų kiekį, didėja nuo 11 % (Xie ir kt., 2004) iki

35 % (Wu ir kt., 2004). Tuo metu trūkimo ištyšos vertės kinta dvejopai: PVC matricos ištyšos trūkimo metu vertės padidėja, o didelio tankio PE ir PU matricos priešingai – sumažėja.

1.3 lentelė. Polimerų ir kalcio karbonato kompozitų mechaninių savybių palyginimas

| Polimerinė matrica | Kalcio karbonato užpildo savybės | Užpildų kiekis kompozite, mas % | Stipris tempiant, MPa | Jungo modulis, MPa | Ištyša trūkimo metu, % |
|---|---|---------------------------------|-----------------------|--------------------|------------------------|
| PP (Kozlov ir kt., 2012) | Dydis 70 nm | 0 | - | 1387 | - |
| | | 40 | - | 2086 | - |
| PP (Fuad ir kt., 2010) | Modifikuotas stearino rūgštimi, dydis 50 nm | 0 | 34,5 | - | - |
| | | 5 | 34 | - | - |
| | | 10 | 33 | - | - |
| | | 15 | 32,5 | - | - |
| Didelio tankio PE (Deshmane ir kt., 2007) | Modifikuotas stearino rūgštimi, dydis 50 – 60 nm | 0 | - | 608 | - |
| | | 10 | - | 790 | - |
| Didelio tankio PE (Zebarjad, Sajjadi, 2008) | Dydis 70 nm | 0 | - | 1,78 | 140 |
| | | 10 | - | 2,75 | 29 |
| PVC (Xie ir kt., 2004) | Dydis 44 nm | 0 | - | 116 | 10 |
| | | 2,5 | - | 121 | 28 |
| | | 5 | - | 135 | 44 |
| | | 7,5 | - | 131 | 27 |
| PVC (Wu ir kt., 2004) | Dydis 40 nm, paviršius paveiktas titano rišančiąja medžiaga | 0 | 57,5 | 1010 | 23 |
| | | 5 | 61 | 1032 | 31,5 |
| | | 10 | 60,1 | 1100 | 32,5 |
| | | 15 | 59 | 1181 | 35,5 |
| | | 20 | 58,5 | 1200 | 41,7 |
| | | 25 | 57 | 1295 | 43 |
| PU (Blagojević ir kt., 2004) | Dydis 20 nm | 0 | - | - | 350 |
| | | 6 | - | - | 355 |
| | | 12 | - | - | 290 |
| | | 18 | - | - | 275 |
| TPU (Jiang ir kt., 2006) | Modifikuotas stearino rūgštimi, dydis 30 – 50 nm | 0 | 26 | - | - |
| | | 2 | 28 | - | - |
| | | 4 | 32 | - | - |
| | | 6 | 24 | - | - |
| | | 8 | 27 | - | - |

Literatūros apžvalgos apibendrinimas

Segmentinio termoplastinio poliuretano (TPU) ir polikaprolaktono (PCL) mišinys dėl biologinio skaidumo ir formos atminties savybių bei formavimo galimybių žemoje temperatūroje, yra plačiai taikomas ortopedinių įtvarų gamyboje. Tačiau gaminant įtvarus lieka daug atliekų. Šios atliekos galėtų būti perdirbamos naudojant mechaninį perdirbimą. Atlikus užsienio literatūros mokslinių šaltinių apžvalgą, nerasta duomenų apie TPU ir PCL mišinio perdirbimo galimybes. Tokie tyrimai buvo atliekami Lietuvoje, tačiau, reikia paminėti, kad išsamesnė perdirbimo parametrų įtaka, antrinio TPU-PCL mišinio struktūrai ir savybėms, nebuvo tirta. Taigi, TPU-PCL mišinio atliekų perdirbimo galimybių ir tolimesnio jų panaudojimo tyrimai yra svarbūs.

Perdirbtas plastikas dažniausiai pasižymi prastesnėmis savybėmis nei pirminiai komponentai. Jų savybėms gerinti gali būti naudojami sluoksninio silikato ir kalcio karbonato užpildai. Atlikus mokslinės literatūros apžvalgą, galima apibendrinti, kad dažniausiai naudojamas sluoksninis silikatas yra montmorilonitas. Polimero ir sluoksninio silikato nanokompozitų mechaninės savybės priklauso nuo užpildo kiekio, jo išsluoksniavimo laipsnio, modifikatoriaus tipo bei gamybos būdo. Iš pateiktos apžvalgos galima teigti, kad nedidelis sluoksninio silikato užpildų kiekis (iki 7 – 10 mas %) spartina polimerinių medžiagų biologinį skaidumą, didina Jungo modulį, tačiau mažina stiprį tempiant ir blogina deformacines savybes. Modifikavus sluoksninio silikato užpildus, savybės, dėl geresnio užpildų dispergavimo ir išsisluoksniavimo, pagerėja. Rasta naujų mokslinių darbų, kuriuose sluoksninio silikato užpildai modifikuoti gamtai nekenksmingu, ekonomišku metodu – paviršiaus modifikavimu žemos temperatūros plazma. Po modifikavimo plazma, užpildai geriau išsisluoksniuoja polimerinėje matricoje ir tokiu būdu pagerina polimerinio kompozito savybes. Mokslinių darbų šia tema yra dar nedaug, o bentonito užpildų, modifikuotų plazma, įtaka antrinio TPU-PCL mišinio savybėms tirta nebuvo.

Nustatyta, kad kalcio karbonatui, vienas iš svarbiausių veiksnių, parenkant šį užpildą polimerinei medžiagai, yra dalelių dydis, kristalinė modifikacija ir paviršiaus apdorojimas. Kalcio karbonato mikromatmenų užpildai yra naudojami kaip inertiniai užpildai, o nanodydžio – kaip aktyvūs užpildai, gerinantys medžiagų fizikines savybes. Taigi, šiuos užpildus yra tikslinga panaudoti norint pagerinti antrinių polimerinių žaliavų savybes.

2. DARBO METODIKA

2.1. Naudotos medžiagos ir jų apibūdinimas

Darbe naudotos segmentinio polikaprolaktono poliuretano (TPU) ir polikaprolaktono (PCL) mišinio (TPU-PCL), komerciniais pavadinimais *Beachcast* (TPU-PCL-1) ir *Turbotreat* (TPU-PCL-2) (T-TAPE BV, Olandija), atliekos. Siekiant gauti nedidelės lydymosi temperatūros kompoziciją, PCL kiekis TPU-PCL-1 ir TPU-PCL-2 kompozicijose yra didesnis negu TPU, t. y. TPU:PCL \approx 1:2,3 (Tomtec NV, 2012). Esant tokiai mišinio sudėčiai, apie 200 °C siekianti TPU lydymosi temperatūra, priklausomai nuo naudotų komponentų molekulinės masės, sumažėja iki 60–75 °C. Ši žemos lydymosi temperatūros kompozicija, gali būti deformuojama kol atvėsta iki 30 °C. Tirtų termoplastinių polikaprolaktoninių poliuretanų TPU-PCL-1 ir TPU-PCL-2 pagrindinės savybės pateiktos 2.1 lentelėje.

2.1 lentelė. Termoplastinių polikaprolaktoninių poliuretanų TPU-PCL-1 ir TPU-PCL-2 savybės (Laukaitienė ir kt., 2007)

| Savybė | Žematemperatūris termoplastikas | |
|----------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|
| | TPU-PCL-1 | TPU-PCL-2 |
| Minkštėjimo temperatūra T , °C | 60 – 65 | 70 – 75 |
| Danga | Be dangos | Iš abiejų pusių dengtas poliuretanu |
| Formos atmintis, % | 100 | 90 |
| Klijavimosi geba, % | 100 | 75 |
| Formuojamumas, % | 100 | 75 |
| Standumas, % | 90 | 85 |

Darbe, antrinio TPU-PCL mišinio užpildymui naudoti sluoksninio silikato užpildai komerciniais pavadinimais *Nanofil N116* (N116), *Cloisite 10A* (C10A), *Cloisite 15A* (C15A) ir *Cloisite 30B* (C30B) (Rockwood Additives Limited, Vokietija). Užpildas N116 yra grynas montmorilonitas, t. y. bentonitas, o užpildai C10A, C15A ir C30B – skirtingomis ketvirtinio amonio druskomis modifikuotas montmorilonitas. Tyrimams naudotų sluoksninio silikato užpildų pagrindinės savybės pateiktos 2.2 lentelėje.

Antrinių TPU-PCL mišinių užpildymui, parinkti ir trijų rūšių kalcio karbonato (CaCO_3), komerciniais pavadinimais *Ultra-Pflex*[®] (UP) (Minerals Technologies, Vokietija), *Rugener FH32* (FH32) (Dammann, Vokietija) ir *Omyacarb 2TVH* (2TVH) (Vapenna, Čekijos Respublika), užpildai. Užpildas 2TVH yra

nemodifikuotas, o užpildai UP ir FH32 – apdoroti stearino rūgštimi. Pagrindinės CaCO₃ užpildų savybės pateiktos 2.3 lent. Užpildai, apdoroti stearino rūgštimi, yra skirtingo dydžio: UP – nanodydžio užpildas, o FH32 – mikrodydžio užpildas.

2.2 lentelė. Sluoksninio silikato užpildų pagrindinės savybės

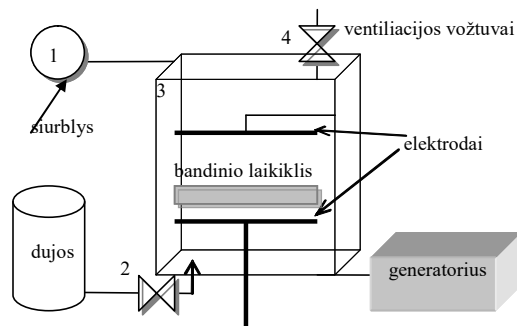
| Savybės | Sluoksninio silikato užpildas | | | |
|--|-------------------------------|--|--|---|
| | N116 | C10A | C15A | C30B |
| Organinis užpildo modifikatorius ir jo struktūrinė formulė | – | Benzil (hidrintų taukų) dimetil-ketvirtinis amonis (2MBHT) $\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{HT}}{\text{N}^+}}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ | Dimetil-dehidrintų taukų ketvirtinis amonis (2M2HT) $\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{HT}}{\text{N}^+}}-\text{HT}$ | Metil- bis(2-hidroksietil) taukų ketvirtinis amonis (MT2EtOH) $\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}}{\underset{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}}{\text{N}^+}}-\text{T}$ |
| Modifikatoriaus koncentracija, meq/100 g | – | 125 | 125 | 90 |
| Drėgnis, % | 13 | < 2 | < 2 | < 2 |
| Dydis, μm | < 20 | 2 – 13 | 2 – 13 | 2 – 13 |

2.3 lentelė. Kalcio karbonato užpildų pagrindinės savybės

| Savybės | CaCO ₃ užpildas | | |
|------------------------------------|----------------------------|------|------------------|
| | UP | 2TVH | FH32 |
| Užpildo paviršiaus apdorojimas | Stearino rūgštis | - | Stearino rūgštis |
| CaCO ₃ , % | 98 | 98 | 97,5 |
| Fe ₂ O ₃ , % | < 0,1 | 0,1 | 0,15 |
| Dalelės dydis, μm | 0,07 | 2,5 | 2,8 |
| Drėgnis, % | 0,2 | 0,3 | 0,18 |

2.2. Užpildų modifikavimas plazma

Užpildų paviršius modifikuotas plazma, naudojant žemos temperatūros ($T < 10^5$ K) plazmotroną (PVD-75, Lesker). Modifikavimas atliktas naudojant trejas skirtingas dujas: deguonies, argono ir oro (atitinkamai apdoroti užpildai pažymėti N116-deg, N116-arg ir N116-oro). Plazmatrono šaltinis – impulsinės nuolatinės srovės. Naudotas 10 g užpildų kiekis. Užpildų apdorojimas vykdytas kambario temperatūroje, $2 \cdot 10^{-2}$ mbar slėgyje, esant 900 V įtampai ir 350 W galiai. Poveikio trukmė – 20 min. Bandymo schema pateikta 2.1 pav.



2.1 pav. Plazmos reaktoriaus, skirto užpildų modifikavimui, schematinis vaizdas:
1 – vakuumavimas, naudojant siurblij, 2 – dujų įliejimas ir stabilizavimas, 3 – plazmos poveikis, 4 – ventiliavimas

2.3. Antrinių TPU-PCL mišinių paruošimas

TPU-PCL-1 ir TPU-PCL-2 atliekų mišiniai, santykiu TPU-PCL-1:TPU-PCL-2 = 60:40 mas % (aTPU-PCL), buvo ruošiami laboratoriniais valcais PD 320 („Metalist“, Rusija). Toks atliekų santykis pasirinktas pagal anksčiau atliktus kitų tyrėjų darbus kokybiškam rezultatų palyginimui (Jankauskaitė ir kt., 2009; Laukaitienė, Jankauskaitė, 2012; Laukaitienė ir kt., 2007). Antriniai TPU-PCL mišiniai buvo plastikuojami valcais skirtingą valcavimo trukmę: 100 s, 280 s, 360 s, 460 s, 600 s, 660 s, 720 s, 960 s ir 1400 s.

Po TPU-PCL mišinio plastikavimo į gautus atliekų mišinius užpildai įjungiami tokia tvarka: iš pradžių TPU-PCL mišinys be užpildų homogenizuojamas 600 s, vėliau įjungiami užpildai. Užpildai disperguojami esant skirtingai dispergavimo trukmei: 660 s, 720 s, 960 s ir 1400 s. Antrinis mišinys vėliau buvo šildomas 60 °C temperatūroje, originalios konstrukcijos infraraudonųjų spindulių lempa 5 min ir esant 4,9 MPa slėgiui formuojamas 60 s hidrauliniu presu PGTP-45-1 (Rusija) formose, su stačiakampio gretasienio formos lizdu, kurio matmenys – (150 × 130 × 2) mm. Išlaikius mišinius 3 dienas kambario temperatūroje, iškirsti bandiniai tyrimams.

2.4. Struktūriniai tyrimo metodai

Furjė infraraudonosios spinduliuotės spektroskopija. Polimerų ir užpildų infraraudonosios spektroskopijos spektrai gauti naudojant Furjė transformacijos spektrometrą (ALPHA Platinum ATR, Bruker). Spektrometro detektorius – deuterintas triglicino sulfatas (DTGS), skirtas vidutinei IR spektro sričiai; atspindžio režimo (ATR) kristalas – deimantas; srauto daliklis kalio bromidas (KBr); banginio skaičiaus tikslumas 0,1 cm⁻¹. Tyrimai atlikti 350 – 4000 cm⁻¹ spektrinėje srityje, esant 2 cm⁻¹ spektrinei skiriamajai gebai.

Skenuojanti elektroninė mikroskopija. Polimerų struktūros ir morfologijos tyrimai atlikti aukštos skiriamosios gebos skenuojančiu elektroniniu mikroskopu (SEM) FEI Quanta 200 FEG su „Šotki“ tipo elektronų patranka, esant 10 kV arba 20 kV elektronus greitinančiai įtampai. Iš skenuojančiu elektroniniu mikroskopu

gautų nuotraukų buvo įvertinamas bendras paviršiaus vaizdas bei nustatomos dalelių agregatų formos.

Bentonito dalelių dydis buvo nustatytas skenuojančiu elektroniniu mikroskopu SEM išmatuojant 300 dalelių. Gautiems matavimo rezultatams apdoroti pasinaudota matematinėje statistikoje taikoma didelių imčių aproksimavimo metodika (Martinėnas, 2004).

a) gautos matavimo vertės didėjimo tvarka suskaidomos į lygius intervalus (x_i, x_{i+1}) ir randamas į kiekvieną intervalą įeinančių verčių pasikartojimo dažnis n_i (į intervalą patenka ne mažiau 8 verčių);

b) randamas dalelių spindulių pokytis intervalo ribose:

$$\Delta x_i = x_{i+1} - x_i, \quad (1)$$

c) nustatomas kiekvieno intervalo santykinis svoris Δg tiriamoje frakcijoje:

$$\Delta g = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^k n_i}, \quad (2)$$

čia k – intervalų skaičius;

d) apskaičiuojamas dalelių pasiskirstymo tankis:

$$F(r) = \frac{\Delta g}{\Delta x_i}, \quad (3)$$

e) nubraižomos histogramos, kur abscisių ašyje atidedamos intervalų ribos x_i ir x_{i+1} , o ordinačių – dalelių pasiskirstymo tankis.

Diferencinė skenuojanti kalorimetrija. Bandinių temperatūrinės charakteristikos nustatytos diferenciniu skenuojančiu kalorimetru (DSK) (DSC Q10 V9.0, Build 275, TA Instruments, USA). Bandymo metu TPU-PCL bandiniai (5,2 – 7,2 mg) buvo kaitinami 10 °C/min greičiu iki 250 °C, vėliau 5 °C/min greičiu vėsunami iki –50 °C ir vėl kaitinami.

Rentgeno struktūrinė analizė. Polimerų ir užpildų rentgeno struktūrinės analizės (XRD) tyrimai atlikti difraktometru DRON-6, esant 1,54 Å bangų ilgio rentgeno spinduliams, 35 kV įtampai ir 20 mA srovei, difrakcijos kampui $2\theta = 70^\circ$ ir kintant kas 0,02 – 0,5 s žingsniu. Atstumas tarp kristalografinių plokštumų (d) apskaičiuotas pagal Brego lygtį:

$$\sin \theta = n\lambda/2d, \quad (4)$$

čia n – eilės numeris; λ – bangos ilgis, nm; θ – difrakcijos kampas, °. Kiekybinė XRD analizė atlikta naudojant kompiuterinę programą XFIT. Programa apskaičiuoja XRD difrakcinių kreivių amorfinių ir kristalinių sričių plotų santykius. Turint šiuos duomenis, apskaičiuotas aTPU-PCL mišinių kristališkumo laipsnis:

$$W_c = \frac{A_k}{A_k + A_a} \cdot 100, \quad (5)$$

čia A_k – kristalinių zonų plotų santykinis dydis, A_a – amorfinės zonos ploto santykinis dydis.

Atominių jėgų mikroskopija (AJM). AJM tyrimai atlikti naudojant atomo-jėgos mikroskopo (AJM NT-206) kontaktinį veikimo režimą. AJM charakteristikos:

maksimalus skenavimo laukas iki 30 x 30 μm ; matavimų matrica – iki 512x512; taškų maksimalus matavimų aukštis – 4 μm ; lateralinė skiriamoji geba – 2 nm; vertikalioji skiriamoji geba – 0,1 – 0,2 nm.

Molekulinės masės nustatymas. Polimerų vidutinė molekulinė masė ir polidispersiškumas nustatytas naudojant molekulinį sietų chromatografijos (SEC) metodą, naudojant įrenginį Viscotec (GPC siurblys VE1122, viskozometrinis jutiklis 270-03 RALS/LALS, VE-3580 RI, UV jutiklis Knauer Smartline Photo diode) su kolonėle SEC Viscotec T5000 (molekulinės masės išskyrimo riba 4000000). Naudotas tetrahidrofurano (THF) eliuantas, kurio tekėjimo greitis 1 $\text{cm}^3, \text{min}^{-1}$ esant 60 $^{\circ}\text{C}$ temperatūrai. Įrenginio Viscotec 270-03 RALS/LALS detektoriaus kalibravimui naudotas mažo polidispersiškumo polistirenas (Malvern Poly-CAL PS Std-PS99K).

2.5. Mechaninių savybių nustatymas

TPU-PCL atliekų mišinių mechaninių savybių įvertinimui buvo iškirsti dvigubo kastuvėlio formos bandiniai su 50 mm x 10 mm dydžio darbine zona. Mechaninės savybės buvo nustatytos aplinkos temperatūroje vienašio tempimo būdu, universalia bandymo mašina H25KT (*Tinius Olsen*, Anglija), esant 20 mm/min viršutinio veržtuvo judėjimo greičiui.

2.6. Skaidumo nustatymas

Skaidumas buvo vertinamas nustatant jo atsparumą hidrolizei. Bandiniai (10 x 10 x 1,68 mm^3) buvo išlaikomi iki 670 h 37 $^{\circ}\text{C}$ temperatūros 3 % natrio hidroksido (NaOH) tirpale. Išėmus iš tirpalo, jie buvo nuplaunami distiliuotu vandeniu ir džiovinami 25 $^{\circ}\text{C}$ temperatūroje. Bandiniai prieš ir po sendinimo sveriami svarstyklėmis AB104-S (*Mettler Toledo*, Šveicarija) 0,001 g tikslumu. Masės netektis ΔW buvo apskaičiuojama pagal formulę:

$$\Delta W = \frac{W_0 - W_t}{W_0} \cdot 100 \%, \quad (6)$$

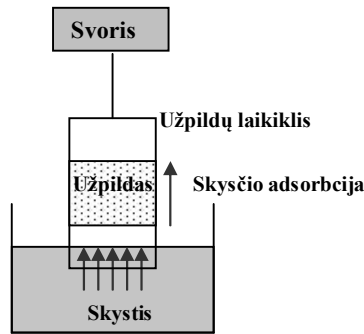
čia W_0 – pradinė bandinio masė, g; W_t – išdžiovinto bandinio masė, g.

2.7. Vilgymo kampo nustatymas

Kalcio karbonato užpildų vilgymo kampas nustatytas naudojant kapiliarinio įgėrimo metodą (žr. 2.2 pav.). Tam tikslui naudotas tensiometras DCAT 21 (DataPhysics Instruments GmbH, Vokietija). Vilgymo kampo θ° vertės nustatomos pagal Washburno formulę:

$$t = \left[\frac{\eta}{C \cdot \rho^2 \cdot \gamma \cos \theta} \right] \cdot m^2, \quad (7)$$

kur t – kontakto su skysčiu (distiliuotu vandeniu) laikas, s; η – skysčio klampa, g^2/s ; C – tiriamosios medžiagos konstanta; ρ – skysčio tankis, g/cm^3 ; m – adsorbuoto skysčio masė, g.



2.2 pav. Kapiliarinio įgėrimo metodo schema

2.8. Lydalo takumo nustatymas

Lydalo takumas nustatomas originalios konstrukcijos ekstruziniu plastometru, pagamintu KTU. Jo veikimo principas pagrįstas įkaitinto iki tam tikros temperatūros lydalo ištekėjimo per kalibruotą kapiliarą, veikiant tam tikram slėgiui, laiko matavimu. Į ekstruzinę kamerą buvo įstatomas 2,095 mm skersmens kapiliaras ir 9,48 mm stūmoklis su svorsčių laikikliu. Indikatoriuje buvo nustatyta 180°C temperatūra ir stiprinimo koeficientas $k = 22$. Į kamerą buvo pilamas susmulkintas tiriamasis plastikas, kuris suspaudžiamas stūmokliu, uždėdama 2,16 kg apkrova ($P = 21,17 \text{ N}$). Pakaitinus 15 min, iš kapiliaro buvo išimamas kamštis ir lydalui leidžiama laisvai tekėti. Fiksuojama lydalo ištekėjimo per kapiliarą trukmė, atšalusį ištekėjusį medžiaga pasverama ir apskaičiuojamas lydalo takumo indeksas (MFI):

$$MFI = 600 \cdot \frac{m}{t}, \quad (8)$$

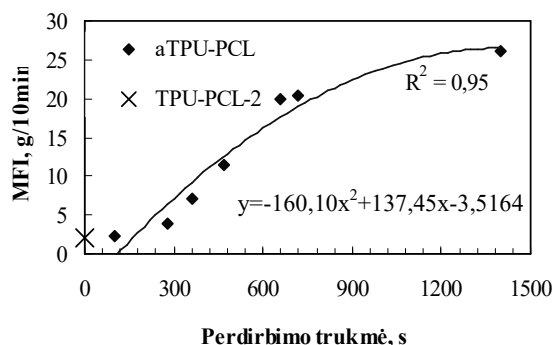
čia m – ekstruduotos medžiagos atraižos masė, g; t – bandymo trukmė, s.

3. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1. TPU-PCL atliekų mechaninio perdirbimo trukmės įtaka antrinių mišinių savybėms

Termoplastinio poliuretano su minkštaisiais segmentais ir polikaprolaktono (PCL) polimerų mišinio (TPU-PCL) atliekas plastikuoiant šlytimi valcais, mažėja medžiagos molekulinė masė, todėl mažėja ir klampa. Dėl klamos sumažėjimo palengvėja tolimesnis medžiagos perdirbimas bei kinta medžiagos savybės. Todėl svarbu nustatyti perdirbimo įtaką medžiagos struktūros ir savybių kitimui. Šiam tikslui buvo tirta plastikacijos šlytimi trukmės įtaka TPU-PCL antrinio mišinio struktūrai ir savybėms. TPU-PCL atliekos buvo plastikuojamos valcais keičiant perdirbimo trukmę nuo 100 s iki 1400 s.

3.1 pav. pateikta TPU-PCL-2 atliekų ir antrinio mišinio aTPU-PCL (TPU-PCL-1:TPU-PCL-2 = 60:40 mas%) lydalo takumo koeficiento (MFI) priklausomybė nuo mechaninio perdirbimo trukmės, kai bandymo temperatūra 180 °C, o apkrova $P = 21,17$ N. TPU-PCL-1 atliekų MFI vertė paveiksle nepateikta, nes, esant pasirinktoms eksperimento sąlygoms, jis netekėjo – TPU-PCL-1 pradeda tekėti, kai $T = 200$ °C. Palyginus TPU-PCL-1 atliekų ir antrinio aTPU-PCL mišinio lydalo takumą nustatyta, kad perdirbimas padidina lydalo takumo koeficientą. Taip atsitinka dėl perdirbimo metu vykstančių oksidacijos reakcijų bei mechaninio makromolekulių ir skersinių ryšių suardymo (Nanda ir kt., 2006). TPU-PCL-2 atliekų MFI vertė lygi 2,0 g/10 min.



3.1 pav. TPU-PCL lydalo takumo priklausomybė nuo perdirbimo trukmės ($P = 21,17$ N, $T = 180$ °C)

Nustatyta, kad aTPU-PCL mišinio MFI vertės didėja, ilgėjant perdirbimo trukmei. MFI vertės kinta pagal logaritminę priklausomybę, t. y. pradžioje verčių kitimo greitis didėja staigiai ir tuomet išsilygina (žr. 3.1 pav.). Kuo antrinis mišinys ilgiau plastikuojamas, tuo greičiau lydosi, o jo klampa mažėja. Esant 1400 s perdirbimo trukmei, aTPU-PCL mišinio MFI vertė 11 kartų didesnė, lyginant su mažiausiai plastikuoto mišinio MFI verte, todėl gerokai palengvėjo antrinio TPU-PCL perdirbimas. Klamos sumažėjimas rodo, kad pakinta mišinio struktūra,

todėl svarbu nustatyti perdirbimo parametrų įtaką TPU-PCL struktūrai ir kitoms savybėms.

Ištyrus mechaninio perdirbimo trukmės įtaką aTPU-PCL mišinio mechaninėms savybėms nustatyta, kad, esant trumpai aTPU-PCL mišinio plastikavimo trukmei (iki 720 s), dėl mišinio nehomogeniškumo, gaunamos didelės mechaninių rodiklių pasikliautinių intervalų vertės (3.1 lent.). Toliau didinant maišymo trukmę iki 1400 s, mišinys tampa homogeniškesnis ir pasikliautinių intervalų vertės mažėja. Didinant perdirbimo trukmę nuo 600 s iki 1400 s ir gerėjant mišinio homogeniškumui, antrinio mišinio Jungo modulis didėja iki 32 %. Tačiau antrinio mišinio Jungo modulio vertės, lyginant su pradiniais maišiniais, sumažėjo. Kai perdirbimo trukmė 600 s, aTPU-PCL mišinio Jungo modulis, lyginant su TPU-PCL-1 ir TPU-PCL-2, sumažėjo atitinkamai 71 % ir 64 %. Esant didžiausiai perdirbimo trukmei (1400 s), ši vertė sumažėjo ~46 %.

aTPU-PCL mišinio, lyginant su pradiniais mišiniais, trūkimo ištįsa sumažėjo 31 %, o stiprio tempiant vertės nekinta (3.1 lent.).

