



**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS**  
**CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS**

**Tomas Budnikas**

**PLASTIFIKUOTO CELIULIOZĖS ACETATO KOMPOZICIJOS**  
**MAISTO PAKUOTĖMS**

Magistro projektas

**Vadovas**

Dr. Paulius Pavelas Danilovas

**KAUNAS, 2016**

**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS**  
**CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS**

**PLASTIFIKUOTO CELIULIOZĖS ACETATO**  
**KOMPOZICIJOS MAISTO PAKUOTĖMS**

Magistro projektas  
Chemijos inžinerija (621H81004)

**Vadovas**

Dr. Paulius Pavelas Danilovas

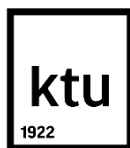
**Recenzentas**

Dr. Justa Širvaitytė

**Projektą atliko**

Tomas Budnikas

**KAUNAS, 2016**



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS  
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Tomas Budnikas

Studijų programa Cheminė technologija ir inžinerija (kodas 621H81004)

Baigiamojo darbo „Plastifikuoto celiuliozės acetato kompozicijos maisto  
pakuotėms“

**AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA**

2016 m. \_\_\_\_\_ mėn. \_\_ d.

Kaunas

Patvirtinu, kad mano **Tomo Budniko** baigiamasis darbas tema „Plastifikuoto celiuliozės acetato kompozicijos maisto pakuotėms“ yra parašytas visiškai savarankiškai, o visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena darbo dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymu nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

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

---

(studento vardas ir pavardė, įrašyti ranka)

---

(parašas)

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

## CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

**Tvirtinu:**

**Cheminės technologijos fakulteto dekanas**

**Prof. E.Valatka**

**Suderinta:**

..... katedros vedėjas

prof. J.V. Gražulevičius

**Dekano įsakymas Nr. ST17-F-02-3**

**2016 m. balandžio mėn. 16 d.**

2016 m. balandžio mėn. 16 d.

## MAGISTRO BAIGIAMOJO DARBO UŽDUOTIS

Išduota studentui **Tomui Budnikui**

1. Darbo tema: Plastifikuoto celiuliozės acetato kompozicijos maisto pakuotėms
2. Darbo tikslas ir uždaviniai:

**Darbo tikslas:** Ištirti plastifikuoto celiuliozės diacetato kompozicijų formavimo sąlygas ir suformuoti sąlyčiui su maisto produktais skirtas plastifikuoto celiuliozės diacetato plėveles bei ištirti jų savybes; pasiūlyti termoplastinių gaminių iš plastifikuoto celiuliozės diacetato formavimo technologiją ir ją patikrinti gamybinio bandymo metu.

3. Darbo sudėtinės dalys:

3.1. Literatūros analizė:

3.1.1. Celiuliozės acetatas

3.1.2. Celiuliozės acetato plastikliai

3.1.3. Antimikrobinės medžiagos maisto pakuotėms

3.2. Metodinė dalis

3.3. Eksperimentinė dalis:

3.3.1. Iš acetoninių tirpalų suformuotos plastifikuoto celiuliozės diacetato kompozicijos

3.3.2. Mechaniniu būdu plastifikuoto celiuliozės diacetato kompozicijos

3.4. Išvados

3.5. Bibliografinių nuorodų sąrašas.

3.6. Grafinė dalis:

Sąlyčiui su maisto produktais skirtų termoplastinių gaminių iš plastifikuoto celiuliozės diacetato formavimo technologinė schema

Užduoties išdavimo data 2016 m. balandžio mėn. 16 d.

Užbaigto darbo pateikimo terminas 2016 m. gegužės 19 d.

Vadovas: Dr. Paulius Pavelas Danilovas

(vardas, pavardė)

2016-04-16\_\_\_\_\_

(parašas, data)

Užduotį gavau: Tomas Budnikas

(studento vardas, pavardė)

2016-04-16\_\_\_\_\_

(parašas, data)

# TURINYS

<b>IVADAS</b> .....	<b>15</b>
<b>1. LITERATŪROS APŽVALGA</b> .....	<b>17</b>
1.1 Celiuliozės acetatas .....	17
1.2 Celiuliozės acetato plastikliai .....	17
1.3 Antimikrobiniai junginiai veikliosioms pakuotėms .....	22
1.3.1 Augalinės kilmės „bio-aktyvios“ medžiagos .....	22
1.3.2 Sidabro turinčios antimikrobinės medžiagos .....	24
<b>2. NAUDOTOS MEDŽIAGOS IR EKSPERIMENTŲ METODIKOS</b> .....	<b>29</b>
2.1 Naudotos medžiagos .....	29
2.2 Celiuliozės diacetato plėvelių acetoninių liejimo kompozicijų paruošimas .....	29
2.3 Nelakių medžiagų kiekio tirpale nustatymas .....	29
2.4 Tirpalų reologinių savybių tyrimas .....	30
2.5 Celiuliozės diacetato plėvelių formavimas .....	30
2.6 Plėvelių mechaninių savybių tyrimas .....	31
2.7 Termogravimetrinė analizė .....	31
2.8 Masinio takumo rodiklio nustatymas .....	31
2.9 Antimikrobinų savybių nustatymas .....	32
2.10 Mechaniniu būdu plastifikuoto celiuliozės diacetato kompozicijų ruošimas .....	32
2.10.1 Smulkintuve plastifikuotas celiuliozės diacetatas .....	32
2.10.2 Eksruderyje plastifikuotas celiuliozės diacetatas .....	32

<b>3. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS .....</b>	<b>34</b>
<b>3.1 Celiuliozės diacetato acetoninių tirpalų ir iš jų suformuotų plastifikuoto celiuliozės diacetato plėvelių tyrimai .....</b>	<b>34</b>
3.1.1 Celiuliozės diacetato acetoninių tirpalų reologinių savybių tyrimas .....	34
3.1.2 Plėvelių optimalių liejimo sąlygų parinkimo tyrimas .....	35
3.1.3 Plastifikuoto celiuliozės diacetato plėvelių iš acetoninių kompozicijų formavimas ir tyrimai.....	37
3.1.4 Plastifikuoto celiuliozės diacetato plėvelių su antimikrobiniais junginiais tyrimai .....	41
3.1.5 Įvairios sudėties celiuliozės diacetato plėvelių mikrobiologiniai tyrimai.....	51
<b>3.2 Mechanškai triacetinu plastifikuoto celiuliozės diacetato kompozicijų tyrimai .....</b>	<b>53</b>
<b>3.3 Gaminių iš plastifikuoto celiuliozės diacetato formavimas taikant pramoninę injekcinio liejimo technologiją ir suformuotų gaminių tyrimai .....</b>	<b>57</b>
<b>4. TECHNOLOGIJŲ REKOMENDACIJOS.....</b>	<b>60</b>
<b>IŠVADOS .....</b>	<b>63</b>
<b>LITERATŪROS SĄRAŠAS .....</b>	<b>65</b>

## PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS

<b>1-1 pav.</b> Celiuliozės diacetato struktūrinė formulė.....	17
<b>1-2 pav.</b> Dietilftalato struktūrinė formulė.....	20
<b>1-3 pav.</b> Trietilcitrato struktūrinė formulė.....	20
<b>1-4 pav.</b> Tributilcitrato struktūrinė formulė.....	20
<b>1-5 pav.</b> Diacetino struktūrinė formulė.....	21
<b>1-6 pav.</b> Triacetino struktūrinė formulė.....	21
<b>1-7 pav.</b> Kmylių aliejaus pagrindinių komponentų struktūrinės formulės .....	23
<b>1-8 pav.</b> Linalolio struktūrinė formulė.....	23
<b>1-9 pav.</b> Įvairūs antimikrobinų sidabro nanodalelių veikimo mechanizmai .....	24
<b>1-10 pav.</b> Stiklo dalelėse imobilizuotų sidabro jonų antimikrobinis veikimas.....	25
<b>1-11 pav.</b> Sidabro chloridu padengto TiO <sub>2</sub> dalelių mikroskopinė nuotrauka .....	26
<b>1-12 pav.</b> Antimikrobinės dangos veikimo schema .....	27
<b>1-13 pav.</b> Ceolito jonų mainų mechanizmas.....	27
<b>1-14 pav.</b> Sidabro ceolito dalelių „AgION Antimicrobial Type AJ“ antimikrobinis veiksmingumas prieš Staphylococcus aureus bakterijas.....	28
<b>3-1 pav.</b> Plastifikuoto DAC bandinių mechaninės charakteristikos: a) tampros modulis; b) stipris tempiant; c) ištįsa trūkimo metu.....	38
<b>3-2 pav.</b> Įvairios sudėties DAC plėvelių termogramos: a) DAC-0, b) DAC-T30, c) DAC-D30, d) DAC-DEF30.....	39
<b>3-3 pav.</b> Linalolio ir linalolio su 1 % AgNO <sub>3</sub> baktericidinis veikimas Staphylococcus aureus bakterijų atžvilgiu.....	42
<b>3-4 pav.</b> DAC plėvelių su eteriniais aliejais mechaninės charakteristikos: a) tampros modulis, b) stipris tempiant, c) ištįsa trūkimo metu.....	43
<b>3-5 pav.</b> DAC plėvelių su sidabro jonų turinčiu ceolitu mechaninės charakteristikos: a) tampros modulis, b) stipris tempiant, c) ištįsa trūkimo metu.....	45
<b>3-6 pav.</b> DAC plėvelių su eteriniais aliejais TG kreivės: a) DAC-T25-AK5, b) DAC-T25-AL5 .....	47
<b>3-7 pav.</b> Triacetinu plastifikuoto DAC su skirtingu Ag-Ceo dalelių kiekiu a) TG, b) DTG kreivės .....	49
<b>3-8 pav.</b> Dietilftalatu plastifikuoto DAC su skirtingu Ag-Ceo dalelių kiekiu: a) TG, b) DTG kreivės .....	50



<b>3-9 pav.</b> Plastifikuoto DAC plėvelių su kmynų aliejumi ir linaloliu antibakterinių tyrimų difuzijos į agarą metodu rezultatai: a) kontrolė (DAC-T30); b) DAC-T25-AL5; c) DAC-T25-AK5 .....	52
<b>3-10 pav.</b> Plėvelių inhibicijos zonos <i>Escherichia coli</i> bakterijų atžvilgiu: 1- tolygus paviršinis bakterijų sėjimas ant agaro, 2- paviršinis bakterijų sėjimas braukant ruoželiais, a) DAC-Ag12 plėvelės, b) DAC-0 kontrolinės plėvelės bandiniai. Punktyrinė linija žymi plėvelių bandinių perimetrą.....	52
<b>3-11 pav.</b> Plėvelių inhibicijos zonos <i>Staphylococcus aureus</i> bakterijų atžvilgiu: 1- tolygus paviršinis bakterijų sėjimas ant agaro, 2- paviršinis bakterijų sėjimas braukant ruoželiais, a) DAC-Ag12 plėvelės, b) DAC-0 kontrolinės plėvelės bandiniai. Punktyrinė linija žymi plėvelių bandinių perimetrą.....	53
<b>3-12 pav.</b> Mechanškai triacetinu plastifikuoto DAC kompozicijų (a) TG ir (b) DTG kreivės .....	56
<b>3-13 pav.</b> Suformuotų užspaudžiamų dangtelių brėžinys.....	57
<b>3-14 pav.</b> Skirtingais temperatūriniais režimais (3-10 lentelė): 1) 195/200/225, 2) 175/180/190, 3) 175/180/200, 4) 175/200/210, 5) 175/210/220 pagamintų dangtelių TG (a) ir DTG (b) kreivės.....	58
<b>4-1 pav.</b> Rekomendacinių technologinių linijų schema.....	61

## LENTELIŲ SĄRAŠAS

<b>1-1 lentelė.</b> Celiuliozės acetato plastiklių literatūros apžvalga .....	18
<b>1-2 lentelė.</b> „JMAC Composite PG“ sudėtis ir savybės.....	26
<b>1-3 lentelė.</b> „AgION“ antimikrobinių medžiagų naikinamų kultūrų sąrašas .....	27
<b>2-1 lentelė.</b> Skirtingų kompozicijų DAC plėvelių sudėtis.....	30
<b>2-2 lentelė.</b> Ekstruderio kaitinimo zonų temperatūrų vertės .....	33
<b>3-1 lentelė.</b> Celiuliozės diacetato acetoninių tirpalų dinaminės klampos matavimų duomenys. .....	34
<b>3-2 lentelė.</b> Celiuliozės diacetato plėvelių liejimo sąlygos ir suformuotų plėvelių charakteristikos.....	36
<b>3-3 lentelė.</b> Grynų DAC plėvelių ir plastifikuoto DAC plėvelių termogravimetrinės analizės duomenys .....	40
<b>3-4 lentelė.</b> Termoplastikų masinio takumo rodiklių reikšmės .....	41
<b>3-5 lentelė.</b> Plastifikuotų DAC plėvelių su augalinės kilmės antimikrobiniais junginiais termogravimetrinės analizės duomenys .....	47
<b>3-6 lentelė.</b> Plastifikuoto DAC plėvelių su Ag-Ceo dalelėmis termogravimetrinės analizės duomenys .....	48
<b>3-7 lentelė.</b> Įvairios sudėties DAC plėvelių mikrobiologinių tyrimų pagal ASTM 2149-01 rezultatai.....	51
<b>3-8 lentelė.</b> Mechanškai triacetinu plastifikuoto DAC masinio takumo rodiklio nustatymas .....	54
<b>3-9 lentelė.</b> Mechanškai triacetinu plastifikuoto DAC termogravimetrinės analizės duomenys .....	55
<b>3-10 lentelė.</b> Dangtelių formavimo metu palaikytų injekcinio liejimo mašinos kaitinimo zonų temperatūrų vertės .....	57

## SANTRUMPOS

**Ag<sup>+</sup>** – sidabro jonai

**Ag-Ceo** – sidabro ceolitas

**AM** – antimikrobinė medžiaga

**CA** – celiuliozės acetatas

**DA** – diacetinas

**DAC** – celiuliozės diacetatas

**DAC-skiep-PLLA** – celiuliozės diacetatas-skiep-poli(L-laktidas)

**DEF** – dietilftalatas

**DTG** – diferencinė termograma

**MTR** – masinio takumo rodiklis

**nAg** – sidabro nanodalelės

**P(VAc-ko-VOH)-skiep-PLLA** – polivinilacetatas-ko-viniloalkoholis-skiep-poli (L-laktidas)

**P(VP-ko-MMA)** – poli(N-vinilpirolidon-ko-metilmetakrilatas)

**P(VP-ko-VAc)** – poli(N-vinilpirolidon-ko-vinilacetatas)

**PACMO** – poli(akriloilmarfolinas)

**PEG** – polietilenglikolis

**PL** – pakeitimo laipsnis

**PMMA** – polimetilmetakrilatas

**PVAc** – polivinilacetatas

**PVP** – poli(N-vinilpirolidonas)

**PVPVAc-skiep-PCL** – polivinilpirolidonas-ko-vinilacetatas)-skiep(polikaprolaktamas)

**TA** – triacetinas

**TBC** – tributilcitratas

**TEC** – trietilcitratas

**TG** – termograma

Budnikas Tomas. Plastifikuoto celiuliozės acetato kompozicijos maisto pakuotėms. Magistro baigiamasis projektas/ vadovas dr. Paulius Pavelas Danilovas; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Mokslo kryptis ir sritis: Chemijos ir procesų inžinerija, Technologijos mokslai

Reikšminiai žodžiai: *antimikrobinės maisto pakuotės, celiuliozės diacetatas, celiuliozės acetatas, plastifikuotas celiuliozės acetatas, plastifikuotas celiuliozės diacetatas, triacetinas, kmynų eterinis aliejus, linalolis, sidabro jonai.*

Kaunas, 2016. 68 p.

## **Santrauka**

Magistro baigiamajame darbe atlikus literatūros apžvalgą parinkti bioskaidūs celiuliozės diacetato (DAC) plastikliai bei funkciniai savybių veikliajai maisto pakuotei suteikiantys priedai. Ištirtos DAC acetoninių tirpalų reologinės savybės. Nustatyta optimali DAC plėvelių liejimo tirpalų sudėtis ir parinkti tinkamiausi sukamojo liejimo įrenginio parametrai. Gautos plastifikuoto DAC plėvelės su funkciniais priedais ir ištirtos jų terminės, fizikinės ir mechaninės bei antimikrobinės savybės. Pasiūlyta sąlyčiui su maisto produktais skirtų termoplastinių DAC gaminių formavimo technologija, kuri patikrinta gamybinio bandymo metu, ištirtos pagaminto gaminio terminės savybės. Papildomai, suprojektuotas gamybinio pastato planas.

Budnikas Tomas. Plasticized Cellulose Acetate Compositions For Food Packaging Applications. *Master's thesis/ supervisor dr. Paulius pavelas Danilovas. The Faculty of Chemical technology, Kaunas University of Technology.*

Research area and field: Chemical and Process Engineering, Technological Sciences

Key words: *antimicrobial food packaging, cellulose diacetate, cellulose acetate, plasticized cellulose acetate, plasticized cellulose diacetate, triacetin, caraway essential oil, linalool, silver ion.*

Kaunas, 2016. 68 p.

## **Summary**

In this final work literature review was performed and biodegradable cellulose diacetate (DAC) plasticizers, as well as functional additives for „active” food packaging materials were chosen. Rheological properties of DAC-acetone solutions were investigated. Optimal composition of spin-casting solution for producing DAC films was found and most suitable parameters of spin-coating machine were determined. Furthermore, plasticized DAC films containing functional additives were obtained and their thermal, mechanical and antimicrobial properties were investigated. Formation technology of thermoplastic DAC food packaging materials was proposed and tested, thermal properties of a product have been investigated. Additionally, factory building plan was designed.

## IVADAS

Visame pasaulyje dėl vyriausybių bei aplinkosaugos organizacijų veiklos daugėja plastikų, kurių pagrindinės sudedamosios dalys yra gautos iš atsinaujinančių šaltinių. Tai daroma siekiant sumažinti plataus vartojimo plastikinių prekių iš naftos produktų, tokių kaip pakavimo medžiagos, atliekų kiekį. Atsinaujinančių žaliavų naudojimas plastikų gamyboje yra viena iš strategijų kaip sumažinti žalą gamtai dėl naftos pagrindu pagamintų plastikų. Tradiciniai sintetiniai plastikai bioskaidumu nepasižymi, todėl auga susidomėjimas bioskaidžiais plastikais gaminimais iš biopolimerų [1].

Celiuliozė, kaip biopolimeras maisto pakuotėms, sulaukia vis daugiau susidomėjimo, nes tai labiausiai paplitęs biopolimeras gamtoje ir tinkamai ją modifikavus, gali būti naftos žaliavų pakaitas plastikinių pakuočių gamyboje. Celiuliozės esterifikacijos organinėmis rūgštimis ar jų anhidridais būdu gaunamos tokios termoplastikų žaliavos kaip celiuliozės acetatas (CA), CA propionatas ir CA butiratas [2]. Celiuliozės diacetatas (DAC) yra vienas iš svarbiausių celiuliozės esterių, dideliais kiekiais vartojamas pluoštų pramonėje, todėl yra nesunkiai prieinama ir nebrangi žaliava. Tai amorfinis, netoksiškas, gerai tirpus acetone polimeras. Plėvelės iš šio polimero pasižymi pralaidumu vandens garams, pakankamu skaidrumu ir geromis mechaninėmis savybėmis. Įvairios celiuliozės diacetato pagrindu pagamintos plėvelės jau naudojamos maisto pakuotėms gaminti [3]. Tačiau dažniausiai tokios plėvelės gaunamos neracionaliu būdu iš acetoninių tirpalų.

Termoplastinį celiuliozės diacetatą galima gauti polimerą plastifikuojant. Plastifikuojant DAC plastikliais, bioskaidžias DAC plėveles galima būtų gauti ekologiškesniu ir ekonomiškesniu – terminio formavimo būdu. Proceso metu dažniausiai įterpiami mažamolekuliniai junginiai – plastikliai, fiziškai įsiterpiantys tarp DAC makromolekulių ir padidinantys polimero elastiškumą bei plastiškumą. Plastikliai susilpnina tarpmolekulinę sąveiką tarp polimero makromolekulių ir sumažina jo stiklėjimo temperatūrą ( $T_s$ ). Pagrindiniu tarpmolekulinės plastifikacijos trūkumu laikomas plastiklio migravimas iš plėvėdario [4]. Dėl to, siekiant gauti maistinės paskirties plastifikuoto celiuliozės diacetato gaminius, pvz., maisto produktų pakavimui skirtą plėvelę, būtina naudoti nekenksmingą plastiklį, kuris galėtų kontaktuoti su maistu.

Maisto pakavimui skirtoms celiuliozės diacetato plėvelėms taip pat galima suteikti įvairių funkcinių savybių. Antioksidacinėmis ar antimikrobinėmis savybėmis pasižymintios celiuliozės diacetato plėvelės galėtų būti naudojamos kaip pakuotės, prailginančios maisto galiojimo laiką [5].

**Darbo tikslas** – Ištirti plastifikuoto celiuliozės diacetato kompozicijų formavimo sąlygas ir suformuoti sąlyčiui su maisto produktais skirtas plastifikuoto celiuliozės diacetato plėveles bei ištirti jų savybes; pasiūlyti termoplastinių gaminių iš plastifikuoto celiuliozės diacetato formavimo technologiją ir ją patikrinti gamybinio bandymo metu.

**Darbo tikslui pasiekti išsikelti tokie uždaviniai:**

1. Nustatyti celiuliozės diacetato acetoninių liejimo tirpalų reologines charakteristikas, parinkti optimalias plėvelių liejimo sąlygas ir suformuoti plastifikuoto celiuliozės diacetato plėveles;

2. Įvertinti plastifikuoto celiuliozės diacetato plėvelių fizikines ir mechanines bei termines savybes;

3. Suformuoti plastifikuoto celiuliozės diacetato plėveles su „bio-aktyviais“ junginiais (augalinės kilmės bei sidabro turinčiais neorganiniais junginiais) ir įvertinti jų fizikines, mechanines, termines ir antimikrobines savybes.

4. Nustatyti optimalias celiuliozės diacetato plastifikavimo mechaniniu būdu sąlygas ir įvertinti gautų kompozicijų savybes.

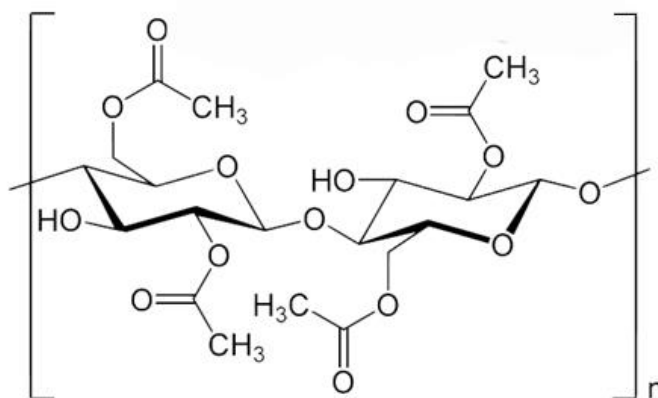
5. Suprojektuotą sąlyčiui su maisto produktais skirtą plastifikuoto celiuliozės diacetato gaminių formavimo technologiją patikrinti gamybinio išbandymo metu ir ištirti gaminių savybes.



