



**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
MECHANIKOS INŽINERIJOS IR DIZAINO FAKULTETAS**

Irmantas Kungys

**BIOSKAIDŽIŲ KVIETINIO KRAKMOLO KOMPOZICIJŲ
TYRIMAS**

Baigiamasis magistro projektas

Vadovas

Doc. dr. Eglė Fataraitė-Urbonienė

KAUNAS, 2017

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
MECHANIKOS INŽINERIJOS IR DIZAINO FAKULTETAS

BIOSKAIDŽIŲ KVIETINIO KRAKMOLO KOMPOZICIJŲ
TYRIMAS

Baigiamasis magistro projektas

Plastikų inžinerija (621J40001)

Vadovas

Doc. dr. Eglė Fataraitė-Urbonienė

Recenzentas

(parašas) Doc. dr. **K. Žukienė**

(data)

Projektą atliko

(parašas) Irmantas Kungys

(data)

KAUNAS, 2017



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
Mechanikos inžinerijos ir dizaino fakultetas

(Fakultetas)

Irmantas Kungys

(Studento vardas, pavardė)

Plastikų inžinerija, 621J40001

(Studijų programos pavadinimas, kodas)

Baigiamojo projekto „Bioskaidžių kvietinio krakmolo kompozicijų tyrimas“
AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA

20 17 m. gegužės 29 d.
Kaunas

Patvirtinu, kad mano, **Irmanto Kungio**, baigiamasis projektas tema „Bioskaidžių kvietinio krakmolo kompozicijų tyrimas“ yra parašytas visiškai savarankiškai, o visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų 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.

(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

(parašas)

Turinys

Santraupų sąrašas	7
ĮVADAS	8
1. LITERATŪROS APŽVALGA	9
1.1 Krakmolo sudėtis ir savybės	9
1.2 Įvairios kilmės krakmolo plėvelių savybės	13
1.3 Polivinilo alkoholis. Priedų įtaka krakmolo plėvelių savybėms	13
1.4 Polivinilo alkoholio panaudojimas krakmolo plėvelių gamybai	14
2. DARBO TIKSLAS IR UŽDAVINIAI	17
3. MEDŽIAGOS IR TYRIMO METODAI	18
3.1 Naudotos medžiagos	18
3.2 Druskos rūgšties ir natrio hidroksido panaudojimas	18
3.3 Tyrimo metodika	19
3.3.1 Krakmolo dalelių dydžio nustatymo metodika	19
3.3.2 Drėgmės kiekio nustatymo metodika	20
3.3.3 Dinaminės klampos nustatymo metodika	20
3.3.4 pH reikšmės nustatymo metodika	20
3.3.5 Mechaninių savybių tempiant nustatymo metodika	20
3.3.6 Tirpalų paruošimas	21
3.3.7 Bioskaidžių krakmolo plėvelių gavimo procesas	21
4. TYRIMO REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	23
4.1 Dispersiškumo ir kiekio įtaka krakmolo plėvelių reologinėms savybėms	23
4.2 Polivinilo alkoholio įtaka krakmolo plėvelių mechaninėms savybėms tempiant	27
4.3 Temperatūros, klampos, trukmės ir pH įtaka plėvelių gavimui	28
IŠVADOS	31
LITERATŪROS SĄRAŠAS	32
PRIEDAI	37

Irmantas Kungys. Bioskaidžių kvietinio krakmolo kompozicijų tyrimo vertinimas. Magistro baigiamasis projektas. Vadovas doc. dr. Eglė Fataraitė-Urbonienė; Kauno technologijos universitetas, Mechanikos inžinerijos ir dizaino fakultetas.

Mokslo kryptis ir sritis: bendroji inžinerija, technologijos mokslai.

Reikšminiai žodžiai: kvietinis krakmolas, polimerinės plėvelės, poli(vinilo alkoholis), maisto pakuotė, mechaninės savybės tempiant

Kaunas, 2017. 37 p.

SANTRAUKA

Krakmolo panaudojimas įvairios paskirties bioskaidžioms medžiagoms vis didėja. Kviečiai yra ne tik svarbi maistinė žaliava, bet kviečių krakmolas ir jo atskiri granuliniai komponentai turi pramoninį pritaikymą. Šio darbo tikslas buvo įvertinti fizikines ir mechanines kviečių krakmolo plėvelių, paruoštų iš skirtingų dydžio granulių savybes. Krakmolas buvo išskirtas iš kvietinių miltų, o A ir B tipo granulės buvo atskirtos išcentrinėmis mašinomis. Plėvelės iš kvietinio krakmolo ir kitų priedų buvo pagamintos liejant. Glicerolis buvo naudojimas kaip plastiklis, o polivinilo alkoholis pridedamas norint sustiprinti plėveles. Kviečių krakmolo plėvelės buvo gaminamos iš krakmolo, pagaminto Lietuvoje AB „Amilina“ įmonėje.

Darbo tikslas – įvertinti kviečių krakmolo dispersiškumo ir polivinilo alkoholio įtaką kompozicijų fizikinėms ir mechaninėms savybėms.

Nustatyta, kad kvietinio krakmolo granulės sudarytos iš A tipo ir B tipo granulių, kurių vidurkis: A tipo – 17,77 μm , B tipo – 11,17 μm .

Krakmolo plėvelės mechaninės savybės tempiant priklauso nuo krakmolo dispersiškumo ir polivinilo alkoholio koncentracijos. Atlikti tempimai parodė, kad plėvelės su PVA turi 1,3 karto didesnę ištįsą su A tipo granulėmis, o su B tipo granulėmis 3,8 karto.

A ir B tipo granulių mišinio (santykis 50:50) kiekis plėvelėje parodė, kad didžiausias stipris tempiant 0,28 MPa yra su 12 % koncentracija, o didžiausia ištįsa 88 % su 8 % krakmolo mišinyje koncentracija.

Krakmolo bioskaidžios plėvelės iš įvairių kompozicijų buvo liejamos 158 kartus, pagaminta 15 vientisų plėvelių, kurios sudaro apie 9,5 % visų bandinių. Tai parodo, kad gamybos technologija yra sudėtinga ir tikslaus pagaminimo metodo sukurta nebuvo.

Irmantas Kungys. Master's thesis Biodegradable wheat starch compositions research supervisor assoc. prof. Eglė Fataraitė-Urbonienė. The Faculty of Mechanical Engineering and Design, Kaunas University of Technology.

Research area and field: General Engineering, Technological Sciences

Key words: wheat starch, polymer films, polyvinyl alcohol, food packaging, mechanical characteristics.

Kaunas, 2017. 37 p.

SUMMARY

The usage of starch in biodegradable materials is growing every year. Wheat is not only an important source material for the production of food. Wheat starch and its separate granular components have an industrial application. The purpose of this theses is to evaluate physical and mechanical properties of starch films, made from different size of granules. The starch has been produced from wheat flour, while A and B-type of granules has been produced using centrifugal machines. The films of wheat starch and other additions have been produced by casting. The glycerol has been used as PLASTIKLIS, while polyvinyl alcohol was added in order to strengthen the films. Wheat starch films have been produced from starch manufactured by Lithuanian company AB "Amilina".

The purpose of this thesis – to evaluate the effect of wheat starch dispersity and polyvinyl alcohol towards physical and mechanical properties of compositions.

It was found that the granules of wheat starch are composed of A and B-type granules the average of which: type A type – 17.77 μm , type B– 11.17 μm .

The mechanical properties of the starch film when stretching depends on the dispersity of starch as well as on the concentration of polyvinyl alcohol. The tests carried out has shown that the films with PVA have 1.3 times higher elongation with A-type granules, and 3.8 times higher elongation with B-type granules.

The quantity of A and B-type granules mixture (ratio 50:50) in the film has shown that the maximum intensity of elongating 0.28 MPa can be achieved with 12% concentration. The largest elongation of until the break 88% with 8% of the starch concentration in the mixture.

Biodegradable starch films have been cast 158 times. 15 consistent films which represented around 9.5% of all samples have been made. This shows that the production technology is complex and the method of manufacture has not been developed.

Santraupų sąrašas

PVA	polivinilo alkoholis
HCl	druskos rūgštis
NaOH	natrio hidroksidas
KK	kvietinis krakmolas
t	temperatūra, °C
η	klampa, cP
τ	trukmė, s
d	dalelių skersmuo, μm
C	koncentracija, %
σ	stipris tempiant, MPa

ĮVADAS

Plastikų gamyba ir panaudojimo sritys pastaruju metu stipriai didėja. Pasaulinė plastiko produkcija augo 4% per metus, sukurdamą 100 tonų atliekų kasdien. Dažniausiai plastikai yra gaminami iš neatsinaujinančių šaltinių ir yra biologiškai neskaidūs. Pastaruju metu bioskaidžių plėvelių poreikis yra išaugęs. Krakmolas sulaukia didelio susidomėjimo, kadangi yra natūralus polisacharidas, sąlyginai nebrangus, atsinaujinantis ir bioskaidus.

Bioskaidūs plastikai gaminami polimerizacijos metu į grandines įterpiant bioskaidų komponentą.

Gryno krakmolo plėvelių panaudojimas yra labai ribotas, kadangi jos yra labai hidrofiliškos ir nepasižymi geromis mechaninėmis savybėmis, todėl mechaninėms savybėms pagerinti, naudojami plastikliai. Plastiklis sumažina tarpmolekulines jėgas ir padidina polinių grandžių judrumą, kas sumažina krakmolo plėvelių trapumą bei padidina jų lankstumą bei ilgaamžiškumą. Siekiant pagaminti stabilų homogenišką tirpalą geras plastiklis turi būti tinkamas polimeras. Vanduo yra puikus plastiklis, bet vanduo taip pat sukelia problemų, kadangi sunku kontroliuoti vandens koncentraciją plėvelėse. Hidrofilinė krakmolo prigimtis daro jį priklausomu nuo drėgmės arba vandens kiekio aplinkoje. Glicerolis yra polihidroksilinis alkoholis, dažniausiai naudojamas kaip plastiklis krakmolui. Yra pastebima, kad vandens absorbcija padidėja proporcingai glicerolio koncentracijai.