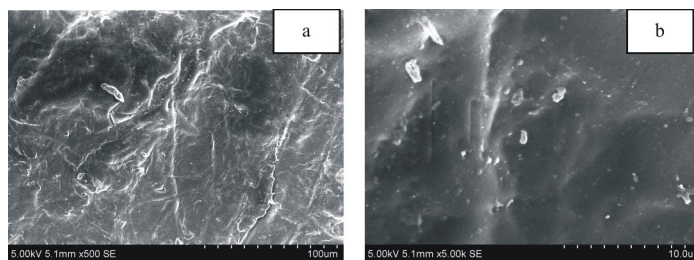
3.1 lentelė. TPU-PCL mišinių mechaninės savybės prieš ir po perdirbimo

| Mišinys | Perdirbimo trukmė, s | Jungo modulis, MPa | Stipris tempiant, MPa | Trūkimo ištįsa, % | Takumo riba, MPa |
|-----------|----------------------|--------------------|-----------------------|-------------------|------------------|
| TPU-PCL-1 | - | 82,4 ± 3,6 | 23,8 ± 1,9 | 2824 ± 118 | 19,73 ± 9,71 |
| TPU-PCL-2 | - | 65,6 ± 1,2 | 20,3 ± 1,6 | 2727 ± 169 | 15,51 ± 0,52 |
| aTPU-PCL | 600 | 23,6 ± 1,6 | 31,1 ± 1,0 | 2167 ± 139 | 18,02 ± 0,32 |
| | 660 | 25,0 ± 0,6 | 22,6 ± 0,8 | 1989 ± 122 | 15,58 ± 0,52 |
| | 720 | 25,9 ± 1,9 | 23,2 ± 0,8 | 2137 ± 126 | 14,37 ± 0,47 |
| | 960 | 31,1 ± 2,3 | 23,8 ± 1,2 | 2038 ± 78 | 15,46 ± 0,93 |
| | 1400 | 34,8 ± 2,0 | 23,1 ± 0,5 | 1877 ± 102 | 16,85 ± 0,41 |

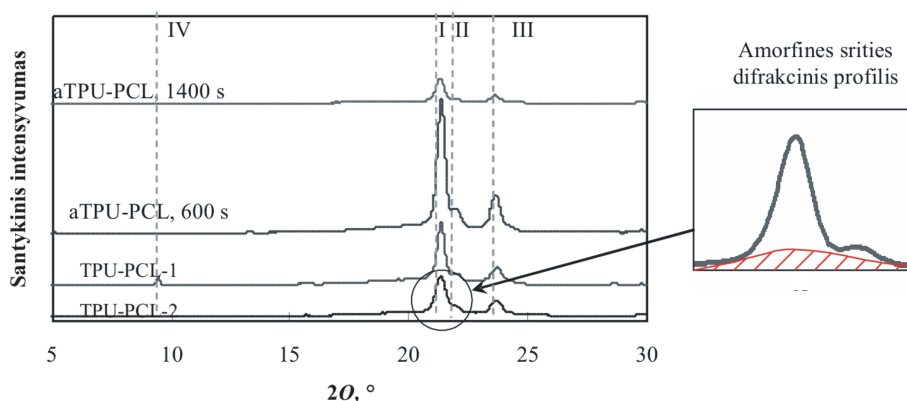
aTPU-PCL mišinių struktūra analizuota naudojant SEM (3.2 pav.). Iš gautų SEM vaizdų ir atliktos mokslinės literatūros analizės, galima manyti, kad dėl PCL ir minkštųjų TPU blokų mikrostruktūros panašumo ir susidariusių tarpmolekulinių vandenilinių ryšių, TPU, su minkštaisiais PCL blokais, ištirpsta PCL polimere. Matyti, kad aTPU-PCL paviršius yra homogeniškas, tačiau turintis tam tikrą šiurkštumą (žr. 3.2 pav, a). Šiurkštumas, daugeliu atveju, atsirado dėl bandinio formavimo tiesioginio presavimo būdu. Tolydi struktūra, kuri būdinga gerai besimaišantiems polimeriniams komponentams, matosi ir esant didesniai mišinio vaizdo didinimui (žr. 3.2 pav., b). Šioje SEM nuotraukoje matyti, kad mišinio komponentai yra suderinami.

TPU-PCL-1, TPU-PCL-2 atliekų ir jų antrinio mišinio aTPU-PCL išsamesnė struktūrinė analizė, esant skirtingai mišinio perdirbimo trukmei, atlikta naudojant rentgeno struktūrinę analizę (XRD). Neperdirbto TPU-PCL XRD difrakcinėje kreivėje matosi ryškios kristalinės fazės smailės, atitinkančios ortorombinius PCL kristalus ir amorfinės srities difrakcinis profilis (žr. 3.3 pav.). XRD difrakcinėse kreivėse smailės I, II ir III ties $2\theta = 21,5^\circ$, $2\theta = 21,7^\circ$ ir $2\theta = 22,1^\circ$ yra

intensyviausios (žr. 3.3 pav.). XRD difrakcinių kreivių I ir II smailės yra susijusios su atstumu tarp kieto segmento įvairių kristalo plokštumų (Nanda ir kt., 2006; Pistor ir kt., 2012). Šios difrakcijos smailės apibrėžia TPU-PCL mišinio amorfinę sritį. Kristalinių ir amorfinių sričių santykis parodo didelio kristališkumo TPU-PCL struktūrą (~ 40 %).



3.2 pav. aTPU-PCL paviršiaus struktūra, kai perdirbimo trukmė 1400 s, esant skirtingam didinimui: a – $\times 500$, b – $\times 5000$



3.3 pav. TPU-PCL atliekų ir jų antrinio mišinio XRD difrakcinės kreivės, esant skirtingai perdirbimo trukmei

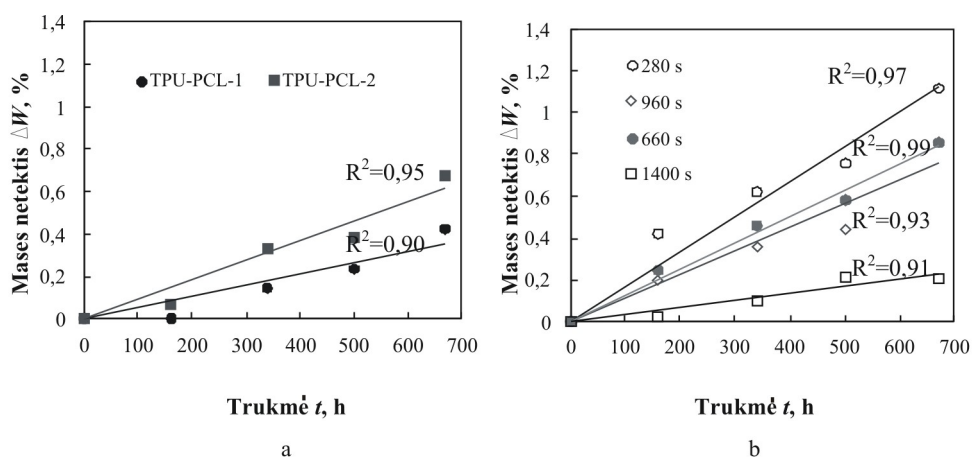
TPU-PCL-1 XRD difrakcinėje kreivėje matyti papildoma, nedidelio intensyvumo smailė ties $2\theta = 9^\circ$, kuri gali būti susijusi su tvarkingos struktūros domenais (Trovati ir kt., 2010). aTPU-PCL mišinio XRD difrakcinėje kreivėje, smailių padėtis yra tokia pati, kaip nustatyta TPU-PCL-1 ir TPU-PCL-2 atveju, tačiau, didėjant mišinio perdirbimo trukmei, jų intensyvumas mažėja. Antrinio mišinio kristališkumo laipsnis priklauso nuo perdirbimo trukmės. Nustatyta, kad didėjant perdirbimo trukmei iki 1400 s, kristališkumo laipsnis sumažėjo 1,7 karto (3.2 lent.). Toks sumažėjimas gali atsirasti dėl to, kad valcavimo metu vyksta makromolekulių suardymas, oksidacijos reakcijos. Taigi, antrinis mišinys po perdirbimo išlaiko kristalinę struktūrą.

Norint tiksliau išsiaiškinti perdirbimo įtaką aTPU-PCL struktūrai, toliau tirtas jų skaidumas, jas išlaikant jas 3 % NaOH tirpale. Nustatyta, kad TPU-PCL mišinių masės netektis ΔW didėja tolygiai, didėjant išlaikymo NaOH trukmei (žr. 3.4 pav.).

Matyti, kad neperdirbtų TPU-PCL-1 ir TPU-PCL-2 hidrolizė ypač sparčiai vyksta per pirmąsias 300 h. Toliau didinant išlaikymo, NaOH tirpale, trukmę, šis procesas šiek tiek stabilizuojasi (žr. 3.4 pav., a). Be to, TPU-PCL-1 atliekų masės netektis yra 1 % mažesnė nei TPU-PCL-2, nepriklausomai nuo išlaikymo NaOH tirpale trukmės. Iš 3.4 pav., b matyti, kad, aTPU-PCL mišinys atsparesnis hidrolizei, kai mišinys yra homogeniškesnis, t. y. esant didesnei perdirbimo trukmei. O esant trumpai mišinio perdirbimo trukmei ir nehomogeniškai struktūrai, vandens molekulės gali lengviau prasiskverbti pro medžiagą ir sukelti jų greitesnį irimą.

3.2 lentelė. TPU-PCL atliekų ir jų antrinių mišinių kristališkumo laipsnis

| Mišinys | Perdirbimo trukmė, s | Kristališkumo laipsnis, % |
|-----------|----------------------|---------------------------|
| TPU-PCL-1 | - | 36 |
| TPU-PCL-2 | - | 32 |
| aTPU-PCL | 600 | 48 |
| | 1400 | 29 |

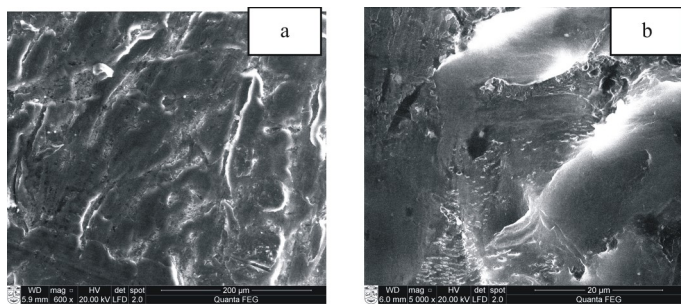


3.4 pav. Atsparumas hidrolizei: a – TPU-PCL pradinių atliekų, b – aTPU-PCL mišinių, esant skirtingai perdirbimo trukmei

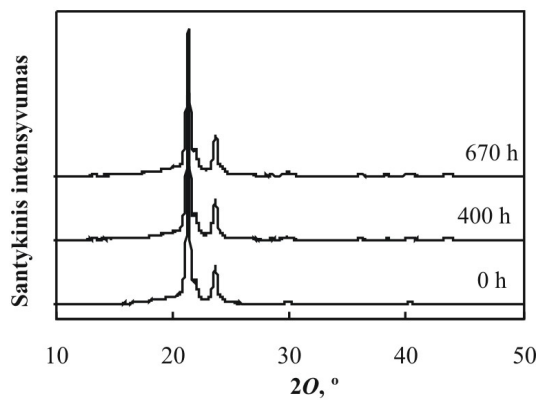
Iš 3.5 pav. pateiktų aTPU-PCL mišinio SEM vaizdų po hidrolizės matyti, kad dėl hidrolizės reakcijų, įvyko bandinio paviršiaus erozija. Antrinio mišinio paviršiuje išryškėjo įdubos ir ertmės. Tai susiję su tuo, kad PCL yra biologiškai skaidus. Vykstant esterinių jungčių suardymui, mažėja amorfinių zonų dalis (Woodruff, Hutmacher, 2010), todėl ir susidaro ertmės. Nepaisant to, mišinys yra homogeniškas, nematyti jokios, dažnai tokiems mišiniams būdingos dispersinės struktūros (Nanda ir kt., 2006). Esminių pokyčių, po hidrolizės nepastebima ir aTPU-PCL mišinio XRD difrakcinėse kreivėse – smailių intensyvumas, susijęs su kristaliniiais dariniais, nekinta (žr. 3.6 pav.).

Antrinio perdirbimo metu kinta polimerų molekulinė struktūra. Polimerų struktūrai bei sąveikai su įvairiais priedais tirti, gana plačiai naudojama Furjė infraraudonoji spektroskopija (FTIR) (Barick, Tripathy, 2010; Cervantes-Uc ir kt., 2009; Mishra ir kt., 2011; Yoon, Han, 2000). Tolimesniems tyrimams pasirinkti

homogeniškausi aTPU-PCL mišiniai, pasižymintys geriausiomis mechaninėmis savybėmis, t. y., kai perdirbimo trukmė lygi 1400 s. TPU-PCL-1, TPU-PCL-2 ir jų mišinio aTPU-PCL būdingieji FTIR sugerties juostų spektrai pateikti 3.7 paveiksle.



3.5 pav. aTPU-PCL mišinio paviršiaus struktūra po hidrolizės, esant skirtingam didinimui: a – 600×, b – 5000× (perdirbimo trukmė lygi 1400 s)

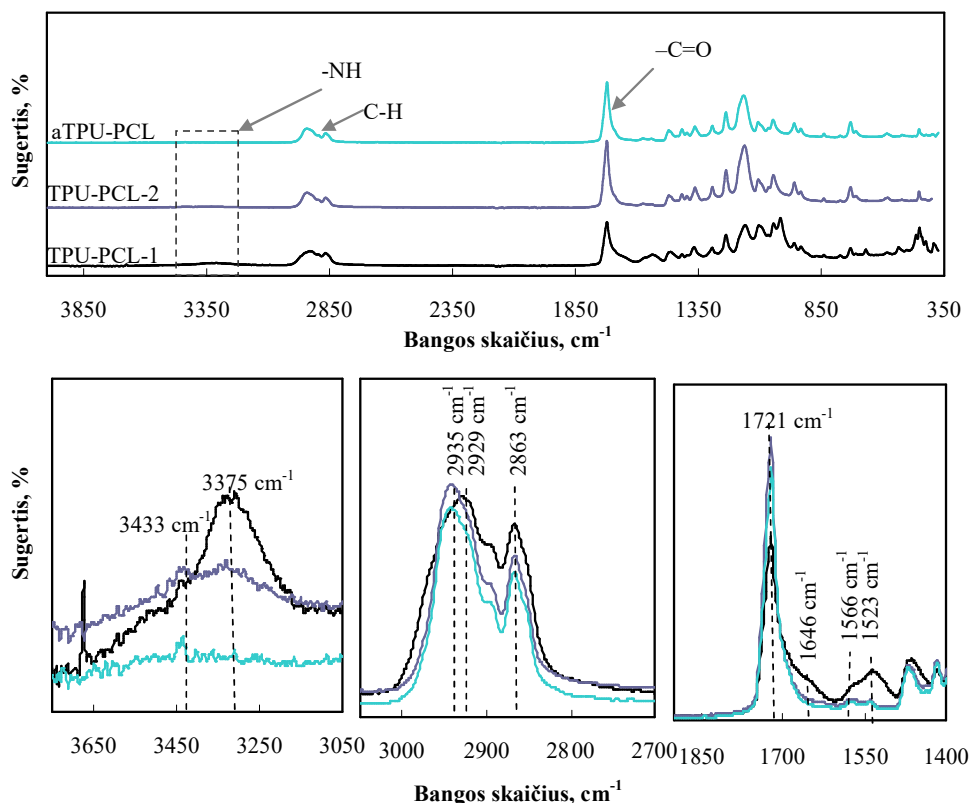


3.6 pav. aTPU-PCL mišinio XRD difrakcinės kreivės prieš ir po hidrolizės, kai perdirbimo trukmė 1400 s

Termoplastiniuose poliuretanoose, vandenilinis ryšys susidaro kietų segmentų uretano grupėse, tarp kietų ir minkštų segmentų per N-H grupes ir minkštuose segmentuose per eterio ar karbonilo grupes (Pattanayak, Jana, 2005). -NH grupės, valentinius vandenilinio ryšio virpesius atitinka sugerties juosta ties 3375 cm^{-1} , o valentinius laisvuosius -NH grupės virpesius – ties 3433 cm^{-1} (žr. 3.7 pav.). Šių virpesių sugerties juostų intensyvumai yra labai maži ir po TPU-PCL mechaninio perdirbimo beveik išnyksta.

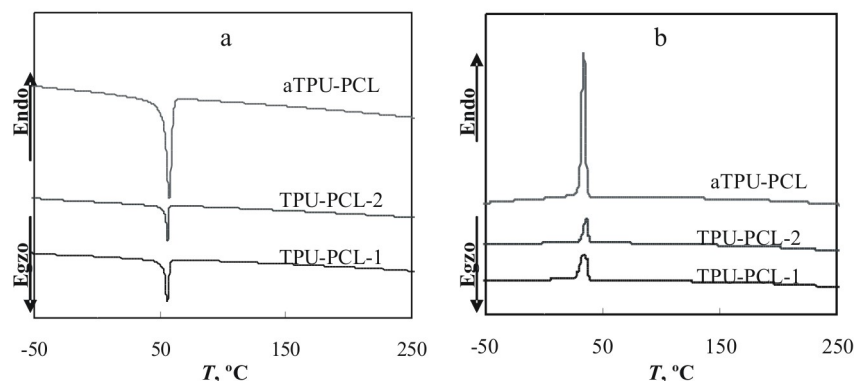
Karboksi grupės -C=O laisvuosius valentinius virpesius atitinka sugerties juosta ties 1721 cm^{-1} (žr. 3.7 pav.). Ši, gerai matoma, didelio intensyvumo sugerties juosta reiškia, kad tarp minkštųjų ir kietųjų segmentų susidarė „sumaišytoji“ fazė. Tai gali vykti dėl padidėjusios adhezijos tarp minkštų ir kietų polimero segmentų (Chen ir kt., 1997). TPU-PCL-1, TPU-PCL-2 ir aTPU-PCL mišinio valentinių C-H virpesių sugerties juostos dažniai, ties 2929 cm^{-1} ir 2935 cm^{-1} , atitinka asimetrinius ir simetrinius CH₂ virpesius; sugerties juosta ties 1523 cm^{-1} atitinka uretano grupės

N-H deformacinius virpesius. Tuo metu spektre, sugerties juostos dažnio ties 2230 cm^{-1} , nematyti, nes nėra reaktyvių NCO grupių.



3.7 pav. TPU-PCL-1, TPU-PCL-2 ir aTPU-PCL mišinio FTIR-spektrai (perdirbimo trukmė 1400 s)

Šiluminės TPU-PCL savybės po perdirbimo nustatytos taikant diferencinę skenuojančią kolorimetriją (DSK). 3.8 pav. pateiktos TPU-PCL-1 ir TPU-PCL-2 atliekų ir antrinio jų mišinio termogramos kaitinant ir vėsinant. TPU-PCL termogramose matyti kreivių lūžio vietas, atitinkančios lydymosi ir kristalizacijos temperatūras (temperatūrų intervalas $-50\text{ }^{\circ}\text{C} - +250\text{ }^{\circ}\text{C}$). Nustatyta, kad perdirbant TPU-PCL šiluminės savybės keičiasi paklaidų ribose. TPU-PCL minkštųjų segmentų lydymosi temperatūra padidėjo tik $1,39\text{ }^{\circ}\text{C}$, o lydymosi šilumos entalpijos ΔH_L vertė padidėjo beveik du kartus (perdirbimo trukmė 1400 s) (3.3 lent.). Tuo metu TPU-PCL mišinio termogramose kietųjų segmentų lydymosi smailės nematyti. Taip yra dėl nežymaus kietųjų segmentų judėjimo, nedidelio šiluminės talpos pokyčio ir tolygaus kietųjų segmentų išsidėstymo TPU-PCL matricoje (Li ir kt., 1992; Chavarria, Paul, 2006). Tuo metu aTPU-PCL mišinio kristalizacijos iš lydalo T_K smailė, pasislenka mažesnių temperatūrų link (nuo $36,37\text{ }^{\circ}\text{C}$ iki $34,39\text{ }^{\circ}\text{C}$), o kristalizacijos iš lydalo šiluma ΔH_K padidėja beveik 2 kartus.



3.8 pav. TPU-PCL atliekų ir jų antrinio mišinio DSK termogramos: a – kaitinimas, b – vėsėjimas

3.3 lentelė. TPU-PCL atliekų ir antrinio jų mišinio DSK duomenys, kai mechaninio perdirbimo trukmė 1400 s

| Mišinys | $T_L, ^\circ\text{C}$ | $\Delta H_L, \text{J/g}$ | $T_K, ^\circ\text{C}$ | $\Delta H_K, \text{J/g}$ |
|-----------|-----------------------|--------------------------|-----------------------|--------------------------|
| TPU-PCL-1 | 56,03 | 47,39 | 34,56 | 49,50 |
| TPU-PCL-2 | 56,03 | 51,85 | 36,37 | 54,13 |
| aTPU-PCL | 57,42 | 102,0 | 34,39 | 98,71 |

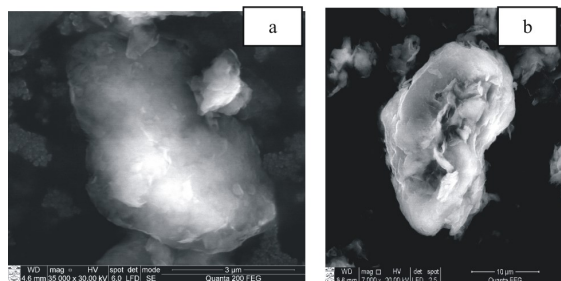
Apibendrinimas

Tirta termoplastinio poliuretano (TPU) ir polikaprolaktono (PCL) mišinio (TPU-PCL) gamybos atliekų mechaninio perdirbimo trukmės įtaka antrinių mišinių struktūrai ir savybėms. SEM ir DSK analizė parodė, kad antrinis TPU-PCL mišinys yra homogeniškas, mišinio komponentai yra suderinami ir suformuoja vienfazę sistemą. Ilginant perdirbimo trukmę, mažėja antrinio mišinio kristališkumo laipsnis, t. y. didėja amorfinių sričių dydis. Dėl oksidacijos reakcijų ir mechaninės makromolekulių destrukcijos antrinis mišinys greičiau lydosi, jo klampa mažėja, tampa lengviau jį perdirbti. Antrinis TPU-PCL mišinys pasižymi artimomis pirminiams komponentams mechaninėmis, deformacinėmis, šiluminėmis savybėmis dėl jų mikrostruktūros panašumo. Tačiau antriniui mišiniui būdingas mažesnis atsparumas hidrolizei nei pradinių mišinio komponentų.

3.2. Mechaninio perdirbimo trukmės ir sluoksninio silikato užpildų tipo bei kiekio įtaka antrinių TPU-PCL mišinių savybėms

Norint pagerinti TPU-PCL antrinių mišinių savybes, toliau perdirbimo metu mišiniai modifikuoti sluoksninio silikato užpildais. Tirta sluoksninio silikato užpildų tipo ir kiekio įtaka šių mišinių savybėms. Tam tikslui pasirinkti nmodifikuoti bentonito (N116) ir organiškai modifikuoti montmorilonito (C30B) užpildai. Šių užpildų SEM vaizdai pateikti 3.9 pav. Matyti, kad modifikavimas nekeičia išorinio

dalelės vaizdo. Aiškiai matyti dalelių sluoksninė struktūra. Dalelės sudarytos iš plonų sluoksnių, jų dydis varijuoja gana plačiai – nuo 3 μm iki 20 μm ir daugiau.



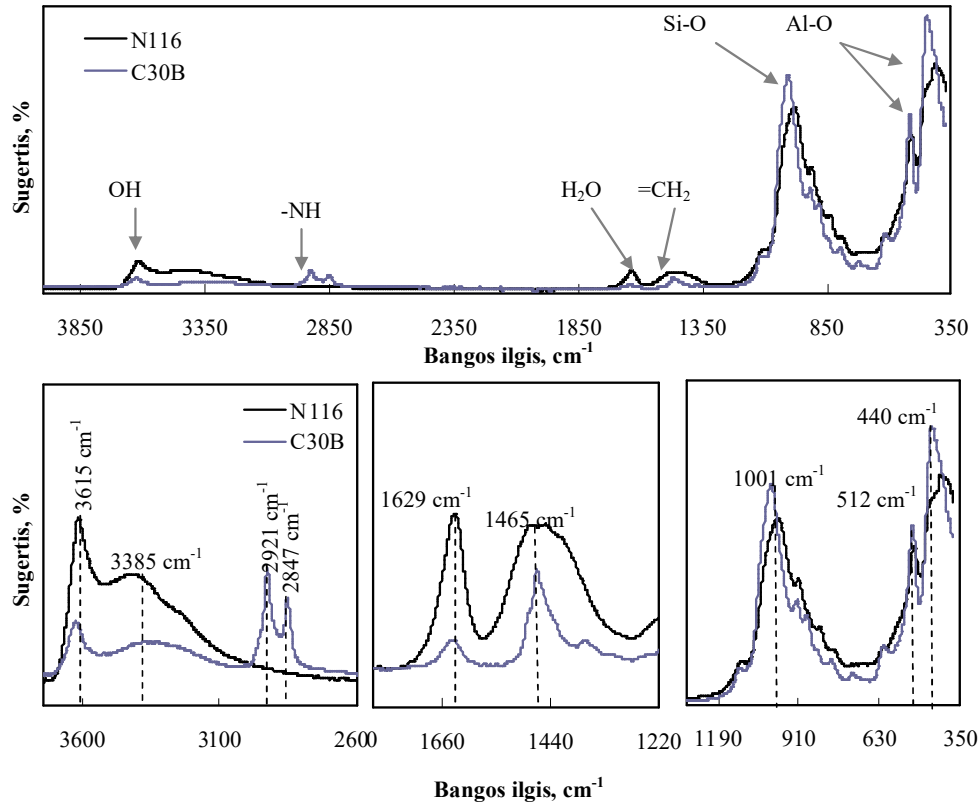
3.9 pav. Sluoksninio silikato užpildų dalelių SEM vaizdai: a – N116, b – C30B

N116 ir C30B FTIR spektrai pateikti 3.10 pav. Spektre aiškiai matoma sugerties juosta ties 1001 cm^{-1} , kuri atitinka valentinius Si-O (Si-O-Si) virpesius. Tuo metu sugerties juostos, esančios ties 512 cm^{-1} ir 440 cm^{-1} , atitinka valentinius Al-O (Al-O-Al) ir deformacinius Si-O (Si-O-Si) virpesius. FTIR sugerties juostų dažnis, ties 3615 cm^{-1} , yra priskiriamas struktūriniams -OH grupės (Al-OH grandinės) valentiniams virpesiams. N116 spektre matomos sugerties juostos ties 1629 cm^{-1} ir ties 3385 cm^{-1} bei, C30B spektre esanti sugerties juosta ties 3318 cm^{-1} , rodo H-O-H deformacinius ir valentinius virpesius. Tuo metu C30B FTIR spektre matyti trys nauji sugerties juostų dažniai ties 2921 cm^{-1} , 2847 cm^{-1} ir 1465 cm^{-1} . Sugerties juostų dažniai ties 2921 cm^{-1} , 2847 cm^{-1} atitinka asimetrinius ir simetrinius C-H grandinių valentinius virpesius. Sugerties juostų dažnis ties 1465 cm^{-1} priskiriamas metileno deformaciniams virpesiams, kurie parodo, kad organinis modifikatorius pakeičia sluoksninio silikato tarpsluoksnį (Chen ir k t., 1997).