# 1. LITERATŪROS APŽVALGA

## 1.1 Celiuliozės acetatas

Celiuliozės acetatas gaunamas celiuliozės acetilizacijos metu. Tai dažniausiai atliekama celiuliozė veikiant acto rūgštimi, po to acto rūgšties anhidridu, proceso katalizatorius – sieros rūgštis. Proceso metu gaunama iki galo acetilinta celiuliozė – pirminė celiuliozė, kuri kitaip dar vadinama celiuliozės triacetatu. Tai aukštos lydymosi temperatūros (300 °C), didelio kristališkumo laipsnio medžiaga tirpstanti nedaugelyje tirpiklių (pvz., metilenchloride). Vykdamas celiuliozės triacetato hidrolizę, kurios metu dalis acetatinių grupių atskykla, gaunamas antrinis celiuliozės acetatas (1–1 pav.), kitaip dar vadinamas celiuliozės diacetatu (DAC). Celiuliozės diacetate nuo 2 iki 2,5 celiuliozės hidroksi grupių pakeistos acetatinėmis grupėmis (PL 2–2,5) [6]. Jis gali būti ištirpintas pigesniuose tirpikliuose, tokiuose kaip acetonas ir naudojamas pluošto verpimui sausuoju būdu. DAC žemesnė lydymosi temperatūra (230 °C) nei triacetato [7]. Celiuliozės diacetato aukšta stiklėjimo temperatūra ( $T_s$ ), dėl to jį sunku lyginti su tipiškais plastikais. Dėl aukštos stiklėjimo temperatūros DAC negali būti perdirbamas į gaminius terminio formavimo būdu, nes perdirbimo į gaminius temperatūra per arti terminės DAC destrukcijos temperatūros. Dėl to polimerą būtina plastifikuoti. Plastifikuojant polimerą padidinamas lankstumas bei ištįsa trūkimo metu, taip pat sumažinama polimero stiklėjimo ir perdirbimo į gaminius terminio formavimo būdu temperatūra [8].



1-1 pav. Celiuliozės diacetato struktūrinė formulė

## 1.2 Celiuliozės acetato plastikliai

Plastikliai įsiterpia į amorfinės polimero dalis, taip sumažindami polimero tampros modulį, stiprį tempiant, kietumą, tankį, lydalo klampą, stiklėjimo temperatūrą ir polimero savitąją varžą, ir tuo pat metu padidina lankstumą, ištįsą trūkimo metu, tįsumą, dielektrinę konstantą ir galios koeficientą [9]. Galimi celiuliozės acetato plastikliai apžvelgti 1-1 lentelėje.

**1-1 lentelė. Celiuliozės acetato plastiklių literatūros apžvalga [8,9].**

Celiuliozės acetato pakeitimo laipsnis (PL)	Celiuliozės acetato gamintojas	Plastikliai
Mišinys: PL 2.49 ir PL 2.06	Eastman CA398–30	Polietilenglikolis (PEG 400)
PL 2.49	Eastman CA398–30	Polietilensukcinatas
PL 2.47	Eastman product	Arabinoksilanacetatas
PL 1.80, 2.18, 2.33, 2.48, 2.70, ir 2.95	Daicel products	Poli(vinilacetatas) (PVAc), Poli(N-vinilpirolidonas) (PVP), Poli(N-vinilpirolidon-ko-vinilacetatas) [P(VP-ko-VAc)]
PL 1.80, 2.18, 2.33, 2.48, 2.70, ir 2.95	Daicel products	PVAc, PVP, [P(VP-ko-VAc)] Polimetilmetakrilatas (PMMA) Poli(N-vinilpirolidon-ko-metilmetakrilatas) [P(VP-ko-MMA)]
PL 2.45	Daicel product	Polivinilpirolidonas-ko-vinilacetatas)-skiep(polikaprolaktamas) (PVPVAc-skiep-PCL)
PL 2.15	Daicel product	Celiuliozės diacetatas-skiep-poli(L-laktidas) (DAC-skiep-PLLA) Polivinilacetatas-ko-viniloalkoholis-skiep-poli (L-laktidas) [P(VAc-ko-VOH)-skiep-PLLA]
PL 2.28	Daicel product	PMMA
PL 1.80, 2.18, 2.48, 2.70, ir 2.95	Daicel products	Poli(akriloilmarfolinas) (PACMO)
PL 2.49	Eastman CA398–30	Poli(vinilfenolis)
PL 2.5	British American Tobacco	Triacetinas Tripropioninas Trietilcitratas (TEC) Tributilcitratas (TBC) Tributil–2–trietilcitratas PEG 200
PL 2.5	Eastman product	Trietilcitratas (TEC)
PL 2.5	-	Dietilftalatas (DEF)
-	-	DEF, Dimetilftalatas (DMF), Di(2-metoksimetil)ftalatas, Trietilfosfatas, Trifenilfosfatas, Acetiltriethylcitratas, Gliceriltriethylcitratas, Gliceriltributiratas

Plastikliai, dažniausiai mažos molekulinės masės cheminiai junginiai turintys specifinę sąveiką su polimeru. Dėl stiprios tarpmolekulinės sąveikos plastiklio molekulės įsiskverbia tarp polimero makromolekulių taip padidindamos sistemos laisvąjį tūrį. Tokiu būdu plastiklis sumažina tarpmolekulinę sąveiką tarp polimero makromolekulių, kartu padidindamas polimero makromolekulių mobilumą.

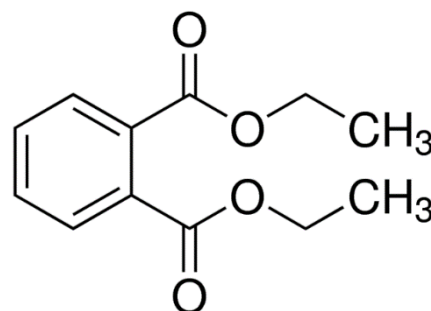
Idealus plastiklis turi būti labai gerai suderinamas su polimeru, stabilus plačiame temperatūrų intervale, turi užtikrinti pakankamą įrenginio, su kuriuo žaliava perdirbama į gaminius, vidinių elementų tepimą plačiame temperatūrų intervale, atsparus fotolizei, atsparus išplovimui ir migracijai iš gaminio, nebrangus, turi nekenkti sveikatai ir atitikti saugumo normas. Dabartinėje rinkoje yra siūloma daugybė plastiklių, pasižyminčių įvairiomis savybėmis. Atsižvelgiant į jas gali būti pasirinktas kritinius reikalavimus tenkinantis plastiklis.

Plastifikacija gali būti suskirstyta į du pogrupius: vidinė plastifikacija ir išorinė plastifikacija. Išorinės plastifikacijos atveju naudojami mažamolekuliai junginiai – plastikliai, kurie nėra prisijungę prie polimerinės grandinės kovalentiniais ryšiais ir gali pasišalinti iš polimerinės kompozicijos plastikliui garuojant, migruojant ar jį ekstrahuojant. Vidinės plastifikacijos atveju dėl įvykusių cheminių reakcijų gaunamas kitos sudėties polimeras, kurio savybės (tarp jų ir makromolekulių liaunumas) gali net labai skirtis nuo pirminio polimero savybių. Kartais naudojami dvinariai ar net trinariai plastiklių mišiniai siekiant pagerinti gaminio savybes ir/ar sumažinti kainą.

Pasaulyje plačiausiai vartojami plastikliai – ftalio rūgšties esteriai. Iš pradžių buvo manoma, kad ftalatai yra nepavojingi žmogaus sveikatai, dar daugiau, jie buvo naudojami vaikų žaislų ir su žmogaus organizmu galinčių kontaktuoti medicininių plastikų gamyboje. Kad ir kaip bebūtų 2013 metais vienas iš plačiausiai paplitusių ftalatų – di(2-etilheksil)ftalatas, tarptautinės agentūros atsakingos už vėžio tyrimus (*angl.* International Agency for Research on Cancer) oficialiai pripažintas kaip galintis sukelti vėžį ir priskirtas 2 B grupei [8].

## Dietilftalatas

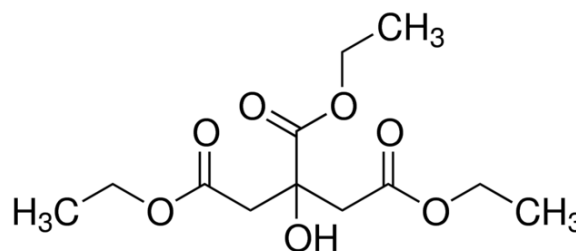
Dietilftalatas (DEF) – tai ftalio rūgšties dietilo esteris (1-2 pav.) kambario temperatūroje skaidrus skystis, kurio tankis šiek tiek didesnis nei vandens ( $1,12 \text{ g/cm}^3$ ). Naudojamas dantų šepetėlių, automobilių detalių, įrankių, žaislų bei maisto pakuočių gamyboje kaip plastiklis, kuris gana lengvai migruoja iš polimerinės matricos skleisdamas silpną kvapą. Taip pat naudojamas kosmetikoje, insekticiduose ir aspirine [10], o deginant išskiria toksiškas dujas [11]. Taip pat DEF gali turėti neigiamą poveikį nervų sistemai [12]. DEF virimo temperatūra  $295 \text{ }^\circ\text{C}$



1-2 pav. Dietilftalato struktūrinė formulė

## Trietilcitratas

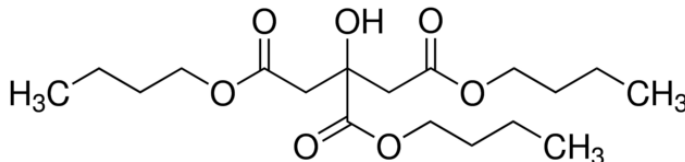
Trietilcitratas (TEC) yra citrinos rūgšties esteris (1-3 pav.). Tai bespalvis, bekvapis, saldaus slyvų vyno skonio skystis, kuris naudojamas kaip maisto priedas (E1505) [13], plaktų kiaušinių putų stabilizavimui. Taip pat naudojamas farmacinėse dangose ir plastikuose. TEC naudojamas polivinilchlorido ir panašių plastikų plastifikavimui. Pastaruoju metu trietilcitratas naudojamas elektroninėse cigaretėse, kaip pseudoemulsiklis vietoje lecitino, dėl gebėjimo garuoti, kurio lecitinas neturi [14]. TEC virimo temperatūra  $235^\circ\text{C} / 150 \text{ mmHg}$ . [15].



1-3 pav. Trietilcitrato struktūrinė formulė

## Tributilcitratas

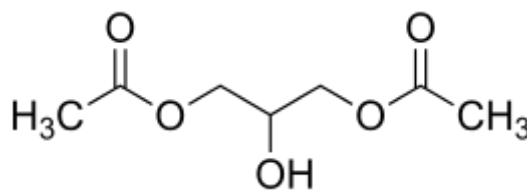
Tributilcitratas (TBC) yra citrinos rūgšties esteris (1-4 pav.). Tai skaidrus, vandenyje netirpus skystis, labai geras celiuliozės darinių ir vinilinių dervų plastiklis, nepalaikantis grybelių augimo. Naudojamas kosmetikoje bei farmacinėse dangose. TBC virimo temperatūra  $234^\circ\text{C} / 17 \text{ mmHg}$ . [15].



1-4 pav. Tributilcitrato struktūrinė formulė

## Diacetinas

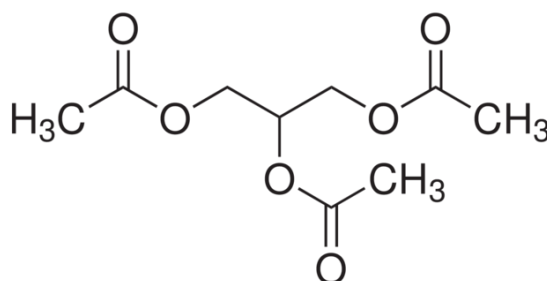
Diacetinas – glicerolio esteris (1-5 pav.). Tai bespalvis, besimaišantis su vandeniu aliejingas skystis. Maisto pramonėje dėl savo higroskopinių savybių naudojamas kaip maisto priedas (E 1517) – kvapiųjų medžiagų tirpiklis [16]. Virimo temperatūra 280 °C [17].



*1-5 pav.* Diacetino struktūrinė formulė

## Triacetinas

Triacetinas – glicerolio esteris (1-6 pav.). Tai kartus, turintis silpną riebalų kvapą, bespalvis aliejingas skystis. Naudojamas kaip maisto priedas (E 1518) – drėkiklis ir kvapiųjų medžiagų tirpiklis. Triacetinas naudojamas plastikų terminio formavimo kompozicijose bei farmaciniuose produktuose kaip užpildas, drėkiklis, plastiklis ir tirpiklis. Triacetinas gali būti naudojamas kaip kuro priedas – antidetonacinis agentas, kuris sumažina detonaciją benzininiuose varikliuose bei pagerina šalto biodyzelino klampos savybes. Taip pat triacetinas naudojamas, kaip plastiklis cigarečių filtrų gamyboje. Virimo temperatūra 259 °C [18].



*1-6 pav.* Triacetino struktūrinė formulė

### **1.3 Antimikrobiniai junginiai veikliosoms pakuotėms**

Pakuotė yra svarbi ir neatskiriama produkto dalis ji sandėliuojant ir išsaugant funkcines savybes. Maisto pakuotės be paminėtų turi papildomų funkcijų: su ja pateikiama informacija, reklama, suteikiama prekinė išvaizda. Veikliosios maisto pakuotės padaro maistą saugesnį, prailgina jo galiojimo laiką kai pakavimo medžiaga turi funkcinių priedų arba užtikrina būtinos maisto produktui atmosferos palaikymą. Veiklijai pakuotei gali būti suteikiamos pageidaujamos funkcinės savybės tokios kaip: deguonies ir/ar drėgmės absorbcinės, kvapiosios, barjerinės, antioksidacinės bei antimikrobinės [19].

Antimikrobinė pakuotė arba jos dalis kontaktuodama su maistu sulėtina, sustabdo ar slopina mikroorganizmų augimą [20]. Antimikrobinis aktyvumas pakuotei gali būti suteiktas keliais būdais, tarp jų ir tiesiogiai įterpiant aktyvius komponentus į polimerinę matricą, užnešant juos ant pakuotės paviršiaus ar imobilizuojant juos paketėliuose [21].

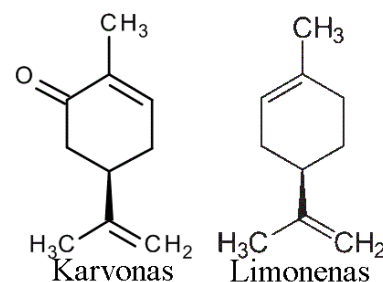
Antimikrobinė pakuotė, į kurios plėvėdarį imobilizuota, sąveikoje su maistu tinkama naudoti, antimikrobinė medžiaga yra racionalus sprendimas siekiant išvengti antimikrobinių medžiagų (konservantų) perdozavimo ir užtikrinant aktyvios pakuotės ilgalaikį veiksmingumą, nes šiuo atveju antimikrobiniai agentai lėtai atpalaiduojami iš polimerinės matricos [5].

#### **1.3.1 Augalinės kilmės „bio-aktyvios“ medžiagos**

Yra daug egzistuojančių augalinės kilmės cheminių junginių pasižyminčių antimikrobiniu veiksmingumu, pvz.: saponinai, flavonoidai, tiosulfonatai ir gliukozinolatai. Įrodyta, kad eteriniai aliejai, kurių sudėtyje yra karvakrolio ir eugenolio pasižymi stipriausiu antimikrobiniu veiksmingumu [22]. Be to, kai kurių eterinių aliejų pagrindą sudaro terpenoidai ir seskviterpenai su skirtingomis alifatinių angliavandenilių, rūgščių, alkoholių, aldehidų, aciklinių esterių ar laktonų grupėmis, kurie taip pat pasižymi antimikrobiniu poveikiu [23]. Kol kas Europos Sąjungoje nėra užregistruotų augalinės kilmės aktyvių komponentų, galinčių būti kontakte su maistu ir leistinių naudoti aktyvios pakuotės sudėtyje, tačiau kai kurie eterinių aliejų komponentų tokie kaip: linalolis, timolis, eugenolis, karvonas, vanilinas, karvakrolis, citralis ir limonenas pripažinti kaip nepavojingi esant apskaičiuotoms suvartojimo normoms ir gali būti naudojami net kaip maisto priedai (kvapiosios medžiagos). O Jungtinėse Amerikos Valstijose daugelis eterinių aliejų tokių kaip gvazdikėlių, raudonėlių, čiobrelėlių, muskato, baziliko, garstyčių ar cinamono Jungtinių Amerikos Valstijų maisto ir vaistų organizacijos pripažinti saugūs, esant leistinoms jų migracijos iš plėvėdario normoms. [24].

## Kmyną aliejus

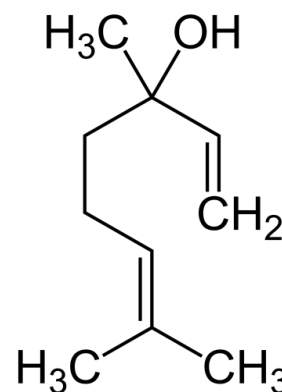
Kmyną aliejaus pagrindiniai komponentai: karvonas ir limonenas (1-7 pav.) [25]. Bandymai *in vivo* patvirtino antioksidacines kmyną aliejaus savybes, taip kmyną aliejus buvo pasiūlytas kaip saugus komponentas medicinoje, farmacijoje ir maisto pramonėje [26]. Buvo įrodyta, kad kmyną aliejus ir jo pagrindiniai komponentai (karvonas ir limonenas) be antioksidacinių savybių, taip pat veikia antimikrobiškai prieš skirtingas grybelių [27] ir bakterijų rūšis. Efektyvus veiksmingumas prieš siūlinius grybelius pasireiškia esant vos 0,5 % kmyną aliejaus koncentracijai [28].



**1-7 pav.** Kmyną aliejaus pagrindinių komponentų struktūrinės formulės

## Linalolis

Linalolis (1-8 pav.) natūraliai randamas daugelyje gėlių ir prieskoninių augalų, turi malonų kvapą. 60–80 % išgaunamo linalolio naudojama parfumerijos, higienos ir valymo priemonių, įskaitant muilo, ploviklių, šampūnų ir losjonų gamyboje. Ankstesni mokslininkų atlikti tyrimai parodė, kad linalolis pasižymi antioksidacinėmis ir antibakterinėmis savybėmis ir pastebėtas antimikrobinis linalolio poveikis prieš pagrindinį per maistą plintančių ligų sukėlėją *Campylobacter coli*. Prieita išvadų, kad linalolis galėtų būti naudojamas kaip antimikrobinė medžiaga bei antioksidantas, kuris saugiai, be sintetinių cheminių priedų ar konservantų, prailgintų maisto produktų galiojimo laiką [29].



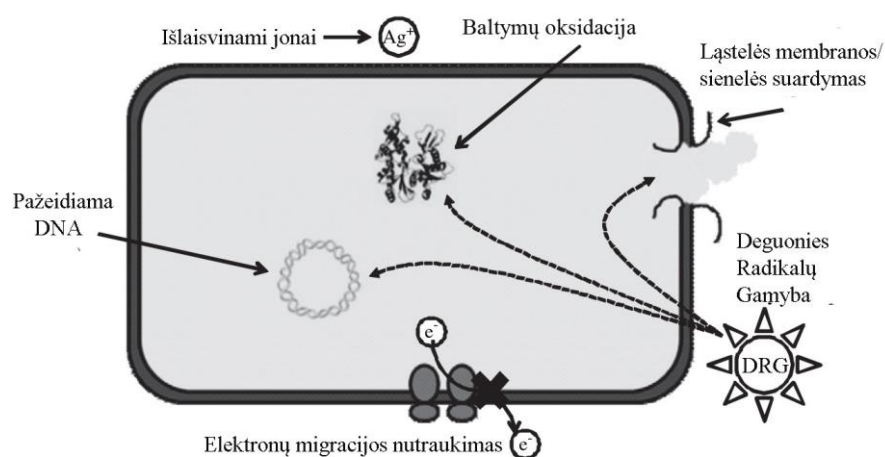
**1-8 pav.** Linalolio struktūrinė formulė

### 1.3.2 Sidabro turinčios antimikrobinės medžiagos

Antimikrobinės sidabro savybės buvo istoriškai pripažintos ir taikomos įvairiose srityse: nuo medicininių prietaisų ir buitinės technikos dezinfekavimo iki vandens valymo. Tačiau sidabro baktericidinis veikimas ir dabar yra tik iš dalies išaiškintas.

Sidabro jonai reaguoja su baltymų tiolio grupėmis taip paveikdami kvėpavimo fermentus (enzimus), pažeidžia DNR. Taip pat buvo įrodyta, kad  $Ag^+$  jonai sustabdo DNR dauginimąsi ir paveikia ląstelės struktūrą bei membranos pralaidumą.

Yra pasiūlyta keletas antimikrobinų sidabro nanodalelių (nAg) veikimo mechanizmų (1-9 pav.): nanodalelių adhezija prie bakterijų paviršiaus keičiant membranos savybes; galvojama, kad nAg dalelės skaido lipopolisacharidų molekules, kaupiasi membranoje suformuodamos „skylutes“ taip stipriai padidindamos membranos pralaidumą, jos prasiskverbia į bakteriją ir pažeidžia DNR. nAg dalelių tirpimo metu atsipalaiduoja antimikrobinų savybių  $Ag^+$ .



1-9 pav. Įvairūs antimikrobinų sidabro nanodalelių veikimo mechanizmai

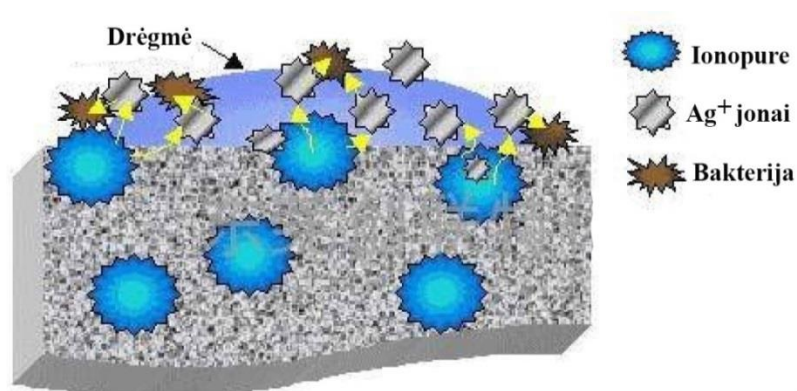
Fizikocheminės savybės taip pat lemia nAg antimikrobinį veikimą. Apskritai, dalelės mažesnės nei 10nm yra kur kas toksiškesnės tokioms bakterijoms kaip *Escherichia coli* ir *Pseudomonas aeruginosa*. Sidabro nanodalelės, kurių dydis 1–10nm neleidžia kai kuriems virusams prisijungti prie ląstelės, pirmiau prisijungdamos prie viruso gp120 gliukoproteinų. Dar daugiau, buvo įrodyta, kad tetraedro formos nAg nanodalelės pasižymi didesniu reaktyvumu (toksiškumu) lyginant su nAg lazdelėmis, nAg sferomis ar  $Ag^+$  [30].