Biologiškai skaidžių ir suardomų krakmolo maišelių gamyba sparčiai didėja. Biologinių maišelių gamyba yra nauja, o ją įsisavinusios tik kelios įmonės.

Šio **darbo tikslas** – įvertinti kviečių krakmolo dispersiškumo ir polivinilo alkoholio įtaką kompozicijų fizikinėms ir mechaninėms savybėms.

Darbo tikslui pasiekti, reikia atlikti šiuos uždavinius:

- Nustatyti kvietinio krakmolo dispersinę sudėtį;
- Nustatyti kvietinio krakmolo dispersiškumo, kiekio ir polivinilo alkoholio įtaką bioskaidžių plėvelių mechaninėms savybėms tempiant;
- Nustatyti kvietinio krakmolo kiekio ir dispersiškumo įtaką tirpalų reologinėms savybėms;
- Nustatyti efektyvų krakmolo kiekį bioskaidžių krakmolo plėvelių gamybai.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1 Krakmolo sudėtis ir savybės

Kraskmolas yra natūralus, atsinaujinantis ir biologiškai skaidus polisacharidas, kuris yra išgaunamas iš daugelio augalų. Šis gamtinis polisacharidas yra antra medžiaga pagal biomasės medžiagų paplitimą gamtoje. Krakmolas randamas augalų šaknyse, stiebuose, pasėlių sėklose ir kuokštinėse žemės ūkio kultūrose, pavyzdžiui, ryžiuose, kviečiuose, kukurūzuose, tapijokoje, bulvėse ir t.t..

Pramonėje kraskmolą išgauna ir perdirba šlapiai malant, sijoiant ir džiovinant žaliavinę medžiagą. Šis polisacharidas yra naudojamas dviem būdais: natūralus, išgautas iš augalų vadinamas „gamtiniu kraskmolu“, ir po cheminio ar mechaninio modifikavimo (siekiant konkrečių savybių) vadinamas „modifikuotu kraskmolu“. Pasaulyje pagrindiniai kraskmolo šaltiniai yra kukurūzai (82%), kviečiai (8%), bulvės (5%), manijoka (5%) iš kurios gaunamas tapijokos kraskmolas. Apskaičiuota, kad 2000 m. kraskmolo, įskaitant gamtinį ir modifikuotą, įvairioms reikmėms sunaudota 48,5 mln. t. Toks produkcijos kiekis vertas 15 milijardų eurų per metus, ir tai paaiškina pramonininkų ir mokslininkų didžiules pastangas, ieškant geriausių bei naujų kraskmolo panaudojimo sričių [1].

Kraskmolas, po išskyrimo iš augalų, yra gaunamas šaltame vandenyje netirpių baltų miltelių pavidalu. Šie milteliai sudaro mikroskopines granules, kurių skersmuo priklausomai nuo kraskmolo botaninės kilmės gali kisti nuo 2 iki 100 μm (žr. 1 lentelę).

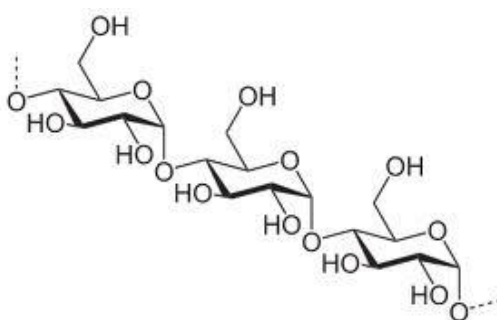
1.1 lentelė. Labiausiai paplitusių kraskmolo rūšių granulių forma ir dydis

Parametras	Kukurūzų	Daug amilozės turinčių javų	Kviečių	Ryžių	Bulvių	Tapijokos
Žaliava	grūdai	grūdai	grūdai	grūdai	šakniavaisiai	šaknys
Skersmuo (μm)	5 – 30	5 – 30	1 – 45	1 – 3	5 – 100	4 – 35
Forma	daugiakampis, apvalus	daugiakampis, apvalus	apvalus, lęšio formos	daugiakampis, apvalus	ovalus, apvalus	ovalus

Kraskmolo pagrindinė formulė yra $(C_6H_{10}O_5)_n$, o gliukozės monomeras vadinamas α -D-gliukopiranozė (arba α -D-gliukoze). Nuo kraskmolo botaninės kilmės priklauso jo savybės, granuliu forma bei dydis, kristališkumo tipas ir laipsnis [1].

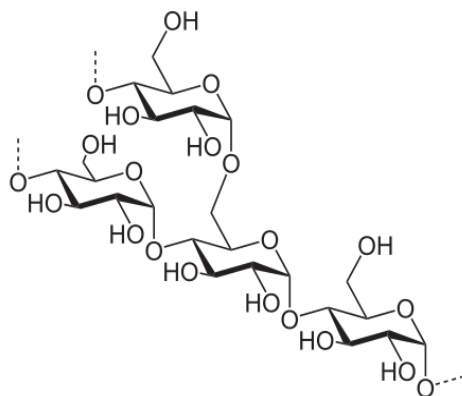
Kraskmolas yra sudarytas iš dviejų polisacharidų: amilozės ir amilopektino. Šių polisacharidų mišinį sudaro makromolekulės, kurių anhidrogliukozidiniai likučiai sujungti gliukozidiniais ryšiais 1,4 ir 1,6 padėtyse (amilopektine). Kiekvienos šios polisacharido molekulės gale yra laisva aldehidinė grupė. Amilozė yra sudaryta iš linijinių makromolekulių (žr. 1 pav.), tuo tarpu amilopektino makromolekulės yra daug didesnės ir šakotos (žr. 2 pav.). Šių dviejų polimerų struktūros skirtumai turi įtakos kraskmolo savybėms ir panaudojimui.

Amilozės makromolekulės susisukusios į spirales. Hidroksigrupės yra spiralės išorėje, todėl jos vidus yra hidrofobinis. Dėl šios savybės amilozė gali sudaryti įtarpos kompleksus su riebalų rūgštimis, riebalų rūgščių ir glicerolio sąveikos produktais, fosfolipidais, kai kuriais alkoholiais ir jodu. Kompleksų sudarymas, ypač su mono- ir digliceridais, yra gerai žinoma amilozės spiralės savybė. Jis priklauso nuo įvairių faktorių: temperatūros, pH, sąlyčio ir/arba maišymo trukmės, riebalų rūgščių ir gliceridų sandaros. Tokie kompleksai keičia kraskmolo savybes: kraskmolo kleisterizacijos temperatūrą, kleisterio struktūrą bei klampą, įtakoja retrogradaciją.



1.1 pav. Amilozės fragmentas

Amilopektinas yra šakotų makromolekulių polimeras, sudarytas iš α -1,4 ryšiais sujungtų gliukozės atkarpų, prie kurių atšakos prijungtos α -1,6 ryšiais. Apskaičiuota, kad apie 4 – 6 % amilopektino molekulėje esančių ryšių yra α -1,6 ryšiai. Trumpųjų atšakų vidutinis polimerizacijos laipsnis yra 15, o ilgųjų – apie 45. Unikali konfigūracija nulemia amilopektino kristalinę struktūrą ir tvarkingą amilopektino makromolekulių išsidėstymą kraskmolo granulėje. Amilopektino granuliu atšakos yra panašios į amilozės grandines arba dalis grandinių gali būti dvivijų spiralių pavidalo [2].



1.2 pav. Amilopektino fragmentas

Dėl tokios amilopektino struktūros, jo savybės skiriasi nuo amilozės. Amilopektinas sunkiau kleisterizuoja. Be to, kleisteriai kuriuose yra 95 % amilopektino, nesudaro gelio, tačiau turi adhezinių savybių.

Priklausomai nuo krakmolo kilmės amilozės polimerizacijos laipsnis gali būti 1500–6000. Taip pat yra randama amilopektino makromolekulių, kurių molekulinė masė yra nuo 0,3 iki 3 mln. Amilozės ir amilopektino molekulinės masės taip pat priklauso nuo polimerų atskyrimo būdo. Amilozė ir amilopektinas laisvi gamtoje neegzistuoja. Jie randami krakmolo granulėje kaip tam tikra tvarka išsidėstę atskiri jos komponentai.

Gamtinio krakmolo granulės yra visiškai netirpios šaltame vandenyje. Tačiau šildant vandenyje, krakmolo makromolekulių tvarka mažėja. Šis vidinės tvarkos praradimas įvyksta skirtingose temperatūrose ir priklauso nuo krakmolo rūšies. Jeigu krakmolas yra šildomas vandenyje, jo granulės brinksta tol, kol suyra, ir amilozė bei amilopektinas pereina į vandeningą suspensiją (koloidinį tirpalą). Krakmolo ir vandens sąveika vyksta keliais etapais: brinkimas, kleisterizacija, retrogradacija [58].

Brinkimas (geliacija). Krakmolo geliacija yra makromolekulių išsidėstymo tvarkos krakmolo granulės viduje irimas, pasireiškiantis negrįžtamu savybių pasikeitimu. Šildant krakmolą vandenyje prasideda tarpmolekulinių vandenilinių ryšių irimas, susilpnėja krakmolo granulė. Manoma, kad brinkimas prasideda amorfinėse granulės srityse, kur yra mažiau vandenilinių ryšių, todėl ten esančios makromolekulės lengvai pereina į tirpalą. Granulė tampa silpnesnė, nes ji pradeda sparčiai plėstis. Kadangi ne visos granulės brinksta tuo pačiu metu, egzistuoja skirtingi struktūriniai irimo ir brinkimo laipsniai.