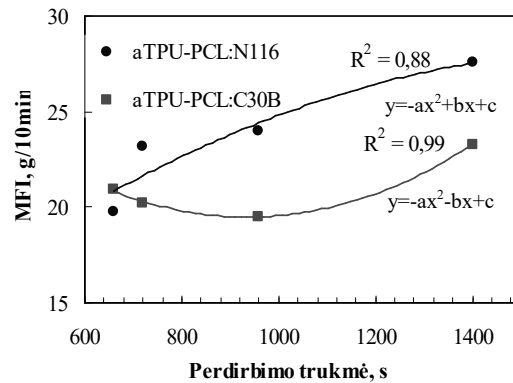
Ankstesniuose, kitų tyrėjų eksperimentiniuose tyrimuose nustatyta, kad optimalus sluoksninio silikato kiekis, reikalingas TPU savybėms pagerinti, yra 3 mas % (Finnigan ir kt., 2004; Meng ir kt. 2009; Ran ir kt., 2008; Aurilia ir kt., 2011; Tabuani ir kt., 2012; Pinto ir kt., 2011), todėl į aTPU-PCL mišinį buvo įmaišyta 3 mas % sluoksninio silikato užpildų. Tirta užpildų įtaka aTPU-PCL mišinio reologinėms savybėms (žr. 3.11 pav.). Kaip jau buvo minėta anksčiau, antrinio mišinio plastikacijos metu, šlyties jėgų veikiamas, didėja lydalo takumas dėl mechaninės makromolekulių destrukcijos. TPU-PCL lydalo takumo, nuo perdirbimo trukmės kitimas, yra antros eilės polinominis. Nemodifikuoti N116 užpildai nežymiai padidina aTPU-PCL mišinių takumą, kuris, didėjant perdirbimo trukmei, didėja tolygiai. Tuo metu organiškai modifikuotas C30B užpildas, jo įmaišymo į aTPU-PCL mišinį pradžioje, nekeičia lydalo takumo koeficiento verčių, tačiau ilgėjant perdirbimo trukmei nuo 660 s iki 1400 s, tuo pačiu ir užpildo išsisluoksniavimo laipsniui, jas nežymiai mažina.

Iš 3.4 lent. pateiktų aTPU-PCL:C30B (97:3 mas %) nanokompozito mechaninių savybių priklausomybių nuo perdirbimo trukmės, matyti, kad, kaip ir neužpildyto mišinio atveju, didėjant perdirbimo trukmei, kompozito mechaninės savybės gerėja. Padidėjus maišymo trukmei nuo 660 s iki 1400 s, aTPU-PCL:C30B vidutinė takumo ribos vertė padidėja 2 %, stiprio tempiant – 7 %, trūkimo ištįsos – 9 %, o Jungo modulio – 5 %. Lyginant užpildytų ir anksčiau nagrinėtų neužpildytų

mišinių mechanines savybes matyti, kad organiškai modifikuoto užpildo C30B įmaišymas tik nežymiai pagerina aTPU-PCL mišinio mechanines savybes. Tai gali būti susiję su tuo, kad modifikuoto užpildo C30B interkaliuotas organinis sluoksnis nėra visiškai suderinamas su TPU-PCL matrica.



3.10 pav. N116 ir C30B užpildų FTIR spektrai



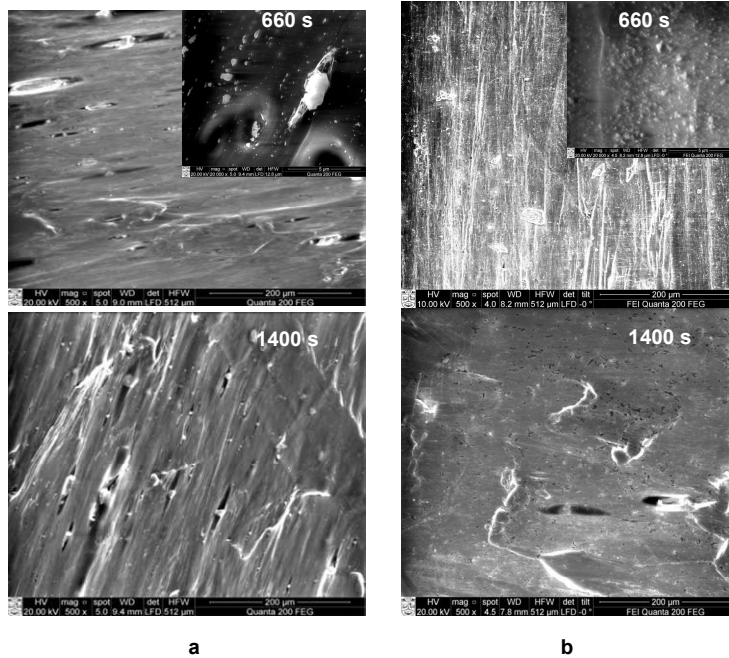
3.11 pav. aTPU-PCL ir užpildų nanokompozitų (97:3 mas. %) lydalo takumo priklausomybė nuo perdirbimo trukmės ($P = 21,17 \text{ N}$, $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$)

3.4 lentelė. aTPU-PCL:N116 ir aTPU-PCL:C30B (97:3 mas%) kompozitų mechaninės savybės

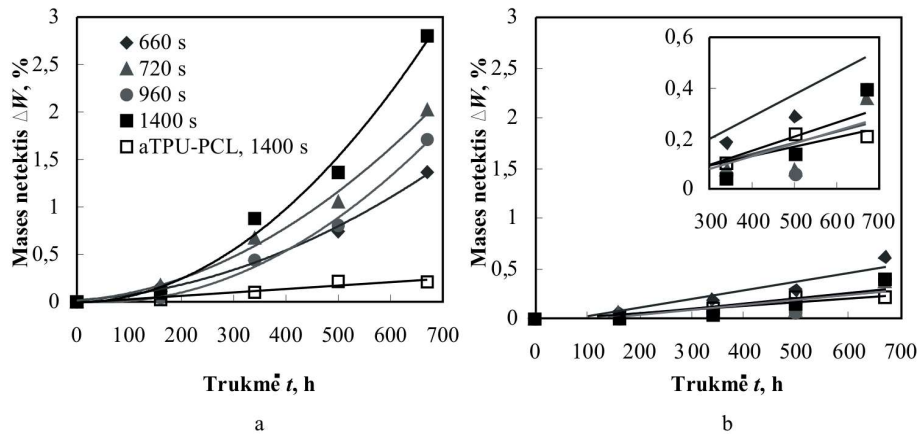
| Mišinys | Perdirbimo trukmė, s | Jungo modulis, MPa | Stipris tempiant, MPa | Trūkimo ištįsa, % | Takumo riba, MPa |
|---------------|----------------------|--------------------|-----------------------|-------------------|------------------|
| aTPU-PCL:N116 | 660 | 37,8 ± 1,3 | 19,7 ± 1,7 | 1872 ± 156 | 13,38 ± 0,41 |
| | 720 | 31,7 ± 1,8 | 21,3 ± 1,1 | 1975 ± 192 | 16,08 ± 0,51 |
| | 960 | 34,1 ± 1,3 | 21,5 ± 1,2 | 1911 ± 53 | 13,90 ± 0,39 |
| | 1400 | 34,9 ± 1,0 | 21,1 ± 1,0 | 1895 ± 40 | 14,72 ± 0,93 |
| aTPU-PCL:C30B | 660 | 29,6 ± 2,8 | 17,7 ± 1,4 | 1819 ± 55 | 15,83 ± 0,27 |
| | 720 | 27,0 ± 0,8 | 20,6 ± 0,2 | 1933 ± 88 | 14,99 ± 0,48 |
| | 960 | 27,3 ± 1,6 | 19,4 ± 0,3 | 1844 ± 129 | 15,90 ± 0,56 |
| | 1400 | 31,3 ± 1,9 | 19,9 ± 0,6 | 1999 ± 29 | 16,16 ± 0,64 |

Tiriant nemodifikuotų N116 įtaką aTPU-PCL mišinio mechaninėms savybėms nustatyta, kad, kaip ir aTPU-PCL:C30B atveju, didinant aTPU-PCL:N116 kompozito perdirbimo trukmę, mechaninės savybės gerėja. Didėjant perdirbimo trukmei nuo 660 s iki 1400 s, mišinio takumo riba padidėja 9 %, stipris tempiant 7 %, o trūkimo ištįsa 1,2 %. Tuo metu Jungo modulis sumažėja 8 %. Kai kompozito maišymo trukmė yra lygi 1400 s, nustatytos mechaninių savybių rodiklių vertės yra labai panašios į neužpildyto aTPU-PCL mišinio mechaninių rodiklių vertes, o jų pokytis yra gerokai mažesnis nei nustatytas aTPU-PCL:C30B kompozitų atveju. Tai galima paaiškinti tuo, kad maišymo metu vyksta tik dalinė šio užpildo dalelių interkaliacija ir šio užpildo dalelės nėra iki galo išsluoksniuojamos. Tai parodo ir 3.12 pav., a pateikti SEM vaizdai. Matyti, kad N116 užpildas sudaro dalelių sancaupas – aglomeratus, kurie pasižymi bloga adhezija prie polimerinės matricos. Nors ilgėjant perdirbimo trukmei aglomeratų dydis mažėja, tačiau susidarę dalelių aglomeratai nulemia ankstyvą suirimą tarpfazinėje srityje, taigi nepkankamai geras mechanines savybes. Tuo metu C30B užpildai polimerinėje matricoje išsluoksniavo geriau, dalelių sancaupų nematyti (žr. 3.12 pav., b).

Ištirus sluoksninio silikato užpildų įtaką aTPU-PCL mišinio atsparumą hidrolizei nustatyta, kad didėjant užpildų dispergavimo mišinyje bei mišinio išlaikymo NaOH tirpale trukmei, atliekų destrukcija spartėja (žr. 3.13 pav.). Matyti, kad užpildytų atliekų skaidumo intensyvumas yra didesnis nei nustatytas aTPU-PCL mišinio atveju (žr. 3.4 pav., b). Jei, esant 670 h išlaikymo NaOH tirpale trukmei, aTPU-PCL mišinio masės netektis yra lygi $\Delta W = 0,1\%$, tai esant tai pačiai sendinimo trukmei aTPU-PCL:C30B ir aTPU-PCL:N116 mišinių ΔW yra lygi atitinkamai $\sim 2,8\%$ ir $0,4\%$ (kai perdirbimo trukmė 1400 s). Didesnis užpildytų atliekų skaidumo greitis aiškinamas vandenilio grupių, esančių organiškai modifikuoto užpildo paviršiuje, gebėjimu katalizuoti polimerinės matricos hidrolizės reakcijas. Be to, organiškai modifikuoti užpildai sumažina kristalinių darinių dydį, taigi padidina amorfinių, neatsparių hidrolizei, sričių plotą.



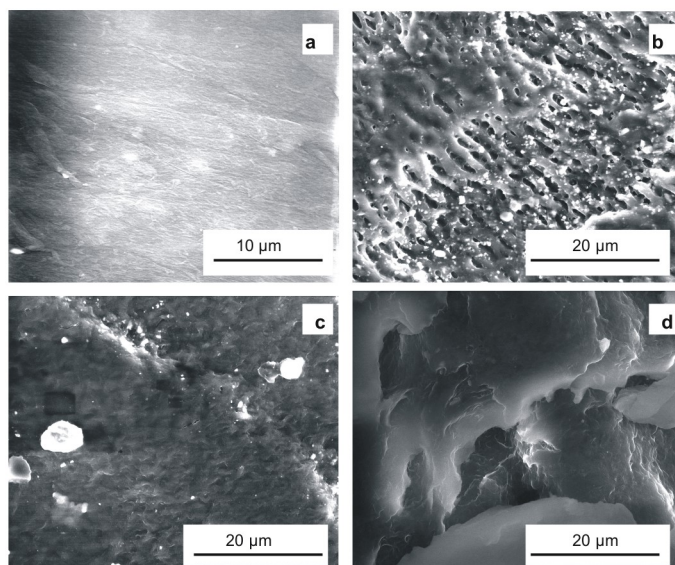
3.12 pav. Sluoksniu silikato užpildo dalelių pasiskirstymo aTPU-PCL matricoje SEM vaizdai, esant skirtingai maišymo trukmei: a – aTPU-PCL:N116 (97:3 mas %), b – aTPU-PCL:C30B (97:3 mas %) (mag ×500)



3.13 pav. Užpildytų atliekų atsparumo hidrolizei priklausomybė nuo perdirbimo trukmės: a – aTPU-PCL:C30B (97:3 mas %), b – aTPU-PCL:N116 (97:3 mas %)

Kadangi aTPU-PCL:C30B mišinys pasižymi geresniu skaidumu, toliau nagrinėjami tik šio mišinio SEM vaizdai, gauti prieš ir po, atsparumo hidrolizei, bandymo. Prieš hidrolizės reakciją nanokompozito paviršius gana vientisas, lygus. Prasidėjus hidrolizei, jo paviršius tapo grublėtesnis, matomos suirusios sritys (žr. 3.14 pav., b). Didėjant sendinimo trukmei, suirusių sričių skaičius didėja. Po 400 h sendinimo trukmės, aTPU-PCL matricoje, aiškiai matyti neišsisluksniavusios

(2 – 7 nm) užpildo dalelių (žr. 3.14 pav., c). Padidinus hidrolizės reakcijos trukmę iki 670 h, bandinio storis dar labiau sumažėjo, suirusių sričių dydis siekia 20 μm ir daugiau (žr. 3.14 pav., d).

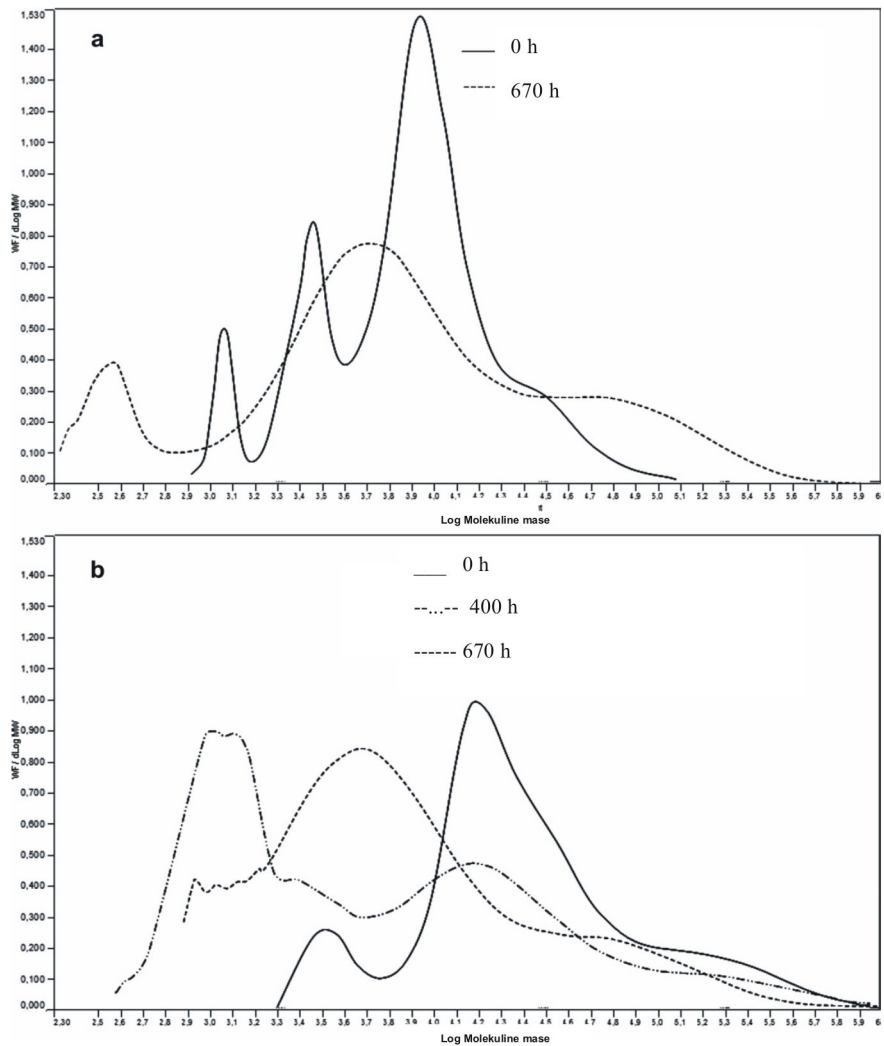


3.14 pav. Užpildo dalelių pasiskirstymo aTPU-PCL:C30B (97:3 mas%) mišinyje SEM vaizdai prieš ir po sendinimo, esant skirtingai hidrolizės trukmei: a – 0 h, b – 150 h, c- 400 h, d – 670 h (perdirbimo trukmė 1400 s)

Norint išsamiau ištirti C30B užpildų įtaką aTPU-PCL struktūros pokyčiams hidrolizės metu, atliktas molekulinės masės matavimas naudojant molekulių sietų chromatografijos (SEC) metodą. Tyrimams pasirinktas didesnis 5 mas % C30B užpildų kiekis. Iš 3.15 pav. matyti, kad aTPU-PCL būdingas multimodalinis (keletas smailių) molekulių masių pasiskirstymas (MMP), kreivės asimetrinės formos su gana plačiu molekulinės masės verčių pasiskirstymu.

aTPU-PCL kompozito M_w vertės po hidrolizės reakcijos padidėjo, o M_n vertės sumažėjo galimai dėl skersinių ryšių susidarymo ir grandinių irimo (žr. 3.15 pav., a). Tuo metu aTPU-PCL:C30B molekulinė masė, po hidrolizės reakcijos sumažėjo (žr. 3.15 pav., b). SEC analizė dar kartą parodė, kad sluoksninio silikato užpildai padidina aTPU-PCL hidrolizės reakcijos greitį, nes didelės molekulinės masės makromolekulės suardomos į mažesnes, dėl to padidėja polimero polidispersiškumo indeksas. aTPU-PCL kompozito polidispersiškumo indekso vertė po 670 h hidrolizės trukmės padidėjo 6 kartus, o aTPU-PCL:C30B – 7 kartus (žr. 3.5 lent.).

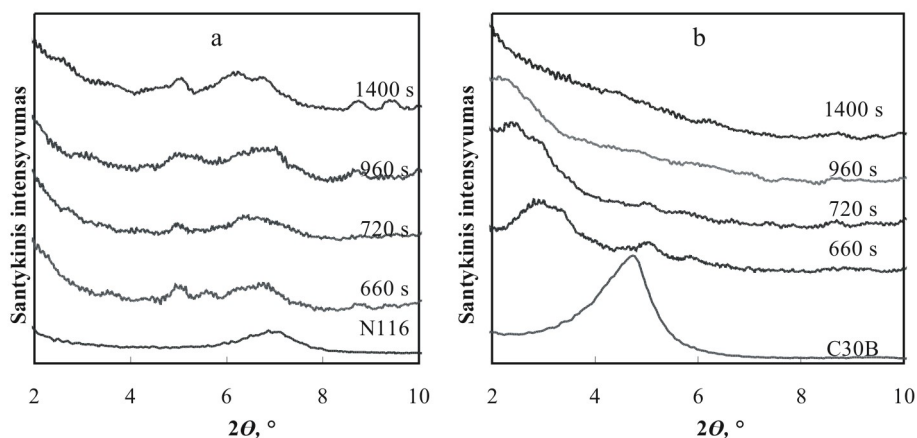
Apie užpildų struktūrą ir dispergavimo laipsnį aTPU-PCL mišinyje buvo sprendžiama iš XRD difrakcinių $2 - 10^\circ 2\theta$ kampų intervale (žr. 3.16 pav.). Nustatyta, kad C30B ir N116 užpildų atstumai tarp kristalografinių plokštumų yra lygūs $d_{001} = 1,87 \text{ nm}$ ($2\theta = 4,72^\circ$) ir $d_{001} = 1,23 \text{ nm}$ ($2\theta = 7,17^\circ$). Taigi, organiškai modifikuotų užpildų C30B atstumas tarp kristalografinių plokštumų yra šiek tiek didesnis nei nemodifikuotų N116 užpildų.



3.15 pav. SEC kreivės prieš ir po hidrolizės reakcijos: a – aTPU-PCL, b – aTPU-PCL:C30B (97:3 mas%)

3.5 lentelė. Sendinimo įtaka aTPU-PCL and aTPU-PCL:C30B (97:5 mas %) molekulinei masei ir molekulinės masės pasiskirstymui

| Mišinys | Hidrolizės reakcijos trukmė, h | M_n , g/mol | M_w , g/mol | M_w/M_n , g/mol |
|---------------|--------------------------------|---------------|---------------|-------------------|
| aTPU-PCL | 0 | 4750 | 11120 | 2,3 |
| | 670 | 2170 | 30650 | 14,1 |
| aTPU-PCL:C30B | 0 | 53170 | 221670 | 4,2 |
| | 670 | 2390 | 77730 | 32,5 |



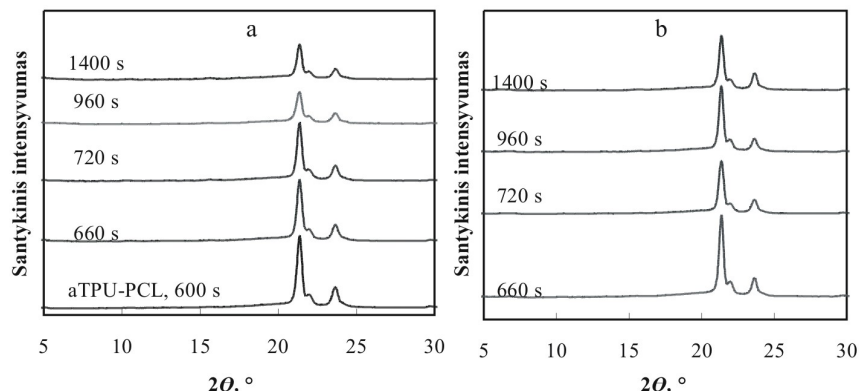
3.16 pav. XRD difrakcinės kreivės esant skirtingai perdirbimo trukmei:
a – aTPU-PCL:N116, b – aTPU-PCL:C30B

aTPU-PCL:N116 (97:3 mas %) kompozito atveju, ilgėjant mišinio perdirbimo trukmei, tiek difrakcinio maksimumo intensyvumas, tiek jo padėtis ties $2\theta = 7,17^\circ$ beveik nekinta (žr. 3.16 pav., a). Kai mišinio perdirbimo ir užpildų įmaišymo trukmė yra lygi 1400 s, šalia šio maksimumo, mažesnių ir didesnių kampų srityje, atsiranda papildomi difrakciniai maksimumai ties $2\theta = 2,81^\circ$ ir ties $2\theta = 6,15^\circ$. Tai rodo, kad tik nedidelė dalis dalelių yra išsluoksniuotos valcavimo metu, o daugumos N116 dalelių tarp sluoksnyje, nėra polimerinės matricos makromolekulių. Gautas interkaliuotos struktūros kompozitas. Yra žinoma, kad galimi du sluoksninio silikato dispersijos mechanizmai: skaidymas šlytimi ir skaidymas išsluoksniavimu (Paul, Robeson, 2008; DenisS ir kt., 2001). Skaidymo šlytimi mechanizmui būtinas didelės šlyties tekėjimas, toks, kokį galima pasiekti valcavimo ar ekstruzijos metu. Nors yra darbų, kuriuose maišant ekstruderiu pavyko gerai išsluoksniuoti nmodifikuotas sluoksninio silikato daleles, tačiau šiuo atveju (maišant valcais), kaip matyti iš XRD analizės, tokio rezultato pasiekti nepavyko. Tai gali būti susiję ir su blogu polimerinės matricos suderinamumu su tiriamu užpildu. Žinoma, kad dauguma polimerinių medžiagų yra hidrofobinės, taigi jos yra nesuderinamos su nmodifikuotu hidrofiliniu N116 užpildu.

O aTPU-PCL:C30B (97:3 mas %) kompozito atveju, difrakcinis maksimumas, esantis ties $2\theta = 4,72^\circ$, jau po 660 s maišymo trukmės pasislenka mažesnių kampų link $2\theta = 2,81^\circ$ ($d_{001} = 3,08$ nm), o jo intensyvumas sumažėja (žr. 3.16 pav., b). Tokie pokyčiai rodo interkaliacijos procesus. Toliau didėjant aTPU-PCL:C30B homogenizavimo trukmei, difrakcinių maksimumų intensyvumas mažėja, kol, esant 1400 s maišymo trukmei, išnyksta. Taigi gaunamas visiškai C30B užpildo dalelių išsluoksniavimas ir pasiskirstymas aTPU-PCL matricoje bei kompozito eksfoliacija.

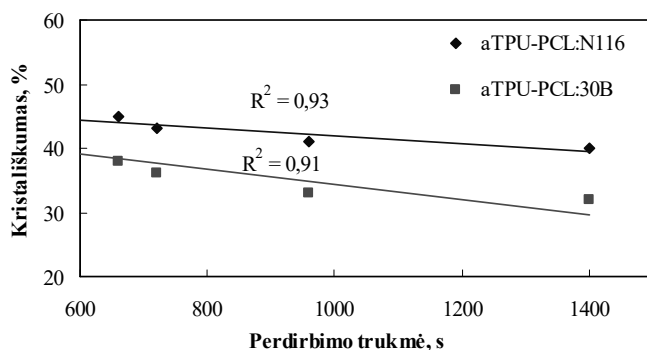
Taip pat ištirta sluoksninio silikato užpildų tipo ir perdirbimo trukmės įtaka aTPU-PCL mišinių kristališkumui $2 - 30^\circ$ 2θ kampų intervale (žr. 3.17 pav.). Nustatyta, kad sluoksninio silikato užpildai, didėjant maišymo trukmei, sumažina XRD difrakcinių kreivių smailių intensyvumą ties $2\theta = 21,5^\circ$ ir $2\theta = 23,8^\circ$. Tai

gali būti dėl to, kad sluoksninio silikato užpildai padidina polimerinės matricos amorfinių zonų plotą (Zhang ir kt., 2003). Intensyvumo sumažėjimas gali būti aiškinamas interferencijos reiškiniu tarp sluoksninio silikato dalelių ir tvarkingo polimero, kieto domeno išsidėstymo (Sung ir kt., 2008).