## Stiklo dalelės su imobilizuotais sidabro jonai

Stiklo dalelių su imobilizuotais sidabro jonais antimikrobinis veiksmingumas apspręstas dviejų skirtingų medžiagų savybėmis: sidabro jonų ir juos nešančio skaidraus stiklo (1-10 pav.). Stiklas sulėtina sidabro jonų migracija iš kompozicijos iki leistinų normų, taip kartu prailgindamas sidabro jonų antimikrobinį veiksmingumą. Mokslininkai, tyrę stiklo dalelių su imobilizuotais sidabro jonais antimikrobinį veiksmingumą prieš *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Candida albicans* bakterijas po 24h pastebėjo 99,9 % sumažėjusį bakterijų kolonijų skaičių esant stikle mažiausiai (1 %)  $\text{AgNO}_3$  koncentracijai [31]. Tokiu antimikrobinu veikimu pasižymi komercinė „Ionpure“ antimikrobinė medžiaga (Ishizuka Glass Co Ltd, Japonija), kuri yra plačiai naudojama plastikų, tekstilės, maisto pakuočių, žaislų, dažų gamyboje. Lyginant su kitomis sidabro jonų antimikrobinėmis medžiagomis, „Ionpure“ privalumai:

- Labai maža doze (0,3 %) pasiekiamas labai didelis antibakterinis veikimas,
- išsaugo didelį plastiko skaidrumą,
- saugi ( $\text{LD}_{50} > 2000\text{mg/kg}$ )
- stabili aukštose temperatūrose – iki  $500\text{ }^\circ\text{C}$  [5].



**1-10 pav.** Stiklo dalelėse imobilizuotų sidabro jonų antimikrobinis veikimas.

## Sidabro chloridu padengtos titano dioksido dalelės

Sidabro chloridu padengtų titano dioksido dalelių antimikrobinės savybės paremtos dvejopu –  $\text{TiO}_2$  ir  $\text{Ag}^+$  antimikrobinu veiksmingumu.  $\text{TiO}_2$  tai dažniausiai naudojamas puslaidininkis fotokatalizei. Dėl UV spinduliuotės aktyvuoto  $\text{TiO}_2$  fotokatalitinių savybių jis naudojamas įvairiose aplinkosaugos programose teršalų pašalinimui iš oro ir vandens. Per pastaruosius 20 metų buvo surinkta daug informacijos apie  $\text{TiO}_2$  fotokatalitinę bakterijų inaktivaciją.  $\text{TiO}_2$  baktericidinis veiksmingumas pasireiškia tiek prieš gram-teigiamas, tiek prieš gram-neigiamas bakterijas. Dar daugiau buvo nustatyta, kad nano dalelių dydžio  $\text{TiO}_2$  dalelės naikina net virusus tokius kaip: hepatito B, paprastojo herpeso ir MS2 bakteriofagus.



**1-11 pav.** Sidabro chloridu padengto TiO<sub>2</sub> dalelių mikroskopinė nuotrauka

Komercinis produktas „JMAC Composite PG“ (Clariant Produkte GmbH, Vokietija) yra neorganinė medžiaga iš sidabro chlorido ir titano dioksido. (1-11 pav.). Tai lengvai skystoje terpėje disperguojama antimikrobinė medžiaga, kuri gali būti įterpiama bet kurioje gamybos stadijoje. Antimikrobinės medžiagos disperguotų dalelių dydis 0,5–3µm, [32]. „JMAC Composite PG“ sudėtis ir savybės pateiktos 1-2 lentelėje.

„JMAC Composite PG“ privalumai:

- ✓ Ilgalaikis apsauginis ir antimikrobinis aktyvumas
- ✓ Platus veikimo spektras
- ✓ Minimalus poveikis aplinkai
- ✓ Mažas toksiškumas (LD50 > 5000mg/kg)
- ✓ Nesukelia alergijos
- ✓ Nedirginantis ir nedidinantis jautrumo
- ✓ Efektyvus prieš daugelį bakterijų, mielių ir pelėsių

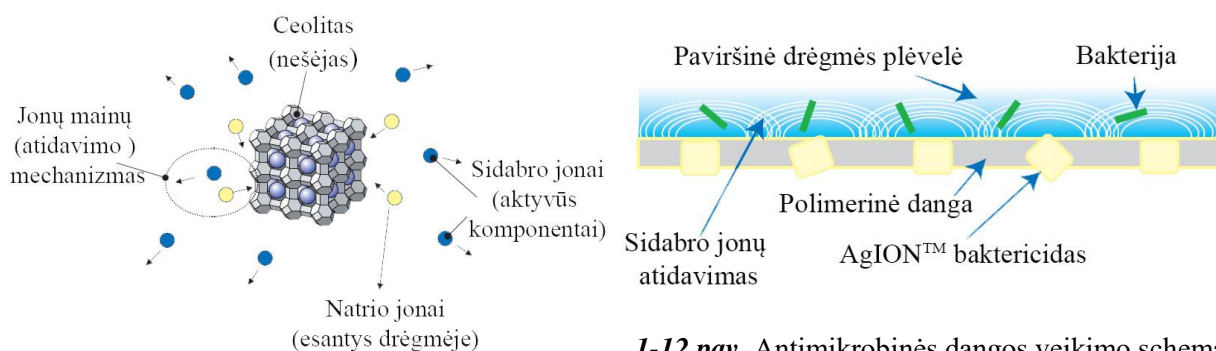
**1-2 lentelė.** „JMAC Composite PG“ sudėtis ir savybės

Rodiklis/ savybės	Vertė
Aktyvi medžiaga	TiO <sub>2</sub> dalelės dengtos AgCl
Sidabro kiekis, %	1,54
Stabilumas esant pH	3–12
Termostabilumas	Iki 300 °C
Fizikinė forma	Balti milteliai
Vidutinis dalelių dydis, µm	0,5–3
Rekomenduojamas kiekis plastikuose, %	0,3–1

## Sidabro ceolito dalelės

Sidabro jonų turinčio ceolito veikimo principas paremtas jonų mainų technologija. Sidabro jonų migracija iš ceolito vyksta dėl sidabro jonų mainų su aplinkos drėgmėje esančiais natrio jonais dėl vykstančių jonų mainų daugiabriaunis ceolitas (nešėjas) gali atpalaiduoti adsorbuotus sidabro jonus visomis kryptimis (1-12 pav.), dėl to veikioji antimikrobinio agento medžiaga efektyviai atpalaiduojama nepriklausomai nuo dalelių orientacijos substrate.

Šio tipo antimikrobinė medžiaga gali būti naudojama antimikrobinų dangų formavimui, kurių antimikrobinio veikimo schema pateikta 1-13 paveiksle. Iš pateiktos schemos aiškiai matyti, jog turintys sidabro jonų ceolito kristalai atsitiktinai orientuojasi ir pasiskirsto polimerinėje matricoje arba dangos paviršiuje. Jei natrio jonai esantys aplinkos drėgmėje palaiko bakterijų augimą, tai iš ceolito natrio jonais pakeisti ir atpalaiduoti sidabro jonai jau gali kontroliuoti mikroorganizmų augimą.



1-12 pav. Antimikrobinės dangos veikimo schema

1-13 pav. Ceolito jonų mainų mechanizmas

Tokia sudėtimi pasižymi komercinės „AgION“ antimikrobinės medžiagos, kurios yra efektyvios prieš gram-teigiamas ir gram-neigiamas bakterijas bei daugelį grybelių. Antimikrobinų medžiagų naikinamų kultūrų sąrašas pateiktas 1-3 lentelėje [33].

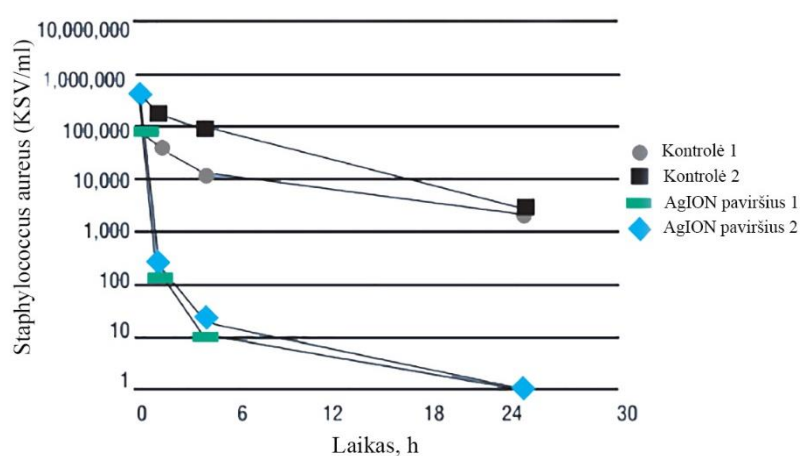
1-3 lentelė. „AgION“ antimikrobinų medžiagų naikinamų kultūrų sąrašas

Bakterijos	Mielės ir grybeliai
✓ <i>Aureobasidium pullulans</i>	✓ <i>Stachybotrys</i>
✓ <i>Bacillus cereus</i>	✓ <i>Aspergillus niger</i>
✓ <i>Bacillus thuringiensis</i>	✓ <i>Candida albicans</i>
✓ <i>Chaetomium globosum</i>	✓ <i>Penicillium funiculosum</i>
✓ <i>Enterobacter aerogenes</i>	✓ <i>Trycophyton mentagrophytes</i>
✓ <i>Escherichia coli</i>	
✓ <i>Gliocladium virens</i>	
✓ <i>Klebsiella pneumoniae</i>	
✓ <i>Legionella pneumophila</i>	
✓ <i>Listeria monocytogenes</i>	

- ✓ *Mycobacterium tuberculosis*
- ✓ *Porphyromonas gingivalis*
- ✓ *Proteus mirabilis*
- ✓ *Proteus vulgaris*
- ✓ *Pseudomonas aeruginosa*
- ✓ *Saccharomyces cerevisiae*
- ✓ *Salmonella gallinarum*
- ✓ *Salomonella typhimurium*
- ✓ *Staphylococcus aureus*
- ✓ *Staphylococcus epidermidis*
- ✓ *Staphylococcus agalactiae*
- ✓ *Staphylococcus faecalis*
- ✓ *Staphylococcus mutans*
- ✓ *Vibrio parahemolyticus*

Antimikrobinų plėvelių formavimui pasirinktas vienas iš „AgION“ grupės antimikrobinų medžiagų – „AgION Antimicrobial Type AJ“ (Ag-Ceo) (Sciessent LLC, JAV) tai – baltų miltelių pavidalo A tipo ceolitas sudėtyje turintis sidabro jonų. Sidabro kiekis ceolite 2,1–2,8 %. Vidutinis dalelių dydis  $\leq 5\mu\text{m}$ , maksimalus drėgmės kiekis ceolite 2 %. Cinko kiekis 14 %, pH vandenyje (1g /100ml) –  $9,0 \pm 1,0$ , savitasis tankis  $2.1\text{g/cm}^3$ , terminis stabilumas  $>800^\circ\text{C}$ . Ag-Ceo antimikrobinė medžiaga pasižymi labai stipriu antimikrobinu veiksmingumu, kurį tiriant prieš *Staphylococcus aureus* bakterijas jau po 2h tyrėjų užfiksuotas 99,99 procentais sumažėjęs bakterijų skaičius nors pagal antimikrobinų savybių nustatymo metodiką tiriamas bakterijų kiekio sumažėjimas po 24h (3-4 pav.) [34].

**Pastaba:** „AgION Antimicrobial Type AJ“ – labai higroskopinė antimikrobinė medžiaga, kurią būtina laikyti gamyklinėje pakuotėje, sausoje vietoje atokiai nuo tiesioginių saulės spindulių. Absorbavęs didelį drėgmės kiekį antimikrobinė medžiaga gali pakeisti spalvą.



**1-14 pav.** Sidabro ceolito dalelių „AgION Antimicrobial Type AJ“ antimikrobinis veiksmingumas prieš *Staphylococcus aureus* bakterijas.

## 2. NAUDOTOS MEDŽIAGOS IR EKSPERIMENTŲ METODIKOS

### 2.1 Naudotos medžiagos

Pagrindinės tyrimuose naudotos medžiagos: celiuliozės diacetatas (Daicel, Japonija), acetonas (Reachem Slovakia, Slovakia), triacetinas (*Sigma-Aldrich*, JAV), diacetinas (*Sigma-Aldrich*, JAV), dietilftalatas (*Sigma-Aldrich*, JAV), sidabro ceolito dalelės „AgION Antimicrobial Type AJ“ (Sciessent LLC, JAV), kmynų eterinis aliejus (*Frey + Lau*, Vokietija), linalolis (*Sigma-Aldrich*, JAV).

### 2.2 Celiuliozės diacetato plėvelių acetoninių liejimo kompozicijų paruošimas

**DAC acetoninis liejimo tirpalas** paruošiamas acetone ištirpinant reikiamą kiekį celiuliozės diacetato, maišant maišykle („IKA®-WERKE“ *GmbH*, Vokietija) su inkariniu maišikliu. Liejimo tirpalo sudėtis, masės dalis %: acetonas – 81,2–88, DAC – 12–18,8.

**DAC acetoninis liejimo tirpalas su augalinės kilmės „bio-aktyviomis“ medžiagomis ir/ar plastikliu** paruošiamas 17 % DAC acetoniniame tirpale išmaišant reikiamą kiekį augalinės kilmės „bio-aktyvių“ medžiagų (kmynų aliejaus ar linalolio) ir/ar triacetino. Liejimo tirpalo sudėtis, masės dalis %: acetonas – 77,6–78,8, DAC – 15,7–15,9, triacetinas – 4,5–6,4, augalinės kilmės „bio-aktyvios“ medžiagos (kmynų aliejus ar linalolis) – 1,06–1,11.

**DAC acetoninė liejimo kompozicija su sidabro ceolito dalelėmis** paruošiama iš pradžių acetone dispergatoriumi „T 25 digital ULTRA-TURRAX“ („IKA®-WERKE“ *GmbH*, Vokietija) disperguojant reikiamą kiekį sidabro ceolito (Ag-Ceo) dalelių, toliau į dispersiją įmaišomas reikiamas kiekis plastiklio bei maišant suberiamas ir ištirpinamas DAC (gaunamas 17 % DAC acetoninis tirpalas). Celiuliozės diacetato ir plastiklio masių santykis kompozicijose 7:3. Liejimo tirpalo sudėtis, masės dalis %: acetonas – 75,4-76,9, DAC – 15,1-15,5, triacetinas – 6,5-6,7, sidabro ceolitas – 0,9-2,9.

### 2.3 Nelakių medžiagų kiekio tirpale nustatymas

Nelakių medžiagų kiekis bandinyje nustatomas drėgnomačiu „Kern MRS 120-3“. Nelakių medžiagų kiekis  $\omega$  (%), esantis medžiagoje, apskaičiuojamas pagal formulę:

$$\omega = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \cdot 100 \%;$$

čia  $m_0$  – pradinė medžiagos masė, g;  $m_1$  – medžiagos masė po džiovavimo, g;

Nelakių medžiagų kiekis  $\omega_s$  (%) medžiagoje apskaičiuojamas pagal formulę:

$$\omega_s = 100 - \omega$$

## 2.4 Tirpalų reologinių savybių tyrimas

Liejimo tirpalų dinaminė klampa, nustatyta rotaciniu viskozimetru „RheoTec RC02–R“ (*Messtechnik GmbH*, Vokietija) 25 °C temperatūroje naudojant verpstę – TR9.

## 2.5 Celiuliozės diacetato plėvelių formavimas

Polimerinės plėvelės buvo suformuotos sukamojo liejimo principu iš DAC acetoninių liejimo kompozicijų. Plėvelės išlietos naudojant įrenginį SPS SPIN 150-v3-NPP (*SPS-Europe BV*, Nyderlandai). Plėvelių storis išmatuotas stormačiu, gautos ~20 μm storio plėvelės. Liejimo parametrai: rotoriaus sukimosi greitis – 1000 aps/min; pagreitis 1500 aps/min<sup>2</sup>, liejimo trukmė 300 s. Suformuotų plėvelių sudėtis pateikta 2-1 lentelėje.

2-1 lentelė. Skirtingų kompozicijų DAC plėvelių sudėtis.

Bandinio Nr.	Pavadinimas	Plėvelės sudėtis, masės %		
		DAC kiekis	Platiklio kiekis	Kitų priedų kiekis
1	DAC-0	100	–	–
2	DAC-T25	75	25 ( Triacetino)	–
3	DAC-T30	70	30 ( Triacetino)	–
4	DAC-D30	70	30 ( Diacetino)	–
5	DAC-T20-AL5	75	20 ( Triacetino)	5 Linalolio
6	DAC-T20-AK5	75	20 ( Triacetino)	5 Kmynų aliejaus
7	DAC-Ag4	96	–	4 Ag-Ceo
8	DAC-Ag8	92	–	8 Ag-Ceo
9	DAC-Ag12	88	–	12 Ag-Ceo
10	DAC-T30	70	30 ( Triacetino)	–
11	DAC-DEF30	70	30 ( Dietilftalato)	–
12	DAC-T28,8-Ag4	67,2	28,8 ( Triacetino)	4 Ag-Ceo
13	DAC-DEF28,8-Ag4	67,2	28,8 ( Dietilftalato)	4 Ag-Ceo
14	DAC-T27,6-Ag8	64,4	27,6 ( Triacetino)	8 Ag-Ceo
15	DAC-DEF27,6-Ag8	64,4	27,6 ( Dietilftalato)	8 Ag-Ceo
16	DAC-T26,4-Ag12	61,6	26,4 ( Triacetino)	12 Ag-Ceo
17	DAC-DEF26,4-Ag12	61,6	26,4 ( Dietilftalato)	12 Ag-Ceo
18	DAC-T30-Ag4	66	30 ( Triacetino)	4 Ag-Ceo
19	DA-T30-Ag8	62	30 ( Triacetino)	8 Ag-Ceo
20	DAC-T30-Ag12	58	30 ( Triacetino)	12 Ag-Ceo

## 2.6 Plėvelių mechaninių savybių tyrimas

Plėvelių tempimo bandymai atlikti kambario temperatūroje tempimo mašina BDO-FBO.5TH (*Zwick GmbH*, Vokietija). Atstumas tarp gnybtų  $L=35\pm 5$  mm. Mechaninės charakteristikos: tampros modulis, stipris tempiant ir ištisa trūkimo metu apskaičiuojami iš tempimo kreivių. Bandymams naudota 10–20 bandinių (darbinė dalis  $5\times 20$  mm). Plėvelių bandiniai su augalinės kilmės „bio-aktyviomis“ medžiagomis bei lyginami su jais DAC-0 ir DAC-T25 (žr. 1 lent. 5-6) bandiniai prieš tempimo bandymą 48 h išlaikyti kondicionavimo kameroje (santykinė oro drėgmė 63 %, temperatūra 20 °C). Kitos sudėties plėvelių bandiniai prieš tempimo bandymą 24 h laikomi atmosferos sąlygomis, po to 5 paras eksikatoriuje.

## 2.7 Termogravimetrinė analizė

Termogravimetrinė analizė atlikta TGA 4000 (*Perkin Elmer*, JAV) terminiu analizatoriumi. Tyrimai atlikti 10 °C/min temperatūros kėlimo greičiu azoto aplinkoje. Bandinių masė ~10 mg. Dujų srauto debitas – 20 ml/min. DAC skilimo pradžios temperatūrą  $T_1$  atitinka temperatūra, kurioje užfiksuojami 5 % DAC masės nuostoliai, o skilimo pabaigos temperatūra  $T_2$  nustatoma iš diferencinių termogramų (DTG) kreivių liestinių metodu. Lakių junginių (kmynų aliejaus, linalolio ir plastiklio) garavimo pradžios temperatūra  $T'_1$  atitinka temperatūrą, kurioje užfiksuojami 5 % lakių junginių nuostoliai, o garavimo pabaigos temperatūra  $T'_2$  nustatoma iš DTG kreivių liestinių metodu.

## 2.8 Masinio takumo rodiklio nustatymas

Bandinių takumo tyrimams naudotas įrenginys D – 89079 Ulm (*Zwick/Roell*, Vokietija). Masinio takumo rodiklis (MTR) nustatytas pagal EN ISO 1133: 1999 standartą 190 °C temperatūroje su 5 kg apkrova bei pagal ASTM D 3364 – 99 standartą 175 °C temperatūroje su 20 kg apkrova. Naudota 8 mm ilgio galvutė.

## **2.9 Antimikrobinų savybių nustatymas**

Antimikrobinų savybių tyrimai atlikti KTU maisto institute. DAC plėvelių tyrimai su augalinės kilmės „bio-aktyviomis“ medžiagomis atlikti remiantis „Imobilizuoto antimikrobinio agento antimikrobinio aktyvumo dinaminėmis kontakto sąlygomis“ standartu – ASTM E2149-01 (*Escherichia coli* (ATCC 25922) ir *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923) bakterijų atžvilgiu) ir difuzijos į agarą metodu – *Staphylococcus aureus* bakterijų atžvilgiu. Plėvelių su sidabro ceolito dalelėmis antimikrobiniai tyrimai atlikti difuzijos į agarą metodu *Escherichia coli* ir *Staphylococcus aureus* bakterijų atžvilgiu.

## **2.10 Mechaniniu būdu plastifikuoto celiuliozės diacetato kompozicijų ruošimas**

### **2.10.1 Smulkintuve plastifikuotas celiuliozės diacetatas**

Celiuliozės diacetato plastifikacija vykdoma į smulkintuvo (*Philips HR1372*, Kinija) talpą įbėrus iki 200 g DAC ir periodiškai nutraukus smulkinimą/maišymą, kas minutę purkštuvu nedideliais kiekiais sudozuojamas 66 g triacetino. Taip paruošiama triacetinu plastifikuoto DAC kompozicija, kurioje triacetino kiekis sudaro 33 %. Siekiant pagreitinti plastiklio difuziją į vidinius DAC dalelių sluoksnius, kompozicija 2 h laikoma termostate 60 °C temperatūroje.