Kleisterizacija. Pradėjus šildymą, krakmolo granulės vis labiau išbrinksta, o terpės klampa padidėja. Kleisterio klampa pasiekia maksimumą, kai išbrinksta didžioji dalis granulių. Tuomet krakmolas apibūdinamas kaip pilnai kleisterizuotas. Tęsiant šildymą, kleisterio klampa mažėja. Krakmolo granulėms esant vandenyje, trumpesnės, linijinės amilozės makromolekulės pradeda tirpti ir atsiskiria nuo granulių, šioms brinkstant. Toliau iš granulės išsiskiria ne tik

amilozė, bet ir amilopektinas. Kleisterio klampa yra didžiausia, kai visos granulės yra maksimaliai išbrinkusios. Tęsiant šildymą, krakmolo polisacharidų tirpumas didėja, granulės pradeda skaidytis ir prarandamas jų struktūrinis vientisumas. Krakmolo kleisterio sandara ir klampa keičiasi, kai jis yra atšaldomas. Tuomet jis palaipsniui virsta geliu. Krakmolo kleisterio ir gelio formavimasis (retrogradacija) priklauso nuo amilozės kiekio jame. Kuo didesnis amilozės kiekis, tuo greičiau kleisteris virsta geliu. Kietas gelis yra nekovalentinės linijinės amilozės makromolekulių reasociacijos po kaitinimo rezultatas. Amilozės ir amilopektino kiekis konkrečiame krakmole nulemia geliacijos pobūdį ir reologines kleisterio ar gelio savybes.

Retrogradacija. Ištirpinti krakmolo polisacharidai ir likę netirpūs granulių fragmentai yra linkę po šildymo reasociuotis. Šis procesas vadinamas retrogradacija. Ji yra geriausiai matoma, kai amilozės turintis krakmolos yra vėsintas. Retrogradacija baigiasi kristalinių agregatų ir gelio struktūros susiformavimu. Nors amilopektinas taip pat gali retrograduoti po šildymo, linijinės amilozės makromolekulės turi didesnę polinkį reasociuotis ir sudaryti vandenilinius ryšius nei amilopektino makromolekulės. Įvykus retrogradacijai, krakmolo kleisteris tampa matinis. Tolesnio saugojimo metu toks gelis tampa elastinga medžiaga, kuri atpalaiduoja vandenį. Krakmolo kleisteriai nestabilūs, jie retrograduuoja, t. y. palaipsniui suyra, išsiskiriant netirpioms nuosėdoms. Retrogradacija vyksta dėl amilozės makromolekulių asociacijos. Retrogradacijos greitis didėja, didėjant amilozės kiekiui, kleisterio temperatūrai ir mažėjant kleisterio koncentracijai. Retrogradacija sukelia tokius nepageidaujamus reiškinius, kaip kleisterio klamos pasikeitimą, drumstumą ir netirpių dalelių plėvelės atsiradimą karšto kleisterio paviršiuje, netirpių dalelių atsiradimą, iš kleisterio išsiskiria vanduo [47].

Krakmolos savo sudėtyje be amilozės ir amilopektino turi lipidų, baltymų, neorganinių komponentų.

Krakmolo lipidai. Krakmolos savyje turi maždaug 1 % lipidų, kurie yra skirstomi į tris grupes: vidiniai, paviršiniai ir nepriklausantys krakmolui. Krakmolui nepriklausantys lipidai yra gaunami iš steriosomų ir kitų membranos komponentų. Krakmolo paviršiniai lipidai randami kaip amilozės-lipidų kompleksai krakmolo granulės paviršiuje [3].

Krakmolo baltymai. Tikslus baltymo, sujungto su krakmolu, kiekis priklauso nuo krakmolo kilmės ir nuo jo išgryninimo laipsnio gavimo metu. Tipiškas gerai išplautas grūdinio krakmolo bandinys turi savyje apie 0,25 % baltymų, o tipiškas šaknies ar šakniagumbio krakmolos turi 0,05 % baltymų [4].

Neorganiniai komponentai. Krakmolo sudėtyje taip pat yra ir mineralinių medžiagų, neorganinių druskų. Jų kiekis siekia iki 0,5 % [2].

1.2 Įvairios kilmės krakmolo plėvelių savybės

Kadangi krakmolas išgaunamas ne tik iš kviečių, 1.2 lentelėje atspindi, kaip skiriasi krakmolo plėvelių mechaninės savybės iš skirtingų augalų.

1.2 lentelė. Mechaninės krakmolo plėvelių savybės pagamintos iš andų augalų

Pavyzdžiai	Stipris (MPa)	Ištįsa iki trūkio (%)	Jungo modelis (MPa)
Baltojų morkų	1.99 ± 0.58	22.60 ± 4.95	15.00 ± 1.14
Jauniklių žirnių	4.14 ± 1.05	16.82 ± 2.23	50.38 ± 3.79
Bananų	5.01 ± 2.06	14.30 ± 1.28	46.86 ± 17.37
Okų	5.91 ± 2.12	17.25 ± 3.43	54.86 ± 18.10
Manijokų	2.56 ± 0.73	43.45 ± 12.80	30.27 ± 12.05
Saldžiųjų bulvių	3.72 ± 1.12	33.83 ± 9.11	106.01 ± 42.19
Auksinių bulvių	3.99 ± 0.67	18.05 ± 4.57	51.59 ± 1.48
Huamantanga' bulvių	2.68 ± 0.48	21.90 ± 4.77	22.05 ± 1.74
Mariva' bulvių	5.00 ± 1.05	17.20 ± 4.23	57.12 ± 1.84
Muru-huayro' bulvių	4.77 ± 1.54	29.20 ± 5.19	41.46 ± 3.59
Peruanita' bulvių	3.78 ± 1.03	22.64 ± 2.13	29.45 ± 1.84
Yungay' bulvių	3.22 ± 0.34	24.18 ± 4.95	41.37 ± 7.93

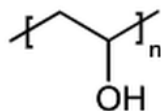
Norint kvietinio krakmolo plėvelei suteikti tvirtumo buvo pasirinktas polivinilo alkoholis, kadangi yra biologiškai skaidus ir gana stiprus polimeras [39].

1.3 Polivinilo alkoholis. Priedų įtaka krakmolo plėvelių savybėms

Nepaisant visų gerųjų savybių vien iš krakmolo sukurtų pluoštų mechaninės savybės yra labai prastos. Esant įvairiems aplinkos veiksniams, natūralus šio pluošto pailgėjimas apie 6 %. Krakmolas – hidrofiliškai neatsparus. Tai lemia žemą stabilumą natūralioje kintančioje aplinkoje, dėl šios priežasties, savybėms pagerinti į pluoštą įjungiamas plastifikatorius, kuris sumažina krakmolo pluošto mechanines savybes: trapumą, veikiančias tarpmolekulines jėgas ir didina polimerinių grandinių mobilumą, sumažinant stiklėjimo temperatūrą (Tg) ir padidinant pralaidumą [3].

Pagerinti krakmolo pluoštų savybes naudojami keli būdai, tačiau didžiausias dėmesys šiuo metu sutelktas į krakmolo ir kitų polimerų mišinių sudarymą. Kadangi dauguma sintetinių polimerų yra hidrofobiniai ir termodinamiškai nesimaišo su hidrofiliu krakmolu, paprastas šių mišinių maišymas sukelia fazių nesuderinamumą, dėl to, prastėja naujo pagerinto pluošto mechaninės savybės. Pluoštas tampa trapesnis ir greičiau plyšta paveikus išorine jėga. Atliktų

tyrimų metu buvo nustatyta, jog geriausiai su krakmolu sąveikauja didelės molekulinės masės plastifikatoriai, kur vienas iš jų yra polivinilo alkoholis (žr. 1.3 paveikslą) [1].



1.3 pav. Poli(vinilo alkoholis)

Polivinilo alkoholis (PVA) – pusiau kristalinis, angliagrandis polimeras, gaunamas polivinilacetato hidrolizės būdu. PVA savybės priklauso nuo jo molekulinės masės ir hidrolizės laipsnio. PVA kristališkumo laipsnis didėja, augant hidroksigupių kiekiui polimere (polivinilacetatas yra amorfinis polimeras). Dvi pagrindinės PVA rūšys: vandenyje tirpus PVA, kurio hidrolizės laipsnis – 88 %, ir vandenyje netirpus PVA, kurio hidrolizės laipsnis didesnis nei > 98 %. Didelės molekulinės masės, didelio kristališkumo laipsnio PVA, esant mažam drėgmės kiekiui, yra gana stiprus polimeras, jo stiprumo riba – 125 MPa. Vanduo plastifikuoja PVA, todėl, esant skirtingam drėgmės kiekiui, jo savybės labai skiriasi. PVA biologiškai skyla ir mineralizuojasi įvairiose terpėse. Plačiausiai naudojamas vandenyje tirpus PVA. [1]

1.4 Polivinilo alkoholio panaudojimas krakmolo plėvelių gamybai

Polivinilo alkoholis (PVA) tai medžiaga su technologiniu vandens apdorojamo polimero potencialu. Komerciškai gaminamas PVA yra beveik ataktinis. Jis gaminamas polivinilo acetato hidrolizės būdu ir dažniausiai būna 53 % sindiotaktinis. Daugelis tyrėjų tyrė PVA kristalinės struktūros modelį. Izotaktinis PVA turi aukštą lydymosi temperatūrą ($T_L=230\text{ }^{\circ}\text{C}$), lyginant su polietilenu ($T_L=117\text{-}135\text{ }^{\circ}\text{C}$) ir tai yra dėl tarprių vandenilio molekulių ryšių kristaluose (kiekvienam antram anglies atomui yra galimybė turėti ryšį su vandeniliu). Siekiant nutraukti šiuos ryšius turi būti įtrauktas polimero - polimero vandenilinio ryšio pakeitimas į polimero – vandens vandenilinį ryšį. [1]