3.17 pav. aTPU-PCL mišinių XRD difrakcinių kreivių priklausomybė nuo perdirbimo trukmės ir užpildo tipo: a – C30B; b – N116

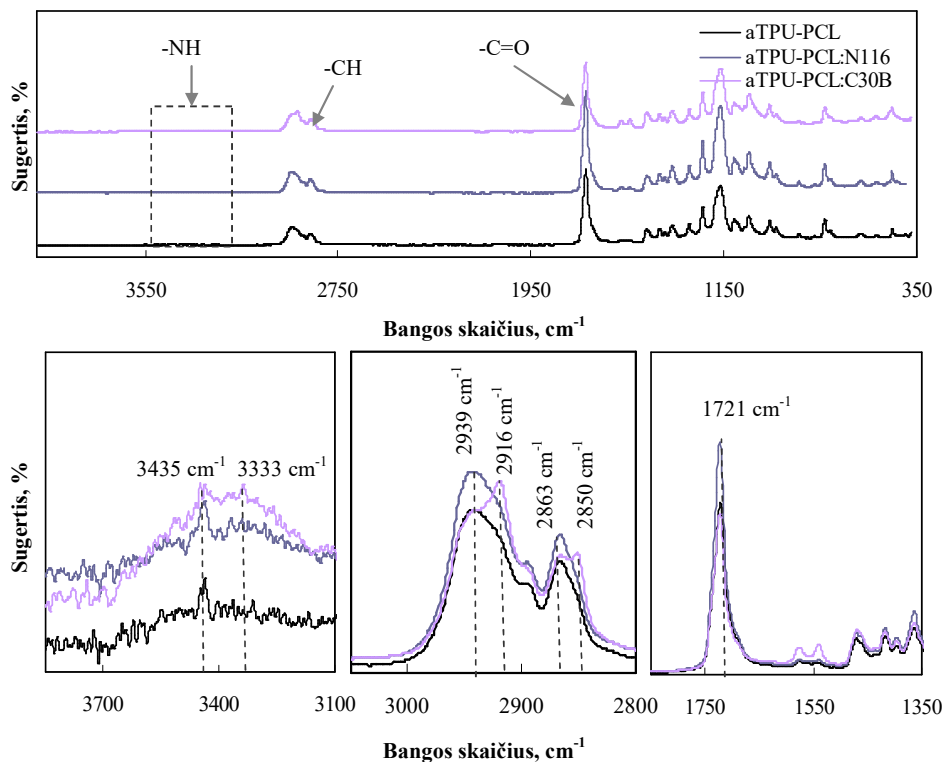
Maišymo pradžioje, N116 užpildas labiau padidina aTPU-PCL kristališkumą nei C30B (žr. 3.18 pav.). Tačiau N116 įtaka atliekų mišinio kristališkumui nuo mišinio maišymo trukmės priklauso nežymiai. C30B užpildo atveju, ilgėjant maišymo trukmei, t. y. didėjant užpildo dispergavimo laipsniui, aTPU-PCL kristališkumas mažėja, kol esant 1400 s perdirbimo trukmei, jis tampa 32 % mažesnis už neužpildyto aTPU-PCL kristališkumą. Tuo metu N116 užpildai kristališkumo laipsnį sumažino iki 48 %.



3.18 pav. aTPU-PCL ir sluoksninio silikato kompozitų (97:3 mas %) kristališkumo laipsnio priklausomybė nuo užpildo tipo ir perdirbimo trukmės

3.19 pav. pateikti aTPU-PCL, aTPU-PCL:N116 ir aTPU-PCL:C30B kompozitų FTIR sugerties juostų dažniai. Nustatyta, kad sluoksninio silikato užpildai pagrindinių funkcinių grupių sugerties juostų dažnių nekeičia. Taigi užpildai nekeičia segmentinės aTPU-PCL struktūros (Chen ir kt., 1997). Matomi silpni aTPU-PCL:C30B sugerties juostų dažniai ties 2916 cm^{-1} ir 2850 cm^{-1} , kurie

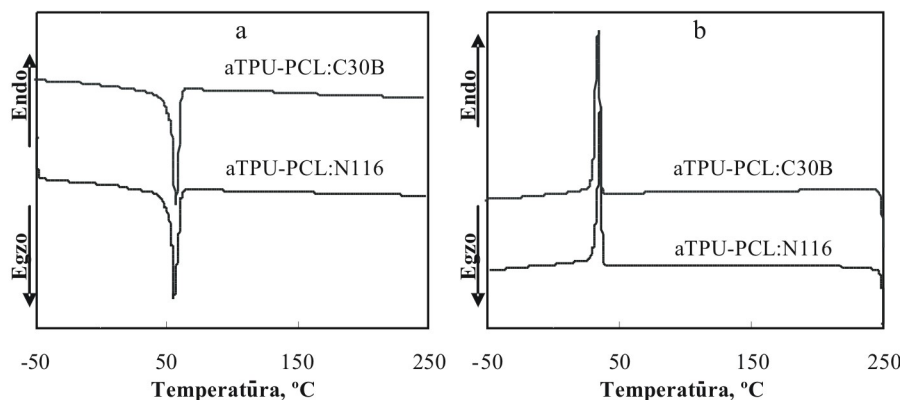
susiję su asimetriniais ir simetriniais C-H grandinių valentiniais virpesiais. Tuo metu sugerties juostų dažnių srityje ties 400 – 600 cm^{-1} valentiniai Al-O ir deformaciniai Si-O virpesių intensyvumai mažesni. Tai rodo, kad polimero grandinės interkaliavo tarp sluoksninio silikato sluoksnių (Chen ir kt., 1997; Benali ir kt., 2014).



3.19 pav. aTPU-PCL, aTPU-PCL:N116 (97:3 mas %) ir aTPU-PCL:C30B (97:3 mas %) FTIR spektrai, kai perdirbimo trukmė 1400 s

3.20 pav. ir 3.6 lent. pateikti aTPU-PCL:N116 (97:3 mas%) ir aTPU-PCL:C30B (97:3 mas %) kompozitų DSK tyrimų rezultatai. Nustatyta, kad užpildytų aTPU-PCL mišinių kaitinimo ir vėsavimo termogramose matoma po vieną lūžio vietą kaip ir neužpildyto aTPU-PCL mišinio atveju. Iš 3.6 lent. ir 3.3 lent. duomenų matyti, kad sluoksninio silikato užpildai nežymiai keičia aTPU-PCL mišinio lydymosi temperatūrą T_L . aTPU-PCL:N116 kompozito minkštųjų segmentų lydymosi temperatūra lygi 55,20 °C, o aTPU-PCL:C30B kompozito minkštųjų segmentų lydymosi temperatūra didesnė ($T_L = 57,26$ °C). Dėl sąveikos tarp aTPU-PCL ir sluoksninio silikato užpildų, lydymosi šilumos ΔH_L vertė sumažėjo nuo 102,0 J/g iki 53,88 J/g ir 51,05 J/g atitinkamai kompozitų aTPU-PCL:N116, ir aTPU-PCL:C30B atveju. aTPU-PCL:C30B šiluminės talpos vertė yra mažesnė dėl didesnio sąveikos laipsnio tarp užpildo ir polimero. Minkštųjų segmentų grandinės yra apribotos sluoksninio silikato dalelių ir dėl to negali kristalizuotis. Panaši kristališkumo mažėjimo tendencija buvo gauta naudojant ir XRD analizę (žr. 3.18 pav.). Tokia kristališkumo laipsnio mažėjimo tendencija gauta ir kitų

autorių darbuose (Cao, Jana, 2007; Strankowski ir kt., 2008). Iš DSK vėsinimo kreivių matyti, kad aTPU-PCL:C30B kompozito kristalizacijos iš lydalo temperatūra T_K aukštesnė, lyginant su aTPU-PCL, o kreivė intensyvesnė.



3.20 pav. DSK termokreivės: a – kaitinimas, b – vėsinimas

3.6 lentelė. aTPU-PCL:N116 ir aTPU-PCL:C30B mišinių DSK duomenys, kai perdirbimo trukmė 1400 s

| Kompozitas | T_L , °C | ΔH_L , J/g | T_K , °C |
|---------------|------------|--------------------|------------|
| aTPU-PCL:N116 | 55,20 | 53,88 | 35,64 |
| aTPU-PCL:C30B | 57,26 | 51,05 | 34,06 |

Iš atliktų tyrimų matyti, kad geresniu išsisluoksniavimo laipsniu ir geresnėmis savybėmis pasižymi kompozitas, užpildytas organiškai modifikuotu montmorilonito užpildu C30B. Norint nustatyti montmorilonito organinio modifikatoriaus įtaką aTPU-PCL savybėms, tikslinga atlikti tyrimus, naudojant skirtingus, organiškai modifikuotus MMT. Tam tikslui, į tiriamojo, antrinio polimero matricą įmaišyti organiškai modifikuoti montmorilonito (OMMT), komerciniais pavadinimais *Cloisite 10A* (C10A) ir *Cloisite 15A* (C15A) užpildai. Dėl skirtingo modifikatoriaus skiriasi šių užpildų hidrofobiškumas ir katijonų mainų geba (CEC). Montmorilonito hidrofiliškumas didėja tokia tvarka: C30B>C10A>C15A.

Tolimesni tyrimai, atlikti naudojant 1 mas %, 3 mas % ir 5 mas % užpildų kiekius, kai maišymo trukmė lygi 1400 s. Tiriant nemodifikuoto užpildo N116 kiekio įtaką aTPU-PCL mišinio mechaninėms savybėms matyti, kad didinant užpildų kiekį, aTPU-PCL mišinio mechaninės savybės kinta (žr. 3.7 lent.). Jungo modulis padidėjo iki 16 %, o takumo riba iki 7 %. Tačiau ištįsa trūkimo metu sumažėjo iki 1,4 karto, o stipris tempiant – iki 17 %. Tai vyksta dėl blogos adhezijos tarp šio užpildo dalelių ir blogo išsisluoksniavimo laipsnio aTPU-PCL matricoje.

Naudojant organiškai modifikuotus užpildus, stebima kitokia mechaninių savybių kitimo tendencija. Matyti, kad įjungus organiškai modifikuotų užpildų, mišinio takumo ribos vertės kinta pasikliautinių intervalų ribose (žr. 3.7 lent.). Nustatyta, kad didėjant OMMT kiekiui, aTPU-PCL Jungo modulis, taip pat ir standumas, didėja. C10A, C15A ir C30B kiekiui atliekų mišinyje, aTPU-PCL Jungo modulis padidėja atitinkamai iki 24 %, 25 % ir 16 %. Tokią užpildų įtaką Jungo

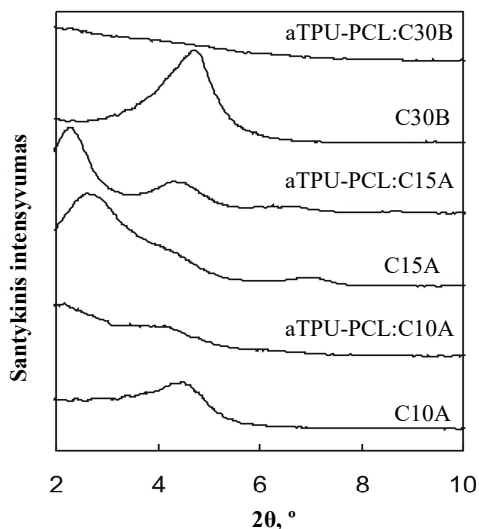
modulio vertėms lemia daug didesnis nei polimerinės matricos OMMT dalelių standumas.

3.7 lentelė. Užpildų kiekio įtaka aTPU-PCL mechaninėms savybėms, kai maišymo trukmė lygi 1400 s

| Kompozitas | Užpildų kiekis, mas % | Jungo modulis, MPa | Stipris tempiant, MPa | Ištįsa trūkimo metu, % | Takumo riba, MPa |
|---------------|-----------------------|--------------------|-----------------------|------------------------|------------------|
| aTPU-PCL:C10A | 0 | 29,5 ± 1,35 | 25,4 ± 0,80 | 2245 ± 63 | 15,8 ± 0,50 |
| | 1 | 30,9 ± 1,35 | 24,1 ± 0,94 | 2134 ± 10 | 15,7 ± 0,28 |
| | 3 | 32,6 ± 0,79 | 23,7 ± 0,74 | 2108 ± 57 | 16,4 ± 0,44 |
| | 5 | 38,8 ± 1,14 | 23,0 ± 0,65 | 2092 ± 67 | 15,4 ± 0,54 |
| aTPU-PCL:C15A | 1 | 32,2 ± 1,54 | 24,5 ± 0,39 | 2168 ± 77 | 15,4 ± 0,67 |
| | 3 | 34,8 ± 1,12 | 22,6 ± 0,79 | 2073 ± 76 | 16,0 ± 0,35 |
| | 5 | 39,4 ± 0,86 | 22,1 ± 0,70 | 2021 ± 81 | 15,0 ± 0,27 |
| aTPU-PCL:C30B | 1 | 33,7 ± 1,17 | 24,0 ± 0,99 | 2172 ± 57 | 14,9 ± 0,26 |
| | 3 | 34,3 ± 0,57 | 23,5 ± 0,32 | 2147 ± 49 | 15,3 ± 0,57 |
| | 5 | 35,1 ± 1,72 | 23,0 ± 0,26 | 2105 ± 11 | 14,5 ± 0,35 |
| aTPU-PCL:N116 | 1 | 35,2 ± 1,37 | 22,2 ± 1,23 | 1897 ± 144 | 17,0 ± 0,27 |
| | 3 | 34,0 ± 0,63 | 23,0 ± 0,82 | 1659 ± 72 | 16,1 ± 0,27 |
| | 5 | 32,3 ± 2,11 | 21,1 ± 0,65 | 1777 ± 56 | 15,4 ± 0,47 |

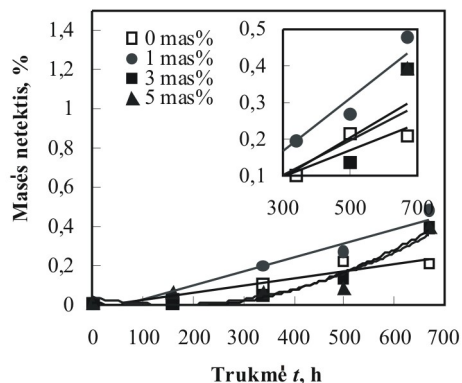
Nustatyta, kad didėjant OMMT užpildų kiekiui, stiprio tempiant, vertės tolygiai mažėja ir beveik nepriklauso nuo užpildo organinio modifikatoriaus tipo. Mažiausias aTPU-PCL stipris tempiant, gautas užpildant jį hidrofobiniu C15A užpildu. Šiuo atveju 5 mas %, šio užpildo polimero stiprį sumažina ~ 13 %. Tuo metu mažesnio hidrofobiškumo užpildai C10A ir C30B įtakos, stiprio tempiant, vertėms neturi. Toks stiprio sumažėjimas gali būti susijęs su nepakankamu C15A dispergavimu aTPU-PCL matricoje. Be to, OMMT užpildai trukdo minkštų segmentų kristalizacijai ir tuo būdu mažina poliuretano stiprį tempiant (Strankowski ir kt., 2008).

OMMT išsisluoksniavimo aTPU-PCL mišinyje įvertinimui atlikta XRD analizė parodė, kad organinio modifikatoriaus tipas turi įtaką išsisluoksniavimo laipsniui (žr. 3.21 pav.). aTPU-PCL:C10A ir aTPU-PCL:C15A kompozitų atveju XRD difrakcinėse kreivėse matyti smailės ties $2\theta = 3,94^\circ$ ir $2\theta = 2,28^\circ$. Gauti interkaliuotos struktūros kompozitai. Tai gali lemti silpna polinė sąveika tarp C15A ir C10A užpildų amonio katijonų ir aTPU-PCL. Tačiau antrinio mišinio užpildymui naudojant C30B, gaunamas eksfoliuotos struktūros nanokompozitas – XRD difrakcinėje kreivėje smailės intensyvumas išnyko.



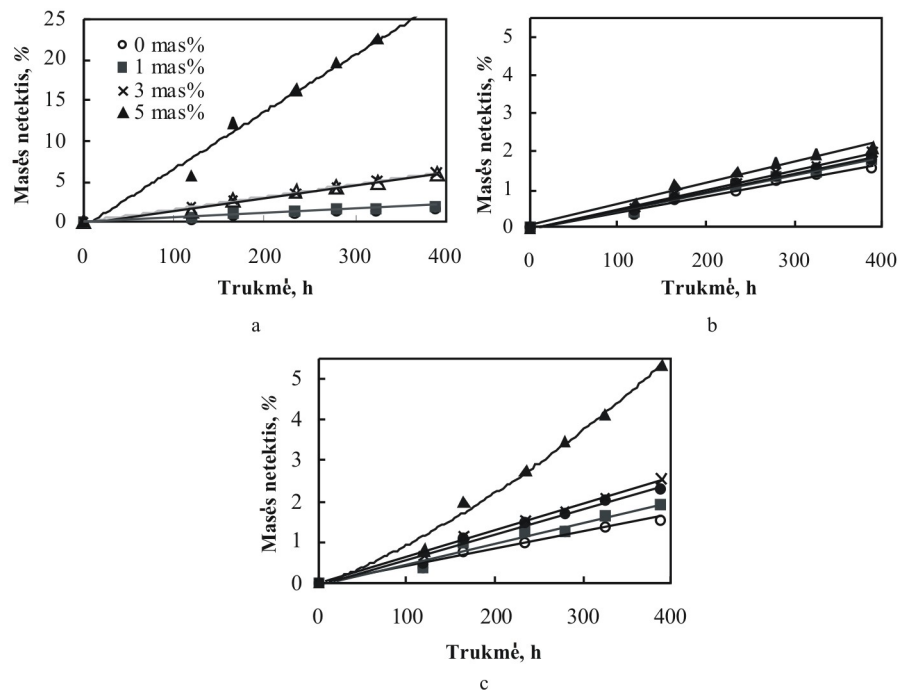
3.21 pav. aTPU-PCL ir OMMT užpildų mišinių XRD difrakcinės kreivės

Toliau tirta OMMT užpildų kiekio įtaka aTPU-PCL mišinių atsparumui hidrolizei (žr. 3.22 pav., 3.23 pav.). Matyti, kad įmaišius į aTPU-PCL mišinį nemodifikuoto N116, masės netekties intensyvumas, nepriklausomai nuo jo kiekio, kinta nežymiai (žr. 3.22 pav.). Tuo metu užpildo modifikatoriaus tipas turi žymią įtaką antrinio mišinio destrukcijos spartai. C10A ir C15A atveju (užpildų kiekis mišinyje 5 mas %) masės netektis ΔW , kai išlaikymo natrio hidroksido tirpale trukmė lygi 390 h, padidėjo atitinkamai $\sim 3,4$ ir $\sim 1,3$ karto (žr. 3.23 pav. b, c). Tuo metu mažiausio hidrofobiškumo C30B atveju, antrinio mišinio masės netektis ΔW padidėjo 13 kartų (žr. 3.23 pav., a). Be to, didėjant hidrofobinio C15A kiekiui iki 5 mas % aTPU-PCL mišinyje, ΔW didėja tolygiai. O C10A ir C30B atveju, ΔW tolygiai didėja tik kintant užpildo kiekiui iki 3 mas %, o esant 5 mas % užpildo, ΔW kitimo intensyvumas padidėja.



3.22 pav. aTPU-PCL mišinio atsparumo hidrolizei priklausomybė nuo N116 kiekio

Žymiai didesnė bis(2-hidroksietil) taukų ketvirtiniu amoniū (MT2EtOH) modifikuoto C30B įtaka PCL ar TPU-PCL skaidumui buvo nustatyta ir kitų autorių moksliniuose darbuose (Jeong ir kt., 2007b; Singh ir kt.). Darbe (Singh ir kt., 2010) tirta organiškai modifikuotų užpildų įtaka TPU biologiniam skaidumui, kai veikiama fermentais ir bakterijomis ir nustatyta, kad MMT modifikavimas MT2EtOH, turi žymiai didesnę įtaką TPU biologiniam skaidumui nei dimetiloktadecilamonio druska. Tokia įtaka aiškinama didesne MT2EtOH modifikuoto užpildo C30B sąveika su PCL nei kitų organinių modifikatorių atveju (Singh ir kt., 2010).



3.23 pav. aTPU-PCL mišinio atsparumo hidrolizei priklausomybė nuo OMMT kiekio:
a – C30B, b – C10A, c – C15A

Apibendrinimas

Šioje darbo dalyje nagrinėta sluoksninio silikato užpildo modifikavimo (N116, C10A, C15A ir C30B), kiekio (0 – 5 %) ir maišymo trukmės (300 s – 1400 s) įtaka antrinio termoplastinio poliuretano ir polikaprolaktono (aTPU-PCL) mišinio struktūrai, reologinėms, mechaninėms savybėms ir atsparumui hidrolizei.

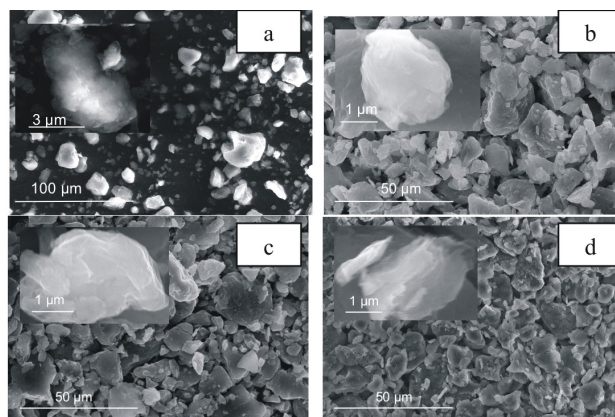
Iš atliktų tyrimų matyti, kad užpildo dalelių išsluoksniavimo laipsniu ir geresnėmis savybėmis pasižymi atliekų mišinys, užpildytas organiškai modifikuotu C30B užpildu, kai maišymo trukmė lygi 1400 s. Tačiau esant šiai maišymo trukmei, tik nedidelė, nmodifikuoto N116 užpildo dalelių dalis, yra išsluoksniuojama. Todėl, atliekų mišinio savybių modifikavimui tikslinga naudoti organiškai modifikuotą montmorilonito užpildą.

Organiškai modifikuoto sluoksninio silikato užpildai turi žymiai didesnę įtaką aTPU-PCL mišinių savybėms nei nmodifikuoti. Silpna polinė sąveika tarp C15A ir C10A užpildų, amonio katijonų ir aTPU-PCL grandinių, trukdo kopolimero grandinių interkalicijai tarp užpildo dalelių sluoksnių, todėl gauti tik interkaliuotos struktūros aTPU-PCL:C10A ir aTPU-PCL:C15A mišiniai. Tuo metu tarp užpildo C30B ir aTPU-PCL grandinių yra stipri polinė sąveika. Tai palengvina polimero grandinių interkaliciją tarp užpildo sluoksnių ir taip susiformuoja eksfoliuota aTPU-PCL:C30B mišinio struktūra.

Nepriklausomai nuo organinio modifikatoriaus tipo, sluoksninis silikatas nežymiai padidina atliekų mišinio standumą, tačiau kitoms, mechaninėms mišinio savybėms, žymios įtakos neturi. Organiškai modifikuotų užpildų kiekio didinimas, spartina hidrolizės reakcijas ir didina aTPU-PCL mišinių polidispersiškumą.

3.3. Modifikuotų plazma bentonito užpildų įtaka antrinių TPU-PCL mišinių savybėms

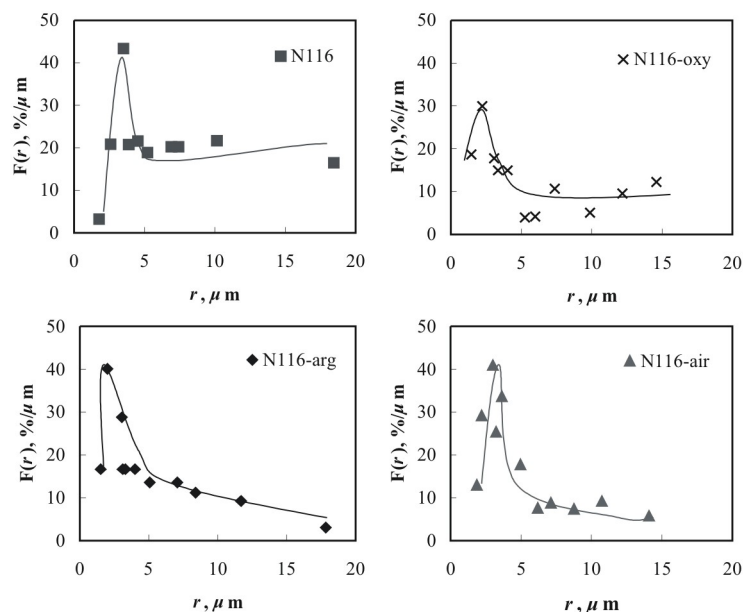
Išanalizavus mokslinę literatūrą paaiškėjo, kad vienas iš būdų pagerinti sluoksninio silikato dispergavimo laipsnį ir sąveiką su polimerine matrica, yra jų modifikavimas plazma. Norint pasiekti šį tikslą, bentonito užpildai N116 buvo modifikuoti naudojant tris skirtingas dujų plazmas: oro, deguonies ir argono. N116 užpildų SEM vaizdai prieš ir po modifikavimo plazma pateikti 3.24 pav. Matyti, kad bentonito dalelės yra netaisyklingos formos, turinčios daug skirtingo dydžio briaunų. Tokia šio užpildo dalelių geometrinė forma gali turėti įtaką sąveikai tarp užpildo dalelių ir polimerinės matricos (Alshabanat ir kt., 2013). Nmodifikuoto N116 dalelių kitimo ribos yra 3 μm – 20 μm (žr. 3.24 pav., a). Modifikuotų argono plazma N116 (N116-arg) dalelių forma ir dydis nepakito (žr. 3.24 pav., c). O modifikuotų oro plazma N116 (N116-oro) dalelių SEM vaizduose matomas didesnis kiekis mažesnio dydžio dalelių. (žr. 3.24 pav., c).



3.24 pav. SEM vaizdai prieš ir po N116 dalelių modifikavimo plazma: a – N116, b – N116-deg, c – N116-arg, d – N116-oro

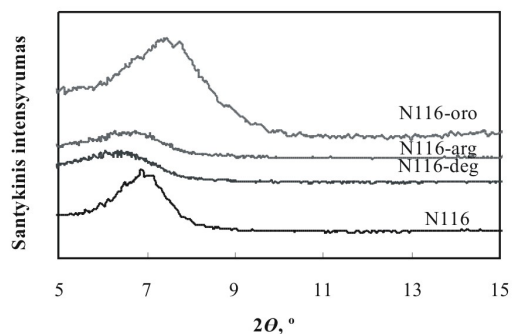
Išmatavus, nmodifikuotų ir modifikuotų dujų plazma, N116 dalelių dydį ir atlikus skaičiavimus (žr. 2.4 sk.), gautos dalelių dydžio pasiskirstymo histogramos

(žr. 3.25 pav.). Nustatyta, kad N116 dalelių dydžių kitimo ribos yra $\sim 1 - 5 \mu\text{m}$. Iš N116 dalelių dydžio diferencinių pasiskirstymo kreivių matyti, kad, nepriklausomai nuo dujų plazmos tipo, dalelėms būdingas monomodalinis dalelių dydžio pasiskirstymas, t. y. visos diferencinės kreivės turi po vieną aiškiai išreikštą maksimumą ir jų padėtis, priklausomai nuo dujų plazmos tipo, kinta nežymiai (žr. 3.25 pav.). Argono (N116-arg) ir N116-deg dalelių maksimumai yra pasislinkę mažesnio dydžio dalelių pusėn, lyginant su nemodifikuotomis N116 dalelėmis ir lygūs atitinkamai $r_{\text{N116-arg}} = 2,0 \mu\text{m}$, $r_{\text{N116-deg}} = 2,2 \mu\text{m}$ ir $r_{\text{N116}} = 3,5 \mu\text{m}$. Tuo metu N116-oro dalelių dydžio pasiskirstymo kreivių maksimumo padėtis tokia pat, kaip nemodifikuoto N116 atveju.