### **2.10.2 Eksruderyje plastifikuotas celiuliozės diacetatas**

DAC prieš sumaišymą su plastikliu 24 h džiovinamas 100 °C temperatūroje konvekciniame krosnelėje su įjungta ventiliatoriaus funkcija, siekiant pašalinti drėgmę. Išdžiovintos DAC granulės sumaišomos su reikiamu plastiklio kiekiu (plastiklio kiekis kompozicijoje 33–36 %) ir mišinys gerai išmaišomas. Tolimesnė celiuliozės diacetato plastifikacija vykdoma dviejų sraigčių reakciniame ekstruderyje (*KrausMaffei Berstorf GmbH*, Vokietija) esant 30 aps/min sraigčių sukimosi greičiui, naudojant skirtingus temperatūrinius režimus ir skirtingas plastiklio koncentracijas (žr. 2-2 lentelę), tokiu būdu gaunamos ekstruduotos homogeniškos triacetinu plastifikuotos DAC gijos, kurios SF 50 pure granulatoriumi (*Coperion Pelletizing Technology GmbH*, Vokietija) susmulkinamos į 5mm skersmens ir 3mm ilgio cilindro formos granules tinkamas naudoti termoplastinių gaminių formavimo technologijose. Tokiu būdu paruošiama 2,8 kg triacetinu plastifikuoto celiuliozės diacetato DAC-T33 granulių gamybiniam bandymui.



2-2 lentelė. Ekstruderio kaitinimo zonų temperatūrų vertės

Kompozicija	Ekstruderio zonos pagal gamintojo numeraciją									
	25	13	12	8	7	6	5	4	3	2
	Temperatūra, °C									
<b>DAC-T33</b>	180	180	180	180	180	180	150	120	120	120
<b>DAC-T36</b>	160	160	160	160	70	50	50	50	50	50
<b>DAC-T33 (Gamybiniam bandymui skirta kompozicija)</b>	190	190	190	190	190	190	170	170	170	90

### 3. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

#### 3.1 Celiuliozės diacetato acetoninių tirpalų ir iš jų suformuotų plastifikuoto celiuliozės diacetato plėvelių tyrimai

##### 3.1.1 Celiuliozės diacetato acetoninių tirpalų reologinių savybių tyrimas

Buvo pagaminti kelių skirtingų koncentracijų celiuliozės diacetato tirpalai acetone. Iširtos jų reologinės savybės, gauti dinaminės klampos tyrimų rezultatai pateikti 3-1 lentelėje.

**3-1 lentelė.** Celiuliozės diacetato acetoninių tirpalų dinaminės klampos matavimų duomenys.

DAC koncentracija tirpale, %	Verpstės sukimosi greitis, aps/min	Dinaminė klampa, mPa·s	Greičio gradientas, s <sup>-1</sup>
12	30	700	10,2
	50	700	17
	60	700	20,4
	100	700	34
	200	700	68
14	12	1700	4,08
	20	1700	6,8
	30	1700	10,2
	50	1700	17
	60	1700	20,4
	100	1700	34
	200	1700	68
15	5	3700	1,7
	6	3700	2,04
	10	3600	3,4
	12	3600	4,08
	20	3500	6,8
	30	3400	10,2
	50	3300	17
	60	3300	20,4
17	2,5	9800	0,85
	3	9500	1,02
	4	9600	1,36
	5	9300	1,7
	6	9300	2,04
	10	9200	3,4
	12	9100	4,08
	20	8900	6,8
19	3	10100	1,02
	4	10100	1,36
	5	10700	1,7
	6	10300	2,04
	10	8600	3,4
	12	10100	4,08
	20	9800	6,8

Analizuojant gautus rezultatus (žr., 3-1 lentelė) galima teigti, kad įvairios koncentracijos DAC tirpalų klampa sparčiausiai kinta iki 17 % ribos, t.y. klampa, padidinus DAC masės dalį tirpale 1 % (nuo 14 iki 15 %), padidėja iki 2 kartų, toliau didinant DAC koncentraciją stebimas, kur kas mažesnis klamos padidėjimas. Be to, iki 14 % celiuliozės diacetato tirpalas acetone elgiasi kaip niutoninis skystis, o DAC koncentracijai viršijus 15 % ribą pasireiškia pseudoplastiniams tirpalams būdingas klamos mažėjimas, didėjant greičio gradientui.

### **3.1.2 Plėvelių optimalių liejimo sąlygų parinkimo tyrimas**

Darbo metu, sukamojo liejimo principu formuojant plėveles iš skirtingos koncentracijos DAC acetoninių tirpalų, buvo siekta nustatyti optimalias plėvelių liejimo sąlygas. Plėvelių liejimo sąlygos ir suformuotų plėvelių charakteristikos pateiktos 3-2 lentelėje. Kaip matome iš pateiktų duomenų, didėjant DAC koncentracijai tirpale ir mažėjant liejimo įrenginio rotoriaus sukimosi greičiui, suformuojamos didesnio storio plėvelės. Rotoriaus išsisukimo pagreičio įtaka plėvelių storiui nepastebėta, tačiau nuo jo priklauso suformuotų plėvelių tolygumas – kuo pagreitis didesnis, tuo greičiau suformuojamas tolygus plėvelės sluoksnis, nespėjus išgaruoti tirpikliui (acetoniui).

Plačiausiai pramonėje gaminamų pakavimo plėvelių storis siekia 12–25  $\mu\text{m}$ , todėl tokio storio plėvelių formavimui iš DAC acetoninių tirpalų tinkamiausias 17 % tirpalas. Tokio DAC tirpalo reologinės savybės leidžia gauti tolygią 15–25  $\mu\text{m}$  storio plėvelę esant 600 – 2000 aps/min liejimo įrenginio rotoriaus sukimosi greičiui. Didesnės nei 18 % koncentracijos DAC acetoniniai tirpalai ne itin tinkami plėvelių formavimui, nes dėl didelės jų klamos, reikiamas liejimo įrenginio rotoriaus sukimosi greitis artimas ribiniam sukimosi greičiui.

**3-2 lentelė.** Celiuliozės diacetato plėvelių liejimo sąlygos ir suformuotų plėvelių charakteristikos.

DAC koncentracija tirpale, %	Sukimosi greitis, aps/min	Rotoriaus išsisukimo pagreitis, aps/min <sup>2</sup>	Plėvelės storis, μm	Plėvelių vizualinis įvertinimas
<b>12</b>	500	1000	11	Tolygi
	800	1000	8	Tolygi
	1000	1000	7	Tolygi
	3000	1000	1–2	Netolygi
<b>14</b>	1000	1000	11	Tolygi
	1100	1000	10	Tolygi
	1200	1000	9	Tolygi
<b>15</b>	800	1000	19	Tolygi
	1000	1000	17	Tolygi
	1200	1000	16	Tolygi
	1500	1000	15	Netolygi
	2000	1500	12	Tolygi
	2500	1500	10	Tolygi
<b>17</b>	600	1500	25	Tolygi
	800	1500	22	Tolygi
	1000	1500	20	Tolygi
	1200	1500	19	Tolygi
	1600	1500	17	Tolygi
	2000	1500	15	Tolygi
<b>19</b>	1600	1000	20	Tolygi
	2100	1000	19	Netolygi
	2600	2000	16	Tolygi
	3000	2000	17	Tolygi
	3500	2000	16	Tolygi

### **3.1.3 Plastifikuoto celiuliozės diacetato plėvelių iš acetoninių kompozicijų formavimas ir tyrimai**

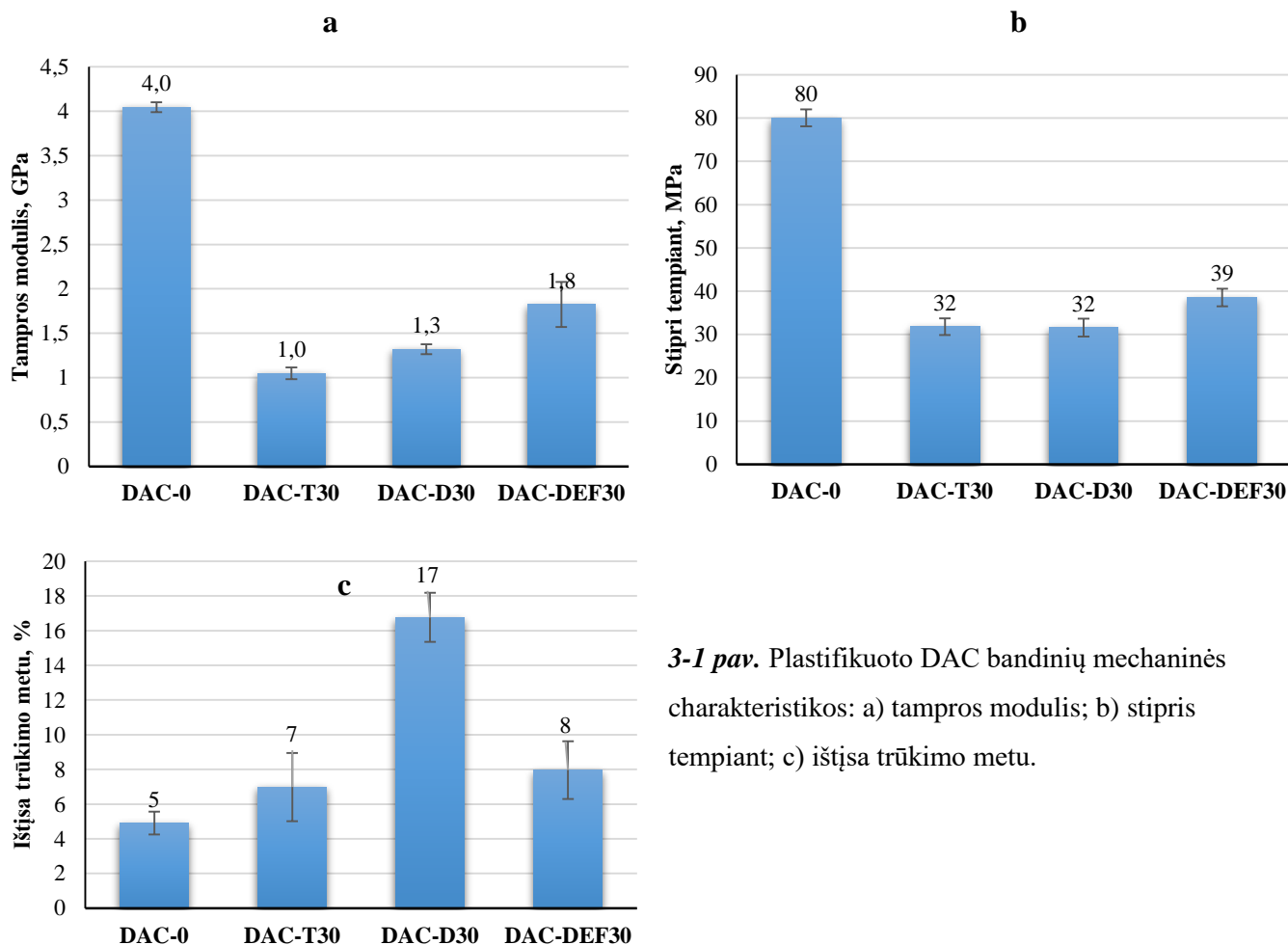
Darbe naudoti įvairūs DAC plastikliai: triacetinas (TA), diacetinas (DA) ir dietilftalatas (DEF).

Triacetinas ir diacetinas naudojami maisto pramonėje kaip maisto priedai (E1518 ir E1517 atitinkamai), todėl gali būti ekologiškos ir bioskaidžios pakuotės komponentais. Dar daugiau TA pasižymi dideliu tirpumu celiuliozės diacetate bei yra labai efektyvus celiuliozės diacetato plastiklis. Ankstesni mokslininkų termodinaminiai tyrimai parodė, kad celiuliozės diacetato ir triacetino maišymosi entalpija egzoterminė esant bet kokiai plastiklio koncentracijai, o maišymo Gibso energija mažiausia kai TA koncentracija 40 %. Taip pat ankstesnių užsienio mokslininkų tyrimų metu buvo nustatytas entropijos mažėjimas susidarant solvatams tarp DAC ir TA, kai triacetino koncentracija mažesnė nei 40 %, o sistemos entropijos padidėjimą esant TA koncentracijai didesnei nei 40 % galima susieti su sumažėjusia tarpmolekuline sąveika tarp celiuliozės diacetato makromolekulių [35]. Taip pat, darbe suformuotos DAC plėvelės su įprastai DAC plastifikavimui naudojamu plastikliu dietilftalatu, o šių plėvelių savybės palygintos su anksčiau minėtų plėvelių savybėmis. Darbe įvertintos plėvelių fizikinės ir mechaninės bei terminės savybės, nustatyti ir tarpusavyje palyginti plėvelėms analogiškos sudėties termoplastinių kompozicijų masinio takumo rodikliai.

#### **Plastifikuoto DAC plėvelių fizikinės ir mechaninės savybės**

Įvairiais plastikliais plastifikuoto DAC plėvelių fizikinių ir mechaninių savybių tyrimo rezultatai pavaizduoti 3-1 paveiksle, kuriame pateiktos plėvelių tampros modulio, stiprio tempiant ir ištįsos trūkimo metu vertės. Iš pateiktų duomenų matyti, kad tiek triacetinas, tiek diacetinas, tiek ir dietilftalatas veikia DAC plastifikuojančiai, t.y. DAC plėvelių be plastiklio tampros modulis didesnis 55–74 %, stipris tempiant didesnis 52–61 %, tačiau ištįsa trūkimo metu mažesnė 42–242 %, lyginant su plastifikuotomis DAC plėvelėmis.

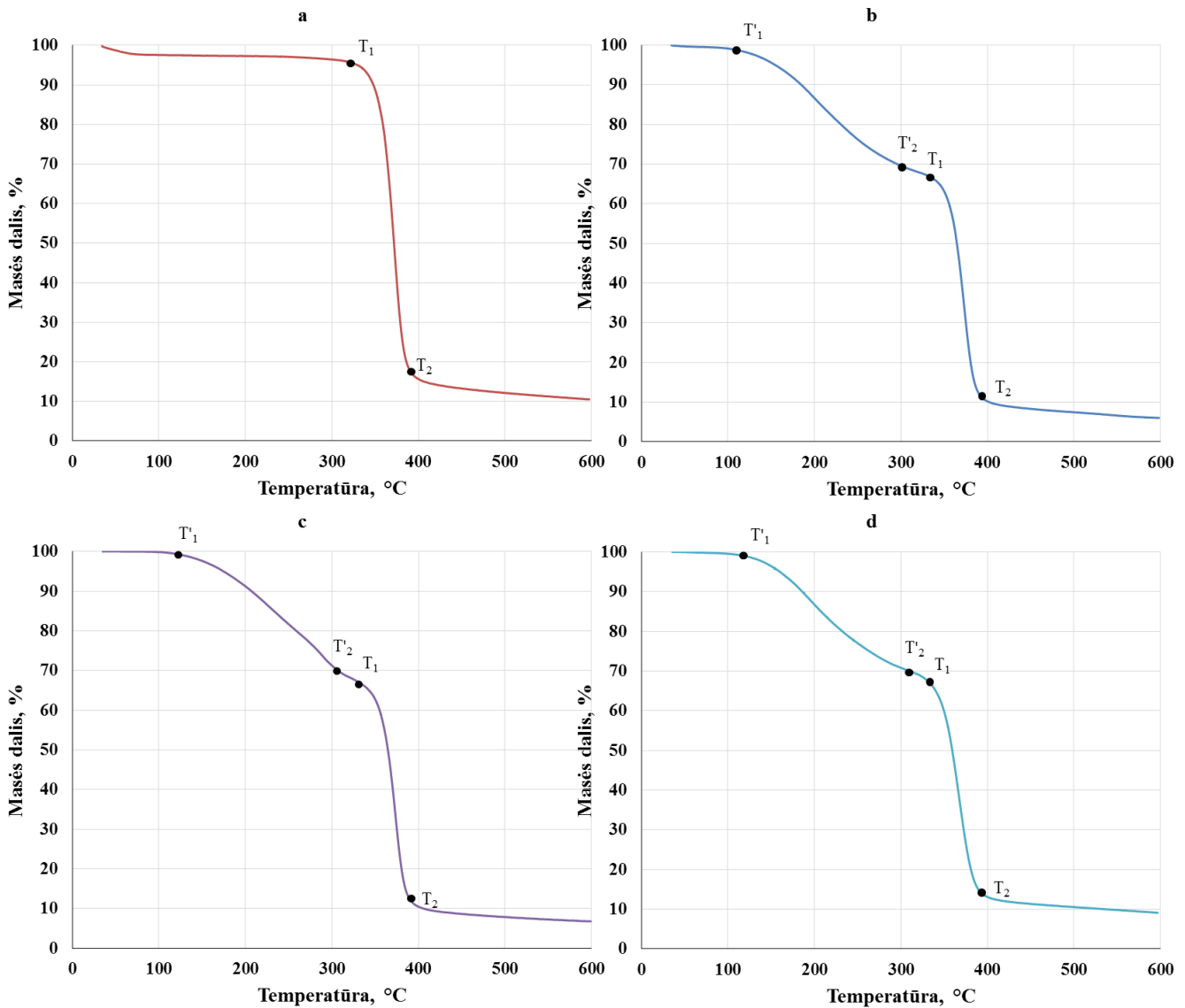
Lyginant skirtingus plastiklius tarpusavyje pastebėta, kad pramonėje plačiai naudojamas DEF mažiausiai (lyginant su kitais plastikliais) sumažina DAC tampros modulį ir stiprį tempiant. DEF plastifikuotų DAC tampros modulis mažesnis už neplastifikuotų DAC plėvelių 55 %, o stipris tempiant 52 %. Tačiau 30 % diacetino turinčių plėvelių ištįsa trūkimo metu daugiau nei 2 kartus didesnė lyginant su kitomis plastifikuotomis plėvelėmis bei daugiau nei 3 kartus didesnė lyginant su gryno DAC plėvelėmis. Nors diacetinu plastifikuotų plėvelių ištįsa trūkimo metu didesnė, nei triacetinu plastifikuotų plėvelių, šių plėvelių stiprio tempiant ir tampros modulio vertės panašios. Apibendrinus tyrimų rezultatus galima teigti, jog tiek diacetinas, tiek ir triacetinas galėtų būti naudojamas kaip plastiklio dietilftalato pakaitalas DAC kompozicijose.



**3-1 pav.** Plastifikuoto DAC bandinių mechaninės charakteristikos: a) tampros modulis; b) stipris tempiant; c) ištįsa trūkimo metu.

### Plastifikuoto DAC plėvelių terminės savybės

DAC ir plastifikuoto DAC plėvelių termogramos pateiktos 3-2 paveiksle. Iš šių termogramų nustatytos bandinių charakteringosios temperatūros pateiktos 3-3 lentelėje. Analizuojant gautas termogramas matyti, kad gryno celiuliozės diacetato plėvelės termogramoje matomas tik vienas masės nuostolių intervalas ( $T_1-T_2 = 336-388$ ). Masės nuostoliai šiame intervale priskiriami celiuliozės diacetato terminėi destrukcijai. Matyti, jog inertinėje aplinkoje bandinį kaitinant  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  greičiu, grynas celiuliozės diacetatas išlieka termostabilus iki  $\sim 330\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūros. Viršijus šią temperatūrą prasideda DAC terminė destrukcija ir polimeras visiškai suskyla temperatūrai pasiekus  $\sim 390\text{ }^\circ\text{C}$ . O plastifikuoto DAC plėvelių termogramose pastebimi du masės nuostolių intervalai: plastiklio garavimo temperatūrų intervalas ( $T'_1-T'_2$ ) ir DAC terminio skilimo



**3-2 pav.** Įvairios sudėties DAC plėvelių termogramos: a) DAC-0, b) DAC-T30, c) DAC-D30, d) DAC-DEF30.

temperatūrų intervalas ( $T_1$ – $T_2$ ). Paties polimero – celiuliozės diacetato terminio skilimo charakteringosios temperatūros tiek plastifikuotų, tiek ir neplastifikuotų plėvelių atveju yra labai artimos ir praktiškai sutampa, o tai rodo, jog plastikliai neturi įtakos paties DAC terminiam skilimui, nes pasišalina iš plėvelės žemesnėje, nei DAC terminio skilimo temperatūroje.

Lyginant DAC kompozicijas su skirtingais plastikiais, galima teigti, kad kompozicijos su dietilftalatu – termostabiliausios t.y. plastiklis iš plėvėdario pasišalina aukštesnių temperatūrų intervale lyginant su maistinės paskirties plastiklių pasišalinimu iš DAC kompozicijų. Kompozicijos termostabilumui didžiausią įtaką turi plastiklio virimo temperatūra, kuri dietilftalato atveju yra didžiausia iš visų naudotų plastiklių ir siekia 295 °C, kai tarp jų diacetino virimo temperatūra 280 °C, o triacetino tik 259 °C. Taip pat visais atvejais galima pastebėti, jog tam tikras kiekis plastiklių lieka plėvėdaryje temperatūrai gerokai viršijus plastiklių virimo temperatūroms. Toks plastiklių užsilaikymas galimas dėl plastiklių ir plėvėdario makromolekulių stiprios tarp molekulinės sąveikos – ku šis sąveikia stipresnė tuo sunkiau plastikliui migruoti ir pasišalinti iš kompozicijos. Šis efektas ypač aiškiai pastebimas analizuojant triacetinu plastifikuotų plėvelių DAC-T30 termogramas, čia triacetinas visiškai pasišalina iš kompozicijos tik 294°C temperatūroje t.y. net 35°C aukštesnėje, nei plastiklio virimo temperatūroje.

**3-3 lenetelė.** Grynų DAC plėvelių ir plastifikuoto DAC plėvelių termogravimetrinės analizės duomenys

Rodiklis	Bandinys			
	DAC-0	DAC-T30	DAC-D30	DAC-DEF30
Intensyviausia plastiklio išsiskyrimo greičio temperatūra, °C	–	–	200	291
Plastiklio išsiskyrimo temperatūrų intervalas, (T <sub>1</sub> –T <sub>2</sub> ) °C	–	116–294	128–309	140–318
Pirolizės masės nuostolis dėl išsiskyrusio plastiklio, %	–	30,2	30	31,5
DAC skilimo intervalas, °C (T <sub>1</sub> –T <sub>2</sub> )	336–388	336–388	335–388	335–388
Pirolizės masės nuostoliai dėl DAC skilimo, %	90,3	53,5	54,5	54,7
Intensyviausio DAC skilimo greičio temperatūra, °C	372	373	368	373
Masės likutis termogramos užrašymo pabaigoje, %	10,7	7,8	9,7	6,8

#### Plastifikuoto celiuliozės diacetato kompozicijų masinio takumo rodikliai

Siekiant nustatyti plastifikuoto DAC kompozicijų masinio takumo rodiklius (MTR), suformuotos plėvelės buvo sukarpytos į 5x5 mm dydžio gabalėlius, kurie patalpinti į kaitinamo plastomačio cilindro vidų.