Ekologiškoms medžiagų pakuočių vystymas yra nesibaigiantis iššūkis pakavimo technologijoms. PVA pasižymi cheminiu atsparumu, geromis optinėmis ir fizikinėmis savybėmis kas lėmė jo platų komercinį panaudojimą. Siekiant pagerinti jo parametrus ir atsparumą PVA yra dažnai koreguojamas jungiant jį su kitais polimerais ar užpildais. Natūraliai gaunamų polimerų ar užpildų (tokių kaip krakmolas) įtraukimas į kitas polimerines medžiagas padidina ekologiškumą. Krakmolas yra natūraliai randamas polimeras, kuris yra pigus bei lengvai apdirbamas. Abu šie polimerai: PVA ir krakmolas yra poliniai. Tačiau PVA ir krakmolo junginys dažniausiai būna medžiaga, turinti puikias mechanines savybes ir apsaugos funkciją. Krakmolo įdėjimas į PVA keičia fizikines – mechanines medžiagos savybes ir taip pat modifikuoja polimerų struktūrą abiejų medžiagų molekuliniam lygyje. Užpildų įmaišymo

metu galimas kristalų netobulumas arba kristalinės gardelės iškraipymas, bei šie morfologiniai pakitimai turi įtakos plėvelių savybėms. Tęsiant ankstesnius darbus, šis tyrimas tiria krakmolo įtaką PVA plėvelių savybėms, tokioms kaip mechaninėms, optinėms ir struktūrinėms. Šie tyrimai buvo atliekami norint išsiaiškinti potencialų panaudojimą pakavimo plėvelėse. Pirmą kartą kristalinės struktūros parametrų savybių pakeitimai buvo priskirti prie pridėdamo į PVA krakmolo kiekiai. Toks indėlis šiam plačiai išstudijuotam PVA/krakmolo junginiui yra labai retas.[1]

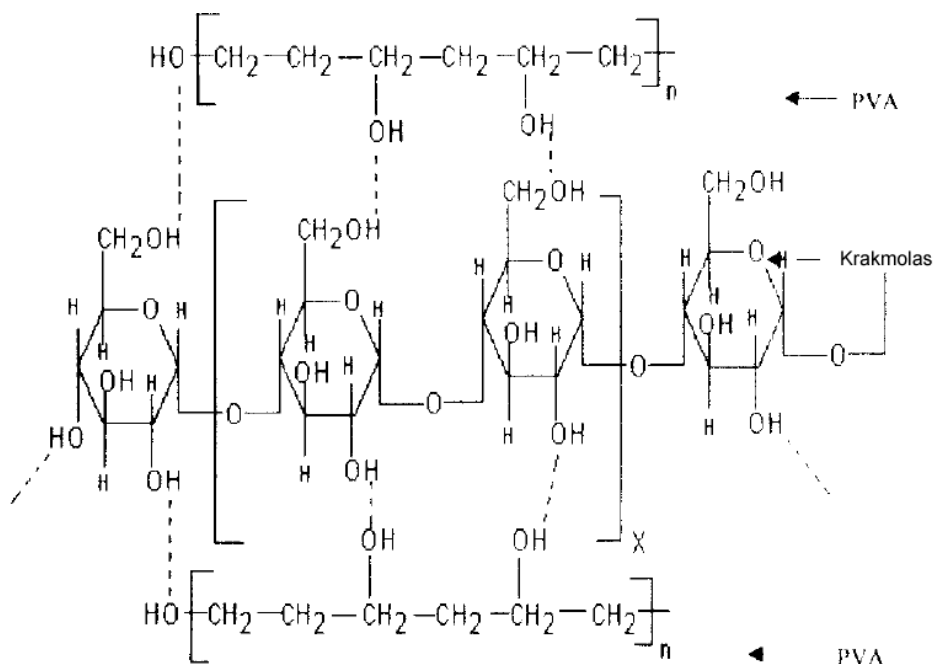
Nustatytos mechaninės savybės, tokios kaip stipris tempiant, ištįsa ir plyšimo stipris PVA/krakmolo plėvelių trūkimo metu yra pateikiamas 1.4 lentelėje.

1.4 lentelė. PVA/krakmolo junginių mechaninės savybės tempiant

Krakmolo kiekis, %	Stipris tempiant, MPa	Ištįsa iki trūkimo, %	Plyšimo stipris, MPa
0	26,3	200	0,09
1	26,5	204	0,07
2,5	26,0	220	0,07
5	26,5	208	0,08
7,5	26,1	212	0,09
10	27,4	230	0,08

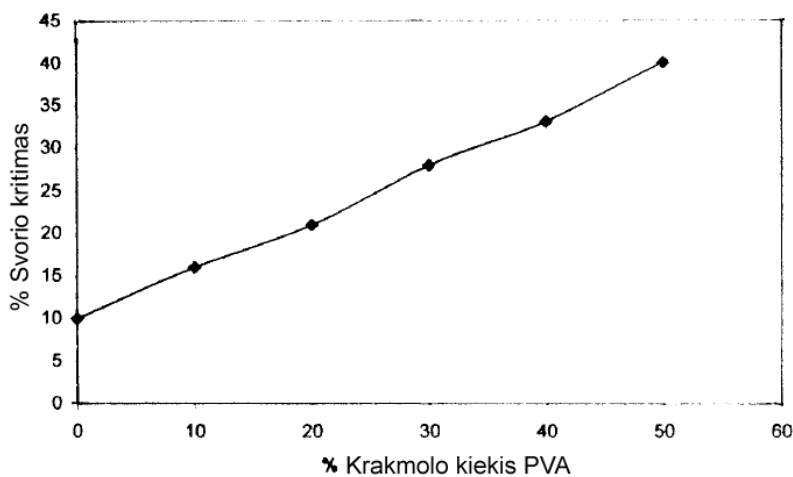
Vandenilinių jungčių formavimąsi tarp PVA ir krakmolo – OH grupių yra pateikta 1.4 paveiksle. PVA/krakmolo plėvelės natūraliomis sąlygomis lengvai neskyta. Pokytis amorfinėse/kristalinėse srityse buvo kiekybiškai išmatuotas vertinant gardelių deformacijos ir kristalų dydį. Šis tyrimas išsamiai aptarė krakmolu modifikuotų plėvelių fizinių savybių priklausomybę nuo struktūros.

Apžvelgus mokslinėje literatūroje pateiktą medžiagą ir naujausių tyrimų išvadas, galime teigti, kad krakmolo dalelių dydis yra tiesiogiai priklausomas nuo drėgmės. Esant didesnei drėgmei, galima tikėtis susidarant didesnes daleles. Vadinasi, dispersiškumas didesnis kai drėgmė mažesnė.



1.4 pav. Vandenilinių jungčių formavimas tarp PVA ir krakmolo

Masės netektis vykstant PVA/krakmolo plėvelės biogradacijos procesui (60 dienų) komposte pateikta 1.5 paveiksle. Matyti, kad biogradacijos proceso greitis didėja, didėjant krakmolo kiekiui PVA. Apie 40 % svorio kritimas PVA/krakmolo plėvelėje per 60 dienų, o plėvelė nebuvo pažeista net po 2 mėnesių esant optimalioms sąlygoms. Didžiausias masės kritimas neviršijo 40 % ir taip pat ši PVA/krakmolo mišinio plastikinė plėvelė lengvai nesuiro natūraliomis sąlygomis.



1.5 pav. Masės netektis vykstant PVA/krakmolo plėvelės biogradacijos procesui komposte (60 dienų)

2. DARBO TIKSLAS IR UŽDAVINIAI

Atsižvelgiant į pasaulinį užterštumą buvo nuspręsta gaminti ekologiškas krakmolo plėveles, kurios galėtų būti naudojamos maišelių gamybai ar sausų produktų įpakavimui.

Darbo tikslas – įvertinti kviečių krakmolo dispersiškumo ir polivinilo alkoholio įtaką kompozicijų fizikinėms ir mechaninėms savybėms.

Šiam tikslui pasiekti buvo iškelti tokie uždaviniai:

- Nustatyti kvietinio krakmolo dispersinę sudėtį;
- Nustatyti kvietinio krakmolo dispersiškumo, kiekio ir polivinilo alkoholio įtaką bioskaidžių plėvelių mechaninėms savybėms tempiant;
- Nustatyti kvietinio krakmolo kiekio ir dispersiškumo įtaką tirpalų reologinėms savybėms;
- Nustatyti efektyvų krakmolo kiekį bioskaidžių krakmolo plėvelių gamybai.

3. MEDŽIAGOS IR TYRIMO METODAI

3.1 Naudotos medžiagos

Tyrimams naudotos kvietinio krakmolo pagrindo gautos plėvelės, į kurias, jų paruošimo metu, buvo įmaišoma 8, 12, 15, 21, 31 ir 40 % kvietinio krakmolo. Krakmolas buvo mechaniškai išgautas iš lietuviškų kviečių miltų. Iš pradžių kviečių miltai sumaišomi su vandeniu. Gauta suspensija homogenizuojama, centrifuguojama ir sijojama. Gautos krakmolo A tipo granulės išdžiovinamos iki 12 % drėgmės, o B tipo granulės iki 38 % drėgmės. Tyrimams naudotos medžiagos ir jų kiekiai pateikti 3.1 ir 3.2 lentelėse.