3.25 pav. N116 dalelių dydžio diferencinės pasiskirstymo kreivės prieš ir po modifikavimo plazma

XRD analizė parodė, kad modifikavimas plazma pakeitė N116 struktūrą (žr. 3.26 pav.). Kaip jau buvo minėta ankstesniame skyriuje, nemodifikuoto N116 tarplokštuminis atstumas – $d_{001} = 1,23 \text{ nm}$ ($2\theta = 7,17^\circ$), tačiau modifikavus deguonies ir argono plazma, N116 tarplokštuminis atstumas d_{001} padidėjo atitinkamai iki $1,38 \text{ nm}$ ir $1,29 \text{ nm}$ (žr. 3.8 lent.). Tai gali būti dėl to, kad N116 dalelių tarp sluoksnyje, po modifikavimo deguonies ir argono plazma, išsidėsto vandens molekulės (Valdrė ir kt., 2007). Dėl padidėjusio užpildų N116-deg ir N116-arg tarplokštuminio atstumo po modifikavimo plazma, sumažėjo XRD smailių intensyvumas. Priešingas efektas gautas N116 modifikavus oro plazma. N116-oro tarplokštuminis atstumas yra mažesnis, lyginant su nemodifikuoto N116 dalelių tarplokštuminiu atstumu ir lygus $1,17 \text{ nm}$. Tai gali būti susiję su vandens molekulių hidratuotų sluoksnių netektimi.

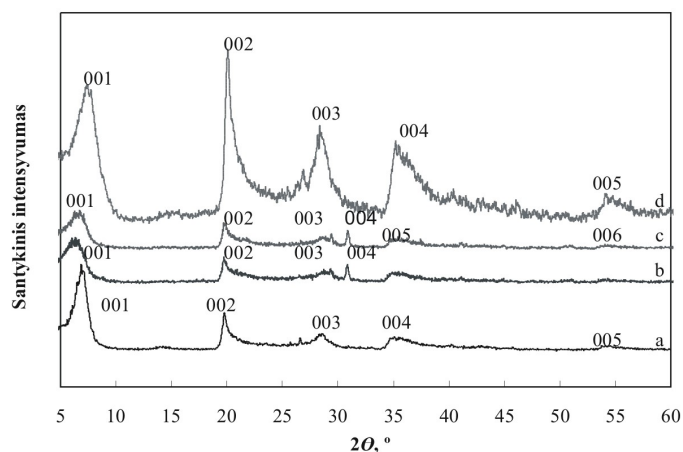


3.26 pav. N116 dalelių XRD difrakcinės kreivės prieš ir po modifikavimo plazma

N116-deg ir N116-arg smailių 001, 002, 003, 004 ir 005 intensyvumas nežymiai sumažėjo (žr. 3.27 pav.). N116-oro atveju visų XRD smailių intensyvumai gerokai didesni. Pagrindinės XRD kampų ir smailių intensyvumų vertės pateiktos 3.8 lentelėje.

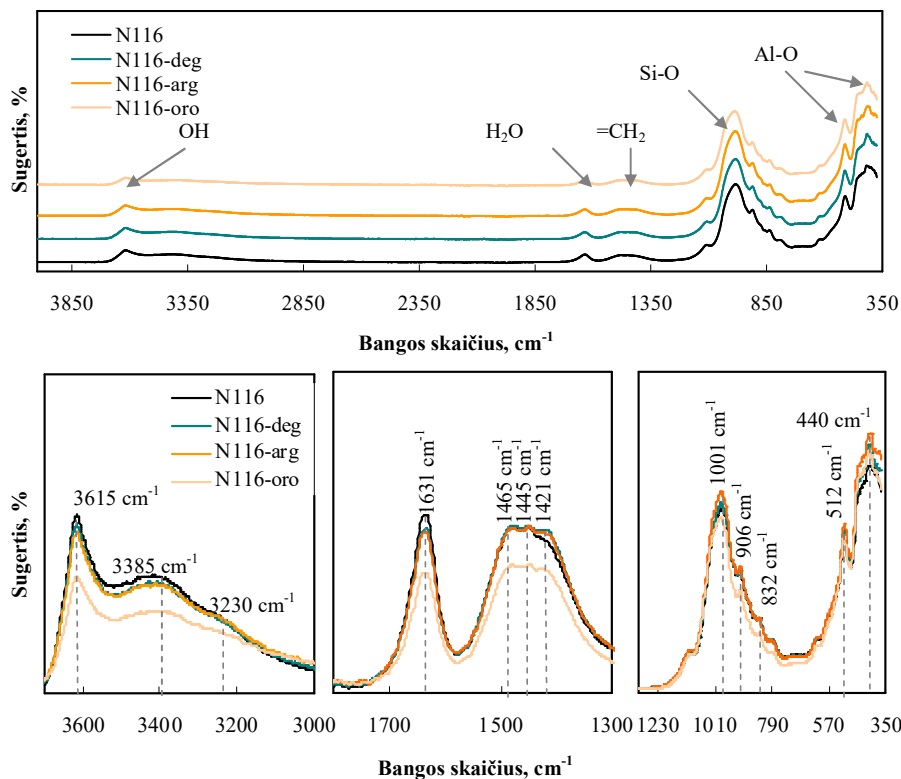
3.8 lentelė. Plazma modifikuotų N116 XRD kreivių charakteristikos

| Dujų plazmos tipas | 2θ (d, nm) | | | | | |
|--------------------|---|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | XRD difrakcinių kreivių smailių žymėjimas (3.27 pav.) | | | | | |
| | 001 | 002 | 003 | 004 | 005 | 006 |
| N116 | 7,17 (1,23) | 19,86 (0,89) | 28,80 (0,93) | 35,48 (1,01) | 54,62 (0,84) | - |
| N116-deg | 6,42 (1,38) | 19,78 (0,90) | 29,18 (0,92) | 30,92 (1,16) | 35,36 (1,26) | 54,52 (1,00) |
| N116-arg | 6,84 (1,29) | 19,92 (0,89) | 28,29 (0,95) | 31,22 (1,14) | 35,48 (1,25) | 54,62 (1,01) |
| N116-oro | 7,56 (1,17) | 20,80 (0,85) | 28,38 (0,94) | 35,53 (1,01) | 54,30 (0,84) | - |



3.27 pav. N116 XRD difrakcinės kreivės prieš ir po modifikavimo plazma: a – N116, b – N116-deg, c – N116-arg, d – N116-oro

Atliekant analizę, kaip modifikavimas plazma lemia N116 dalelių struktūrą, svarbu atlikti FTIR tyrimus. Nemodifikuotų ir modifikuotų plazma N116 FTIR spektrai pateikti 3.28 paveiksle. FTIR spektruose matyti pagrindiniai sluoksniniams silikatams būdingi dažniai: -OH valentiniai virpesiai, H₂O ir 1200 – 350 cm⁻¹ spektrinė sritis.



3.28 pav. N116 FTIR spektrai prieš ir po modifikavimo plazma

Struktūrinių -OH grupių valentiniai virpesiai yra ties 3615 cm⁻¹. Nemodifikuoto N116 FTIR sugerties juostos dažnis ties 3385 cm⁻¹ atitinka -OH grupės virpėjimus Al-OH ir Si-OH viduje, o sugerties juostos dažnis ties 1001 cm⁻¹ atitinka sluoksninio silikato Si-O valitinius virpesius (Trovati ir kt., 2010; Barick, Tripathy, 2010). Al-OH sugerties juostos dažnis yra ties 3615 cm⁻¹ ir jo intensyvumo sumažėjimas, po N116 modifikavimo plazma, gali būti aiškinamas sluoksninio silikato dehidratacija (Neira-Velázquez ir kt., 2011).

Nežymus N116 sugerties juostos dažnis ties 3230 cm⁻¹ priskiriamas vandens katijono deformaciniams virpesiams (Asl ir kt., 2013) (žr. 3.28 pav.). Sugerties juostos dažnis ties 1631 cm⁻¹ yra vandens, kurį adsorbavo bentonitas, H-O-H valentiniai virpesiai (Asl ir kt., 2013). Šio sugerties dažnio intensyvas, po modifikavimo plazma, nežymiai sumažėjo. Sugerties juostos dažnis ties 1001 cm⁻¹, priskiriamas Si-O valitiniams virpesiams, o sugerties dažniai 512 cm⁻¹ ir 440 cm⁻¹, priskiriami atitinkamai Si-O-Al ir Si-O-Si deformaciniams virpesiams. -OH

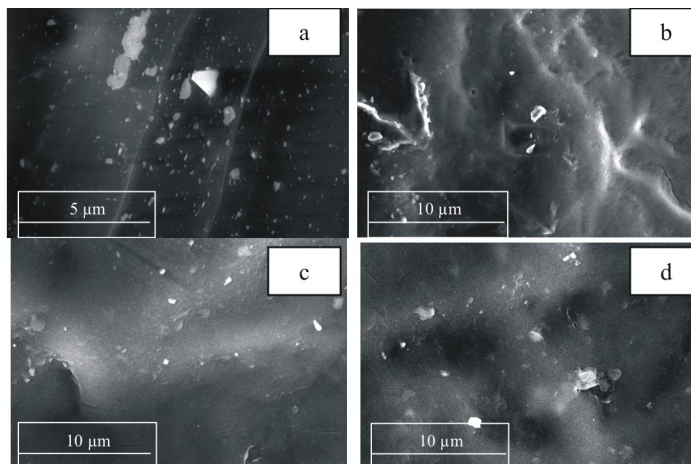
deformaciniai virpesiai atsirado ties sugerties dažniais 906 cm^{-1} (Al_2OH) ir 832 cm^{-1} (AlMgOH).

aTPU-PCL mišinių su modifikuotais plazma N116 užpildais (97:3 mas %) mechaninės savybės pateiktos 3.9 lentelėje. Anksčiau buvo nustatyta, kad nmodifikuoti N116 beveik nekeičia aTPU-PCL savybių. Deguonies ir argono plazma modifikuoti užpildai padidina aTPU-PCL nanokompozitų ištįsą trūkimo metu 31 %. aTPU-PCL:N116-arg nanokompozitų stipris padidėjo 19 %. Oro plazma modifikuoti užpildai priešingai – aTPU-PCL stiprį sumažino 11 %. Nanokompozitų Jungo modulio vertės, nepriklausomai nuo dujų plazmos tipo, mažėja.

3.9 lentelė. Modifikuoto plazma N116 ir aTPU-PCL kompozitų mechaninės savybės

| Kompozitas | Jungo modulis, MPa | Stipris tempiant, MPa | Ištįsa trūkimo metu, % | Takumo riba, MPa |
|-------------------|--------------------|-----------------------|------------------------|------------------|
| aTPU-PCL | $34,8 \pm 2,0$ | $23,1 \pm 0,5$ | 1877 ± 102 | $16,9 \pm 0,4$ |
| aTPU-PCL:N116-deg | $33,2 \pm 1,4$ | $24,7 \pm 1,2$ | 2469 ± 43 | $16,2 \pm 0,6$ |
| aTPU-PCL:N116-arg | $29,4 \pm 1,8$ | $27,5 \pm 1,6$ | 2224 ± 149 | $16,7 \pm 0,9$ |
| aTPU-PCL:N116-oro | $29,7 \pm 1,5$ | $20,5 \pm 1,5$ | 1787 ± 144 | $18,1 \pm 0,2$ |

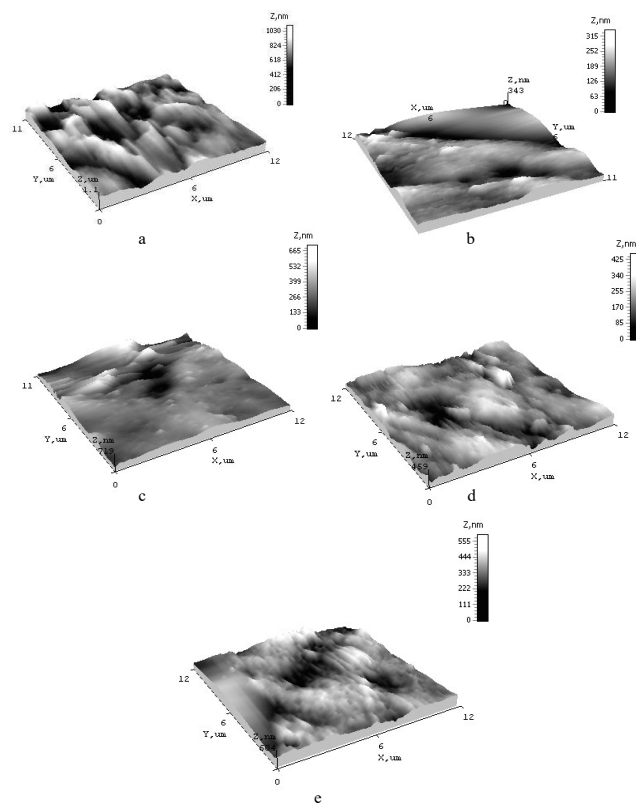
aTPU-PCL mišinių, užpildytų modifikuotais plazma N116, mechaninės savybės geresnės, lyginant su aTPU-PCL:N116. Tai aiškinama tuo, kad modifikavimas plazma pagerino užpildų išsisklaidymą polimerinėje matricoje. Iš pateiktų SEM vaizdų aiškiai matyti, kad nmodifikuotas N116, polimerinėje matricoje yra blogai išsisklaidęs (žr. 3.29 pav., a). Matomos 2 – 10 μm dydžio dalelės. Tuo metu modifikuoti plazma N116 pasiskirstė žymiai geriau, nes tik kai kur vaizduose matomos 0,5 μm dydžio dalelės.



3.29 pav. aTPU-PCL:N116 (97:3 mas %) kompozitų SEM vaizdai: a – aTPU-PCL:N116, b – aTPU-PCL:N116-deg, c – aTPU-PCL:N116-arg, d – aTPU-PCL:PN116-oro

Tikslesnei nagrinėjamų kompozitų morfologijos analizei, buvo atlikti atominių jėgų mikroskopijos (AJM) tyrimai. aTPU-PCL nanokompozitų

(97:3 mas %) AJM topografiniai vaizdai pateikti 3.30 paveiksle. AJM vaizdai yra neryškūs, nes, esant kontaktiniam režimui, adata iš dalies pažeidė nagrinėjamų bandinių paviršių. Tyrimai parodė, kad aTPU-PCL mišiniui būdinga dvifazė struktūra. AJM nuotraukose tamsios sritys susijusios su kietų segmentų sritimi, o šviesios sritys – su minkštų segmentų sritimi. aTPU-PCL mikrostruktūroje matyti, kad kietasis segmentas yra dispergavęsis minkštajame segmente. Jo užimamas plotas AJM vaizde mažesnis, paviršius šiurkštus. O užpildytų aTPU-PCL kompozitų paviršiaus struktūra yra žymiai smulkesnė ir mažiau šiurkšti, kietųjų segmentų sritis sumažėjusi. Tai patvirtina ir 3.10 lent. pateiktos šių polimerų paviršių vidutinio paviršiaus šiurkštumo R_a bei vidutinio kvadratinio šiurkštumo R_q vertės. Matyti, kad aTPU-PCL:N116 šiurkštumų R_a ir R_q vertės yra didesnės, nei nustatytos aTPU-PCL ir plazma modifikuotų kompozitų atveju. Mažesnės šiurkštumo vertės gali būti aiškinamos geresniu užpildų dispergavimu polimerinėje matricoje (Mondal ir kt., 2010).



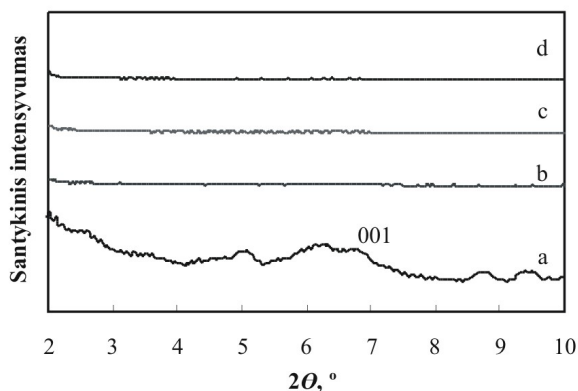
3.30 pav. Kompozitų paviršiaus AJM topografiniai vaizdai: a – aTPU-PCL, b – aTPU-PCL:N116, c – aTPU-PCL:N116-deg, d – aTPU-PCL:N116-arg, e – aTPU-PCL:N116-oro

Siekiant įvertinti užpildų išsiskyrimą aTPU-PCL mišinyje, atlikta XRD analizė. Nustatyta, kad užpildų modifikavimas plazma turi didelę įtaką N116 išsiskyrimo ląpsniui (žr. 3.31 pav.). Kaip minėta ankstesniame skyriuje

(žr. 3.2 skyrių) aTPU-PCL:N116 kompozito atveju tarplokštuminis atstumas d_{001} lygus 1,23 nm ($2\theta = 7,17^\circ$) ir gautas interkaliuotos struktūros kompozitas. Naudojant modifikuotus plazma užpildus, XRD difrakcinių kreivių smailės, nepriklausomai nuo plazmos dujų tipo, išnyko. Tai rodo, kad gauti eksfoliuotos struktūros nanokompozitai. Taigi, modifikavimas plazma pagerina adhezinę sąveiką tarp užpildų ir polimerinės matricos bei N116 išsisluoksniavimo laipsnį

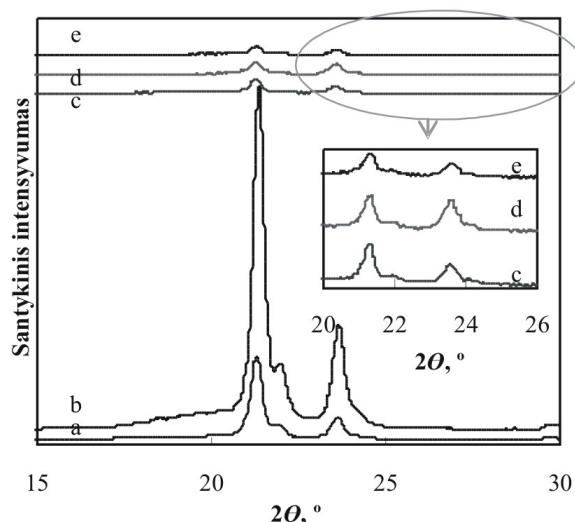
3.10 lentelė. aTPU-PCL:N116 (97:3 mas %) kompozitų paviršių vidutinio paviršiaus šiurkštumo R_a bei vidutinio kvadratinio šiurkštumo R_q vertės

| Kompozitas | Šiurkštumas, nm | |
|-------------------|-----------------|-------|
| | R_q | R_a |
| aTPU-PCL | 100 | 100 |
| aTPU-PCL:N116 | 94,2 | 74,3 |
| aTPU-PCL:N116-deg | 87,4 | 63,6 |
| aTPU-PCL:N116-arg | 56,6 | 44,1 |
| aTPU-PCL:N116-oro | 67,2 | 53,4 |



3.31 pav. aTPU-PCL:N116 (97:3 mas %) kompozitų XRD kreivės: a – aTPU-PCL:N116, b – aTPU-PCL:N116-deg, c – aTPU-PCL:N116-arg, d – aTPU-PCL:N116-oro

aTPU-PCL kristalinė struktūra, įmaišius modifikuotus plazma N116 taip pat pasikeitė. Iš 3.32 pav. ir 3.11 lent. matyti, kad nmodifikuotų N116 įmaišymas, padidina aTPU-PCL XRD difrakcinių kreivių smailių intensyvumus ties kampais $2\theta = 21,5^\circ$, $2\theta = 22,1^\circ$ ir $2\theta = 23,8^\circ$. aTPU-PCL:N116 kompozito kristališkumo laipsnis padidėjo 2,2 karto, lyginant su neužpildytu aTPU-PCL. Tuo metu aTPU-PCL:N116-deg, aTPU-PCL:N116-arg ir aTPU-PCL:N116-oro nanokompozitų kristališkumo laipsnis, lyginant su aTPU-PCL, sumažėjo 3 kartus. Taip yra dėl to, kad modifikuoti plazma N116 geriau išsisluoksniuoja aTPU-PCL matricoje bei padidina atliekų mišinio amorfinių sričių plotą. Tai buvo matyti ir iš AJM vaizdų. Tokie patys rezultatai buvo gauti ir organiškai modifikuotų užpildų C30B panaudojimo atveju.

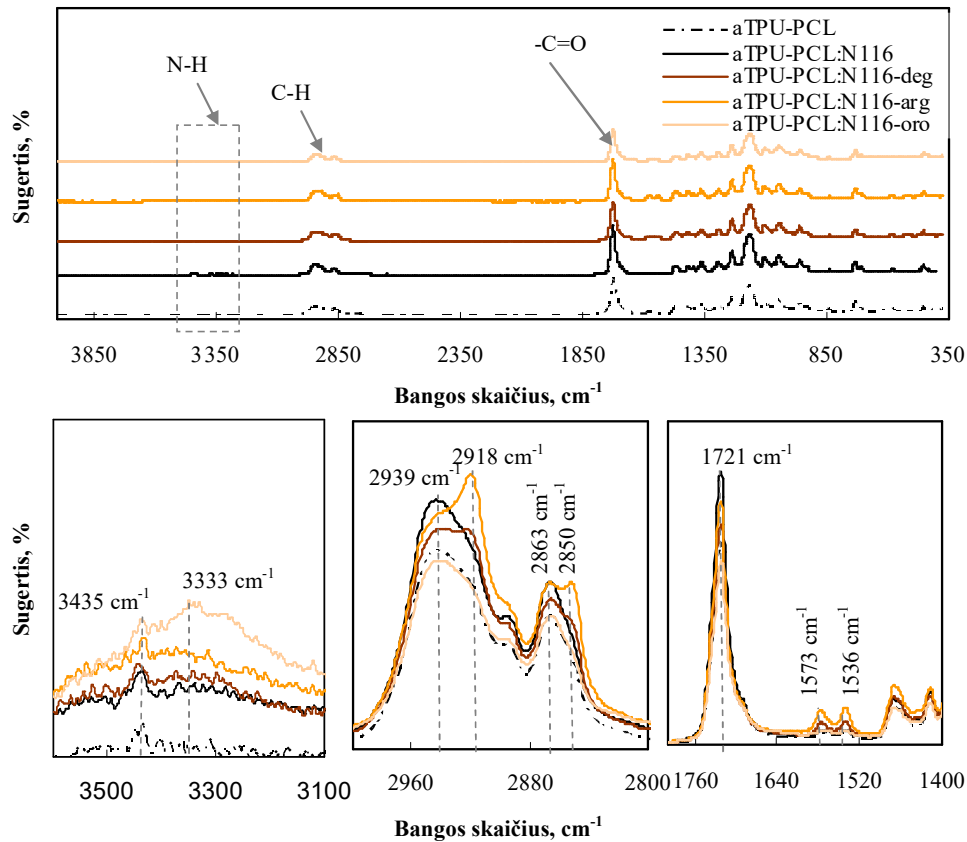


3.32 pav. aTPU-PCL:N116 (97:3 mas%) kompozitų XRD difrakcinės kreivės:
 a – aTPU-PCL, b – aTPU-PCL:N116, c – aTPU-PCL:N116-deg, d – aTPU-PCL:N116-arg,
 e – aTPU-PCL:N116-oro

3.11 lentelė. aTPU-PCL:N116 (97:3 mas %) kompozitų kristališkumas

| Kompozitas | Kristališkumas, % |
|-------------------|-------------------|
| aTPU-PCL | 29 |
| aTPU-PCL:N116 | 40 |
| aTPU-PCL:N116-deg | 10 |
| aTPU-PCL:N116-arg | 10 |
| aTPU-PCL:N116-oro | 9 |

3.33 pav. pateikti aTPU-PCL:N116 kompozitų FTIR spektrai. aTPU-PCL:N116-deg ir aTPU-PCL:N116-arg kompozitų FTIR spektruose matyti du nauji sugerties juostų dažniai ties 2918 cm^{-1} ir 2850 cm^{-1} . 2850 cm^{-1} gali atitikti valentinius C-H ryšių virpesius CH, CH₂ grupėse. Sugerties juostų dažnis ties 1721 cm^{-1} , atitinkantis karboksi grupės -C=O valentinius virpesius, kinta nežymiai. Nors valentinius laisvuosius -NH grupės virpesius atitinkanti sugerties juosta ties 3333 cm^{-1} yra labai nedidelio intensyvumo, po TPU-PCL antrinio mechaninio perdurbimo praktiškai išnyko. Plazma modifikuotų N116 įmaišymas į aTPU-PCL matricą, šios sugerties juostos intensyvumą padidino. Didžiausias intensyvumas gautas aTPU-PCL:N116-oro atveju. Pokyčiai, matomi aTPU-PCL ir N116 užpildo mišinių FTIR spektruose rodo, kad plazma modifikuoti užpildai pasižymi gera sąveika su polimerine matrica.



3.33 pav. aTPU-PCL:N116 (97:3 mas %) kompozitų FTIR spektrai

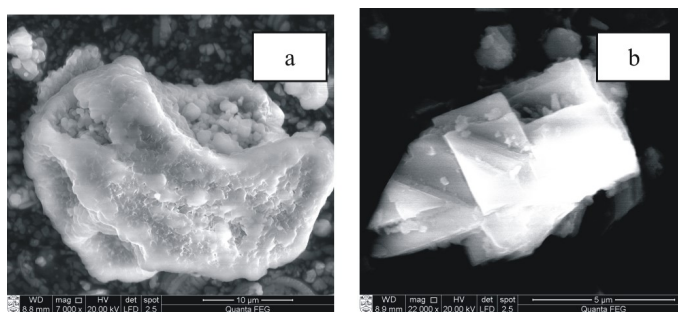
Apibendrinimas

Šioje darbo dalyje tirta bentonito užpildų, modifikuotų skirtingomis dujų plazmomis (deguonies, argono ir oro), įtaka antrinio termoplastinio poliuretano ir polikaprolaktono (aTPU-PCL) mišinio struktūrai ir savybėms. Plazma modifikuoti bentonito užpildai pasižymi geresniu dispergavimo ir išsisluoksniavimo laipsniu mechanškai perdirbto aTPU-PCL mišinio matricoje, lyginant su nemodifikuotu užpildu. Gauti eksfoliuotos struktūros nanokompozitai, pasižymintys geresnėmis mechaninėmis savybėmis, mažesniu kristališkumo laipsniu nei aTPU-PCL be užpildų. Didžiausios aTPU-PCL mišinio stiprio vertės, gautos naudojant argono plazma modifikuotus bentonito užpildus. FTIR spektruose nustatyti nauji sugerties juostų dažniai ties 2918 cm^{-1} ir 2850 cm^{-1} atitinkantys C-H ryšių virpesius CH ir CH_2 grupėse.

3.4. Kalcio karbonato užpildų tipo bei kiekio įtaka antrinių TPU-PCL mišinių savybėms

Dėl žemos kalcio karbonato (CaCO_3) užpildų kainos ir plataus panaudojimo plastikų pramonėje, toliau darbe, siekiant pagerinti aTPU-PCL mišinio savybes, buvo naudojami CaCO_3 užpildai, kai mišinio perdirmo trukmė lygi 1400 s, o CaCO_3 kiekis mišinyje – 2 mas %, 4 mas %, 6 mas %.

Pradžioje tirta CaCO_3 mikroužpildų, komerciniais pavadinimais *Rugener FH32* (FH32) ir *Omyacarb 2TVH* (2TVH), įtaka aTPU-PCL savybėms. FH32 yra apdorotas stearino rūgštimi. Šių užpildų SEM vaizdai pateikti 3.34 pav. Matyti, kad skiriasi CaCO_3 kristalinė struktūra. Žinoma, kad CaCO_3 gali būti trijų kristalinių modifikacijų: vaterito, aragonito ir kalcito (Armstead, 1997). 2TVH turi sferinės formos vaterito kristalinę struktūrą (žr. 3.34 pav., a). Šios modifikacijos užpildai yra ne tokie stabilūs ir tirpesni lyginant su kalcitu arba aragonitu. Vateritą paveikus vandeniu, jis pereina į kalcito arba aragonito kristalinę modifikaciją (aukštoje temperatūroje ~ 60 °C). Iš gautų užpildo 2TVH SEM vaizdų matyti ~ 2,5 μm dydžio sferinių dalelių sankaupos – aglomeratai, kurių dydis siekia ~ 30 μm . Tuo metu FH32 būdinga kalcito kristalinė struktūra. Tai stabiliausia CaCO_3 modifikacija, jo dalelės turi skalenodro, romboedro, prizmės formų kombinacijos sienas (žr. 3.34 pav., b). FH32 užpildo ~ 2,8 μm dydžio dalelės taip pat būna sudariusios aglomeratus.