Termoplastinių DAC kompozicijų su 30 % pagal masę plastiklio kiekiu (DAC-T30, DAC-D30 ir DAC-DEF-30) masinio takumo rodiklių vertės pateiktos 3-4 lentelėje. DAC kompozicijų su diacetinu masinio takumo rodiklis 190 °C temperatūroje, esant 5 kg apkrovai, tik nežymiai mažesnis nei mažo tankio polietileno (LDPE – OJSC Naftan, Baltarusija), iš kurio formuojamos plėvelės ekstruziniu būdu. O kompozicijų su triacetinu masinio takumo rodiklis tomis pačiomis sąlygomis siekia 2,45 g/10 min ir nežymiai skiriasi nuo dietilftalatu plastifikuoto DAC kompozicijų masinio takumo rodiklio. Nors triacetinu plastifikuoto DAC masinio takumo rodiklis



yra 3 kartus mažesnis nei bandyme naudoto mažo tankio polietileno, tačiau yra žinoma, jog pramoniniu būdu plėvelės formuojamos ir iš LDPE rūšių, kurių MTR < 1 g/10 min (190 °C, 5 kg) [36]. Galima daryti išvadą, jog tiek DAC-T30, tiek DAC-DEF30 kompozicijų takumas yra taip pat prilygintinas plėvelių formavimui naudojamų LDPE takumui. Taip pat atliktas DAC-T30 masinio takumo rodiklio nustatymas 175 °C temperatūroje, esant 20 kg apkrovai pagal ASTM D 3364 – 99 standartą, skirtą polivinilchlorido MTR nustatymui. Remiantis šiuo standartu „ne kieto“ polivinilchlorido MTR, norint jį perdirbti į gaminius turi būti >1 g/10 min. Minėtomis sąlygomis pagal ASTM D 3364 – 99 standartą nustatyto DAC-T30 MTR vertė siekia 3,13 g/10 min. Remiantis šių tyrimų rezultatais galima daryti prielaidą, jog gaminiai iš DAC-T30 kompozicijų galėtų būti suformuoti ir naudojant technologiją, skirtą „ne kieto“ polivinilchlorido gaminių formavimui.

### 3-4 lentelė. Termoplastikų masinio takumo rodiklių reikšmės

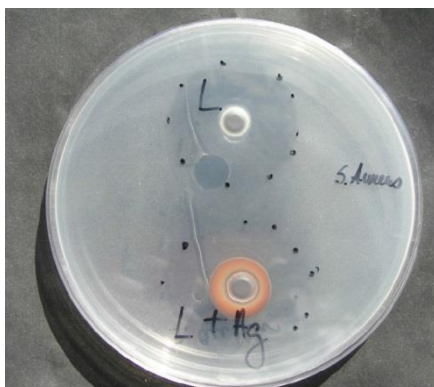
Eil. Nr.	MTR, g/10 min				
	LDPE (190 °C, 5 kg apkrova)	DAC-T30 (175 °C, 20 kg apkrova).	DAC-T30 (190 °C, 5 kg apkrova)	DAC-D30 (190 °C, 5 kg apkrova)	DAC-DEF-30 (190 °C, 5 kg apkrova)
1.	7,49	3,05	2,68	6,48	3,82
2.	7,75	3,11	2,57	6,41	3,85
3.	7,72	3,16	2,48	6,49	3,78
4.	7,75	3,31	2,37	6,48	3,88
5.	7,80	3,01	2,15	6,40	3,85
<b>Vidurkinė reikšmė</b>	<b>7,75 ± 0,12</b>	<b>3,13 ± 0,12</b>	<b>2,45 ± 0,2</b>	<b>6,45±0,05</b>	<b>3,84±0,06</b>

#### 3.1.4 Plastifikuoto celiuliozės diacetato plėvelių su antimikrobiniais junginiais tyrimai

Šiame darbe neapsiribojama bioskaidžių sąlyčiui su maistu skirtų termoplastinių DAC plėvelių formavimu, tačiau taip pat siekiama suformuoti plėveles, pasižyminčias funkcinėmis, pvz., antimikrobinėmis, savybėmis. Taigi, darbe buvo suformuotos sąlyčiui su maistu skirtos termoplastinės DAC plėvelės, sudėtyje turinčios antimikrobinėmis savybėmis pasižyminčių komponentų. Tokių plėvelių formavimui buvo naudojamos augalinės kilmės „bio-aktyvios“ medžiagos – kmynų aliejus ir linalolis, nes tiek kmynų aliejaus pagrindinės sudedamosios dalys karvonas ir limonenas, tiek ir linalolis naudojami maisto pramonėje ir pripažinti kaip nepavojingos kvapiosios medžiagos. Be to, kmynų aliejus pasižymi ne tik antibakterinėmis, antivirusinėmis ar antigrybelinėmis savybėmis, tačiau taip pat pasižymi geromis antioksidacinėmis savybėmis ir maloniu kvapu bei yra naudojamas net farmacijoje kaip karvono šaltinis [37].

Linalolis – natūralus augalinės kilmės produktas taip pat pasižymintis malonių kvapu, antigrybelinėmis, antibakterinėmis bei insekticidinėmis savybėmis [38]. Be to, abi šios medžiagos, lyginant su kitais eteriniais aliejais ir/ar jų komponentais yra ganėtina nebrangios [39, 40].

Planuojant gaminti antimikrobines plėveles su linaloliu, buvo ištirtas pastarojo junginio veikimas *Staphylococcus aureus* bakterijų atžvilgiu (3-3 pav.). Kaip matyti iš pateiktų nuotraukų, linalolis pasižymi stipriomis baktericidinėmis savybėmis, nes aplink bandinį randama plati inhibicijos zona. Be plačios inhibicinės zonos, pastebėta, jog linalolis, būdamas lakus junginys prislopino bendrą bakterijų augimą visame Petri lėkštelės plote. Be to, linalolio veikimas gali būti sustiprintas AgNO<sub>3</sub> priedu [5]. Pridėjus į linalolį 1 % AgNO<sub>3</sub>, gaunama binarė antimikrobinė sistema.



Inhibicijos zonos:

Linalolis: 12 mm

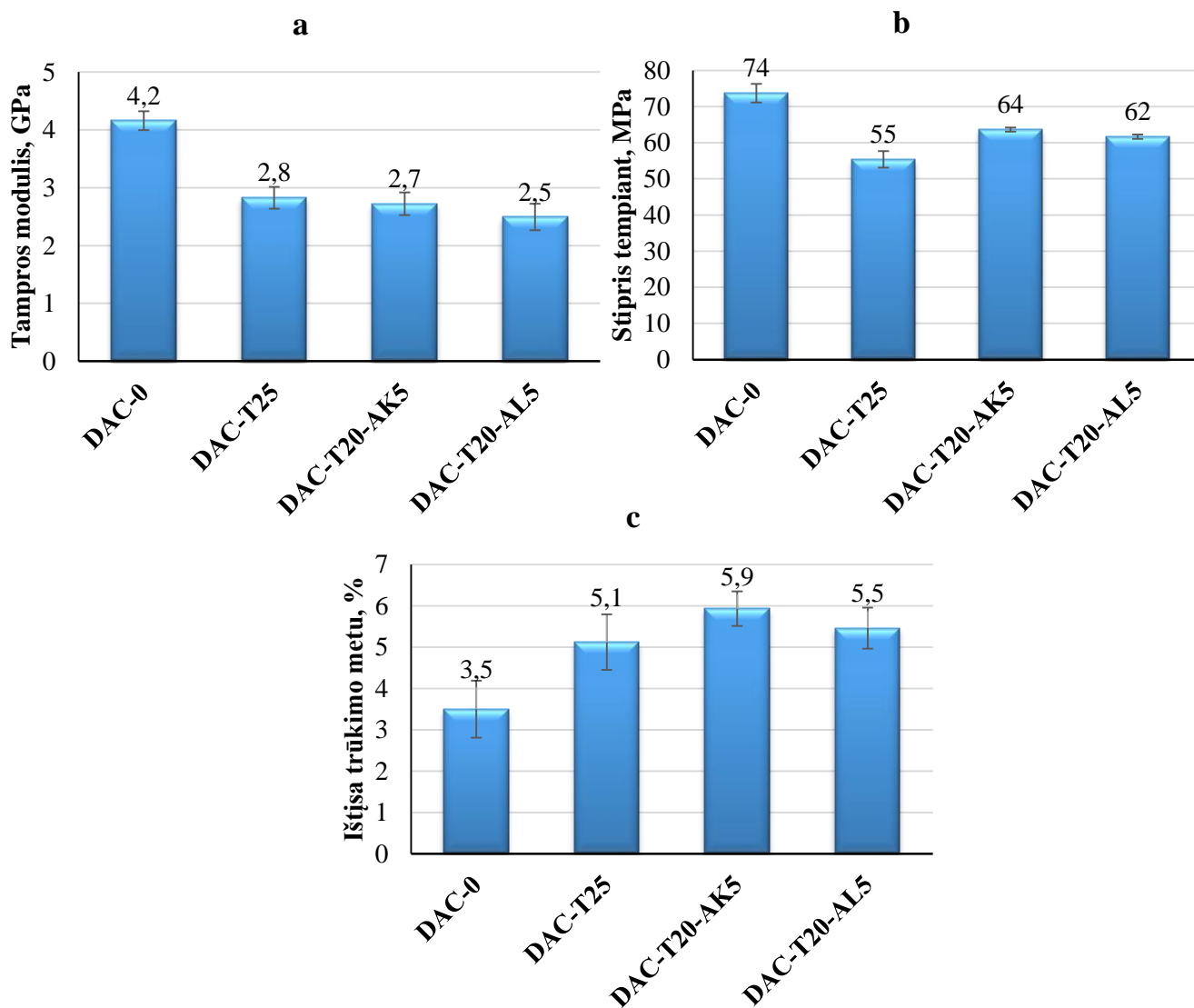
L+Ag (linalolis + 1 % AgNO<sub>3</sub>): 13 mm

**3-3 pav.** Linalolio ir linalolio su 1 % AgNO<sub>3</sub> baktericidinis veikimas *Staphylococcus aureus* bakterijų atžvilgiu

Kadangi jau nuo seno žinoma apie sidabro antimikrobinį poveikį, be augalinės kilmės „bio-aktyvių“ medžiagų, kaip antimikrobinis priedas buvo pasirinktas neorganinės kilmės sidabro jonų turinti antimikrobinė medžiaga „AgION Antimicrobial Type AJ“ – sidabro jonų turintis ceolitas.

### Plastifikuoto celiuliozės diacetato plėvelių su antimikrobiniais junginiais fizikinės ir mechaninės savybės

Nustatytos triacetinu plastifikuoto DAC plėvelių su augalinės kilmės „bio-aktyviais“ junginiais mechaninių charakteristikų vertės 3-5 paveiksle palygintos su kontrolinės DAC-0 bei tik triacetinu plastifikuotos DAC-T25 plėvelių mechaninėmis charakteristikomis.

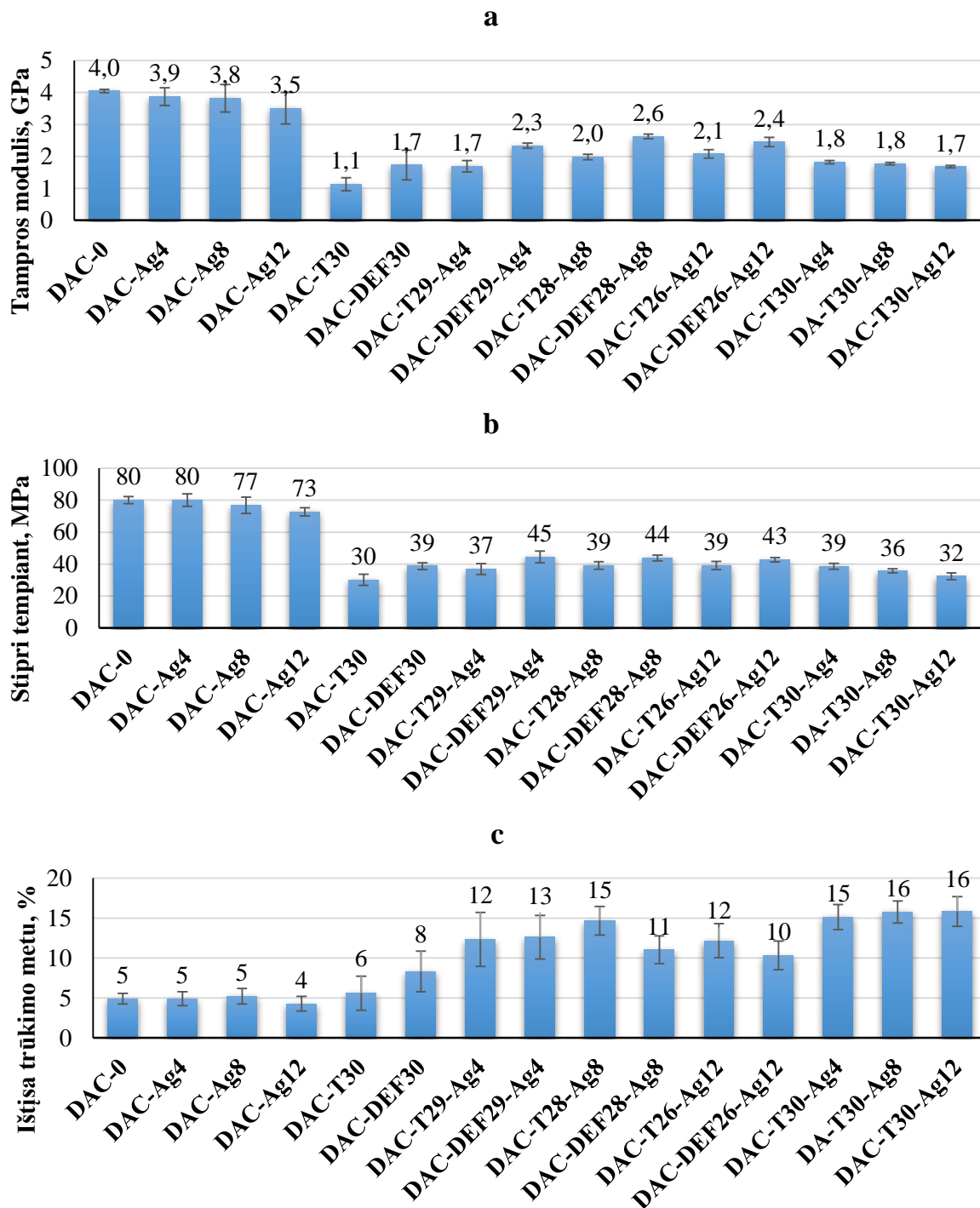


3-4 pav. DAC plėvelių su eteriniais aliejais mechaninės charakteristikos: a) tampros modulis, b) stipris tempiant, c) ištįsa trūkimo metu.

Iš pateiktų duomenų matyti, jog augalinės kilmės „bio-aktyvūs“ junginiai veikia celiuliozės diacetatą plastifikuojančiai (mažina tampros modulį bei stiprį tempiant, tačiau didina ištįsą trūkimo metu) taip pat gerai, kaip ir plastiklis triacetinas. DAC plėvelių, turinčių 25 % triacetino arba 20 % triacetino ir 5 % augalinės kilmės „bio-aktyvių“ junginių mechaninių charakteristikų vertės panašios, tačiau tampros modulis mažesnis 33–40 %, stipris tempiant mažesnis 14–22 %, o ištįsa trūkimo metu didesnė 46–69 %, lyginant su kontroline DAC plėvele be priedų. Taip pat, plėvelių su 5 % kmynų aliejaus (DAC-T20-AK5) tampros modulis tik 4 % mažesnis, o ištįsa trūkimo metu ir stipris tempiant net 15–16 % didesni, lyginant su DAC-T25 plėvele.

Įprastų maisto pakuočių gamybai naudojamų termoplastikų plėvelių, pvz., polipropileno ar polietileno, ištįsa trūkimo metu siekia 100–500 % ir yra kur kas didesnė, nei gautų DAC plėvelių [41], todėl nuspręsta suformuoti plėveles su didesniu plastiklio kiekiu. Taip pat suformuotos plėvelės su sidabro ceolito dalelėmis.

DAC plėvelių su įvairiu kiekiu Ag-Ceo antimikrobinės medžiagos priedu mechaninių charakteristikų vertės 3-5 paveiksle palygintos su kontrolinės DAC-0 plėvelės bei tik plastifikuotų DAC-T30 bei DAC-DEF30 plėvelių charakteristikomis.



3-5 pav. DAC plėvelių su sidabro jonų turinčiu ceolitu mechaninės charakteristikos: a) tampros modulis, b) stipris tempiant, c) ištįsa trūkimo metu.

Iki 8 masės procentų Ag-Ceo priedas nekeičia neplastifikuotos DAC plėvelės mechaninių charakteristikų, stebimi tik nežymūs pokyčiai paklaidų ribose. Tik padidinus priedo koncentraciją iki 12 % – tampros modulis bei ištįsa trūkimo metu sumažėja 13 %, o stipris tempiant sumažėja tik 9 %, lyginant su kontroline DAC-0 plėvele.

Tarpusavyje lyginant skirtingais plastikliais (triacetinu ir dietilftalatu) plastifikuotas DAC plėveles, kai celiuliozės diacetato ir plastiklio masių santykis 7:3 (žr. 2-1 lentelė 13-18) pastebėta, kad mechaninių charakteristikų skirtumas tarp plėvelių su skirtingais plastikliais ženkliai mažėja didėjant ceolito koncentracijai. Plėvelių, kurių sudėtyje yra dietilftalato tampros modulis nuo 15 % (DAC-DEF26-Ag12) iki 35 % (DAC-DEF30) didesnis, stipris tempiant nuo 9 % (DAC-DEF26-Ag12) iki 22 % (DAC-DEF30) didesnis lyginant su plėvelėmis, kuriose kaip plastiklis naudojamas triacetinas (atitinkamai DAC-T26-Ag12 ir DAC-T30). Nors DAC-DEF30 plėvelių ištįsa trūkimo metu 33 % didesnė nei DAC-T30, pridėjus į kompoziciją 8 % sidabro ceolito, plėvelių DAC-T28-Ag8 ištįsa trūkimo metu tampa net 36 % didesnė lyginant su plėvelėmis, kuriose kaip plastiklis naudojamas dietilftalatas (DAC-DEF28-Ag8).

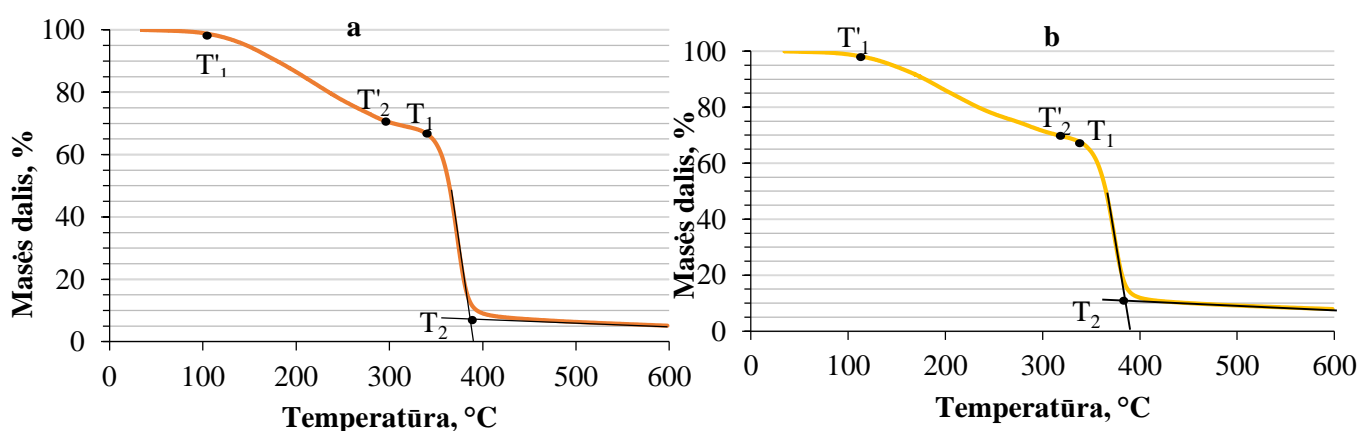
Į triacetinu plastifikuoto DAC kompozicijas pridėjus 4–12 % Ag-Ceo antimikrobinės medžiagos, – tampros modulis padidėja 55–91 %, taip pat 23–30 % padidėja stipris tempiant, o ištįsa trūkimo metu padidėja net 100–125 %, lyginant su tik triacetinu plastifikuotu DAC (DAC-T30). Nuo 4 iki 12 % Ag-Ceo antimikrobinės medžiagos priedas taip pat pagerina ir dietilftalatu plastifikuoto DAC mechanines savybes: iki 53 % padidėja tampros modulis, taip pat 10–15 % padidėja stipris tempiant, o ištįsa trūkimo metu padidėja 25–50 % lyginant su tik dietilftalatu plastifikuotu DAC (DAC-DEF30). Tikėtina pagerėjusių mechaninių savybių, pridėjus į plastifikuotas DAC kompozicijas sidabro ceolito, priežastis – kompozito DAC plėvelių bandiniuose susidarymo, kuriame ceolitas lyg armuojanti fazė, neleidžianti bandiniams nutrūkti kaklelio formavimosi stadijoje, dėl šios priežasties pagerėja visos mechaninės charakteristikos ir ypač ištįsa trūkimo metu.

Be to, plėvelių su triacetinu tampros modulis 49–72 % mažesnis, stipris tempiant 51–63 % mažesnis ir ištįsa trūkimo metu 14–200 % didesnė, o kompozicijų su dietilftalatu tampros modulis 35–57 % mažesnis, stipris tempiant 45–52 % mažesnis ir ištįsa trūkimo metu 70–157 % didesnė lyginant su kontroline DAC-0 plėvele.

Taip pat buvo nustatytos plėvelių, kuriose plastiklio (triacetino) masės dalis pastovi – 30 %, o antimikrobinės medžiagos priedas dedamas celiuliozės diacetato sąskaita (DAC-T30-Ag4, DAC-T30-Ag8 ir DAC-T30-Ag12), mechaninės charakteristikos. Kaip buvo galima tikėtis, dėl didėjančios kompozicijoje sidabro ceolito koncentracijos neženkliai mažėja DAC ir triacetino masių santykis, dėl to stebimas mažėjantis tampros modulis (iki 6 %) ir stipris tempiant (iki 18 %) bei didėjanti ištįsa trūkimo metu (iki 7 %).

## Plastifikuotų celiuliozės diacetato plėvelių su antimikrobiniais junginiais terminė analizė

DAC plėvelių su augalinės kilmės „bio-aktyviais“ junginiais termogramos pateiktos 3-6 paveiksle. Iš šių termogramų nustatytos bandinių charakteringosios temperatūros pateiktos 3-5 lentelėje. Iš gautų duomenų matyti, jog DAC-T25-AK5 ir DAC-T25-AL5 atveju lakiųjų junginių išsiskyrimo iš plėvelės pradžios temperatūra yra ~10 °C mažesnė, nei plastiklio išsiskyrimo iš DAC-T30 atveju (žr. 3-3 lentelę.). Tai paaiškinama tuo, jog aktyvūs junginiai (kmynų aliejaus komponentai ir linalolis) yra lakesni junginiai, nei plastiklis triacetinas, todėl šalinasi iš plėvelės žemesnėje temperatūroje.