3.1 lentelė. Bioskaidžios krakmolo plėvelės komponentai be PVA

Plėvelės komponentai be PVA	Pavadinimas	Kiekis mišinyje, %					
	Distiliuotas vanduo	60,7	58,3	56,1	52,2	45,8	39,8
0,1 M HCl	7,4	7,1	6,9	6,4	5,6	4,9	
0,1 M NaOH	7,4	7,1	6,8	6,3	5,6	4,8	
Glicerolis 50 %	16,5	15,8	15,2	14,2	12,4	10,8	
Krakmolas	8	12	15	21	31	40	
Viso:	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	

3.2 lentelė. Bioskaidžios krakmolo plėvelės komponentai su PVA

Plėvelės komponentai su PVA	Pavadinimas	Kiekis mišinyje, %					
	Distiliuotas vanduo	52,5	50,7	49,1	46,0	41,0	36,1
0,1 M HCl	6,4	6,2	6,0	5,6	5,0	4,4	
0,1 M NaOH	6,4	6,1	5,9	5,6	5,0	4,4	
Glicerolis 50 %	14,2	13,8	13,3	12,5	11,1	9,8	
PVA 10 %	6,6	6,4	6,2	5,8	5,2	4,5	
Krakmolas	7	10	13	18	27	36	
Viso:	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	

3.2 Druskos rūgštis ir natrio hidroksido panaudojimas

Krakmolas, veikiamas druskos rūgštis tirpalu virimo temperatūroje, hidrolizuojasi. Druskos rūgštis veikia kaip katalizatorius. Krakmolo hidrolizė vyksta taip: Krakmolas + H₂O + HCl → dekstrinai → maltozė → gliukozė. Amilopektinas slopina plėvelės susidarymą, todėl dedamas HCl.

Natrio hidroksido tirpalas pilamas į krakmolo plėvelės tirpalą druskos rūgštis tirpalo neutralizavimui.

3.3 Tyrimo metodika

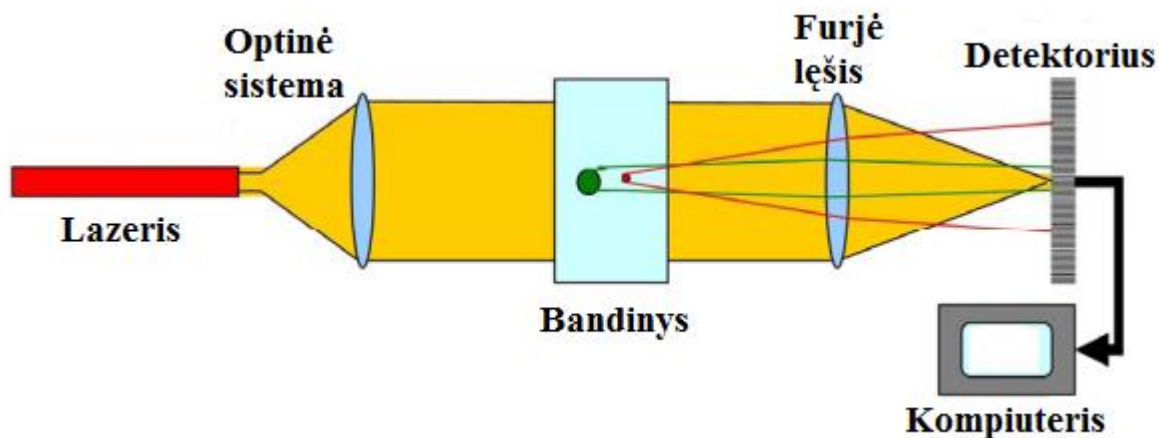
3.3.1 Krakmolo dalelių dydžio nustatymo metodika

Dalelių dydžio nustatymas buvo atliekamas su lazeriniu difraktometru Beckman Coulter LS 200. Prieš pradėdant matavimą atliekamas difraktometro kalibravimas su distiliuotu vandeniu. Dalelių dydžio nustatymui paruošiama 3 % krakmolo suspensijos tirpalas ir supilamas į lazerinio difraktometro bandinio matavimo vietą. Pradėjus matuoti, lazerio spindulys išsklaidomas per lęši ir sklinda per bandinį, kur likutinis spindulys per Furjė lęši nukreipiamas į detektorių ir perdirbti spinduliai išmatuojami.

Tipinis lazerinės difrakcijos įrenginys sudarytas iš:

- šviesos šaltinio (paprastai lazerinis) ir spindulio apdorojimo bloko su integruotu filtru. Blokas skirtas generuoti monochromatinius, nuoseklius, lygiagrečius spindulius;
- dispersinių dalelių srauto ore ar skystyje, kurias kerta lazerio spindulys;
- teigiamų Furjė lęšių, kurie nukreipia lazerio spindulį į:
 - a) daugiaelementį detektorių, matuojantį likutinį spindulio intensyvumą;
 - b) sąsaja su kompiuteriu, galinčiu perdirbti išmatuotus detektorių signalus.

Tipiška schema yra pateikta 3.3 paveiksle.



3.3 pav. Lazerinio difraktometro schema

3.3.2 Drėgmės kiekio nustatymo metodika

Drėgmės kiekis kvietinio krakmolo bandiniuose buvo nustatytas drėgnomačiu Mettler Toledo HR83 (JAV).

Drėgmės kiekis ω (%) medžiagoje apskaičiuotas pagal formulę:

$$\omega = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \cdot 100 \% ; \quad (3.1)$$

čia: ω – drėgmės kiekis, %

m_0 – pradinė medžiagos masė, g;

m_1 – medžiagos masė po džiovavimo, g

3.3.3 Dinaminės klamos nustatymo metodika

Plėvelių mišinių dinaminė klampa nustatyta rotaciniu viskozimetru (Brookfield DV-III). Naudojant veleną L4. Į matavimui skirtą indą įpilama apie 45 ml tiriamojo mišinio ir į jį panardinamas viskozimetro velenas taip, kad velenas būtų paniręs iki žymos. Pradėjus matavimą velenas pradeda sukstis, jo greitis nusistovi, fiksuojami klamos duomenys (MPa). Matuota 100 aps./min greičiu. Tyrimas atliktas kambario temperatūroje (20 ± 2 °C).

3.3.4 pH reikšmės nustatymo metodika

Paruošus suspensija plėvelės liejimui, klampi masė supilama į 50 ml matavimo stiklinę. Prieš atliekant matavimą nuplaunamas pH metro elektrodas distiliuotu vandeniu ir nusausinamas. pH reikšmės nustatytos naudojant pH-metrą (Sartorius PB-11), elektrodą įmerkus į suspensija laukiama kol nusistovės pH reikšmė.

3.3.5 Mechaninių savybių tempiant nustatymo metodika

Mechaninės savybės buvo nustatomos vienašio tempimo būdu universalia bandymo mašina (gamintojas Tinius Olsen). Bandinio darbinės zonos matmenys buvo 50 mm x 5 mm. Mašinos apatinio veržtuvo judėjimo greitis buvo 50 mm/min.

Bandymo metu buvo nustatyta:

- santykinė deformacija trūkimo metu:

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} \cdot 100 \% ; \quad (3.2)$$

čia: ε – santykinė deformacija, %

- stipris tempiant:

$$\sigma = \frac{P}{M} ; \quad (3.3)$$

3.3.6 Tirpalų paruošimas

Vandeninio glicerolio 50 % koncentracijos tirpalo pasiruošimas. Tirpalo paruošimui paimama 250 ml Erlenmejerio kolba ir 100 ml matavimo cilindras. Turimas 99 % koncentracijos glicerolis praskiedžiamas distiliuotu vandeniu, kad gautas tirpalas būtų 50 % koncentracijos.

0,1M natrio hidroksido tirpalo paruošimas. Tirpalo paruošimui reikalinga 250 ml Erlenmejerio kolba, 100 ml matavimo cilindras ir 2 ml pipetė. Turimas 50 % koncentracijos ir $1,55 \text{ kg/dm}^3$ tankio natrio hidroksido tirpalas praskiedžiamas su distiliuotu vandeniu atitinkamomis proporcijomis, kad gautas tirpalas būtų 0,1M koncentracijos. Į matavimo cilindrą pripilama distiliuoto vandens 199 ml ir supilama į Erlenmejerio kolbą. Iš 50 % koncentracijos natrio hidroksido tirpalo su pipete paimama 1 ml ir supylus į Erlenmejerio kolbą esantis mišinys gerai sumaišomas.

0,1M druskos rūgšties tirpalo paruošimas. Tirpalo paruošimas analogiškas 0,1M natrio hidroksido tirpalo paruošimui.

Polivinilo alkoholio 10 % koncentracijos tirpalo paruošimas. Svarstyklėmis pasveriamas 5 g. polivinilo alkoholio ir įdedama į 100 ml stiklinį indelį. Į indelį su PVA įpilama 45 ml distiliuoto vandens. Tirpalas maišomas kol ištirpsta PVA.

3.3.7 Bioskaidžių krakmolo plėvelių gavimo procesas

Bioskaidžios krakmolo plėvelės iš A tipo granulių buvo gaminamos iš skirtingos koncentracijos krakmolo tirpalo (8, 12, 15, 21, 31 ir 40 %). Pasvertas 12 % drėgmės krakmolas supilamas į stiklinį indą. Į matavimo cilindrą pripilama 75 ml distiliuoto vandens ir supilamas į indą su krakmolu. 20 ml pipete paimame 18 ml glicerolio 50 % koncentracijos tirpalo ir sudozuojama į indą su krakmolu. Taip pat su pipete paimamas 9 ml druskos rūgšties 0,1 M koncentracijos tirpalas ir sudozuojama į indą su krakmolu.

Prieš pradėdant tirpalo kaitinimą, nustatomas maišyklės greitis 700 rpm, o kaitlentės temperatūra 115 °C. Tada inde esantis tirpalas gerai sumaišomas ir dedamas ant magnetinės maišyklės su kaitlente. Tuo pačiu metu paleidžiamas chronometras trukmės įvertinimui iki kleisterio susidarymo pradžios. Šylant tirpalui, termometru matuojama tirpalo temperatūra. Temperatūrai pasiekus 55 °C, su pipete paimama 9 ml natrio hidroksido 0,1 M koncentracijos tirpalo ir sudozuojama į indą su krakmolu.