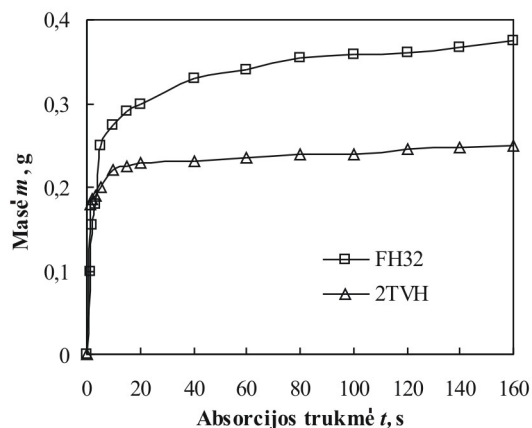


3.34 pav. Kalcio karbonato tipo užpildo dalelių SEM vaizdai: a – 2TVH, b – FH32

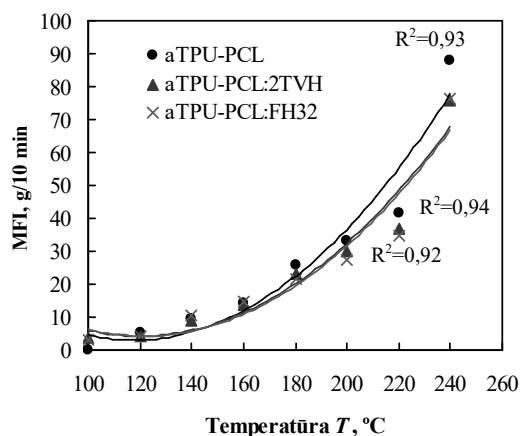
Norint įvertinti sąveiką tarp CaCO_3 užpildų ir polimerinės matricos, svarbu nustatyti dalelių vilgumo savybes. 3.35 pav. pateiktas 2TVH ir FH32 absorbuoto skysčio masės, nuo panardinimo į skystį, trukmės priklausomybė (160 s). Matyti, kad absorbcijos kreivės yra sigmoidinio pobūdžio. Absorbuoto skysčio masės pokytį galima išskirti į dvi fazes. Pradinėje fazėje matyti labai intensyvus masės didėjimas, kuris tęsiasi iki kitos fazės. Kita fazė 2TVH prasideda ~ 10 s nuo panardinimo pradžios, o FH32 atveju ~ 25 s. Po šio laiko, absorbcijos procesas sulėtėja. Nustatyta, kad vidutinės FH32 ir 2TVH vilgumo kampo vertės lygios, atitinkamai 1 ° ir 27 °. Taigi, FH32 pasižymi geresnėmis H_2O absorbcijos savybėmis.

Darbo metu nustatyta, kaip CaCO_3 užpildai (6 mas %) sąlygoja aTPU-PCL mišinių reologines savybes. 3.36 pav. pateikta lydalo takumo indekso (MFI) verčių priklausomybė nuo CaCO_3 tipo ir temperatūros. Neužpildytas aTPU-PCL mišinys pradeda tekėti esant 100 °C temperatūrai. Šiuo atveju MFI vertė lygi 0,10 g/10 min.

Tačiau esant 240 °C, ši vertė padidėjo 13 % (iki 93,20 g/10 min). CaCO₃ įmaišymas įtakos antrinio mišinio reologinėms savybėms beveik neturi. Bandymo pradžioje, esant $T = 100$ °C, CaCO₃ nežymiai padidina aTPU-PCL mišinių takumą (iki 3,30 g/10 min). Toliau, didinant temperatūrą, CaCO₃ užpildai takumo verčių nekeičia arba nežymiai sumažina.



3.35 pav. Užpildų FH32 ir 2TVH vilgumo savybės



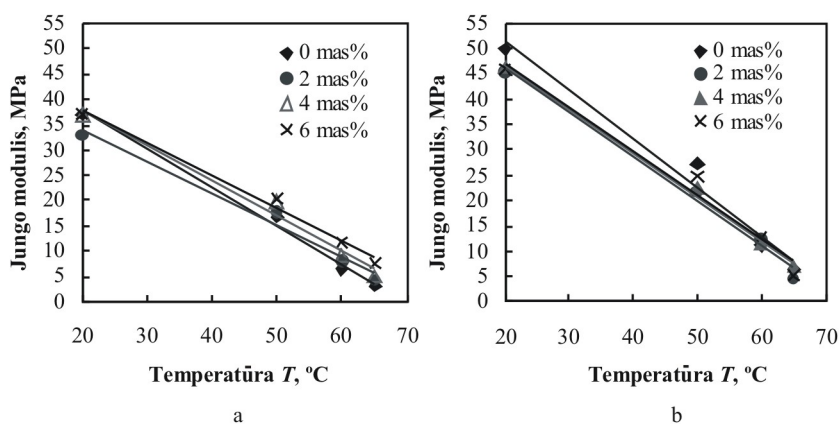
3.36 pav. aTPU-PCL:CaCO₃ (94:6 mas %) kompozitų lydalo takumo priklausomybė nuo aplinkos temperatūros (bandymo apkrova $P = 21,168$ N)

Toliau buvo tirta 2TVH ir FH32 kiekio įtaką antrinio aTPU-PCL mišinio mechaninėms savybėms. Tiriant CaCO₃ užpildų tipo įtaką aTPU-PCL Jungo moduliui nustatyta, kad didėjant užpildo FH32 kiekiui antriniame mišinyje iki 6 mas%, Jungo modulio vertės padidėjo 6 %, o neapdoroto užpildo 2TVH panaudojimo atveju sumažėjo 10 % (žr. 3.12 lent.). Visi tirti CaCO₃ sumažina aTPU-PCL takumo ribą, tuo metu stiprio tempiant vertės nekinta. Iš 3.12 lent. duomenų matyti, kad didesnę įtaką aTPU-PCL mechaninėms savybėms turi vaterito kristalinės modifikacijos užpildas FH32.

3.12 lentelė. aTPU-PCL:CaCO₃ kompozitų mechaninės savybės

| Kompozitas | Užpildų kiekis, mas % | Takumo riba, MPa | Stipris tempiant, MPa | Ištįsa trūkimo metu, % | Jungo modulis, MPa |
|---------------|-----------------------|------------------|-----------------------|------------------------|--------------------|
| aTPU-PCL | 0 | 16,9 ± 0,4 | 23,1 ± 0,5 | 1877 ± 102 | 34,8 ± 2,0 |
| aTPU-PCL:FH32 | 2 | 14,0 ± 0,6 | 23,6 ± 0,6 | 2131 ± 104 | 32,8 ± 1,5 |
| | 4 | 14,8 ± 0,2 | 22,9 ± 0,8 | 2111 ± 87 | 36,8 ± 2,1 |
| | 6 | 14,5 ± 0,4 | 22,7 ± 0,5 | 2119 ± 98 | 37,2 ± 2,0 |
| aTPU-PCL:2TVH | 2 | 14,2 ± 0,3 | 23,7 ± 1,1 | 2157 ± 86 | 36,6 ± 0,8 |
| | 4 | 14,1 ± 0,4 | 22,5 ± 0,8 | 2065 ± 75 | 34,9 ± 2,1 |
| | 6 | 13,7 ± 0,2 | 22,4 ± 0,6 | 2044 ± 97 | 31,1 ± 1,3 |

Taip pat atlikti aplinkos temperatūros įtakos tyrimai aTPU-PCL:CaCO₃ kompozitų mechaninėms savybėms 20 °C – 65 °C temperatūrų intervale. Iš 3.37 pav. matyti, kad temperatūroje, žemesnėje už minkšto segmento lydymosi (~ 50 °C) temperatūrą, kompozitų Jungo modulio vertės yra mažesnės lyginant su neužpildytu aTPU-PCL mišiniu. Kitu atveju, kai aplinkos temperatūra aukštesnė už minkšto segmento lydymosi temperatūrą, aTPU-PCL:FH32 Jungo modulio vertės didėja, didėjant užpildų kiekiui. aTPU-PCL:2TVH atveju šios vertės panašios į gautas, neužpildyto aTPU-PCL atveju. Kambario temperatūroje Jungo modulio vertės priklauso nuo minkšto segmento kristališkumo laipsnio mažėjimo ir dėl užpildų sinergijos efekto (Benali ir kt., 2014). Kai aplinkos temperatūra aukštesnė už minkšto segmento lydymosi temperatūrą, minkšto segmento kristalai lydosi ir Jungo modulio vertės didėja, nes užpildų įtaka tampa dominuojanti.



3.37 pav. Aplinkos temperatūros įtaka aTPU-PCL mišinio Jungo moduliiui, esant skirtingam CaCO₃ kiekiui: a – aTPU-PCL:2TVH, b – aTPU-PCL:FH32

3.13 lent. pateikta aTPU-PCL:CaCO₃ kompozitų takumo ribos, stiprio tempiant ir ištįsos trūkimo metu priklausomybė nuo aplinkos temperatūros ir CaCO₃ kiekio. Kambario temperatūroje didėjant CaCO₃ kiekiui iki 6 mas %, stiprio tempiant, vertės mažėja. Tačiau, esant 60 °C temperatūrai, užpildai veikia priešingai

– stiprį ir ištįsą trūkimo metu padidina. Tam įtaką turi ir CaCO₃ tipas – didžiausios stiprio tempiant ir trūkimo ištįsos vertės, gautos esant 6 mas % FH32 ir 2 mas % 2TVH užpildams. Stipris atitinkamai padidėjo 37 % ir 22 %, o ištįsa trūkimo metu 1,4 ir 3,3 karto, lyginant su neužpildytu aTPU-PCL. Taigi matyti, kad vaterito modifikacijos CaCO₃ užpildai turi didesnę įtaką aTPU-PCL mechaninėms savybėms.

3.13 lentelė. Aplinkos temperatūros įtaka antrinių TPU-PCL mišinių mechaninėms savybėms, esant skirtingam CaCO₃ užpildo kiekiui

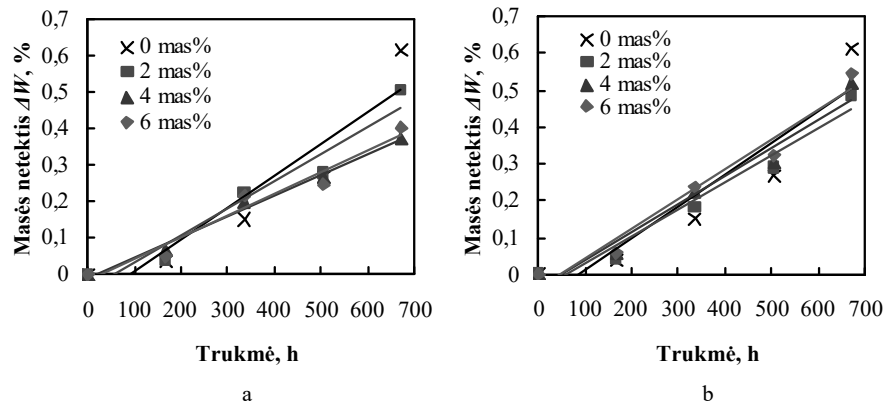
| Užpildo tipas ir kiekis, mas % | | Takumo riba, MPa | | | Stipris tempiant, MPa | | | | Ištįsa trūkimo metu, % | | |
|--------------------------------|---|------------------|------|-----|-----------------------|------|-----|-----|------------------------|------|-----|
| | | Temperatūra, °C | | | | | | | | | |
| | | 20 | 50 | 65 | 20 | 50 | 60 | 65 | 20 | 50 | 65 |
| FH32 | 0 | 14,4 | 6,4 | 0,7 | 24,1 | 17,7 | 1,9 | 0,7 | 2262 | 2010 | 108 |
| | 2 | 14,0 | 7,4 | 0,8 | 23,6 | 19,7 | 2,0 | 0,9 | 2131 | 2220 | 138 |
| | 4 | 14,8 | 6,7 | 1,0 | 22,9 | 18,7 | 2,1 | 1,0 | 2155 | 2165 | 140 |
| | 6 | 14,5 | 6,6 | 1,4 | 22,7 | 19,9 | 3,0 | 1,4 | 2118 | 2194 | 230 |
| 2TVH | 0 | 19,0 | 10,0 | 1,2 | 23,5 | 20,9 | 3,2 | 1,2 | 1920 | 2059 | 231 |
| | 2 | 19,6 | 7,5 | 1,0 | 23,3 | 19,3 | 4,0 | 2,9 | 1930 | 1743 | 274 |
| | 4 | 19,4 | 7,9 | 1,1 | 19,4 | 18,7 | 3,4 | 1,1 | 1049 | 1832 | 261 |
| | 6 | 19,1 | 8,5 | 1,0 | 19,1 | 18,1 | 3,9 | 1,0 | 771 | 1851 | 196 |

Iš 3.38 pav. pateiktų duomenų matyti, kad CaCO₃ užpildų įtaka aTPU-PCL skaidumui yra žymiai mažesnė, lyginant su antriniais mišiniais, užpildytais organiškai modifikuotais montmorilonito užpildais. Didėjant CaCO₃ užpildo kiekiui ir išlaikymo NaOH tirpale trukmei, masės netektis ΔW didėja tolygiai. Esant 2 mas % 2TVH ir FH32 užpildų, masės netektis padidėjo atitinkamai 1,2 ir 1,1 karto. Padidinus užpildų kiekį iki 6 mas %, ΔW padidėjo atitinkamai tik 1,3 ir 1,2 karto. Matyti, kad CaCO₃ užpildų įtaka aTPU-PCL destrukcijai nežymi. Galima manyti, kad PCL destrukcija vyksta tik dėl NaOH poveikio, o nežymus destrukcijos intensyvumo pokytis susijęs su kristalitų sumažėjimu ir amorfinių zonų padidėjimu, įmaišius CaCO₃ į aTPU-PCL.

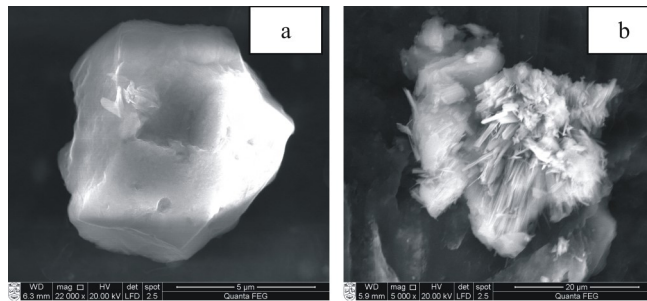
Nustatyta, kad užpildų tipas neturi žymios įtakos aTPU-PCL skaidumo intensyvumui. aTPU-PCL:FH32 kompozito atveju, atsparumas hidrolizei truputį mažesnis, galimai dėl to, kad vaterito modifikacijos užpildas pasižymi didesniu tirpumu (Jin ir kt., 2011).

Norint įvertinti, kaip hidrolizės reakcija veikia CaCO₃ užpildo daleles, buvo padarytos užpildų, esančių aTPU-PCL matricoje, SEM nuotraukos (žr. 3.39 pav.). Matyti, kad po 3 mėn. išlaikymo NaOH 3 % tirpale, pasikeitė užpildų kristalinė modifikacija. Yra žinoma, kad vateritas, kontaktuodamas su vandeniu, pavirsta į kalcitą (žemoje temperatūroje) arba į aragonitą (Jin ir kt., 2011). Taigi, vaterito modifikacijos užpildas FH32 kito į kalcitą (žr. 3.39 pav., a), o kalcito modifikacijos užpildas 2TVH į nepatvarią aragonito modifikaciją (žr. 3.39 pav., b). Kalcitas ir aragonitas yra polimorfiniai mineralai t. y. jų cheminė sudėtis visiškai vienoda,

skiriasi tik šių mineralų kristalinė struktūra. Matyti, kad aragonitas turi koralų, šakelių, plokštės vaizdą, koncentrišką vidinę struktūrą, o kalcitas pasižymi gana aptakia forma.



3.38 pav. aTPU-PCL mišinio atsparumo hidrolizei priklausomybė nuo CaCO_3 tipo ir kiekio: a – aTPU-PCL:2TVH, b – aTPU-PCL:FH32



3.39 pav. CaCO_3 dalelių SEM vaizdai po 3 mėn. trukmės sendinimo 3 % NaOH tirpale: a – FH32($\times 22000$), b – 2TVH ($\times 5000$)

Taigi, nedideli (iki 6 mas %) CaCO_3 mikroužpildų kiekiai tik nežymiai pagerina aTPU-PCL savybes. Mokslinės literatūros apžvalga parodė, kad CaCO_3 nanoužpildai gali būti naudojami kaip aktyvūs, gerinantys medžiagų savybes. Todėl darbe toliau tirta CaCO_3 nanoužpildų (komerciniu pavadinimu *Ultra-Pflex* (UP)) įtaka aTPU-PCL mišinių savybėms.

Skirtingu metu paruoštų neužpildytų aTPU-PCL takumo ribos, stiprio tempiant ir trūkimo ištisos vertės skiriasi, todėl, norint įvertinti CaCO_3 dalelių dydžio įtaką aTPU-PCL mechaninėms savybėms, buvo apskaičiuoti koeficientai K_{σ_y} ; $K_{\sigma_{tr}}$; $K_{\epsilon_{tr}}$:

$$K_{\sigma_y} = \sigma_{y1} / \sigma_{y0} \quad (9)$$

$$K_{\sigma_{tr}} = \sigma_{tr1} / \sigma_{tr0} \quad (10)$$

$$K_{\epsilon_{tr}} = \epsilon_{tr1} / \epsilon_{tr0} \quad (11)$$

čia, σ_{yi} ir σ_{y0} – užpildyto ir neužpildyto aTPU-PCL mišinio takumo riba; σ_{tri} ir σ_{tr0} – užpildyto ir neužpildyto aTPU-PCL stipris tempiant, ε_{tri} ir ε_{tr0} – užpildyto ir neužpildyto aTPU-PCL trūkimo ištįsa. Koeficientų vertės pateiktos 3.14 lent.

3.14 lentelė. CaCO₃ užpildų kiekio įtaka aTPU-PCL koeficientų K_{σ_y} , $K_{\sigma_{tr}}$ ir $K_{\varepsilon_{tr}}$ vertėms

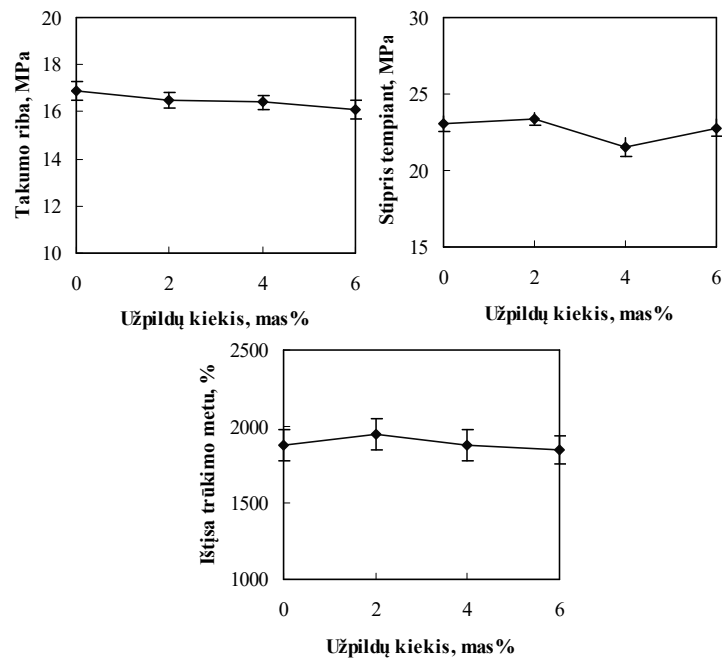
| CaCO ₃ užpildas | Užpildo kiekis, mas % | K_{σ_y} | $K_{\sigma_{tr}}$ | $K_{\varepsilon_{tr}}$ |
|----------------------------|-----------------------|----------------|-------------------|------------------------|
| 2TVH | 0 | 1,00 | 1,00 | 1,00 |
| | 2 | 0,98 | 0,94 | 0,95 |
| | 4 | 1,03 | 0,90 | 0,91 |
| | 6 | 1,01 | 0,90 | 0,90 |
| FH32 | 2 | 0,97 | 0,95 | 0,94 |
| | 4 | 0,98 | 0,92 | 0,95 |
| | 6 | 0,95 | 0,91 | 0,94 |
| UP | 2 | 1,03 | 1,00 | 0,98 |
| | 4 | 1,02 | 0,88 | 0,88 |
| | 6 | 1,00 | 0,94 | 0,86 |

UP nanoužpildų įtaka aTPU-PCL mišinių takumo ribai pateikta 3.40 pav., a. Matyti, kad, įmaišius 2 mas % – 4 mas % UP nanoužpildo, atliekų mišinio takumo riba nežymiai padidėja (2,5 %), tačiau toliau didinat užpildų kiekį iki 6 mas %, ji tampa lygi neužpildyto aTPU-PCL takumo ribai. Lyginant CaCO₃ mikro- ir nanoužpildų įtaką aTPU-PCL takumo ribai matyti (žr. 3.14 lent.), kad, esant 2 mas % – 4 mas % nanoužpildų (UP) aTPU-PCL kompozicijoje, K_{σ_y} vertės yra šiek tiek didesnės už 1, taigi šis užpildo kiekis nežymiai padidina aTPU-PCL standumą.

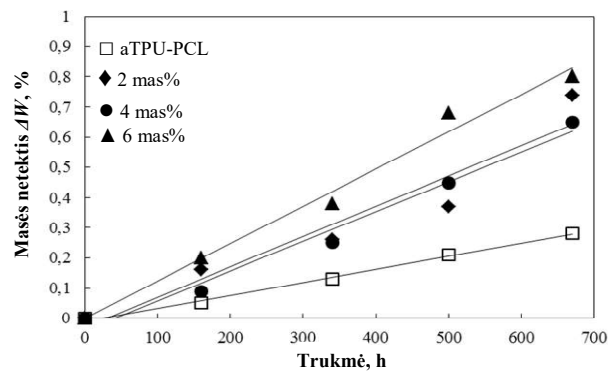
CaCO₃ nanoužpildų įtaka aTPU-PCL stipriui tempiant pateikta 3.40 pav., b. Nustatyta, kad didėjant CaCO₃ kiekiui, stiprio tempiant vertės tolygiai mažėja. Iš duomenų, pateiktų 3.11 lent. ir 3.40 pav., matyti, kad aTPU-PCL mišiniams, užpildytiems tiek nano-, tiek mikroužpildais, būdingos panašios, stiprio tempiant, priklausomybės nuo užpildo kiekio, t. y. didėjant užpildo kiekiui, stipris tempiant tolygiai mažėja.

Ištyrus nanodydžio CaCO₃ užpildo įtaką aTPU-PCL antrinių mišinių trūkimo ištįsai nustatyta, kad, užpildo kiekiui didėjant iki 6 mas %, trūkimo ištįsa tolygiai mažėja ir, esant 6 mas % UP užpildo, trūkimo ištįsa yra 12 % mažesnė lyginant su neužpildyto mišinio trūkimo ištįsos vertėmis (žr. 3.40 pav., c). Lyginat koeficientų vertes matyti, kad, didėjant mikrodydžio CaCO₃ užpildų kiekiui iki 6 mas %, $K_{\varepsilon_{tr}}$ vertės tolygiai mažėja, o ypač sparčiai – nanoužpildų panaudojimo atveju. Taigi, nanoužpildais užpildyto aTPU-PCL deformacinės savybės greičiau blogėja, nei mikrodydžio užpildų panaudojimo atveju.

Ištyrus CaCO₃ nanoužpildų įtaką aTPU-PCL mišinių skaidumui NaOH tirpale nustatyta, kad (žr. 3.41 pav.) didėjant nanoužpildo kiekiui, masės netektis didėja sparčiau nei neužpildyto mišinio. Jau esant mažiausiam – 2 mas % nanoužpildo kiekiui, masės netektis padidėja 0,7 – 0,25 %, kai sendinimo trukmė yra lygi 670 h. Toliau didėjant užpildo kiekiui mišinyje iki 6 mas %, ΔW verčių kitimas nėra toks žymus.



3.40 pav. CaCO₃ nanoužpildo įtaka aTPU-PCL mechaninėms savybėms



3.41 pav. aTPU-PCL mišinio atsparumo hidrolizei priklausomybė nuo nanoužpildo UP kiekio

Lyginant su ankščiau gautais, CaCO₃ mikroužpildų įtakos aTPU-PCL atsparumo hidrolizei rezultatais nustatyta, kad CaCO₃ nanoužpildai turi žymiai didesnę įtaką skaidumo intensyvumui nei mikroužpildai. Reikia paminėti, kad CaCO₃ užpildų įtaka biologiniam aTPU-PCL mišinio skaidumui nėra tokia ryški, kaip sluoksninio silikato užpildų panaudojimo atveju, nepriklausomai nuo jų tipo. Tai gali būti susiję su didesniu CaCO₃ užpildų hidrofobiškumu.

Apibendrinimas

Tirtų kalcio karbonato užpildų įtaka aTPU-PCL mechaninėms ir skaidumo savybėms beveik nepriklauso nuo užpildo dalelių dydžio. Tiek mikro-, tiek nanodydžio nedideli (iki 6 mas %) CaCO_3 kiekiai nekeičia antrinio mišinio mechaninių savybių. CaCO_3 nanoužpildai didina aTPU-PCL skaidumą NaOH tirpale daugiau nei mikroužpildai. Tačiau ši įtaka nėra tokia ryški, kaip sluoksninio silikato užpildų panaudojimo atveju. Didėjant aplinkos temperatūrai, CaCO_3 užpildytų aTPU-PCL mišinių mechaninės savybių vertės mažėja intensyviau negu mišinių be užpildų.