**3-6 pav.** DAC plėvelių su eteriniais aliejais TG kreivės: a) DAC-T25-AK5, b) DAC-T25-AL5

**3-5 lentelė.** Plastifikuotų DAC plėvelių su augalinės kilmės antimikrobiniais junginiais termogravimetrinės analizės duomenys

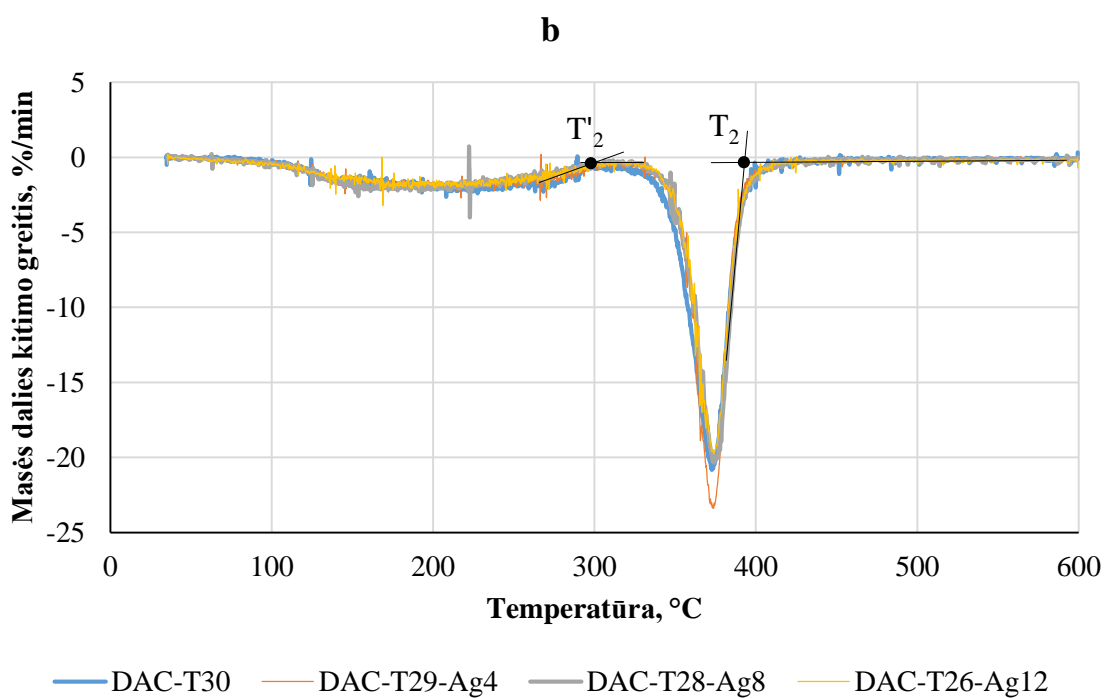
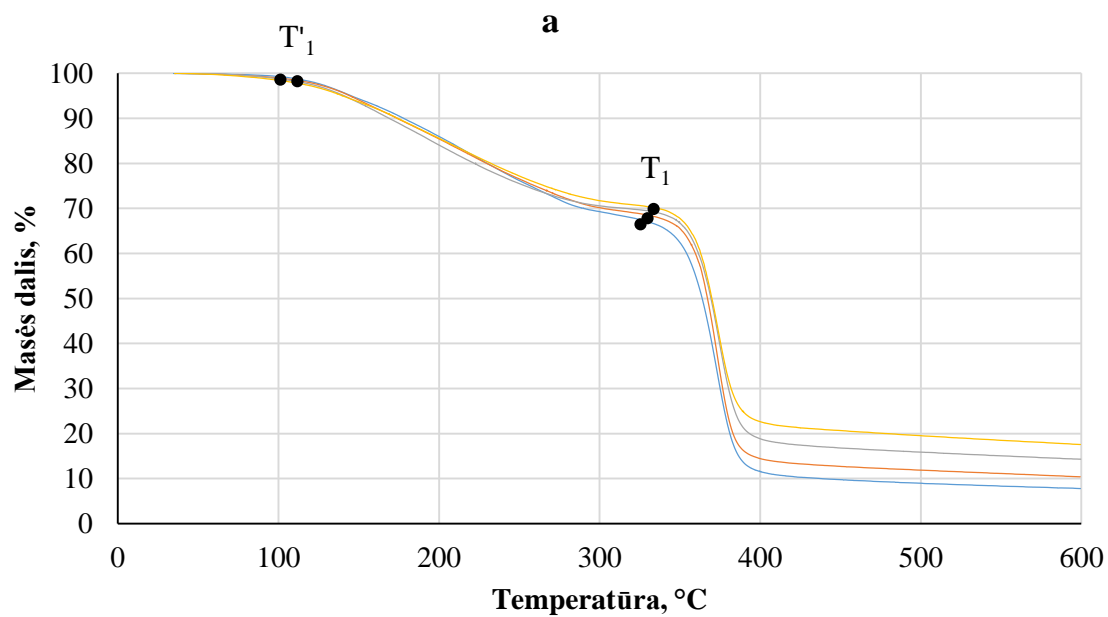
Rodiklis	Bandinys	
	DAC-T25-AK5	DAC-T25-AL5
Triacetino kiekis nuo plastifikuoto celiuliozės diacetato masės, %	25	25
Bendras plastiklio kiekis, nuo plastifikuoto celiuliozės diacetato masės (triacetinas + aliejus), %	30	30
Plastiklio ir aktyviųjų komponentų išsiskyrimo temp. intervalas, °C	111–310	109–320
Pirolizės masės nuostolis dėl išsiskyrusio plastiklio(-ių), %	31	31
DAC skilimo intervalas, °C (T <sub>1</sub> –T <sub>2</sub> )	338–388	338–388
Intensyviausio DAC skilimo greičio temperatūra, °C	372	373
Masės likutis termogramos užrašymo pabaigoje, %	5	8

Taip pat atlikta plastifikuotų DAC plėvelių su sidabro ceolito (Ag-Ceo) dalelėmis termogravimetrinė analizė. Bandinių TG ir DTG kreivės pavaizduotos 3-7 ir 3-8 paveiksluose, o charakteringosios temperatūros pateiktos 3-6 lentelėje. Matyti, jog plastiklio išsiskyrimo iš plėvelės pradžios temperatūra mažesnė, kuomet mažesnė plastiklio masės dalis kompozicijoje. Taip pat, plastiklio garavimo iš plastifikuotų DAC plėvelių su Ag-Ceo dalelėmis pabaigos temperatūra didesnė, lyginant su plastiklio garavimo iš plastifikuotų DAC plėvelių be kitų priedų pabaigos temperatūra (žr. 3.6 ir 3.3 lenteles). Toks plastiklio iš plėvelių su Ag-Ceo dalelėmis išsiskyrimo temperatūros padidėjimas galimas dėl tarp plastiklio molekulių ir sidabro ceolito dalelių paviršiaus pasireiškiančios sąveikos. Be to, Ag-Ceo dalelės bandinyje neįtakoja paties celiuliozės diacetato terminio stabilumo, nes celiuliozės diacetato terminės destrukcijos temperatūrų intervalai praktiškai sutampa tiek plastifikuotų DAC plėvelių su Ag-Ceo dalelėmis, tiek ir plėvelių be Ag-Ceo dalelių atveju. O masės likučio padidėjimas termogramų užrašymo pabaigoje didėjant Ag-Ceo koncentracijai kompozicijoje, galėtų būti paaiškinamas po termogravimetrinės analizės bandinyje likusiu ceolito kiekiu, nes ceolitas termosabilus iki 800 °C.

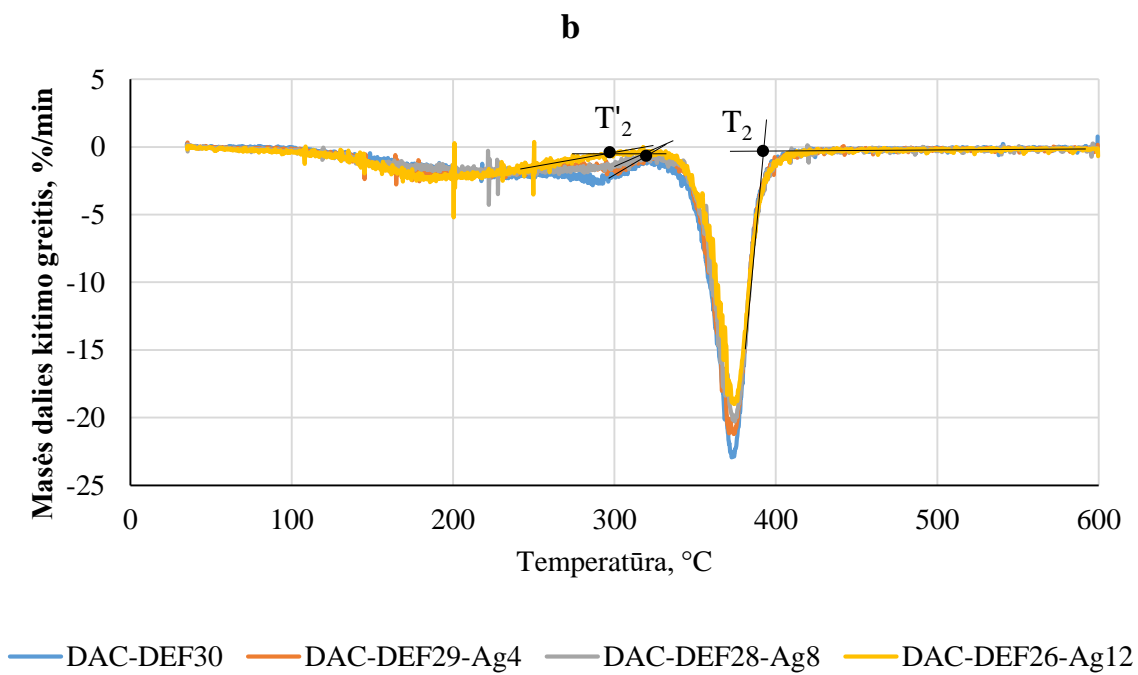
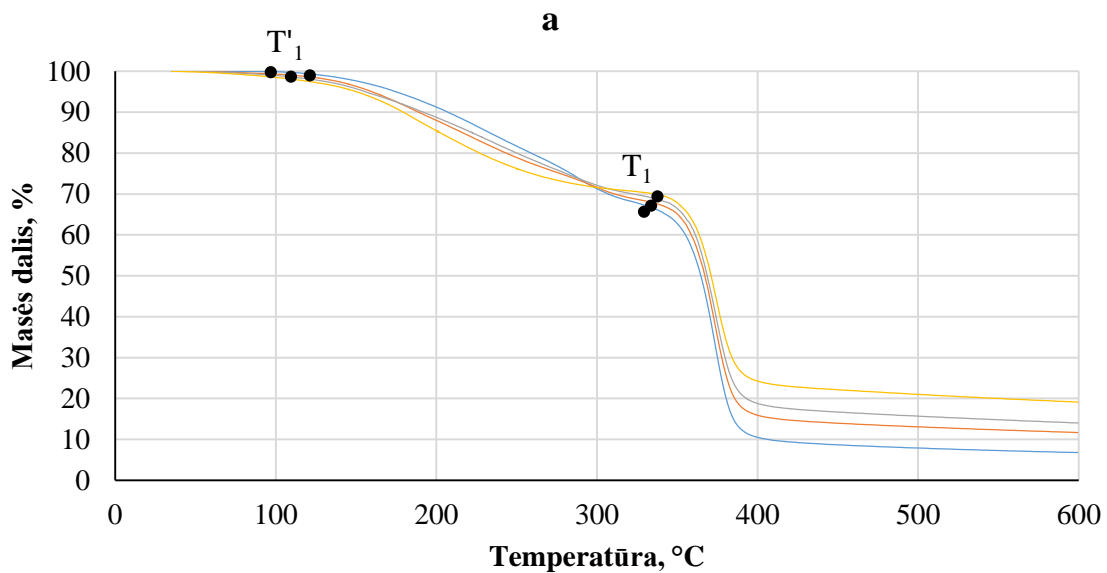
**3-6 lentelė.** Plastifikuoto DAC plėvelių su Ag-Ceo dalelėmis termogravimetrinės analizės duomenys

Rodiklis	Bandinys					
	DAC-T29-Ag4	DAC-T28-Ag8	DAC-T26-Ag12	DAC-DEF29-Ag4	DAC-DEF28-Ag8	DAC-DEF26-Ag12
<b>Intensyviausia plastiklio išsiskyrimo greičio temperatūra, °C</b>	–	–	–	–	–	186,3
<b>Plastiklio išsiskyrimo temperatūrų intervalas, (T<sub>1</sub>–T<sub>2</sub>) °C</b>	109–307	104–307	95–307	123–324	110–322	95–318
<b>Pirolizės masės nuostolis dėl išsiskyrusio plastiklio, %</b>	30	30	29	31	30	29
<b>DAC skilimo intervalas, °C (T<sub>1</sub>–T<sub>2</sub>)</b>	337–391	335–393	332–392	336–393	334–392	332–392
<b>Pirolizės masės nuostoliai dėl DAC skilimo, %</b>	52,6	49,3	46,5	50,8	48,8	44,7
<b>Intensyviausio DAC skilimo greičio temperatūra, °C</b>	374	374	374	374	375	375
<b>Masės likutis termogramos užrašymo pabaigoje, %</b>	10,4	14,3	17,6	11,7	14,1	19,2





3-7 pav. Triacetinu plastifikuoto DAC su skirtingu Ag-Ceo dalelių kiekiu a) TG, b) DTG kreivės



3-8 pav. Dietilftalatu plastifikuoto DAC su skirtingu Ag-Ce<sub>o</sub> dalelių kiekiu: a) TG, b) DTG kreivės

### 3.1.5 Įvairios sudėties celiuliozės diacetato plėvelių mikrobiologiniai tyrimai

#### Plastifikuoto celiuliozės diacetato plėvelių su augalinės kilmės junginiais mikrobiologiniai tyrimai

**3-7 lentelė.** Įvairios sudėties DAC plėvelių mikrobiologinių tyrimų pagal ASTM 2149-01 rezultatai.

Eilės Nr.	Tyrimams naudoto bandinio pavadinimas	Bandinio kompozicija			Bakterijų koncentracija, KSV/ml	
		DAC kiekis, %	Plastiklio (Triacetino) kiekis, %	Koplastiklio kiekis, %	<i>Escherichia coli</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>
1	Kontrolė (be plėvelės)	–	–	–	$4,9 \cdot 10^4$	$2,9 \cdot 10^5$
2	DAC-T30	70	30	–	$5,0 \cdot 10^4$	$4,0 \cdot 10^5$
3	DAC-T29-AK1	70	29	1, Kmyņu aliejaus	$1,2 \cdot 10^4$	$3,6 \cdot 10^5$
4	DAC-T27-AK3	70	27	3, Kmyņu aliejaus	$4,7 \cdot 10^4$	$1,2 \cdot 10^5$
5	DAC-T25-AK5	70	25	5, Kmyņu aliejaus	$4,9 \cdot 10^4$	$4,1 \cdot 10^5$
6	DAC-T27-AL3	70	27	3, Linalolio	$3,7 \cdot 10^4$	$1,9 \cdot 10^5$
7	DAC-T25-AL5	70	25	5, Linalolio	$3,9 \cdot 10^4$	$2,8 \cdot 10^5$

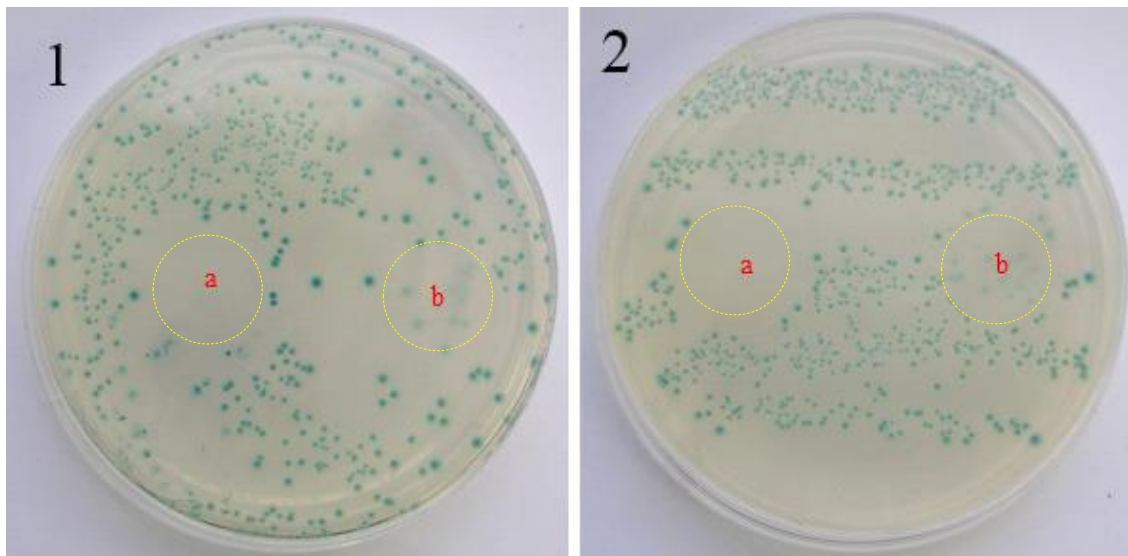
Organoleptiškai vertinant suformuotų plėvelių su kmyņu aliejumi ar linaloliu savybes, juntamas šiems junginiams būdingas kvapas. Tai rodo, jog šie junginiai migruoja iš plėvėdario. Kmyņu aliejaus ir linalolio antimikrobinės savybės įrodytos, remiantis daugelio mokslininkų tyrimų rezultatais [42] (taip pat žr. 1.3.1 skyrelį). Darbe buvo ištirtos šių junginių turinčių plastifikuoto DAC plėvelių antimikrobinės savybės. Tyrimų, atliktų pagal ASTM 2149-01 standartą rezultatai pateikti 3-7 lentelėje, o difuzijos į agarą metodu atliktų tyrimų rezultatai atvaizduoti 3-9 pav. Išanalizavus 3-7 lentelėje bei 3-9 paveiksle pateiktus tyrimų rezultatus galima teigti, kad triacetinu plastifikuoto DAC plėvelės, kurių sudėtyje yra 1-5 % kmyņu aliejaus ar linalolio nepasižymi nei bakteriostatiniu, nei baktericidiniu veikimu: vandeninėje terpėje *Escherichia coli* ir *Staphylococcus aureus* bakterijų augimas nėra slopinamas, taip pat, ant *Staphylococcus aureus* bakterijomis užkrėsto agaro paviršiaus patalpintos plėvelės nesukuria inhibicijos zonos, bakterijų augimas po plėvele taip pat nėra slopinamas. Tokie tyrimo rezultatai galimi dėl per mažos aktyvių junginių koncentracijos plėvelėse (yra kitu mokslininkų atliktų tyrimų, kai kompozicijose naudoja 10 % eterinių aliejų [43]), arba dėl ribotos aktyvių junginių migracijos iš plėvelės.



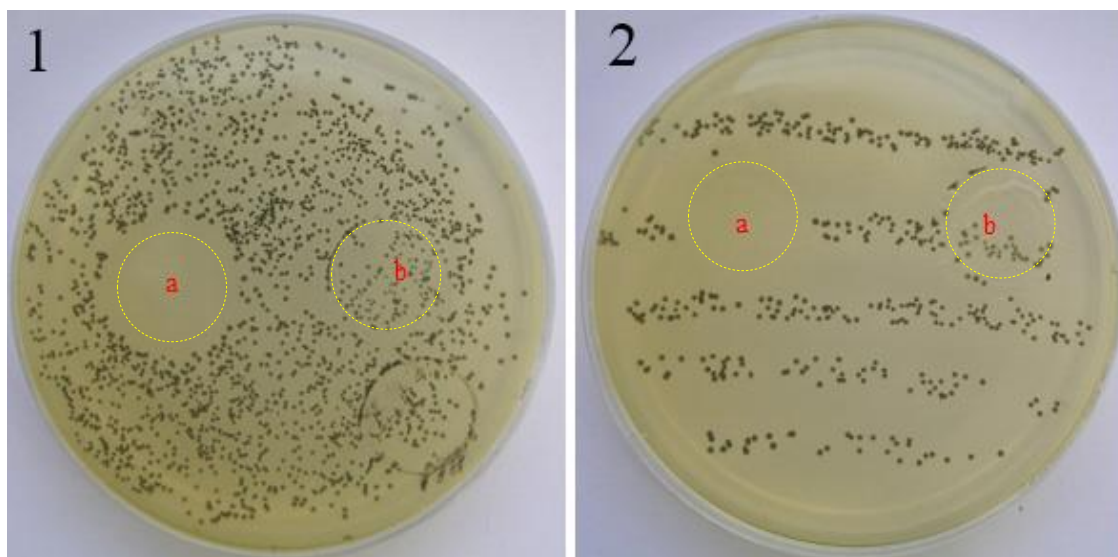
**3-9 pav.** Plastifikuoto DAC plėvelių su kmynų aliejumi ir linaloliu antibakterinių tyrimų difuzijos į agarą metodu rezultatai: a) kontrolė (DAC-T30); b) DAC-T25-AL5; c) DAC-T25-AK5

### **Celiuliozės diacetato plėvelių su sidabro ceolito dalelėmis mikrobiologiniai tyrimai**

Darbe ištirtos celiuliozės diacetato plėvelių, kurių sudėtyje yra 12 % Ag-Ceo dalelių (DAC-Ag12) antibakterinės savybės difuzijos į agarą metodu *Escherichia coli* ir *Staphylococcus aureus* bakterijų atžvilgiu. Kaip kontrolė naudota DAC-0 plėvelė. Tyrimų rezultatai pavaizduoti 3-10 ir 3-11 paveiksluose.



**3-10 pav.** Plėvelių inhibicijos zonos *Escherichia coli* bakterijų atžvilgiu: 1- tolygus paviršinis bakterijų sėjimas ant agaro, 2- paviršinis bakterijų sėjimas braukant ruoželiais, a) DAC-Ag12 plėvelės, b) DAC-0 kontrolinės plėvelės bandiniai. Punktyrinė linija žymi plėvelių bandinių perimetrą.



**3-11 pav.** Plėvelių inhibicijos zonos *Staphylococcus aureus* bakterijų atžvilgiu: 1- tolygus paviršinis bakterijų sėjimas ant agarų, 2- paviršinis bakterijų sėjimas braukant ruoželiais, a) DAC-Ag12 plėvelės, b) DAC-0 kontrolinės plėvelės bandiniai. Punktyrinė linija žymi plėvelių bandinių perimetrą.

Analizuojant mikrobiologinių tyrimų rezultatus matyti, jog DAC-Ag12 atveju *Staphylococcus aureus* ir *Escherichia coli* bakterijų augimas po plėvele yra sustabdomas, taip pat *Staphylococcus aureus* atveju aplink bandinį randama 2,4 mm inhibicijos zona nuo plėvelės krašto. Kontrolinio DAC-0 bandinio atveju, *Staphylococcus aureus* ir *Escherichia coli* kolonijos randamos po pačia plėvele, tai rodo, jog ši plėvelė bakterijų augimo nesustabdo. Atsižvelgiant į gautus rezultatus galima teigti, kad 12 % Ag-Ceo antimikrobinės medžiagos priedas plėvelėje užtikrina sąlyčiui su maistu skirtų DAC plėvelių baktericidines savybes.