Prasidėjus tirpalo kleisterizacijai indas su tirpalu nuimamas nuo magnetinės maišyklės stabdomas laikas ir užrašoma tirpalo temperatūra. Matuojama tirpalo klampa. Pamatavus klampą viskozimetru, dalis tirpalo išliejama ant skaidrios plėvelės. Pamatuojama likusio tirpalo pH terpė. Visi gauti duomenys surašomi į lentelę.

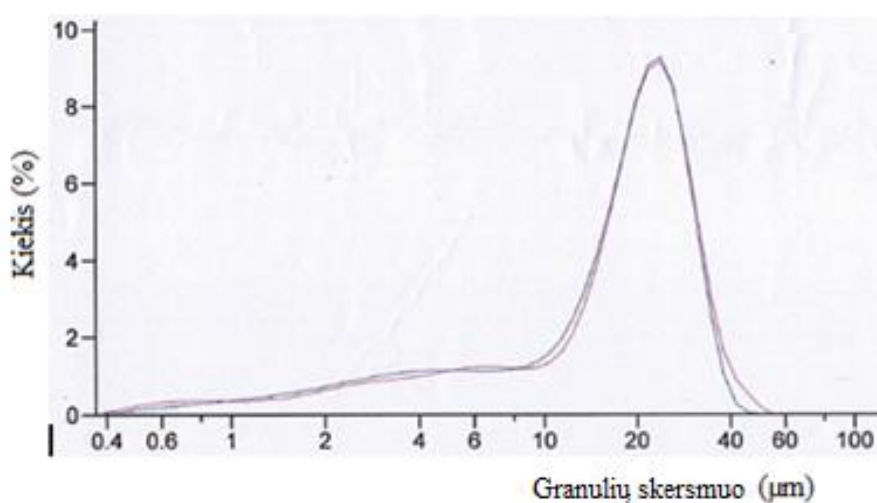
Analogiškai atliekama kvietinio krakmolo plėvelių gamyba su polivinilo alkoholiu įterpiant į tirpalą iki kleisterizacijos.

4. TYRIMO REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

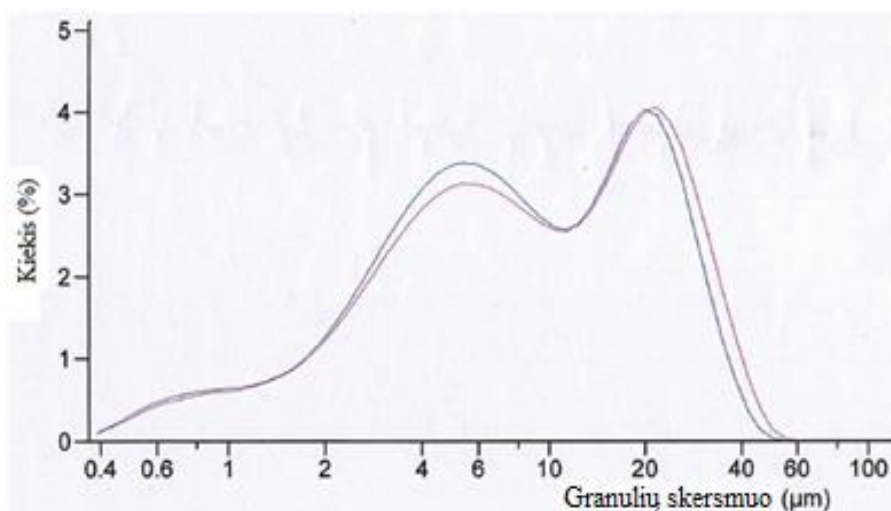
4.1 Dispersiškumo ir kiekio įtaka krakmolo plėvelių reologinėms savybėms

A ir B tipo krakmolo granulės yra sudarytos iš skirtingų cheminių kompozicijų ir pasižymi skirtingomis cheminėmis funkcinėmis savybėmis, todėl buvo tirti krakmolo mėginiai nustatant granulių dydžius [5].

Kvietinio krakmolo dalelių dydis buvo nustatytas lazeriniu difraktometru. Gautos bandinio kreivės pateiktos 4.1 paveiksle.



a



b

4.1 pav. Lietuviškų kviečių krakmolo dalelių dydžių pasiskirstymo kreivė: a – A tipo granulių, b – B tipo granulių

Matyti, kad iš pateikto 4.1 paveikslo dalelės bandinyje sudaro polidispersinę sistemą, kurioms būdingi aiškiai išreikšti maksimumai.

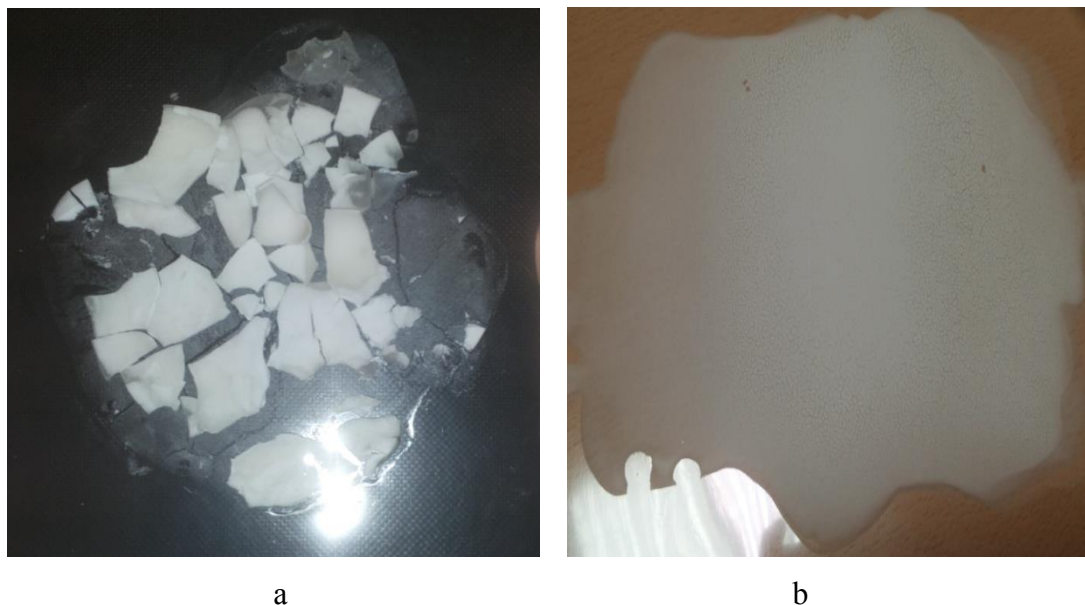
4.1 paveikslo a, buvo gauta, kad daugiau nei 9 % viso bandinio kiekio sudaro dalelės su 23,81 μm skersmeniu, o bendras visų krakmolo dalelių apskaičiuotas vidurkis yra 17,77 μm ir atitinka literatūros šaltinyje nurodomas A – tipo granules. 50 % dalelių kiekio sudaro didesnių nei 18,98 μm skersmens [5]. Toks A tipo granulių mėginys dar yra vadinamas stambiuoju krakmolu.

4.1 paveikslo b, matyti, kad gautą kreivę sudaro du pikai, kurie parodo, jog mažo skersmens (1 – 10 μm) granulės nėra visiškai atskirtos nuo A – tipo granulių. Bendras visų krakmolo dalelių apskaičiuotas vidurkis yra 11,17 μm . 50 % dalelių kiekio sudaro mažesnių nei 7,78 μm skersmens.

Kadangi, labiau išvalyto kvietinio krakmolo su B – tipo granulėmis gauti nepavyko, tolimesni tyrimai buvo atliekami su šiuo krakmolu.

Išliejus bioskaidžias plėveles su skirtingomis krakmolo koncentracijomis tirpale ir naudojant A, B tipo krakmolo granules buvo pastebėta, kad su didesne nei 21 % krakmolo koncentracija plėvelės gavosi trapios ir neskaidrios (žr. 4.2 pav., a ir b). Iš daugybės atliktų bandymų gavosi tik keletas vientisų bioskaidžių plėvelių, kuriuose krakmolo koncentracija buvo mažesnė arba lygi 15 %.

Visi sekantys bandymai buvo atliekami su nedidesne nei 21 % krakmolo koncentracija.



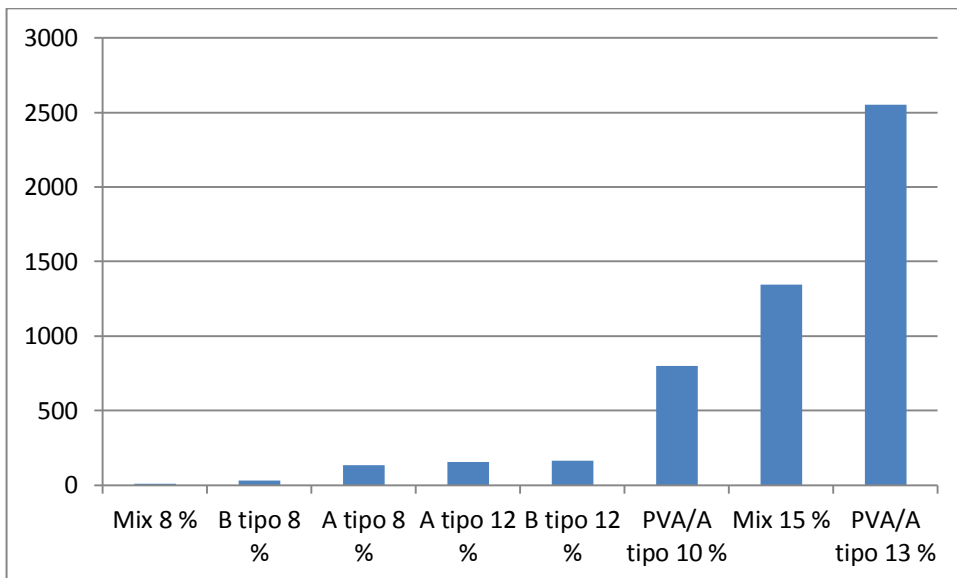
4.2 pav. Trapios ir neskaidrios bioskaidžios plėvelės: a – su 31 % krakmolo koncentracija, b – su 40 % krakmolo koncentracija

Gaminant plėveles iš A tipo krakmolo granulių buvo pastebėta, kad didinant krakmolo koncentraciją tirpale kleisterizacijos temperatūra mažėja nuo 67 °C iki 61 °C.