IŠVADOS

1. Ištyrus grįžtamojo perdirbimo trukmės įtaką antrinio termoplastinio poliuretano ir polikaprolaktono mišinio (TPU-PCL) savybėms, nustatyta:
 - skirtingų mechaninių savybių TPU-PCL mišinių atliekos plastikuojant šlytimi sudaro antrinius mišinius, kurių savybės dėl komponentų mikrostruktūros panašumo, yra artimos pirminių komponentų savybėms visame tirtame perdirbimo trukmės intervale;
 - didėjant perdirbimo trukmei nuo 100 s iki 1400 s, antrinio TPU-PCL mišinio lydalo takumas padidėja ~ 11 kartų ir yra apie 125 kartus didesnis, lyginant su pradinio komponento takumu;
 - didėjant atliekų perdirbimo trukmei, antrinio TPU-PCL mišinio mechaninės savybės gerėja. Tačiau, lyginant su pirminiais komponentais, trūkimo ištįsa sumažėjo 31 %, Jungo modulis – 46 %, o stipris tempiant – nekinta;
 - antrinių TPU-PCL mišinių mechaninis perdirbimas sumažina jų kristališkumą iki 1,7 karto, tačiau mišiniai išlaiko savo kristalinę struktūrą;
 - antriniai TPU-PCL mišiniai yra ne tokie atsparūs hidrolizei, lyginant su pradiniais mišinio komponentais.
2. Ištyrus sluoksninio silikato užpildų modifikavimo įtaką antrinio TPU-PCL mišinio savybėms, esant skirtingai atliekų perdirbimo trukmei, nustatyta:
 - metil-bis(2-hidroksietil) taukų amoniū modifikuotų MMT užpildų dalelės visiškai išsisluoksniuoja ir pasiskirsto aTPU-PCL mišinio matricoje, tuo metu nemodifikuoto bentonito užpildų įmaišymo atveju gaunamas tik interkaliuotas kompozitas, esant TPU-PCL mišinio perdirbimo trukmei 1400 s;
 - organiškai modifikuoti montmorilonito (OMMT) užpildai sumažina antrinio TPU-PCL mišinio kristališkumą iki 32 % ir, didėjant maišymo trukmei, tolygiai mažėja. Tuo metu nemodifikuoti bentonito užpildai antrinio mišinio kristališkumą sumažina daugiau – iki 48 %;
 - tiek organiškai modifikuoti, tiek ir nemodifikuoti bentonito užpildai nekeičia šiluminių, reologinių antrinio TPU-PCL mišinio savybių, tačiau didina mišinio Jungo modulį (iki 25 %).
 - sluoksninio silikato užpildai spartina antrinių TPU-PCL mišinių hidrolizės reakcijas. Didžiausiu hidrolizės intensyvumu pasižymi mišiniai su metil-bis(2-hidroksietil) taukų amoniū modifikuotu MMT užpildu. Šiuo atveju 5 mas % šių užpildų atliekų mišinio masės netektį padidina 13 kartų, lyginant su antriniais mišiniais be užpildų. Be to, mišinių su OMMT užpildais, hidrolizės reakcijos vyksta daug intensyviau nei nemodifikuoto bentonito panaudojimo atveju.
3. Deguonies, argono ar oro plazma modifikuotas bentonitas visiškai išsisluoksniuoja ir pasiskirsto antrinio TPU-PCL mišinio matricoje, gaunant eksfoliuotą nanokompozitą. Tai lemia argono ir deguonies plazmos modifikavimo metu padidėjęs bentonito dalelių tarplokštuminis atstumas.

Nustatyta, kad įmaišius 3 mas % modifikuotų plazma bentonito užpildų, nepriklausomai nuo naudotos dujų plazmos tipo, antrinio TPU-PCL mišinio kristališkumas sumažėja 9 %. Tuo metu nanokompozitų mechaninės savybės priklauso nuo užpildų modifikavimui naudojamo dujų plazmos tipo. Nustatyta, kad tik argono plazma modifikuotas bentonitas padidina antrinio mišinio stiprį (iki 19 %), o deguonies plazma – deformacines savybes (31 %).

4. Kalcio karbonato (CaCO_3) dalelių dydžio, tipo ir kiekio įtakos antrinio TPU-PCL savybėms tyrimai parodė, kad didėjant CaCO_3 užpildų kiekiui mišinyje iki 6 mas %, kompozito mechaninės ir reologinės savybės nekinta. Tačiau šie užpildai sumažina perdirbtų atliekų atsparumą hidrolizei iki 1,6 karto, o užpildo dalelių paviršiaus apdorojimas stearino rūgštimi, kompozicijos struktūros irimo greičiui įtakos neturi.

LITERATŪRA

1. AJILI, S. H. and N. G. EBRAHIMI. Miscibility of TPU(PCL diol)/PCL blend and its effect on PCL crystallinity. *Macromoleculal Symposia*. 2007, 249-250(1), 623-627. ISSN 1521-3900.
2. AJILI, S. H., et al. Rheological study of segmented polyurethane and polycaprolactone blends. *Rheologica Acta*. 2008, 47(1), 81-87. ISSN 1435-1528.
3. ALEXANDRE, M. and P. DUBOIS. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2000, 28(1-2), 1-63. ISSN 0927-796X.
4. AL-SALEM, S. M., et al. Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review. *Waste Management*. 2009, 29(10), 2625-2643. ISSN 0956-053X.
5. ALSHABANAT, M., et al. Polystyrene/montmorillonite nanocomposites: study of morphology and effects of sonication time on thermal stability. *Journal of Nanomaterials*. 2013, p. 12. ISSN 1687-4129.
6. AMMALA, A., et al. Poly (ethylene terephthalate) clay nanocomposites: Improved dispersion based on an aqueous ionomer. *Composites Science and Technology*. 2008, 68(5), 1328-1337. ISSN 0266-3538.
7. ANTUNES, J., et al. Recycling of plastic composite materials. *Me & SG*, 2012, 1-7.
8. Applications for plasma surface treatment in the medical industry [interaktyvus]. 2000, [žiūrēta 2014-03-25]. Prieiga per internetą: <http://www.adhesivesmag.com/articles/applications-for-plasma-surface-treatment-in-the-medical-industry>
9. ARAS-AIS, F., et al. Addition of rosin acid during thermoplastic polyurethane synthesis to improved its immediate adhesion to PVC. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2005, 25(1), 31-38. ISSN 0143-7496.
10. ARMSTEAD, J. C. Precipitated calcium carbonate's particle size, surface treatment affect sealant rheology. *Adhesives AGE*. 1997, 18-21. ISSN 0001-821X
11. ASL, H. D., et al Surface and mechanical properties of polypropylene/clay nanocomposite. *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*. 2013, 19(3), 441-448. ISSN 1451-9372.
12. AURILIA, M., et al. Detailed analysis of dynamic mechanical properties of TPU nanocomposite: the role of the interfaces. *European Polymer Journal*. 2011, 47(5), 925-936. ISSN 0014-3057.
13. AVELLA, M., et al. Nucleation activity of nanosized CaCO₃ on crystallization of isotactic polypropylene, in dependence on crystal modification, particle shape, and coating. *European Polymer Journal*. 2006, 42(7), 1548-1557. ISSN 0014-3057.
14. AVEROUS, L. Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: a review. *Journal of Makromolekulār Science, Part C: Polymer*. 2004, 44(3), 231-274. ISSN 1558-3716.
15. BABALOLA, F. U. and P. O. A. ERHIEVUYERE-DOMINIC. comparative analysis of the effects of calcium carbonate and dolomite as fillers in polyether polyurethane foam production. In *International Multidisciplinary Conference (ISIS 2014)*. Universita Ca' Foscari Venice, Italy, July 7-9, 2014, pp. 34-40.
16. BARICK, A. K. and D. K. TRIPATHY. Effect of organoclay on the morphology, mechanical, thermal, and rheological properties of organophilic montmorillonite

- nanoclay based thermoplastic polyurethane nanocomposites prepared by melt blending. *Polymer Engineering and Science*. 2010, 50(3), 484-498. ISSN 1548-2634.
17. BARTCZAK, Z., et al. Toughness mechanism in semi-crystalline polymer blends: II. High-density polyethylene toughened with calcium carbonate filler particles. *Polymer*. 1999, 40(9), 2347–2365. ISSN 0032-3861.
 18. BENALI, S., et al. Structure/transport property relationships within nanoclay-filled polyurethane materials using polycaprolactone-based masterbatches. *Composites Science and Technology*. 2014, 90(10), 74-81. ISSN 0266-3538.
 19. Bentonite & Montmorillonite: Smectite clay minerals [interaktyvus]. 2004, žiūrėta [2011-03-30]. Prieiga per internetą: <http://www.eytonsearch.org/bentonite-montmorillonite.php>
 20. BLAGOJEVIĆ, S. L., et al. Silane pre-treatment of calcium carbonate nanofillers for polyurethane composites. *e-Polymers*. 2004, 36, 1-14. ISSN 1618-7229.
 21. BONADIES, I., et al. PVC/CaCO₃ nanocomposites: influence of nanoparticle surface treatment on properties. *AIP Conference Proceedings*. 2010, 1255(1), p. 162. ISSN 0094-243X.
 22. BORDES, P., et al. Nano-biocomposites: biodegradable polyester/nanoclay systems. *Progress in Polymer Science*. 2009, 34(2), 125-155. ISSN 0079-6700.
 23. BOUBAKRI, A., et al. Impact aging conditions on mechanical properties of thermoplastic polyurethane. *Materials & Design*. 2010, 31(9), 4194-4201. ISSN 0261-3069.
 24. CAO, F. and S. C. JANA. Nanoclay-tethered shape memory polyurethane composites. *Polymer*. 2007, 48(13), 3790-3800. ISSN 0032-3861.
 25. CÈLINI, N., et al. Grafting of hydrocarbon moieties on smectites by cold acetylene plasma and characterization of plasma-treated clay mineral polyethylene nanocomposites. *Polymer*. 2007, 48(1), 58-67. ISSN 0032-3861.
 26. Central Pollution Control Board (CPCB). *Material on plastic waste management* [interaktyvus]. 2012, [žiūrėta 2013-12-20]. Prieiga per internetą: http://beed.nic.in/htmldocs/pdf/management_plasticwaste.pdf
 27. CERVANTES-UC, J. M., et al. TGA/FTIR studies of segmented aliphatic polyurethanes and their nanocomposites prepared with commercial montmorillonites. *Polymer Degradation and Stability*. 2009, 94(10), 1666-1677. ISSN 0141-3910.
 28. CHAVARRIA, F. and D. R. PAUL. Morphology and properties of thermoplastic polyurethane composites: Effect of organoclay structure. *Polymer*. 2006, 47, 7760-7773. ISSN 0032-3861.
 29. CHEN, T. K., et al. Glass transition behaviors of a polyurethane hard segment based on 4,4-diisocyanatodiphenylmethane and 1,4-butanediol and the calculation of microdomain composition. *Macromolecules*. 1997, 30(17), 5068-5074. ISSN 0024-9297.
 30. COMETA, S., et al. Hydrolytic and microbial degradation of multi-block polyurethanes based on poly(ϵ -caprolactone)/poly(ethylene glycol) segments. *Polymer Degradation and Stability*. 2010, 95(10), 201302021. ISSN 0141-3910.
 31. CORNIER-RIOS, H. *Effect of recycling on material properties of polyethylene terephthalate at various recycling ratios and recycling generations* [interaktyvus].

- 2003, [žiūrēta 2012-11-25]. Prieiga per internetą: <http://www.me.uprm.edu/News/Tesis%20Harold.pdf>
32. DENIS, H. R., et al. Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites. *Polymer*. 2001, 42(11), 9513-9522. ISSN 0032-3861.
 33. DESHMANE, C., et al. On the fracture characteristics of impact tested high density polyethylene-calcium carbonate nanocomposites. *Materials Science and Engineering A*. 2007, 452-453, 592-601. ISSN 0921-5093.
 34. DESHMUKH, G. S., et al. A study on effect of mineral additions on the mechanical, thermal, and structural properties of poly(butylene terephthalate) (PBT) composites. *Journal of Polymer Research*. 2011, 18(5), 1081-1090. ISSN 1572-8935.
 35. DESHMUKH, G. S., et al. Effect of uncoated calcium carbonate and stearic acid coated calcium carbonate on mechanical, thermal and structural properties of poly(butylene terephthalate) (PBT)/calcium carbonate composites. *Bulletin of Materials Science*. 2010, 33(3): 277-284. ISSN 0973-7669.
 36. DEWIL, R., et al. The European plastic waste issue: trends and toppers in its sustainable re-use. In *Proceedings of the 17th International Congress of Chemical and Process Engineering*, August 2006, Prague, Czech Republic, 2006. pp. 27-31.
 37. D'HOLLANDER, S., et al. Novel synthetic strategy toward shape memory polyurethanes with a well-defined switching temperature. *Polymer*. 2009, 50(19), 4447-4454. ISSN 0032-3861.
 38. DJOWE, A. T., et al. Surface modification of smectite clay induced by non-thermal gliding arc plasma at atmospheric pressure. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2013, 33(4), 707-723. ISSN 1572-8986.
 39. DONGNI, R., et al. Comparative study on nano-mechanics and thermodynamics of fish otoliths. *Materials Science and Engineering: C*. 2012, 33(1), 9-14. ISSN 0928-4931.
 40. Encklopedia Britannica Science & Technology. *Clay minerals* [interaktyvus] [žiūrēta 2010-10-29]. Prieiga per internetą: <http://britannica.com/EBchecked/topic/120723/clay-mineral/80126/Structure>
 41. FATYEYEVA, K., et al. Composite membranes based on Nafion® and plasma treated clay charges: Elaboration and water sorption investigations. *Journal of Membrane Science*. 2011, 369(1-2), 155-166. ISSN 0376-7388.
 42. FINNIGAN, B., et al. Morphology and properties of thermoplastic polyurethane nanocomposites incorporating hydrophilic layered silicates. *Polymer*. 2004, 45(7), 2249-2260. ISSN 0032-3861.
 43. FRICK, A. and A. ROCHMAN. Characterization of TPU-elastomers by thermal analysis (DSC). *Polymer Testing*. 2004, 23(4), 413-417. ISSN 0142-9418.
 44. FUAD, M. Y. A., et al. Polypropylene/calcium carbonate nanocomposites – effects of processing techniques and maleated polypropylene compatibiliser. *exPress Polymer Letters*. 2010, 4(10), 611–620. ISSN 1788-618X.
 45. FUKUSHIMA, K., et al. Biodegradation trend of poly(ϵ -caprolactone) and nanocomposites. *Materials Science and Engineering: C*. 2010, 30(4), 566-574. ISSN 0928-4931.

46. FUKUSHIMA, K., et al. Effect of temperature and nanoparticle type on hydrolytic degradation of poly(lactic acid) nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*. 2011, 96(12), 2120-2129. ISSN 0141-3910.
47. GAO, X., et al. Synthesis and characterization of well-dispersed polyurethane/CaCO₃ nanocomposites. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2010, 371(1-3), 1-7. ISSN 0927-7757.
48. GHOSE, S. and A. I. ISAYEV. Continuous process for recycling of polyurethane foam. *Journal of Cellular Plastics*. 2004, 40, 167-189. ISSN 1530-7999.
49. GHOSH, A. K. and M. JOSHI. *Polymer nanocomposite: an advanced new material for plastic and textile applications* [interaktyvus] [žiūrėta 2011-03-06]. Prieiga per internetą: <http://scribd.com/doc/39382863/Polymer-Nanocomposite-An-Advance-New-Material-for-P-T-Apps>
50. GIANNELIS, E. P. Polymer layered silicate nanocomposites. *Advanced Materials*. 1996, 8(1), 29-35. ISSN 1521-4095.
51. GUNATILLAKE, P., et al. Recent developments in synthetic biodegradable polymers. *Biotechnology Annual Review*. 2006, 12, 1387-2656. ISSN 1387-2656.
52. HAO, D., et al. Mechano-activated surface modification of calcium carbonate in wet stirred mill and its properties. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2007, 17(5), 1100-1104. ISSN 1003-6326.
53. HULME, A. J. and T. C. GOODHEAD. Cost effective reprocessing of polyurethane by hot compression moulding. *Journal of Materials Processing Technology*. 2003, 139(1-3), 322-326. ISSN 0924-0136.
54. HUSSAIN, F., et al. Review article: polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing and application: an overview. *Journal of Composite Materials*. 2006, 40(17), 1511-1575. ISSN 1530-793X.
55. JAMES KORLEY, L. T., et al. Effect of the degree of soft and hard segment ordering on the morphology and mechanical behavior of semicrystalline segmented polyurethanes. *Polymer*. 2006, 47(9), 3073-3082. ISSN 0032-3861.
56. JANKAUSKAITĖ, V., et al. Shape memory properties of poly(ϵ -caprolactone) based thermoplastic polyurethane secondary blends. *Materials Science = Medžiagotyra*. 2009, 15(2), 142-147. ISSN 1392-1320.
57. JEONG, E. H., et al. Effective preparation and characterization of montmorillonite/poly(ϵ -caprolactone) – based polyurethane nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*. 2007a, 107(2), 803-809. ISSN 1097-4628.
58. JEONG, E., et al. Effective preparation of montmorillonite/polyurethane nanocomposites by introducing cationic groups into the polyurethane main chain. *European Polymer Journal*. 2007b, 43(6), 2286-2291. ISSN 0014-3057.
59. JEONG, H. M., et al. Miscibility and shape memory effect of thermoplastic polyurethane blends with phenoxy resin. *European Polymer Journal*. 2001, 37(11), 2245-2252.
60. JEONG, H. M., et al. Shape memory polyurethane containing amorphous reversible phase. *Journal of Materials Science*. 2000, 35(7), 1579-1583. ISSN 1573-4803.
61. JEPPSSON, P. Processing and recycling polyurethane as thermo and thermosetting plastic [interaktyvus]. 2005, [žiūrėta 2012-11-25]. Prieiga per internetą: http://www.pmahome.org/files/9614/1468/3279/Processing_and_recycling.pdf

62. JIANG, L., et al. The influence of fatty acid coating on the rheological and mechanical properties of thermoplastic polyurethane (TPU)/nano-sized precipitated calcium carbonate (NPCC) composites. *Polymer Bulletin*. 2006, 57, 575-586. ISSN 1436-2449.
63. JIN, D., et al. Phase and morphology evolution of vaterite crystals in water/ethanol binary solvent. *Crystal Research and Technology*. 2011, 46(2), 140-144. ISSN 1521-4079.
64. JORDAAN, W. J. Meaningful CEC values of clay minerals from heavy mineral deposits. In *The 6th International Heavy Minerals Conference 'Back to Basics'*, The Southern African. Institute of Mining and Metallurgy, 2007, pp. 163-166.
65. KHATIWALA, V. K., et al. Biodegradation of poly(ϵ -caprolactone) (PCL) film by *alcaligenes faecalis*. *Journal of Polymers and the Environment*. 2008, 16(1), 61-67. ISSN 1572-8900.
66. KOZLOV, G., et al. The behaviour features of polymer nanocomposites filled with calcium carbonate. *Chemistry & Chemical Technology*. 2012, 6(1), 113-118. ISSN 1996-4196.
67. KU, B. C., et al. Cross-linked multilayer polymer-clay nanocomposites and permeability properties. *Journal of Macromolecular Science Part A - Pure & Applied Chemistry*. 2004, 41(12), 1401-1410. ISSN 1520-5738.
68. KULTYS, A., et al. The effect of soft-segment structure on the properties of novel thermoplastic polyurethane elastomers based on an unconventional chain extender. *Polymer International*. 2011, 60(4), 652-659. ISSN 1097-0126.
69. LAUKAITIENĖ, A. and V. JANKAUSKAITĖ. Recycling of polycaprolactone based thermoplastic polyurethane. In *Polymer chemistry and technology: proceedings of scientific conference Chemistry and Chemical Technology*, April, 2012, Kaunas, Lietuva, pp. 33-37.
70. LAUKAITIENĖ, A., et al. Polikaprolaktono ir termoplastinio poliuretano mišinių formos atminties tyrimas. In *Gaminių technologijos ir dizainas 2007: Konferencijos pranešimų medžiaga*, 2007, Kaunas, Lietuva, pp. 222-225.
71. LEE, J. H., et al. Thermal and mechanical characteristics of poly(L-lactic acid) nanocomposite scaffold. *Biomaterials*. 2003, 24(16), 2773-2778. ISSN 0142-9612.
72. LENDLEIN, A. and S. KELCH. Shape-memory polymers. *Angewandte Chemie International Edition*. 2002, 41, 2034-2057. ISSN 1521-3773.
73. LENDLEIN, A., et al. Shape-memory polymers as a technology platform for biomedical applications. *Expert Review of Medical Devices*. 2010, 7(3), 357-379. ISSN 1743-4440.
74. LENG, J., et al. Shape-memory polymers and their composites: Stimulus methods and applications. *Progress in Materials Science*. 2011, 56(7), 1077-1135. ISSN 0079-6425.
75. LEONG, Y. W., et al. Mechanical and thermal properties of talc and calcium carbonate filled polypropylene hybrid composites. *Journal of Applied Polymer Science*. 2004, 91(5), 3327-3336. ISSN 1097-4628.
76. LI, Y.; et al. Multiphase structure of a segmented polyurethane: effects of temperature and annealing. *Macromolecules*. 1992, 25(26), 7365-7372. ISSN 0024-9297.

77. LI, Y., et al. Preparation and characterization of coverage-controlled CaCO₃ nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2010, 345(2), 168-173. ISSN 0021-9797.
78. LIN, J. R. and L. W. CHEN. Study on shape-memory behavior of polyether-based polyurethanes. II. Influence of soft-segment molecular weight. *Journal of Applied Polymer Science*. 1998, 69(8), 1575-1586. ISSN 1097-4628.
79. LING, Z., et al. Effect of surface structure of nano-CaCO₃ particles on mechanical and rheological properties of PVC composites. *Journal of Macromolecular Science Part B: Physics*. 2010, 49(5), 970-982. ISSN 1525-609X.
80. LYU, S. G., et al S. The synthesis of vaterite and physical properties of PP/CaCO₃ composites. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 1999, 16(4), 538-542. ISSN 1975-7220.
81. MA, H., et al. Rheology, morphology and mechanical properties of compatibilized poly(vinylidene fluoride) (PVDF)/thermoplastic polyurethane (TPU) blends. *Polymer Testing*. 2008, 27(4), 441-446. ISSN 0142-9418.
82. MAGED, A. O., et al. Influence of excessive filler coating on the tensile properties of LDPE-calcium carbonate composites. *Polymer*. 2004, 45(4), 1177-1183. ISSN 0032-3861.
83. MAITI, P., et al. New biodegradable polyhydroxybutyrate/layered silicate nanocomposites. *Biomaterials*. 2007, 8(11), 3393-3400. ISSN 0142-9612.
84. MAITI, P., et al. New polylactide/layered silicate nanocomposites: role of organoclays. *Chemistry of Materials*. 2002, 14(11), 4654-4661. ISSN 0897-4756.
85. MALŪNAVIČIUS, S. Paviršiaus aktyviųjų medžiagų įtaka molinių gruntų kerpamajam stipriui. *Science – Future of Lithuania*. 2011, 3, 71-75. ISSN 2029-2341.
86. MANIAS, E. *Origins of the materials properties enhancements in polymer/clay nanocomposites* [interaktyvus] [žiūrėta 2011-03-01]. Prieiga per internetą: <http://zeus.plmsc.psu.edu/nano.html>
87. MANIAS, E., et al. Polypropylene/montmorillonite nanocomposites. Review of the Synthetic Routes and Materials Properties. *Chemistry of Materials*. 2001, 13(10), 3516-3523. ISSN 0897-4756.
88. MARTINĖNAS B. *Eksperimento duomenų statistinė analizė. Mokomoji knyga*. Vilnius: Technika, 2004, p. 9.
89. MENG, X., et al. A strategy of fabricating exfoliated thermoplastic polyurethane/clay nanocomposites via introducing maleated polypropylene. *Polymer*. 2009, 50(16), 3997-4006. ISSN 0032-3861.
90. MISHRA, A. K., et al. Effect of tethering on the structure-property relationship of TPU-dual modified Laponite clay nanocomposites prepared by ex-situ and in-situ techniques. *Polymer*. 2011, 52(4), 1071-1083. ISSN 0032-3861.
91. MISHRA, A. K., et al. Structure-property of thermoplastic polyurethane-clay nanocomposite based on covalent and dual-modified laponite. *Advanced Science Letters*. 2011, 4, 1-9. ISSN 1936-7317.
92. MONDAL, M., et al. Thermal and morphological analysis of thermoplastic polyurethane-clay nanocomposites: comparison of efficacy of dual modified laponite vs. commercial montmorillonites. *Thermochimica Acta*. 2010, 510(1-2), 185-194. ISSN 0040-6031.

93. MOSLEH, Y., et al. TPU/PCL/nanomagnetite ternary shape memory composites: studies on their thermal, dynamic-mechanical, rheological and electrical properties. *Iranian Polymer Journal*. 2014, 23(2), 137-145. ISSN 1735-5265.
94. NANDA A. K., et al. Nanostructured Polyurethane/POSS Hybrid Aqueous Dispersions Prepared by Homogeneous Solution Polymerization. *Macromolecules*. 2006, 39(20), 7037-7043. ISSN 0024-9297.
95. NEIRA-VELÁZQUEZ, M. G., et al. Surface modification of nanoclay by plasma polymerization of ethylene. *Plasma Processes and Polymers*. 2011, 8(9), 842-849. ISSN 1612-8869.
96. NIEDERMAYER, A. and A. IMMENHAUSER. *Trace element incorporation and isotopic fractionation in calcium carbonate phases (calcite, aragonite, vaterite, monohydrocalcite, ikaite and ACC)* [interaktyvus] [žiūrėta 2012-10-25]. Prieiga per internetą: <http://www.ruhr-uni-bochum.de/sediment/forschung.htmlb>
97. OGANOV, A. R., et al. High-pressure phases of CaCO₃: crystal structure prediction and experiment. *Earth and Planetary Science Letters*. 2006, 241(1-2), 95-103. ISSN 0012-821X.
98. OTHEGUY, M. E., et al. Recycling of end-of-life thermoplastic composite boats. *Plastic Rubber and Composites*. 2009, 38(9-10), 406-411. ISSN 1743-2898.
99. OVENSTONE, J., et al. Topotactic crystallisation of calcite under hydrothermal conditions. *Journal of Materials Science*. 2003, 38(12), 2743-2746. ISSN 1573-4803.
100. PANDEY, S. and S. B. MISHRA. Organic–inorganic hybrid of chitosan/organoclay bionanocomposites for hexavalent chromium uptake. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2011, 361(2), 509-520. ISSN 0021-9797.
101. PAUL, D. R. and L. M. ROBESON. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer*. 2008, 49(7), 3187-3204. ISSN 0032-3861.
102. PATTANAYAK, A. and S. C. JANA. Thermoplastic polyurethane composites of reactive silicate clays: effects of soft segments on properties. *Polymer*. 2005, 46, 5183-5193. ISSN 0032-3861.
103. PAVLIDOU, S. and C. D. PAPASPYRIDES. A review on polymer – layered silicate nanocomposites. *Progress in Polymer Science*. 2008, 33(12), 1119-1198. ISSN 0079-6700.
104. PINTO, F. C. H., et al. Montmorillonite clay-based polyurethane nanocomposite as local triamcinolone acetone delivery system. *Journal of Nanomaterials*. 2011, 15, 1-11. ISSN 1687-4129.
105. PISTOR, V., et al. Microstructure and crystallization kinetics of polyurethane thermoplastic containing trisilanol isobutyl POSS. *Journal of Nanomaterials*. 2012, 1-8. DOI:10.1155/2012/283031. ISSN 1687-4110.
106. RAN, Q., et al. Study on thermoplastic polyurethane/montmorillonite nanocomposites. *Polymer Composites*. 2008, 29(2), 119-124. ISSN 1548-0569.
107. RAY, S. S. and M. OKAMOTO. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*. 2003, 28(11), 1539-1641. ISSN 0079-6700.
108. RODRIGUES DA SILVA, G., et al. Biodegradation of polyurethanes and nanocomposites to non-cytotoxic degradation products. *Polymer Degradation and Stability*. 2010, 95(4), 491-499. ISSN 0141-3910.