### **3.2 Mechanškai triacetinu plastifikuoto celiuliozės diacetato kompozicijų tyrimai**

Mechaniškai triacetinu plastifikuotos celiuliozės diacetato kompozicijos gautos dviem būdais: naudojant smulkintuvą ir naudojant dviejų sraigčių ekstruderį. Mechanškai smulkintuvu maišant paruoštas nedidelis kiekis triacetinu plastifikuoto DAC kompozicijos, kuri 2 h turi būti išlaikoma termostate 60 °C temperatūroje, siekiant didesnės plastiklio difuzijos į vidinius DAC aglomeratų sluoksnius. Tokiu būdu galima paruošti tik sąlyginai nedidelį plastifikuoto DAC kiekį, be to, toks procesas ilgas ir ekonomiškai nenaudingas. Taigi, darbo metu plastifikuoto DAC kompozicijos taip pat paruoštos plastifikaciją vykdant ekonomiškesniu, greitesniu ir efektyvesniu būdu – naudojant dviejų sraigčių ekstruderį.

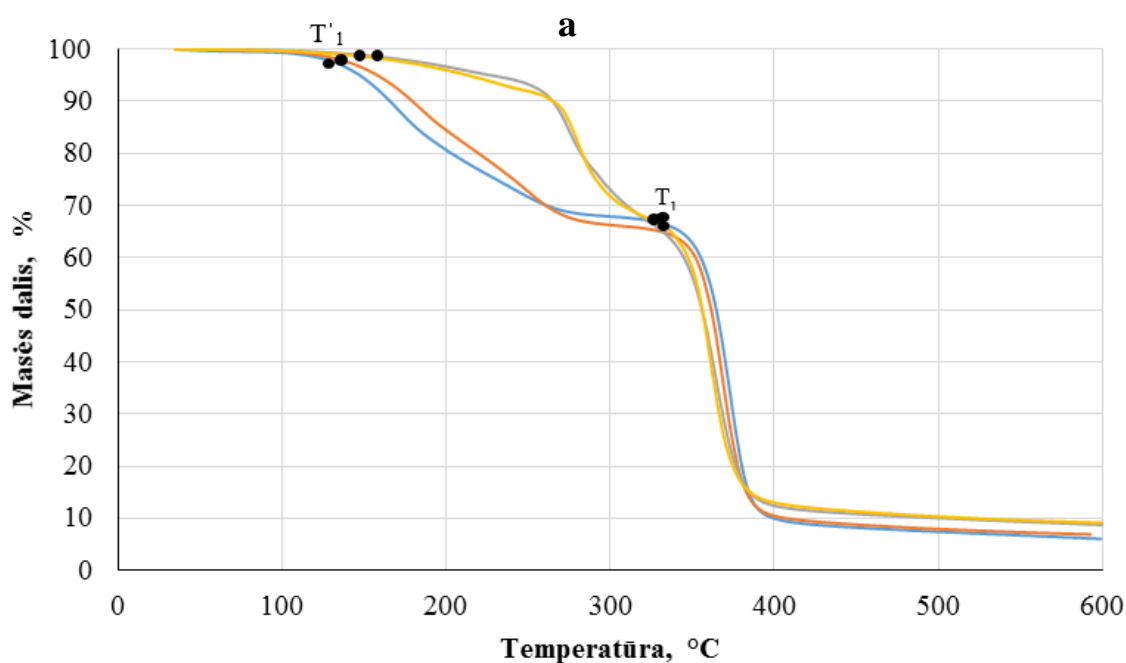
Nustatyti įvairių triacetinu plastifikuoto DAC kompozicijų masinio takumo rodikliai (MTR), kurių vertės pateiktos 3-8 lentelėje. Tarpusavyje lyginant ekstruderyje skirtingais temperatūriniais režimais plastifikuoto DAC masinio takumo rodiklių vertes matyti, jog palaikant didesnę ekstrudero zonų temperatūrą (žr. 2-2 lentelę), suformuojamos plastifikuoto DAC kompozicijos, kurių MTR didesnis, nei žemesnėje temperatūroje plastifikuotų bandinių. Ekstrudero 6-25 kaitinimo zonose palaikant 190 °C temperatūrą, suformuojami 33 masės % triacetino turintys DAC-T33 bandiniai, kurių MTR siekia 9,2 g/10 min, o ekstrudero 6-25 kaitinimo zonose palaikant 180 °C temperatūrą, suformuojami bandiniai, kurių MTR vienodomis nustatymo sąlygomis siekia 6,8 g/10 min. Plastifikuojant DAC ekstruderyje didesnėje temperatūroje, galima plastifikuoto DAC bandinių didesnių MTR priežastis yra didesnėje temperatūroje vykstanti dalinė celiuliozės diacetato makromolekulių termomechaninė destrukcija. Taip pat ekstruderyje suformuota plastifikuoto DAC kompozicija, kurioje triacetino kiekis siekė 36 masės % (kompozicija DAC-T36). Kaip ir buvo galima tikėtis, didėjant kompozicijoje plastiklio kiekiui, gaunamos didesnio takumo kompozicijos. Kompozicijos DAC-T36 MTR yra didesnis ir siekė 28,7 g/10 min, lyginant su DAC-T33 kompozicija, kurios MTR tomis pačiomis nustatymo sąlygomis 9,2 g/10 min. Taip pat, iš gautų tyrimų rezultatų matyti, jog smulkintuve plastifikuoto DAC ir ekstruderyje plastifikuoto DAC, palaikant 190 °C temperatūrą 6-25 kaitinimo zonose, bandinių masinio takumo rodikliai labai panašūs: ekstruderyje plastifikuoto DAC-T33 MTR siekia 9,2 g/10 min, o smulkintuve plastifikuoto DAC-T33 MTR tomis pačiomis nustatymo sąlygomis siekia 9,5 g/10 min.

**3-8 lentelė.** Mechanškai triacetinu plastifikuoto DAC masinio takumo rodiklio nustatymas

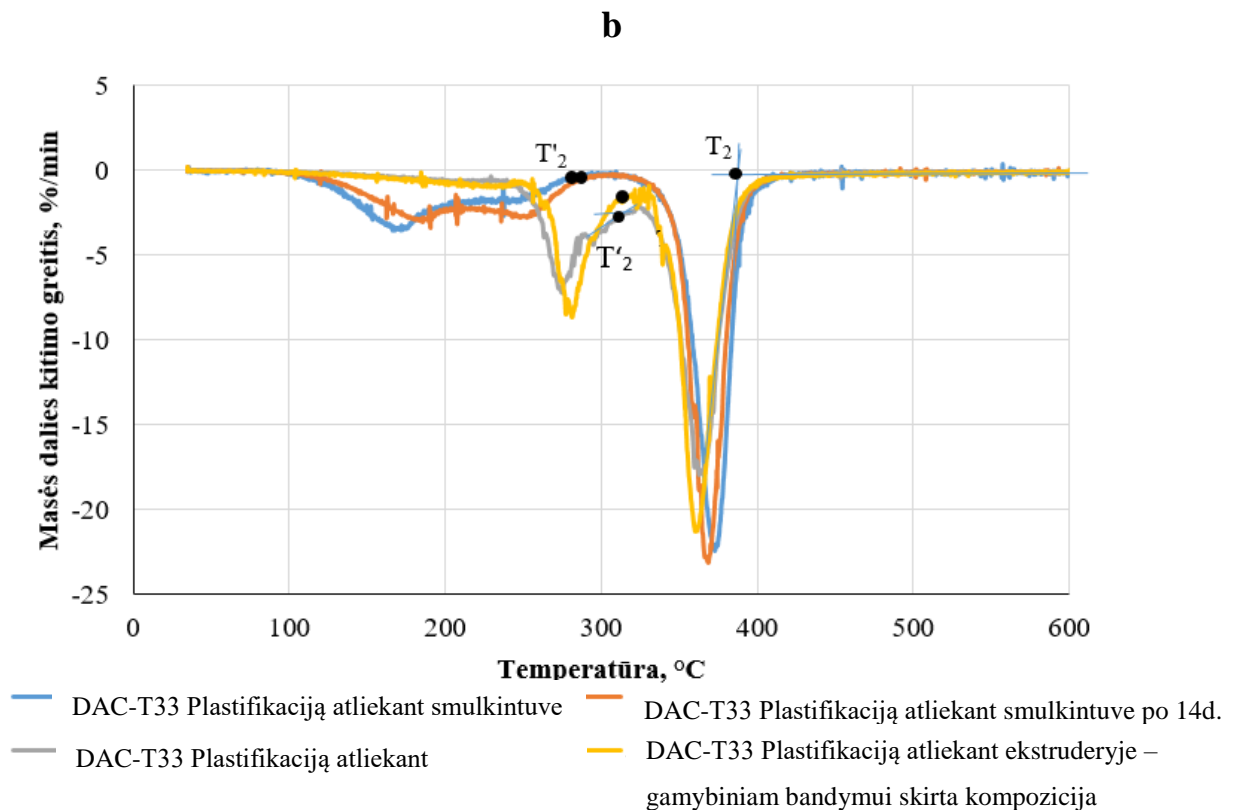
Kompozicija	DAC-T33 (Plastifikacija atlikta ekstruderyje)	DAC-T36 (Plastifikacija atlikta ekstruderyje)	DAC-T33 (Plastifikacija atlikta smulkintuve)	DAC-T33 (Plastifikacija atlikta ekstruderyje - gamybiniam bandymui skirta kompozicija)	
	190 °C, 5kg	190 °C, 5kg	190 °C, 5kg	190 °C, 5kg	200 °C, 5kg
MTR nustatymo sąlygos	190 °C, 5kg	190 °C, 5kg	190 °C, 5kg	190 °C, 5kg	200 °C, 5kg
1	7,2	26,7	10,2	9,5	18,4
2	7,0	30,6	10,4	9,2	18,7
3	7,0		9,3	9,2	18,6
4	6,9		9,1	9,2	18,7
5	6,6		8,5	8,9	
6	6,5				
7	6,6				
<b>MTR, g/10 min</b>	<b>6,8±0,3</b>	<b>28,7±2,0</b>	<b>9,5±0,8</b>	<b>9,2±0,3</b>	<b>18,6±0,2</b>

3-9 lentelė. Mechanškai triacetinu plastifikuoto DAC termogravimetrinės analizės duomenys

Rodiklis	Bandinys		
	DAC-T33 (Plastifikacija atlikta ekstruderyje)	DAC-T33 (Plastifikacija atlikta smulkintuve)	DAC-T33 (Plastifikacija atlikta ekstruderyje - gamybiniam bandymui skirta kompozicija)
Intensyviausia plastiklio išsiskyrimo greičio temperatūra, °C	275	175	283
Plastiklio išsiskyrimo temperatūrų intervalas, (T'1–T'2) °C	164–322	131–280	154–322
Pirolizės masės nuostolis dėl išsiskyrusio plastiklio, %	32,8	32,8	32,8
DAC skilimo intervalas, °C (T <sub>1</sub> –T <sub>2</sub> )	337–382	342–385	338–382
Intensyviausio DAC skilimo greičio temperatūra, °C	363	367	363
Masės likutis termogramos užrašymo pabaigoje, %	9	6,9	9



- DAC-T33 Plastifikaciją atliekant smulkintuve
- DAC-T33 Plastifikaciją atliekant smulkintuve po 14d.
- DAC-T33 Plastifikaciją atliekant
- DAC-T33 Plastifikaciją atliekant ekstruderyje – gamybiniam bandymui skirta kompozicija



**3-12 pav.** Mechanškai triacetinu plastifikuoto DAC kompozicijų (a) TG ir (b) DTG kreivės

Atlikta smulkintuve ir ekstruderyje plastifikuoto DAC kompozicijų termogravimetrinė analizė. Bandinių termogramos pateiktos 3.12 paveiksle, o charakteringosios temperatūros 3-9 lentelėje.

Atsižvelgiant į termogravimetrinės analizės rezultatus galima teigti, kad dviejų sraigtų reakciniame ekstruderyje paruoštos kompozicijos yra termostabilesnės – lakių komponentų išsiskyrimo temperatūrinis intervalas platesnis ir pasislinkęs į didesnių temperatūrų pusę: lakių junginių išsiskyrimo pradžios temperatūra 23-34 °C didesnė, o pabaigos temperatūra net 42 °C didesnė, lyginant su smulkintuve paruošta kompozicija. Taip pat ekstruduotos kompozicijos turi išreikštą intensyviausio plastiklio garavimo temperatūrą, kuri yra 16-24 °C didesnė nei plastiklio virimo temperatūra (259 °C), o iš smulkintuve paruoštų kompozicijų plastiklis ne tik intensyviai šalinasi plačiame temperatūrų intervale, bet ir didžiausias plastiklio garavimo intensyvumas užfiksuojamas net 84 °C žemesnėje nei plastiklio virimo temperatūroje.

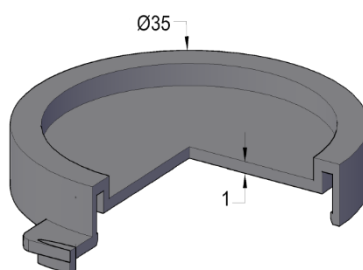
Be to, smulkintuve paruoštoje DAC-T33 kompozicijoje, praėjus 14 dienų po paruošimo stebimas mažiau intensyvus lakių junginių pasišalinimas iš kompozicijos žemesnėse temperatūrose. Galime daryti išvadą, kad triacetinas mechaniškai smulkinant ir maišant difunduoja tik į paviršinius DAC dalelių sluoksnius, o 2 h 50°C temperatūroje nepakanka, jog triacetinas pasiskirstytų visame celiuliozės diacetato dalelių tūryje.

Taigi ekstruderyje DAC plastifikuojamas kur kas efektyviau, lyginant su smulkintuve vykdoma celiuliozės diacetato plastifikacija, ekstruduojant gaunama homogeniška plastifikuoto DAC kompozicija.



### 3.3 Gaminių iš plastifikuoto celiuliozės diacetato formavimas taikant pramoninę injekcinio liejimo technologiją ir suformuotų gaminių tyrimai

Darbo metu UAB „Plastvis“ įmonėje atliktas gamybinis bandymas, kurio metu siekta patikrinti, ar plastifikuoto DAC kompozicijos tinkamos termoplastinių gaminių formavimui injekcinio liejimo būdu. Gamybinio bandymo metu, injekcinio liejimo įrenginiu TRUSIOMA (Wiehe) iš ekstruderyje triacetinu plastifikuoto DAC (DAC-T33) buvo formuojami užspaudžiamieji 35 mm skersmens ir 1 mm storio dangteliai (3-13 pav.). Šio gamybinio bandymo aktas pateiktas 1 priede. O pagaminto gaminio pavyzdys pateiktas 2 priede.



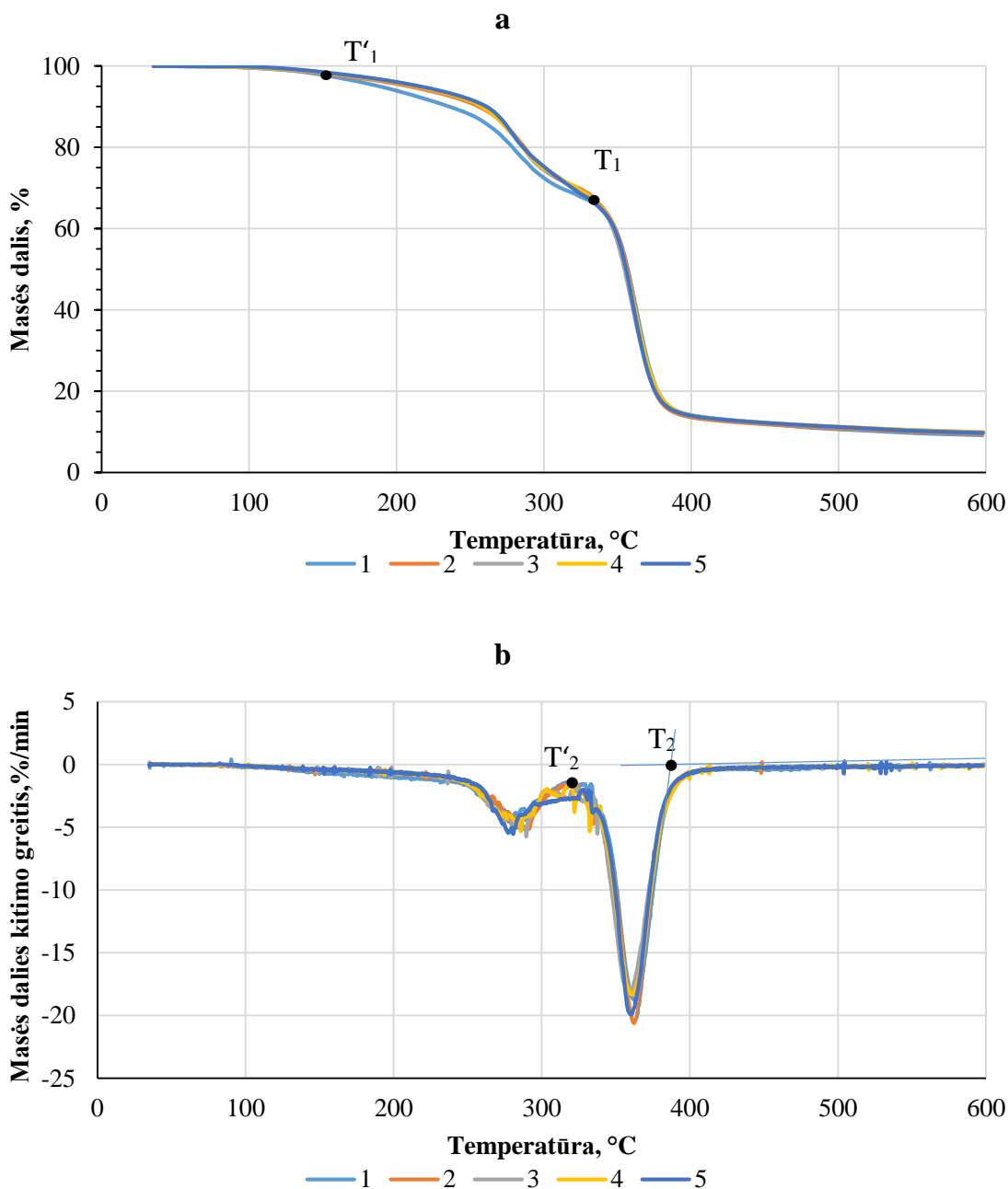
3-13 pav. Suformuotų užspaudžiamų dangtelių brėžinys

Gamybinio bandymo metu atlikti 5 formavimo bandymai. Jų metu dangteliai formuoti esant skirtingoms injekcinio liejimo įrenginio kaitinimo zonų (1 – oje (įkrovos zonoje) žaliavų granulės pradeda minkštėti, 2 – oje (virsmo zonoje) susiformuoja klampiatakės būsenos DAC kompozicija, 3-oje (dozavimo zonoje) sukaupiamas reikiamas kiekis klampiatakės būsenos kompozicijos, kuri toliau injektuojama į aušinamą formą), kurių vertės nurodytos 3-10 lentelėje.

**3-10 lentelė.** Dangtelių formavimo metu palaikytų injekcinio liejimo mašinos kaitinimo zonų temperatūrų vertės

Bandymo Nr.	Pirmosios kaitinimo zonos temperatūra, °C	Antrosios kaitinimo zonos temperatūra, °C	Trečiosios kaitinimo zonos temperatūra, °C
1.	195	200	225
2.	175	180	190
3.	175	180	200
<b>4.</b>	<b>175</b>	<b>200</b>	<b>210</b>
5.	175	210	220

Organoleptiškai įvertinus suformuotų dangtelių kokybę nustatyta, jog geriausios kokybės dangteliai gaunami bandymo Nr. 4 metu (žr. 3-10 lentelę). Naudojant šį temperatūrinį režimą (175 °C – 200 °C – 210 °C), gaunami tolygūs, kokybiški, reikiamos formos ir matmenų dangteliai. Formuojant dangtelius žemesnėje temperatūroje, žaliavos klampa yra didesnė, todėl žaliava visiškai neužpildomas liejimo formos ir gaunamas nekokybiškas gaminys. Aukštesnėje temperatūroje į formas injektavimo metu patenka per daug žaliavos ir prateka už formos ribų, pradeda garuoti plastiklis, todėl toks režimas taip pat nėra tinkamas.



**3-14 pav.** Skirtingais temperatūriniais režimais (3-10 lentelė): 1) 195/200/225, 2) 175/180/190, 3) 175/180/200, 4) 175/200/210, 5) 175/210/220 pagamintų dangtelių TG (a) ir DTG (b) kreivės

Atlikta bandinių iš suformuotų dangtelių termogravimetrinė analizė, termogramos pateiktos 3-14 paveiksle. Iš termogramų matyti, kad intensyviausio plastiklio triacetino išsiskyrimo temperatūra siekia 288 °C. Taip pat, iš gautų termogramų nustatyta, jog lakių medžiagų kiekis suformuotuose dangteliuose siekia 30 masės %. Tai rodo, jog gaminių injekcinio liejimo formavimo metu iš DAC termoplastinės kompozicijos dėl naudojamo aukštatemperatūrinio režimo pasišalina 3 % plastiklio, tačiau tiek celiuliozės diacetato terminės destrukcijos temperatūra, tiek plastiklio išsiskyrimo temperatūrų intervalas lieka nepakitę. Tik formuojant pirmuoju režimu (žr. 3-10 lent. bandymo nr. 1), kuomet visose injekcinio liejimo įrenginio cilindro kaitinimo zonose temperatūra artima 200 °C, o paskutinėje siekia 225 °C, suformuojamas gaminys, iš kurio plastiklis skiriasi intensyviausiu greičiu žemesnėse temperatūrose, lyginant su kitais režimais pagamintais gaminiais. Taip gali nutikti dėl DAC makromolekulių dalinės destrukcijos susilpnėjus tarpmolekulinei sąveikai tarp DAC makromolekulių plastiklis gali lengviau difunduoti į gaminio paviršių.