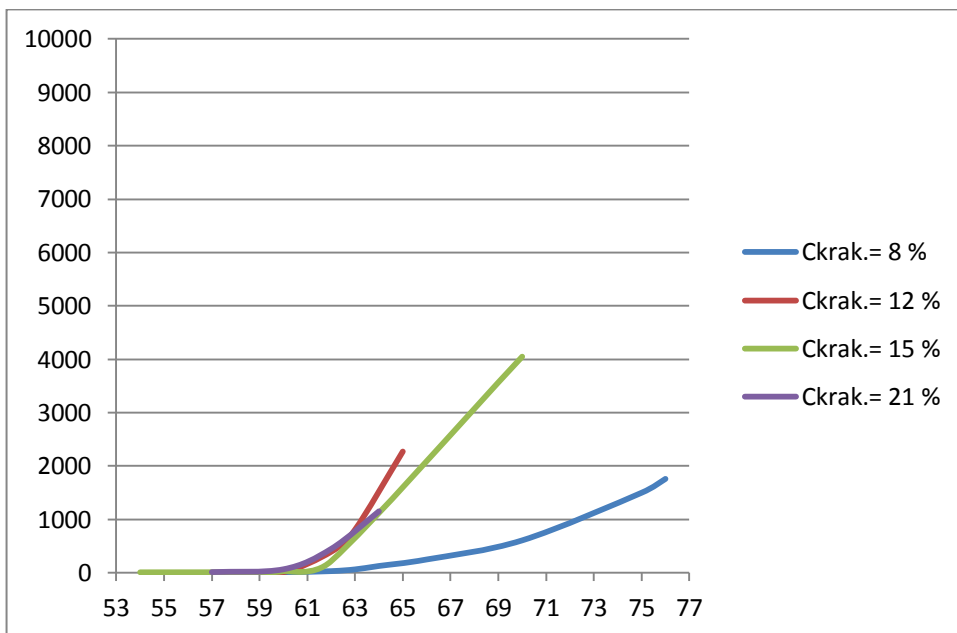
Gaminant plėveles iš B tipo krakmolo granulių buvo pastebėta, kad didinant krakmolo koncentraciją tirpale kleisterizacijos temperatūra mažėja nuo 69 °C iki 62 °C.

Gaminant plėveles iš A ir B (maišyta santykiu 50:50) tipo krakmolo granulių buvo pastebėta, kad didinant krakmolo koncentraciją tirpale kleisterizacijos temperatūra mažėja nuo 70 °C iki 60 °C.

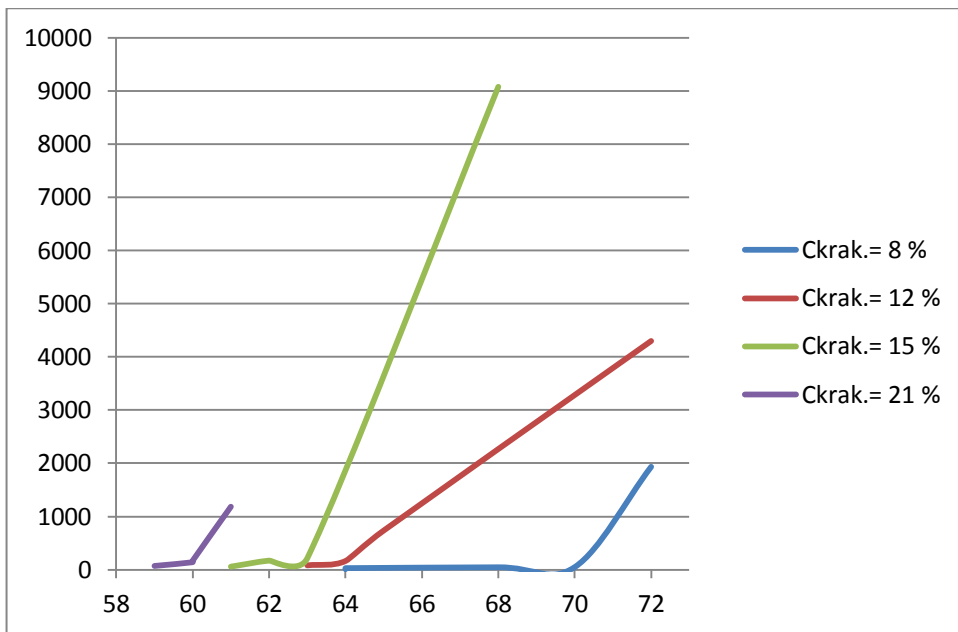
Esant tai pačiai kleisterizacijos temperatūrai (64 °C) 4.3 paveiksle matyti, kaip klampa priklauso nuo koncentracijos ir dispersiškumo tirpaluose.



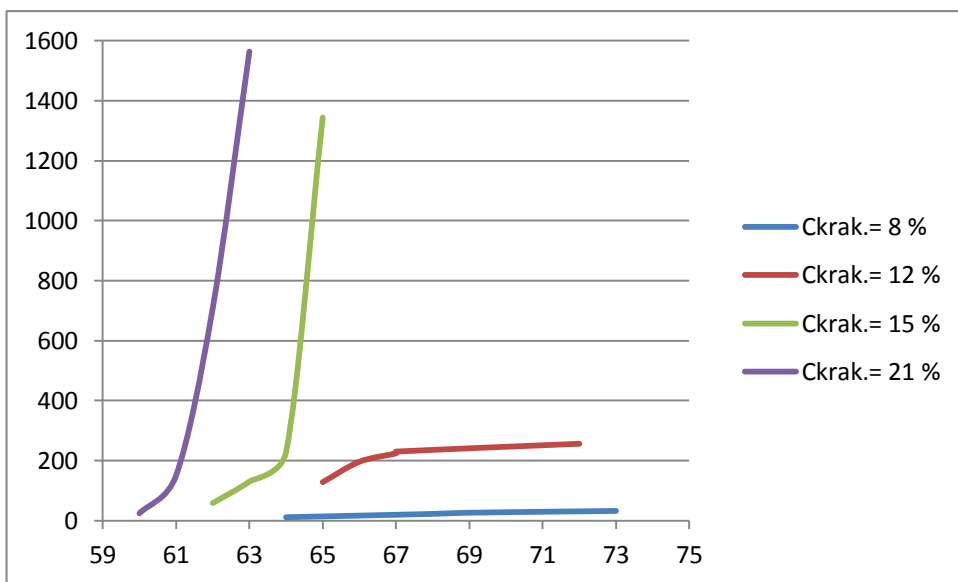
4.3 pav. Kleisterizacijos klamos priklausomybė nuo temperatūros (64 °C)
 Krakmolo tirpalų kleisterizacijos klampų priklausomybė pateikta 4.4 paveiksle.