109. RUIZ, F. A. Effect of calcium carbonate properties on the reinforcement of HMW-HDPE film. *Journal of Plastic Film and Sheeting*. 2000, 16(2), 134-140. ISSN 1530-8014.
110. RUTKOWSKA, M., et al. Biodegradation of polycaprolactone in sea water. *Reactive & Functional Polymers*. 1998, 38(1), 27-30. ISSN 1381-5148.
111. SAINT-MICHEL, F., et al. Mechanical properties of high density polyurethane foams: II Effect of the filler size. *Composites Science and Technology*. 2006, 66(15), 2709-2718. ISSN 0266-3538.
112. SAMAKANDE, A. Use of the RAFT technique as an efficient method to synthesise well-defined polymer-clay nanocomposites with improved properties. *Disertation for the degree of doctor of philosophy (PhD) in polymer science*, University of Stellenbosch, 2008, pp. 24-26.
113. SANCHES-ADSUAR, M. S. and N PAPON. Rheological characterization of thermoplastic polyurethane elastomers. *Polymer International*. 2000, 49(6), 591-98. ISSN 1097-0126.
114. SCAFFARO, R. and A. MAIO. Enhancing the mechanical performance of polymer based nanocomposites by plasma-modification of nanoparticles. *Polymer Testing*. 2012, 31(7), 889-894. ISSN 0142-9418.
115. SIKDAR, K., et al. Molecular Interactions Alter clay and polymer structure in polymer. *Clay Nanocomposites Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2008, 8(4), 1638-1657. ISSN 1735-7004.
116. SINGH, N., et al. Nanoparticle-Induced Controlled Biodegradation and its Mechanism in Poly(ϵ -caprolactone). *Applied Materials & Interfaces*. 2010, 2(1), 69-81. ISSN 1944-8244.
117. STRANKOWSKI, M., et al. Properties of polyamide 6 and thermoplastic polyurethane blends containing modified montmorillonites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2008, 94(3), 817-823. ISSN 1588-2926.
118. SUNG, J. H., et al. Transient rheological probing of PIB/hectoritenanocomposites. *Korea-Australia Rheology Journal*. 2008, 20(1), 27-34. ISSN 2093-7660.
119. TABUANI, D., et al. Flame retarded thermoplastic polyurethane (TPU) for cable jacketing application. *Polymer Degradation and Stability*. 2012, 97(12), 2594-2601. ISSN 0141-3910.
120. TAO, Q., et al. Effect of surfactant concentration on the stacking modes of organosilylated layered double hydroxides. *Applied Clay Science*. 2009, 45(8), 262-269. ISSN 0169-1317.
121. TATAI, L., et al. Thermoplastic biodegradable polyurethanes: the effect of chain extender structure on properties and in-vivo degradation. *Biomaterials*. 2007, 28(36), 5407-5417. ISSN 0142-9612.
122. The European plastics industry. *Plastics – the Facts 2014/2015. An analysis of European plastics production, demand and waste data* [interaktyvus]. 2015, [žiūrėta 2015-04-20]. Prieiga per internetą: http://www.plasticseurope.org/documents/document/20150227150049-final_plastics_the_facts_2014_2015_260215.pdf
123. The mineral aragonite [interaktyvus] [žiūrėta 2012-10-25]. Prieiga per internetą: <http://www.galleries.com/Aragonite>

124. The mineral calcite [interaktyvus] [žiūrėta 2012-10-25]. Prieiga per internetą: <http://www.galleries.com/Calcite>
125. TOMTEC NV. Thermoplastic sheet material provided with a support layer and use thereof. Inventors: Jean-Michel, A. Applicant:. International Publication Number WO 2013/001083 A1. 2012-06-29 [žiūrėta 2012-11-25]. Prieiga per internetą: <http://www.google.com/patents/WO2013001083A1?cl=en>
126. TROVATI, G., et al. Characterization of polyurethane resins by FTIR, TGA, and XRD. *Journal of Applied Polymer Science*. 2010, 115(1), 263-268. ISSN 1097-4628.
127. USMAN, M. A., ir kt. Optimum calcium carbonate filler concentration for flexible polyurethane foam composite. *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*. 2012, 11(3), 311-320. ISSN 2327-4085.
128. VÁCLAVÍK, V., et al. Recycled polyurethane foam as new filler in restoration mortars. *Manufacturing Engineering & Management*. 2012, 204-208.
129. VALDRÈ, G., et al. The effect of different plasma gas environments on vermiculite layer. *Applied Clay Science*. 2007, 35(1-2), 76-84. ISSN 0169-1317.
130. VALEK, R. and J. HELL. *Impact properties of polymeric nanocomposites with different shape of nanoparticles*. In *Nanocon 2011*, Septmeber 21–23, Brno, Czech Republic, EU, pp. 1–5.
131. VINCENTINI, D. S., et al. Polyaniline/thermoplastic blends: preparation and evolution of electrical conductivity. *European Polymer Journal*. 2007, 43(10), 4565-4572. ISSN 0014-3057.
132. WALDMAN, W. R. and M. DE PAOLI. Influence of compatibilizer on blends degradation during processing. *Polimeros*. 2012, 23(1), 1-6. ISSN 0104-1428.
133. WOODRUFF, M. A. and D. W. HUTMACHER. The return of a forgotten polymer – Poly caprolactone in the 21st century. *Progress in Polymer Science*. 2010, 35(10), 1217-1256. ISSN 0079-6700.
134. WU, D., et al. Nanocomposites of poli(vinyl chloride) and nanometric calcium carbonate particles: effects of chlorinated polyethylene on mechanical properties, morphology, and rheology. *Journal of Applied Polymer Science*. 2004, 92(4), 2714-2723. ISSN 1097-4628.
135. WU, K. J., et al. Biodegradability and mechanical properties of polycaprolactone composites encapsulating phosphate-solubilizing bacterium *Bacillus* sp. PG01. *Process Biochemistry*. 2007, 42(4), 669-675. ISSN 1359-5113.
136. WU, T., et al. Preparation and characterization of poly(ϵ -caprolactone)/Na⁺-MMT nanocomposites. *Applied Clay Science*. 2009, 45(3), 105-110. ISSN 0169-1317.
137. XIAO-MING, X., et al. Influence of surface-modification for calcium carbonate on the interaction between the fillers and polydimethylsiloxane. *Chinese Journal of Polymer Science*. 2008, 26(2), 145-152. ISSN 1439-6203.
138. XIE, X. L., et al. Rheological and mechanical properties of PVC/CaCO₃ nanocomposites prepared by in situ polymerization. *Polymer*. 2004, 45(19), 6665-6673. ISSN 0032-3861.
139. YALCIN, B. and M. CAKMAK. The role of plasticizer on the exfoliation and dispersion and fracture behavior of clay particles in PVC matrix: a comprehensive morphological study. *Polymer*. 2004, 45(9), 6623-6638. ISSN 0032-3861.

140. YOON, P. J. and C. D. HAN. Effect of thermal history on the rheological behaviour of thermoplastic polyurethanes. *Macromolecules*. 2000, 33, 2171-2183. ISSN 0024-9297.
141. YOUNG-HEE, L., et al. Effect of hot pressing/melt mixing on the properties of thermoplastic polyurethane. *Macromolecular Research*. 2009, 17(8), 616-622. ISSN 2092-7673.
142. ZEBARJAD, S. M. and S. A. SAIJADI. On the strain rate sensitivity of HDPE/CaCO₃ nanocomposites. *Materials Science and Engineering A*. 2008, 475, 365-367. ISSN 0921-5093.
143. ZHANG, J., et al. Polymerically modified layered silicates: an effective Route to Nanocomposites. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2008, 8, 1597-1615. ISSN 1533-4899.
144. ZHANG, X., et al. The synthesis and characterization of polyurethane/clay nanocomposites. *Polymer International*. 2003, 52(5), 790-794. ISSN 1097-0126.
145. ZHOU, Q. and M. XANTHOS. Nanoclay and crystallinity effects on the hydrolytic degradation of polylactides. *Polymer Degradation and Stability*. 2008, 93(8), 1450-1459. ISSN 0141-3910.
146. ZIA, K. M., et al. Methods for polyurethane and polyurethane composites, recycling and recovery: A review. *Reactive & Functional Polymers*. 2007, 67(8), 675-692. ISSN 1381-5148.

MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS

STRAIPSNIAI

Mokslinės informacijos instituto (ISI) pagrindinio sąrašo leidiniuose

1. Betingytė (Skrockienė), Vitalija; Žukienė, Kristina; Jankauskaitė, Virginija; Milašienė, Daiva; Mickus, Kazys Vytautas; Gulbinienė, Ada. Influence of calcium carbonate fillers on the properties of recycled poly(ϵ -caprolactone) based thermoplastic polyurethane // Materials science = Medžiagotyra / Kaunas University of Technology, Academy of Sciences of Lithuania. Kaunas : KTU. ISSN 1392-1320. 2012, Vol. 18, no. 3, p. 243-249. [Science Citation Index Expanded (Web of Science); INSPEC]. IF: 0,522.
2. Žukienė, Kristina; Jankauskaitė, Virginija; Betingytė (Skrockienė), Vitalija; Baltušnikas, Arūnas. Properties of recycled polycaprolactone-based thermoplastic polyurethane filled with montmorillonites // Journal of Applied Polymer Science. Malden : Wiley-Blackwell. ISSN 0021-8995. 2013, Vol. 128, iss. 3, p. 2186-2196. [Science Citation Index Expanded (Web of Science)]. IF: 1,395.
3. Skrockienė, Vitalija; Žukienė, Kristina; Jankauskaitė, Virginija; Baltušnikas, Arūnas; Petraitienė, Satsė. Properties of mechanically recycled polycaprolactone based thermoplastic polyurethane/polycaprolactone blends and their nanoconposites // Journal of Elastomers and Plastics. Sage. ISSN 0095-2443. 2015, DOI: 10.1177/0095244314568691, p. 1-21.
4. Skrockienė, Vitalija; Žukienė, Kristina. Properties of recycled thermoplastic polyurethane filled with plasma treated bentonite // Plasma Processes and Polymers: Wiley-VCH. ISSN 1612-8869. 2015, DOI: 10.1002/ppap.201500020, p. 1-9.

Kituose Mokslinės informacijos instituto (ISI) duomenų bazėse referuojamuose leidiniuose[Proceedings ir kt.]

1. Betingytė (Skrockienė), Vitalija; Žukienė, Kristina. Effect of fillers on the melt flow index of recycled polycaprolactone based thermoplastic polyurethane // Polymer Chemistry and Technology : proceedings of scientific conference Chemistry and Chemical Technology, Kaunas University of Technology, 27 May 2011 / Kaunas University of Technology. Kaunas : Technologija. ISSN 2029-2457. 2011, p. 96-100. [Conference Proceedings Citation Index].

Kituose recenzuojamuose mokslo leidiniuose

Konferencijų pranešimų medžiagoje

1. Betingytė (Skrockienė), Vitalija; Žukienė, Kristina; Lisauskaitė, Aistė. Biologiškai skaidžių polimerų ir sluoksnių silikatų nanokompozitų struktūra ir savybės. Apžvalga // Gaminių technologijos ir dizainas 2011 : konferencijos

pranešimų medžiaga / Kauno technologijos universitetas. Kaunas : Technologija. ISSN 1822-492X. 2011, p. 157-162.

2. Lisauskaitė, Aistė; Žukienė, Kristina; Betingytė (Skrockienė), Vitalija. Kalcio karbonato užpildų dalelių dydžio įtaka antrinio termoplastinio poli-6-heksanolidinio poliuretano savybėms // Gaminių technologijos ir dizainas : konferencijos pranešimų medžiaga / Kauno technologijos universitetas. Kaunas : Technologija. ISSN 1822-492X. 2012, p. 6-9.

Kituose periodiniuose leidiniuose, vienkartinuose straipsnių rinkiniuose ir kt.

1. Jankauskaitė, Virginija; Žukienė, Kristina; Betingytė (Skrockienė), Vitalija; Laukaitienė, Agnė. Recycled thermoplastic polyurethane/montmorillonite nanocomposites // Polymery i kompozyty konstrukcyjne : monografia / Ed. G. Wrobla. Cieszyn : Logos Press, 2011. ISBN 9788360917053. p. 193-199.

MATAVIMO REZULTATŲ STATISTINĖ ANALIZĖ

1.1 lentelė. 3.1 pav. pateiktų matavimo rezultatų statistinė analizė

| Mišinys | Perdirbimo trukmė, s | Bendroji santykinė paklaida δ_b , % |
|----------|----------------------|--|
| aTPU-PCL | 0 | 2,3 |
| | 100 | 5,8 |
| | 280 | 6,3 |
| | 360 | 5,2 |
| | 460 | 2,9 |
| | 660 | 2,4 |
| | 960 | 3,1 |
| | 1400 | 2,9 |

1.2 lentelė. 3.4 pav. pateiktų matavimo rezultatų statistinė analizė

| Mišinys | Perdirbimo trukmė, s | Bendroji santykinė paklaida δ_b , % |
|-----------|----------------------|--|
| TPU-PCL-1 | - | 2,8 |
| TPU-PCL-2 | - | 3,1 |
| aTPU-PCL | 280 | 3,3 |
| | 660 | 2,9 |
| | 960 | 3,4 |
| | 1400 | 3,1 |

1.3 lentelė. 3.11 pav. pateiktų matavimo rezultatų statistinė analizė

| Mišinys | Perdirbimo trukmė, s | Bendroji santykinė paklaida δ_b , % |
|---------------|----------------------|--|
| aTPU-PCL:N116 | 660 | 7,7 |
| | 960 | 9,2 |
| | 1400 | 6,6 |
| aTPU-PCL:C30B | 660 | 9,9 |
| | 960 | 9,7 |
| | 1400 | 5,1 |

1.4 lentelė. 3.13 pav. pateiktų matavimo rezultatų statistinė analizė

| Mišinys | Perdirbimo trukmė, s | Hidrolizės trukmė, h | Bendroji santykinė paklaida δ_b , % |
|---------------|----------------------|----------------------|--|
| aTPU-PCL:N116 | 660 | 160 | 8,5 |
| | | 340 | 7,7 |
| | | 500 | 7,8 |
| | | 670 | 5,9 |
| | 960 | 160 | 9,9 |
| | | 340 | 10,0 |
| | | 500 | 7,3 |
| | | 670 | 6,9 |

1.4 lentelės tęsinys

| | | | |
|---------------|------|-----|------|
| aTPU-PCL:N116 | 1400 | 160 | 6,4 |
| | | 340 | 9,5 |
| | | 500 | 10,2 |
| | | 670 | 5,8 |
| aTPU-PCL:C30B | 660 | 160 | 11,0 |
| | | 340 | 10,2 |
| | | 500 | 7,9 |
| | | 670 | 8,8 |
| | 960 | 160 | 9,3 |
| | | 340 | 5,4 |
| | | 500 | 6,1 |
| | | 670 | 6,3 |
| | 1400 | 160 | 5,6 |
| | | 340 | 8,5 |
| | | 500 | 10,0 |
| | | 670 | 9,9 |

1.5 lentelė. 3.22 pav. pateiktų matavimo rezultatų statistinė analizė

| Mišinys | Užpildų kiekis, mas % | Hidrolizės trukmė, h | Bendroji santykinė paklaida δ_b , % |
|---------------|-----------------------|----------------------|--|
| aTPU-PCL:N116 | 0 | 160 | 4,9 |
| | | 340 | 5,1 |
| | | 500 | 6,1 |
| | | 670 | 4,7 |
| | 1 | 160 | 5,2 |
| | | 340 | 6,0 |
| | | 500 | 5,9 |
| | | 670 | 4,9 |
| | 3 | 160 | 4,7 |
| | | 340 | 4,9 |
| | | 500 | 5,3 |
| | | 670 | 5,4 |
| | 5 | 160 | 6,4 |
| | | 340 | 6,7 |
| | | 500 | 5,5 |
| | | 670 | 5,9 |

1.6 lentelė. 3.23 pav. pateiktų matavimo rezultatų statistinė analizė

| Mišinys | Užpildų kiekis, mas % | Hidrolizės trukmė, h | Bendroji santykinė paklaida δ_b , % |
|---------------|-----------------------|----------------------|--|
| aTPU-PCL:C10A | 0 | 160 | 7,5 |
| | | 340 | 3,6 |
| | | 500 | 10,7 |
| | | 670 | 7,6 |

1.6 lentelės tęsinys

| | | | |
|---------------|---|-----|-------|
| aTPU-PCL:C10A | 1 | 160 | 3,9 |
| | | 340 | 4,1 |
| | | 500 | 3,9 |
| | | 670 | 4,6 |
| | 3 | 160 | 10,1 |
| | | 340 | 5,2 |
| | | 500 | 6,2 |
| | | 670 | 6,2 |
| | 5 | 160 | 6,6 |
| | | 340 | 4,7 |
| | | 500 | 6,8 |
| | | 670 | 5,6 |
| aTPU-PCL:C15A | 1 | 160 | 8,5 |
| | | 340 | 7,7 |
| | | 500 | 6,3 |
| | | 670 | 8,9 |
| | 3 | 160 | 10,6 |
| | | 340 | 10,5 |
| | | 500 | 5,5 |
| | | 670 | 4,5 |
| | 5 | 160 | 11,1 |
| | | 340 | 9,0 |
| | | 500 | 7,1 |
| | | 670 | 7,9 |
| aTPU-PCL:C30B | 1 | 160 | 6,6 |
| | | 340 | 9,0 |
| | | 500 | 6,5 |
| | | 670 | 6,8 |
| | 3 | 160 | 5,3 |
| | | 340 | 6,9 |
| | | 500 | 8,1 |
| | | 670 | 10,9 |
| | 5 | 160 | 5,0 |
| | | 340 | 10,0 |
| | | 500 | 10,12 |
| | | 670 | 9,0 |

1.7 lentelė. 3.37 pav. pateiktų matavimo rezultatų statistinė analizė

| Mišinys | Temperatūra T , °C | Bendroji santykinė paklaida δ_b , % |
|----------|----------------------|--|
| aTPU-PCL | 100 | 9,8 |
| | 120 | 7,3 |
| | 140 | 9,1 |
| | 160 | 10,3 |

1.7 lentelės tęsinys

| | | |
|---------------|-----|------|
| aTPU-PCL | 180 | 8,8 |
| | 200 | 11,0 |
| | 220 | 9,7 |
| | 240 | 9,3 |
| aTPU-PCL:2TVH | 100 | 10,0 |
| | 120 | 7,4 |
| | 140 | 8,1 |
| | 160 | 7,9 |
| | 180 | 8,5 |
| | 200 | 8,9 |
| | 220 | 10,2 |
| aTPU-PCL:FH32 | 100 | 7,3 |
| | 120 | 7,7 |
| | 140 | 9,7 |
| | 160 | 11,1 |
| | 180 | 10,6 |
| | 200 | 9,9 |
| | 220 | 10,1 |
| | 240 | 9,0 |

1.8 lentelė. 3.37 pav. pateiktų matavimo rezultatų statistinė analizė

| Mišinys | Užpildų kiekis mas % | Temperatūra T , °C | Bendroji santykinė paklaida δ_b , % |
|---------------|----------------------|----------------------|--|
| aTPU-PCL:2TVH | 0 | 20 | 6,8 |
| | | 50 | 10,1 |
| | | 60 | 8,8 |
| | | 65 | 10,0 |
| | 2 | 20 | 7,0 |
| | | 50 | 7,9 |
| | | 60 | 8,1 |
| | | 65 | 9,5 |
| | 4 | 20 | 6,5 |
| | | 50 | 6,1 |
| | | 60 | 9,7 |
| | | 65 | 11,0 |
| | 6 | 20 | 7,3 |
| | | 50 | 7,0 |
| | | 60 | 8,9 |
| | | 65 | 9,6 |
| aTPU-PCL:FH32 | 0 | 20 | 5,9 |
| | | 50 | 6,4 |
| | | 60 | 6,9 |
| | | 65 | 7,5 |

1.8 lentelės tęsinys

| | | | |
|---------------|---|----|------|
| aTPU-PCL:FH32 | 2 | 20 | 10,1 |
| | | 50 | 8,9 |
| | | 60 | 6,9 |
| | | 65 | 7,7 |
| aTPU-PCL:FH32 | 4 | 20 | 6,0 |
| | | 50 | 5,7 |
| | | 60 | 8,0 |
| | | 65 | 9,9 |
| | 6 | 20 | 9,2 |
| | | 50 | 10,1 |
| | | 60 | 9,9 |
| | | 65 | 10,3 |

1.9 lentelė. 3.38 pav. pateiktų matavimų rezultatų statistinė analizė

| Mišinys | Užpildų kiekis, mas % | Hidrolizės trukmė, h | Bendroji santykinė paklaida δ_b , % |
|---------------|-----------------------|----------------------|--|
| aTPU-PCL:2TVH | 0 | 160 | 1,3 |
| | | 340 | 9,2 |
| | | 500 | 3,9 |
| | | 670 | 6,4 |
| | 2 | 160 | 11,7 |
| | | 340 | 5,7 |
| | | 500 | 7,4 |
| | | 670 | 5,4 |
| | 4 | 160 | 8,0 |
| | | 340 | 10,8 |
| | | 500 | 2,4 |
| | | 670 | 6,5 |
| | 6 | 160 | 6,7 |
| | | 340 | 5,1 |
| | | 500 | 4,8 |
| | | 670 | 8,6 |
| aTPU-PCL:2TVH | 2 | 160 | 3,5 |
| | | 340 | 8,8 |
| | | 500 | 10,5 |
| | | 670 | 5,2 |
| | 4 | 160 | 6,4 |
| | | 340 | 4,7 |
| | | 500 | 11,3 |
| | | 670 | 7,3 |
| | 6 | 160 | 8,5 |
| | | 340 | 11,9 |
| | | 500 | 5,1 |
| | | 670 | 6,4 |

KREIVIŲ APROKSIMAVIMO LYGČIŲ KOEFICIENTAI

2.1 lentelė. 3.1 pav. pateiktos kreivės aproksimavimo lygties koeficientai

| MFI (g/10 min) | <i>Koeficientai</i> | | | R^2 |
|----------------|---------------------|----------|----------|---------|
| | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>c</i> | |
| | | -160,10 | 137,45 | -3,5164 |

2.2 lentelė. 3.4 pav. pateiktų kreivių aproksimavimo lygčių koeficientai

| Mišinys | Perdirbimo laikas, s | <i>Koeficientas</i> | R^2 |
|-----------|----------------------|---------------------|-------|
| | | <i>a</i> | |
| TPU-PCL-1 | - | 0,0005 | 0,90 |
| TPU-PCL-2 | - | 0,009 | 0,95 |
| aTPU-PCL | 280 | 0,0017 | 0,97 |
| | 660 | 0,0013 | 0,99 |
| | 960 | 0,0011 | 0,93 |
| | 1400 | 0,0004 | 0,91 |

2.3 lentelė. 3.11 pav. pateiktų kreivių aproksimavimo lygčių koeficientai

| Kompozitas | <i>Koeficientai</i> | | | R^2 |
|---------------|---------------------|----------|----------|-------|
| | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>c</i> | |
| aTPU-PCL:N116 | -0,000007 | 0,0226 | 8,7826 | 0,88 |
| aTPU-PCL:C30B | 0,00002 | -0,0328 | 34,853 | 0,99 |

2.4 lentelė. 3.13 pav. pateiktų kreivių aproksimavimo lygčių koeficientai

| Kompozitas | Perdirbimo laikas, s | <i>Koeficientai</i> | | | R^2 |
|---------------|----------------------|---------------------|----------|----------|-------|
| | | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>c</i> | |
| aTPU-PCL:N116 | 660 | 0,000001 | 0,000009 | 0,0124 | 0,98 |
| | 720 | 0,000001 | 0,0003 | 0,0289 | 0,86 |
| | 960 | 0,000002 | 0,0005 | 0,0203 | 0,90 |
| | 1400 | 0,000001 | 0,0004 | 0,0111 | 0,99 |
| aTPU-PCL:N116 | 660 | 0,000002 | 0,0003 | 0,0170 | 0,99 |
| | 720 | 0,000004 | 0,0004 | 0,0121 | 0,99 |
| | 620 | 0,000004 | 0,0004 | 0,0057 | 0,99 |
| | 1400 | 0,000006 | 0,00001 | 0,046 | 0,99 |

2.5 lentelė. 3.18 pav. pateiktų kreivių aproksimavimo lygčių koeficientai

| Kompozitas | <i>Koeficientai</i> | | R^2 |
|---------------|---------------------|----------|-------|
| | <i>a</i> | <i>b</i> | |
| aTPU-PCL:N116 | -0,0061 | 47,937 | 0,93 |
| aTPU-PCL:C30B | -0,0119 | 46,332 | 0,91 |

2.7 lentelė. 3.22 pav. pateiktų kreivių aproksimavimo lygčių koeficientai

| Mišinys | Užpildų kiekis, mas % | Koeficientai | | | R^2 |
|---------------|--------------------------|--------------|----------|----------|-------|
| | | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>c</i> | |
| aTPU-PCL:N116 | 0 | - | 0,0004 | -0,0117 | 0,92 |
| | 1 | - | 0,0007 | -0,496 | 0,94 |
| | 3 | 0,000001 | -0,0004 | 0,0111 | 0,99 |
| | 5 | 0,000001 | -0,0004 | 0,0341 | 0,87 |

2.8 lentelė. 3.23 pav. pateiktų kreivių aproksimavimo lygčių koeficientai

| Mišinys | Užpildų kiekis, mas % | Koeficientai | | R^2 |
|---------------|--------------------------|--------------|----------|-------|
| | | <i>a</i> | <i>b</i> | |
| aTPU-PCL:C10A | 0 | 0,0042 | 0,0261 | 0,98 |
| | 1 | 0,0053 | 0,0346 | 0,98 |
| | 3 | 0,0153 | 0,0322 | 0,99 |
| | 5 | 0,0702 | -0,5616 | 0,99 |
| aTPU-PCL:C15A | 1 | 0,0047 | -0,0411 | 0,99 |
| | 3 | 0,0051 | -0,00118 | 0,99 |
| | 5 | 0,0056 | 0,0659 | 0,98 |
| aTPU-PCL:C30B | 1 | 0,005 | -0,0387 | 0,97 |
| | 3 | 0,0065 | -0,0203 | 0,99 |
| | 5 | 0,0139 | -0,3876 | 0,98 |

2.9 lentelė. 3.36 pav. pateiktų kreivių aproksimavimo lygčių koeficientai

| Mišinys | Koeficientai | | | R^2 |
|---------------|--------------|----------|----------|-------|
| | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>c</i> | |
| aTPU-PCL | 0,005 | -1,1769 | 72,316 | 0,93 |
| aTPU-PCL:2TVH | 0,0044 | -1,057 | 67,622 | 0,94 |
| aTPU-PCL:FH32 | 0,0045 | -1,0848 | 70,181 | 0,92 |

2.10 lentelė. 3.37 pav. pateiktų kreivių aproksimavimo lygčių koeficientai

| Mišinys | Užpildų kiekis, mas % | Koeficientai | | R^2 |
|---------------|--------------------------|--------------|----------|-------|
| | | <i>a</i> | <i>b</i> | |
| aTPU-PCL:2TVH | 0 | -0,7539 | 52,629 | 0,99 |
| | 2 | -0,6245 | 46,207 | 0,97 |
| | 4 | -0,6946 | 51,598 | 0,98 |
| | 6 | -0,6448 | 50,721 | 0,99 |
| aTPU-PCL:2TVH | 2 | -0,8777 | 63,792 | 0,99 |
| | 4 | -0,8666 | 64,068 | 0,99 |
| | 6 | -0,8707 | 64,594 | 0,97 |

2.11 lentelė. 3.38 pav. pateiktų kreivių aproksimavimo lygčių koeficientai

| Mišinys | Užpildų kiekis, mas % | Koeficientai | | R^2 |
|---------------|--------------------------|--------------|----------|-------|
| | | <i>a</i> | <i>b</i> | |
| aTPU-PCL:2TVH | 0 | 0,0009 | -0,0765 | 0,88 |
| | 2 | 0,0007 | -0,0399 | 0,94 |
| | 4 | 0,0006 | -0,0071 | 0,99 |
| | 6 | 0,0006 | -0,0169 | 0,96 |
| aTPU-PCL:2TVH | 2 | 0,0007 | -0,0436 | 0,96 |
| | 4 | 0,0008 | -0,0347 | 0,97 |
| | 6 | 0,0008 | -0,0371 | 0,97 |