## 4. TECHNOLOGIJŲ REKOMENDACIJOS

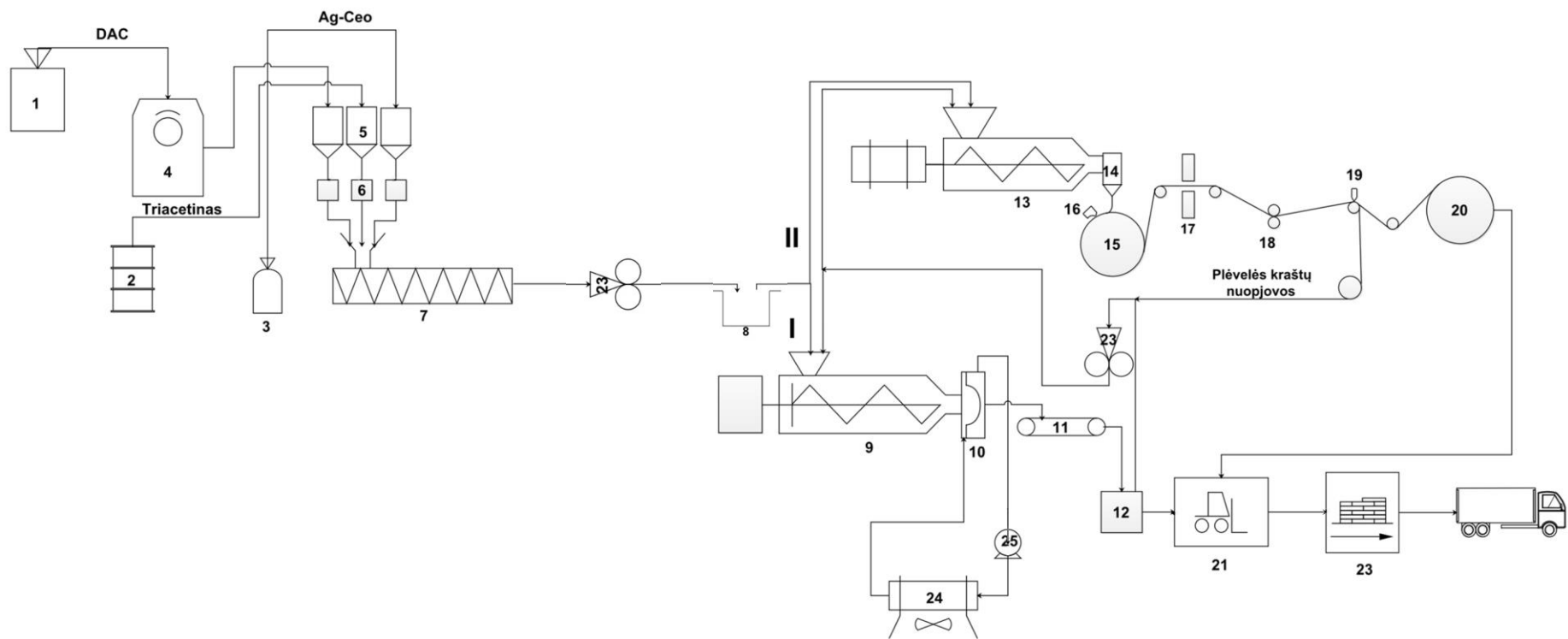
Darbe suprojektuota rekomendacinės technologinės linijos, skirtos sąlyčiui su maistu tinkamų pakuočių ir pakavimo medžiagų iš termoplastinio celiuliozės diacetato gamybai. Pasiūlytos dvi technologinės linijos, kurių viena skirta plėvelių gamybai, o kita – sudėtingesnės formos (indelių, dangtelių ir kt.) gaminių formavimui. Technologinių linijų rekomendacinės schemas pateiktos 4-1 paveiksle.

Celiuliozės diacetatas yra higroskopinė medžiaga, ir ši žaliava dažniausiai tiekiamą turinti ~3 % drėgmės, todėl atvežtą didmaišiuose DAC žaliavą (1) būtina išdžiovinti. Tai atliekama rotacinėje džiovykloje (4) iš kur išdžiovinta DAC žaliava pneumotransportu tiekiamą į žaliavų dozavimo bunkerį (5). Vienas iš bunkerių išcentrinu siurbliu pripildomas triacetinu. Kitas žaliavų dozavimo bunkeris, veikliųjų pakuočių gamybos atveju, papildomi antimikrobinėmis medžiagomis, pvz., sidabro ceolitu. Visos reikiamos žaliavos dozatoriais (6) dozuojamos į homogenizatorių (7), kurio vidinio cilindro temperatūra elektrinių kaitintuvų pagalba palaikoma nuo 90 °C žaliavų dozavimo zonoje iki 190 °C ekstruderio antgalyje (2-2 lentelė)). Dvisraigčiame homogenizatoriuje, veikiant šlyties jėgoms ir šiluminei energijai, gaunamos homogeniškos gijos. Oru atvėsintos gijos patenka į granuliatorių (23), kuriame susmulkinamos iki granulių. Taip paruošiama plastifikuoto DAC žaliava pneumotransportu tiekiamą į paruoštos DAC kompozicijos saugojimo bunkerį (8).

Toliau, priklausomai nuo norimo pagaminti produkto (plėvelės ar sudėtingesnių matmenų gaminio), rekomenduojamos dvi gaminių formavimo technologijos: I-oji – pakuočių gamybos injekcinio liejimo technologija ir II-oji - plėvelių liejimo ant aušinamo veleno technologija.

Formuojant gaminius pagal I-ąją gaminių formavimo injekcinio liejimo būdu technologiją, DAC žaliava patenka į injekcinio liejimo įrenginį (9), kuriame rotoriumi besisukant kaitinamame korpuse (kaitinimo zonų temperatūros 175/200/210) suplastinama DAC kompozicija. Taip suplastinta klampiatakės būsenos DAC kompozicija toliau stūmoklio pagalba injektuojama į aušinamą formą (10). Suformuoti gaminiai išstumiami iš formos ir patenka ant juostinio transporterio (11), kuris transportuoja suformuotus gaminius į pakavimą (12).

Pagal II-ąją rekomenduotą technologiją, plėvelių/lakštų formavimas ant vėsinto veleno prasideda nuo žaliavų dozavimo į ekstruderį (13), kuriame besisukant rotoriumi plastifikuotos DAC granulės su aktyviais komponentais slenkant išilgai ekstruderio korpuso suplastinamos ir išteka pro platų profiliojantį antgalį (14). Pro antgalį išėjusi klampiatakė DAC kompozicija patenka ant chromuoto aušinamojo veleno (15). Nuo veleno nuvyniojamos plėvelės greitis priklauso nuo paduodamo ant veleno lydalo kiekio bei norimo plėvelės storio. Plėvelės storis matuojamas slankiojančio lazerio ir detektoriaus (17) pagalba. Tada peiliais (19) atsižvelgiant į reikiamą plėvelės plotį nupjaunami plėvelės kraštai ir plėvelė suvyniojama į ritinį (20)



**4-1 pav.** Rekomendacinių technologinių linijų schema. 1 – DAC žaliava, 2 – talpa su triacetinu, 3 – Ag-Ceo antimikrobinės medžiagos talpa, 4 – rotacinė džiovykla, 5 – žaliavų dozavimo bunkeriai, 6 – dozatoriai, 7 – homogenizatorius, 8 – paruoštos DAC kompozicijos bunkeris, 9 – injekcinio liejimo įrenginys, 10 – aušinama gaminio forma, 11 – juostinis transporteris, 12 – produkcijos pakuotės (dėžutės), 13 – ekstruderis, 14 – platus profiliuojantis antgalis, 15 – cromuotas aušinamas velenas, 16 – oro peilis, 17 – lazerinė plėvelės storio matavimo sistema, 18 – tempimo velenai, 19 – plėvelės kraštų nupjovimo įrenginys, 20 – plėvelės vyniotuvas, 21 – autokrautuvas, 22 – produkcijos pakavimo įrenginys, 23 – granuliatorius, 24 – formos aušinančio skysčio šaldymo sistema, 25 – kompresorius.

I-osios ir II-osios technologijų būdu gauti gaminiai (plėvelės, indeliai ir kt.) autokrautu (21) gabenami ant automatinio pakavimo įrenginio (22), nuo kurio supakuota produkcija sandėliuojama arba išsiunčiama užsakovams. Gamybos metu pagamintas brokas ir gamybinės atliekos (pvz., plėvelės kraštų nuopjovos, ar brokuotos pakuotės) keliauja į granuliatorių (23), kur yra susmulkinamos. Kadangi plastiklio masės dalis gautame produkte (tuo pat metu ir gamybinėse atliekose) tik 3 procentais mažesnė nei žaliavoje, todėl iki 2 % susmulkintų gamybinių atliekų gali būti dozuojama tiesiai į injekcinio liejimo įrenginį (9) ar plėvelių formavimo ekstruderį (13), o toks nedidelis perdirbtų gamybinių atliekų kiekis neturėtų paveikti gaminamos produkcijos savybių.

## IŠVADOS

1. Iširtos celiuliozės diacetato (DAC) acetoninių tirpalų reologinės charakteristikos ir rastos optimalios plėvelių iš tirpalų liejimo sąlygos, suformuotos homogeniškos gryo DAC plėvelės, taip pat įvairiais plastikiais plastifikuoto DAC plėvelės ir plastifikuoto DAC plėvelės su antimikrobiniais priedais. Nustatyta, jog optimali DAC koncentracija acetoniniame liejimo tirpale yra 17 masės %. Toks tirpalas pasižymi pseudoplastišku ir jo reologinės savybės leidžia gauti tolygią ~20 μm storio plėvelę, kai sukamojo liejimo įrenginio rotorius sukimosi greitis – 1000 aps/min, rotorius išsisukimo pagreitis – 1500 aps/min<sup>2</sup>, o plėvelės liejimo trukmė – 300 s.

2. Įvertinta plastiklių (diacetino, triacetino, dietilftalato) ir antimikrobinų junginių (kmynų aliejaus, linalolio ir sidabro ceolito dalelių) įtaka celiuliozės diacetato fizikinėms ir mechaninėms charakteristikoms.

2.1. DAC plėvelių be plastiklio tampros modulis didesnis 55–74 %, stipris tempiant didesnis 52–61 %, o ištįsa trūkimo metu mažesnė 42–242 %, lyginant su plastifikuotomis DAC plėvelėmis. Dietilftalatas mažiausiai (lyginant su kitais plastikliais) sumažina DAC plėvelių tampros modulį ir stiprį tempiant. Triacetinu plastifikuotų plėvelių stiprio tempiant ir tampros modulio vertės panašios į diacetinu plastifikuotų plėvelių, tačiau diacetinu plastifikuotų plėvelių ištįsa trūkimo metu didesnė.

2.2. Kmynų aliejus ir linalolis veikia DAC plastifikuojančiai – mažina tampros modulį bei stiprį tempiant, tačiau didina ištįsą trūkimo metu.

2.3. Sidabro ceolito dalelės pagerina DAC plėvelių mechanines savybes: plastifikuotų DAC plėvelių su sidabro ceolito dalelėmis tampros modulis didesnis 53–91 %, stipris tempiant didesnis 4–30 %, o ištįsa trūkimo metu net 25–125 % didesnė lyginant su tik plastifikuotomis DAC plėvelėmis.

3. Dietilftalatu plastifikuoto DAC plėvelės yra termostabiliausios, lyginant su diacetinu ar triacetinu plastifikuoto DAC plėvelėmis. Dietilftalatas iš plėvėdario pasišalina aukštesnių temperatūrų intervale, lyginant su diacetino ar triacetino plastiklių pasišalinimu iš DAC plėvelių. Kmynų aliejaus komponentai ar linalolis dėl didesnio lakumo pasišalina iš plastifikuotų plėvelių mažesnėje temperatūroje, nei plastikliai. Plastiklio garavimo iš plastifikuotų DAC plėvelių su sidabro ceolito dalelėmis pabaigos temperatūra didesnė, lyginant su plastiklio garavimo iš plastifikuotų DAC plėvelių be kitų priedų pabaigos temperatūra dėl galimos sąveikos, pasireiškiančios tarp plastiklio molekulių ir sidabro ceolito dalelių paviršiaus.

4. Triacetinu plastifikuoto DAC plėvelės, kurių sudėtyje yra 1-5 % kmynų aliejaus ar linalolio nepasižymi nei bakteriostatiniu, nei baktericidiniu veikimu *Escherichia coli* ir *Staphylococcus aureus* bakterijų atžvilgiu. DAC plėvelės, kurių sudėtyje yra 12 masės % sidabro ceolito dalelių pasižymi antibakterinėmis savybėmis tiek *Escherichia coli*, tiek ir *Staphylococcus aureus* bakterijų atžvilgiu, taip pat, *Staphylococcus aureus* bakterijų atveju nuo plėvelės krašto randama 2,4 mm inhibicijos zona.

5. Dviejų sraigtų ekstruderyje plastifikuoto DAC kompozicijos yra termostabilesnės, lyginant su smulkintuve paruošta kompozicija. Lakių komponentų išsiskyrimo iš plastifikuoto DAC pradžios ir pabaigos temperatūra yra didesnė ekstruderyje plastifikuoto DAC atveju. Ekstruderyje DAC plastifikuojamas efektyviau, gaunama homogeniška plastifikuoto DAC kompozicija, lyginant su DAC plastifikavimu smulkintuve.

6. Gamybinio bandymo metu nustatyta, jog pramoninė injekcinio liejimo technologija tinkama gaminių formavimui iš 33 masės % triacetino turinčios termoplastinio DAC kompozicijos. Bandymo metu rastas optimalus injekcinio liejimo įrenginio temperatūrinis režimas, bei sėkmingai suformuoti sąlyčiui su maisto produktais skirti tolygūs ir kokybiški indelių dangteliai.

7. Darbe suprojektuota ir aprašyta rekomendacinė technologinė linija, skirta sąlyčiui su maistu tinkamų pakuočių ir pakavimo medžiagų iš termoplastinio celiuliozės diacetato gamybai. Pasiūlytos dvi technologijos, kurių viena skirta plėvelių gamybai, o kita – sudėtingesnės formos (indelių, dangtelių ir kt.) gaminių formavimui.



## LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. RODRÍGUEZ F. J., GALOTTO M. J., GUARDA A., BRUNA J. E., 2012. Modification of cellulose acetate films using nanofillers based on organoclays. *Journal of Food Engineering*, 262–268 p.
2. RODRIGUEZ F., SEPULVEDA H. M., BRUNA J., GUARDA A., GALOTTO M. J., 2012. „Development of Cellulose Eco–nanocomposites with Antimicrobial Properties Oriented for Food Packaging“. *Packaging technology and science*.
3. GOUVÊA D. M., MENDONÇA S. R. C., SOTO M. L., CRUZ R. S., 2015. „Acetate cellulose film with bacteriophages for potential antimicrobial use in food packaging“. *LWT – Food Science and Technology*.
4. RAO P. R., DIWAN P.V., 1997. „Permeability studies of cellulose acetate free films for transdermal use: influence of plasticizers“. *Pharm Acta Helv*, 47–51 p.
5. ŽEMAITAITIS A., 2013. „Kompozicinės medžiagos aktyvioms pakuotėms iš termoplastikų“. Mokslinio tiriamojo darbo vykdomo pagal ūkio subjekto užsakymą – ataskaita, Kaunas 15–23 p.
6. Fischer S., Thu¨mmler K., Volkert B., Hettrich K., Schmidt I., Fischer K., 2008. „Properties and Applications of Cellulose Acetate“ *Macromol. Symp*, 262, 89–96 p.
7. John A., Wiley & Sons, Inc., 2007, „Cellulose esters“, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology, third edition*, 167 p.
8. BAO C., 2015. „Cellulose acetate / plasticizer systems: structure, morphology and dynamics“. *Polymers. Universit'e Claude Bernard – Lyon I*
9. REINECKE H., NAVARRO R., PÉREZ M., 2011. „Plasticizers. Encyclopedia of Polymer Science and Technology“
10. Diethyltalatas, ATSDR. [Internete] [žiūrėta 2016–04–06] Prieiga per internetą: <http://www.atsdr.cdc.gov/substances/toxsubstance.asp?toxid=112>
11. Diethyltalatas, CDC. [Internete] [žiūrėta 2016–04–06] Prieiga per internetą: <http://www.cdc.gov/niosh/ipcsneng/neng0258.html>
12. Miodovnik A., 2011. „Endocrine disruptors and childhood social impairment“. *Neurotoxicology* 32 (2): 261–267 p.
13. Trietilcitratas, Sigma–aldrich [Internete] [žiūrėta 2016–04–06] Prieiga per internetą: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/w308307?lang=en&region=LT>
14. Trietilcitratas, Wikipedia internetinė enciklopedija. [Internete]. [žiūrėta 2016–04–06]. Prieiga per internetą: [https://en.wikipedia.org/wiki/Triethyl\\_citrate](https://en.wikipedia.org/wiki/Triethyl_citrate)

- 
15. QUINTANA R., PERSENAIRE O., LEMMOUCHI Y., SAMPSON J., MARTIN S., BONNAUD L., DUBOIS P., 2013. „Enhancement of cellulose acetate degradation under accelerated weathering by plasticization with eco–friendly plasticizers“ 1557 p.
  16. Diacetinas, Wikipedia internetinė enciklopedija. [Internete]. [žiūrėta 2016–04–15]. Prieiga per internetą <https://de.wikipedia.org/wiki/Diacetin>
  17. Diacetin, Chemical book [Internete] [žiūrėta 2016–04–15] Prieiga per internetą: [http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty\\_US\\_CB7280546.aspx](http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_US_CB7280546.aspx)
  18. Triacetinas, Wikipedia internetinė enciklopedija. [Internete]. [žiūrėta 2016–04–15]. Prieiga per internetą <https://en.wikipedia.org/wiki/Triacetin>
  19. GUSTAVSSON J., CEDERBERG C., SONESSON U., VAN OTTERDIJK R., MEYBECK A., 2011. „Extent of food losses and waste“ 4–9 p.
  20. SCHARFF R. L., 2012. „Economic burden from health losses due to foodborne illness in the United States“, *Journal of Food Protection*, 123–131 p.
  21. OTONIA C. G., ESPITIA P. J. P., BUSTILLOS R. J. A., MCHUGH T. H., 2016. „Trends in antimicrobial food packaging systems: Emitting sachets and absorbent pads“, *Food Research International*, 83 tomas 60–73 p.
  22. AGAOGLU S., DOSTBIL N., ALEMDAR S., 2007. „Antimicrobial activity of some spices used in the meat industry“, *Bulletin of the Veterinary Institute in Pulawy*, 53–57 p.
  23. FISHER K., PHILLIPS C., 2006, „The effect of lemon Orange and bergamot essential oils and their components on the survival of *Campylobacter jejuni*, *Escherichia coli* O157:H7, *Listeria monocytogenes*, *Bacillus cereus* and *Staphylococcus aureus* in vitro and in food systems“, *Journal of Applied Microbiology*, 1232–1240 p.
  24. LLANA – RUIZ – CABELLO M., PICHARDO S., MAISANABA S., PUERTO M., PRIETO A. I., GUTIÉRREZ-PRAENA D., JOS A., CAMEÁN A. M., 2015, „*In vitro* toxicological evaluation of essential oils and their main compounds used in active food packaging: A review“, *Food and Chemical Toxicology*, 81 tomas, , 9–27 p.
  25. BAILER J., AICHINGER T., HACKL G., DE HUEBER K., DACHLER M., 2001. “Essential oil content and composition in commercially available dill cultivars in comparison to caraway“, *Indust. Crops Prod*, 14 (3), 229–239 p.
  26. SAMOJLIK I., LAKIĆ N., MIMICA–DUKIĆ N., ĐAKOVIĆ–ŠVAJČER K., BOŽIN B., 2010. „Antioxidant and hepatoprotective potential of essential oils of coriander (*Coriandrum sativum* L.) and caraway (*Carum carvi* L.) (Apiaceae)“, *J. Agri. Food Chem.*, 58 (15), 8848–8853 p.

- 
27. SIMIĆ A., RANČIĆ A., SOKOVIC M. D., RISTIC M., GRUJIC–JOVANOVIC S., VUKOJEVIC J., 2008, „Essential oil composition of *Cymbopogon winterianus* and *Carum carvi* and their antimicrobial activities“, *Pharmaceut. Biol*, 46 (6), 437–441 p.
  28. DIMIĆ G., KOCIĆ–TANACKOV S., PEJIN D., PEJIN J., TANACKOV I., TUCO D., 2009, „Antimicrobial activity of caraway, garlic and oregano extracts against filamentous moulds“, *Acta Periodica Technologica*, 40, 9–16 p.
  29. DUARTEA A., LUÍSA Â., OLEASTRO M., DOMINGUES F. C., 2016. „Antioxidant properties of coriander essential oil and linalool and their potential to control *Campylobacter* spp.“, *Food Control*, 61 tomas, 115–122 p.
  30. LI Q., MAHENDRA S., LYON D. Y., BRUNET L., LIGA M. V., LI D., ALVAREZ P. J. J., 2008. “Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: Potential applications and implications”, 3–4 p.
  31. D., Aydin S., 2016. „Characterization and antimicrobial properties of soda lime glass prepared by silver/sodium ion Exchange“, *Materials Science and Engineering: C*, 67 tomas, 144–150 p.
  32. JMAC™ grades „Clariants Silver technology“ baktericido aprašymas.
  33. AgION™ antimicrobial „A Cleaner World with Engineered Antimicrobial Solutions “ baktericidų aprašymas.
  34. Agion® Antimicrobial Type AJ „PRODUCT INFORMATION BULLETIN“ baktericido aprašymas
  35. PHONG V. T., LAZZERI A., 2012. „Green” biocomposites based on cellulose diacetate and regenerated cellulose microfibrers: effect of plasticizer content on morphology and mechanical properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 43 tomas, 12 leidimas, 2256–2268 p.
  36. SOARES J. B. P., MCKENNA T. F. L., 2012. „Polyolefin Reaction Engineering“. ISBN: 978–3–527–31710–3 352. 110 p.
  37. RASOOLI, I., ALLAMEH, A., 2016. „Caraway (*Carum carvi* L.) Essential Oils“. In: Preedy, V.R. (Ed.), „Essential Oils in Food Preservation, Flavor and Safety“. Academic Press, 287–293 p.
  38. Beier R. C., Allen B. J., Kubena L. F., Hume M. E., McReynolds J. L., Anderson R. C., Nisbet D. J., 2013. „Evaluation of linalool, a natural antimicrobial and insecticidal essential oil from basil: Effects on poultry“ [Internete]. [žiūrėta 2016-06-02]. Prieiga per internetą: <http://ps.oxfordjournals.org/content/93/2/267.full>
  39. Sigma – Aldrich, [Internete]. [žiūrėta 2016-06-02], Prieiga per internetą <http://www.sigmaaldrich.com/chemistry/chemistry-products.html?TablePage=15553736>

- 
40. Sigma – Aldrich, [Internet]. [žiūrēta 2016-06-02], Priega per internetu: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search?term=linalool&interface=All&N=0&mode=match%20partialmax&lang=en&region=LT&focus=product>
  41. MatWeb [Internet]. [žiūrēta 2016-06-02], Priega per internetu: <http://www.matweb.com/reference/tensilestrength.aspx>
  42. KWIATKOWSKI P., GIEDRYS – KALEMBA S., MIZIELIŃSKA M., BARTKOWIAK A., 2015. „Antibacterial activity of rosemary, caraway and fennel essential oils“, *experimental paper*.
  43. ÖZCAN M., ERKMEN O., 2001. „Antimicrobial activity of the essential oils of Turkish plant spices“. *Eur Food Res Technol*, 212:658–660 p.