a



b

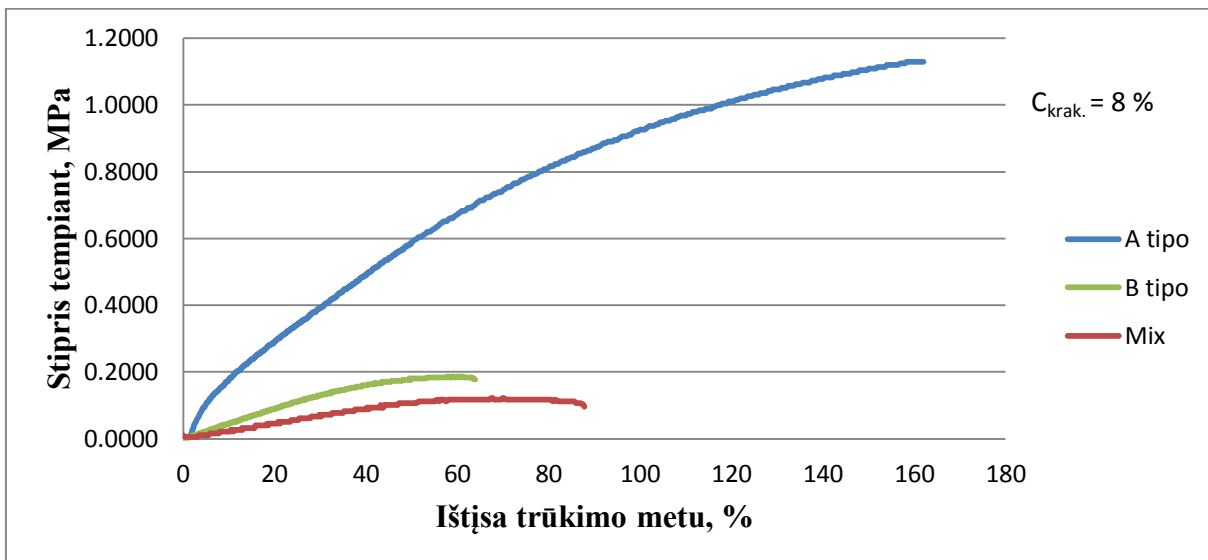


c

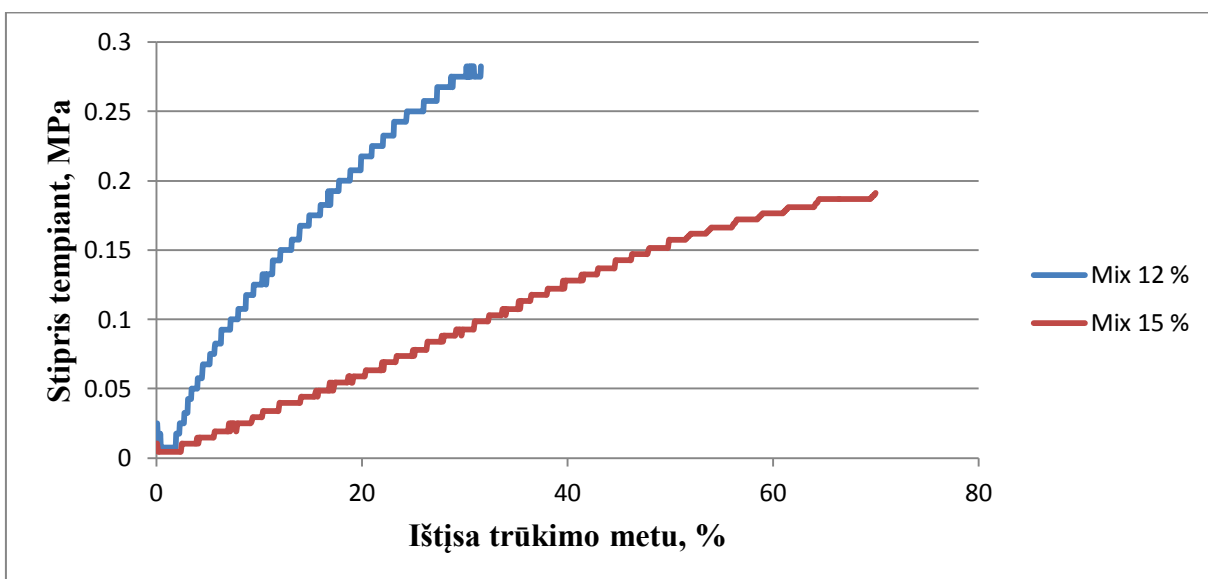
4.4 pav. Kleisterizacijos klampos priklausomybė nuo temperatūros: a – A tipo granulių tirpalai su skirtingomis koncentracijomis, b – B tipo granulių tirpalai su skirtingomis koncentracijomis, c – mix (50:50) granulių tirpalai su skirtingomis koncentracijomis d –

4.2 Polivinilo alkoholio įtaka krakmolo plėvelių mechaninėms savybėms tempiant

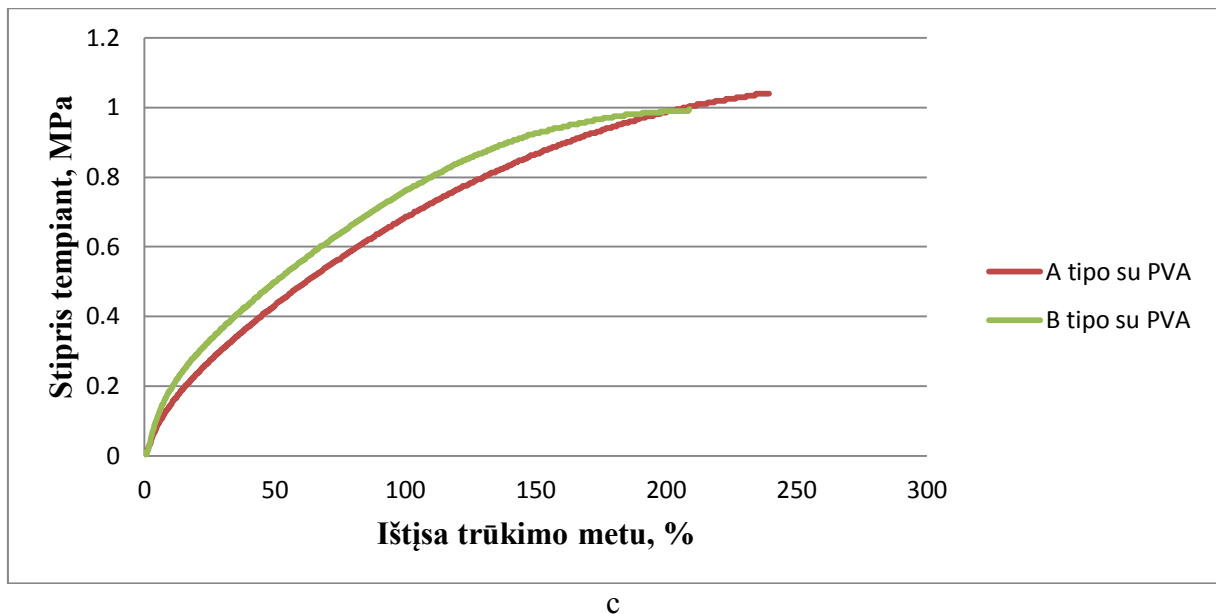
Atlikus krakmolo plėvelių tempimus, buvo nustatytos mechaninės savybės plėvelių su polivinilo alkoholiu ir be jo. Bandymų atlikta ne daug, kadangi kokybiškų plėvelių kiekis gautas ne didelis.



a



b

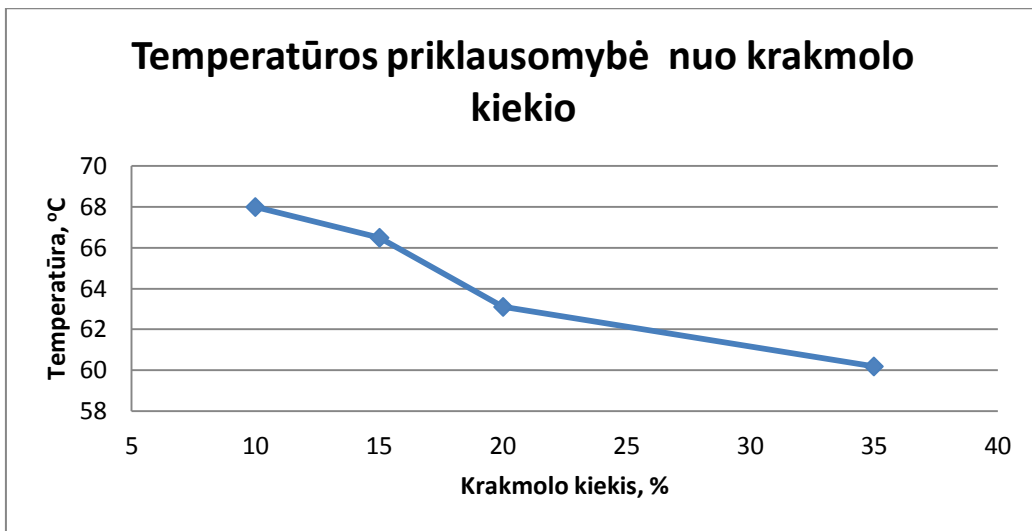


4.5 pav. Plėvelių mechaninės savybės tempiant: a – skirtingo dispersiškumo 8 % koncentracijos, b – mix (santykis 50:50) skirtingų koncentracijų, c – skirtingo dispersiškumo su PVA 7 % koncentracijos

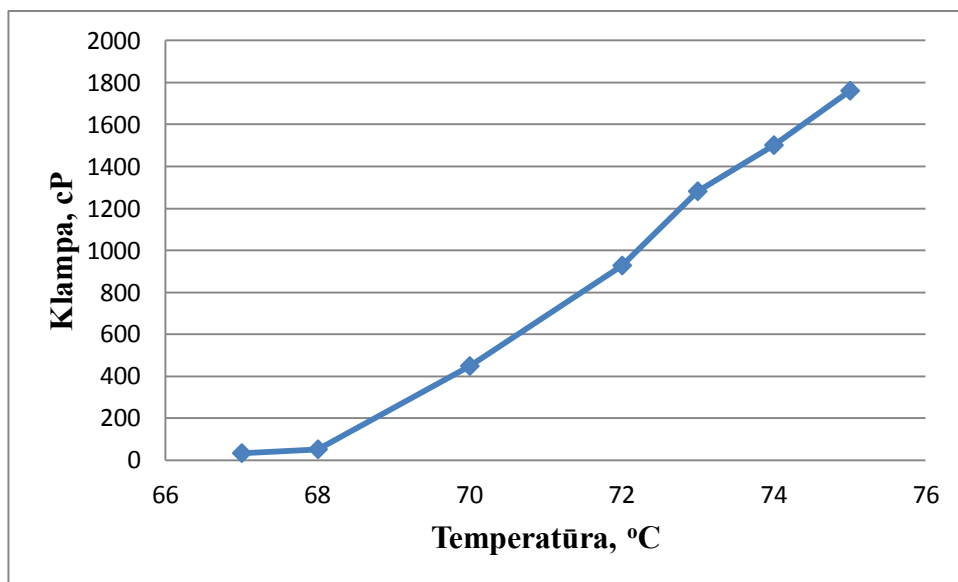
4.3 Temperatūros, klampos, trukmės ir pH įtaka plėvelių gavimui

Krakmolo plėvelės gali sutrūkinėti dėl daugybės priežasčių: krakmolo prigimties, tirpalo koncentracijos, temperatūros, pH, amilopektino ir glicerolio kiekio, šaldymo/aušinimo būdo, įvairių priedų ir pan.

Krakmolo plėvelės, išlietos iš vandeninio tirpalo savybės priklauso nuo amilozės kiekio ir molekulinės masės. Plėvelės gali būti kietos, nelanksčios ir trapios ir dėl daugybės vandenilinių ryšių, esančių krakmolo molekulėse. Krakmolo, turinčio didelį amilozės kiekį, plėvelės yra daug stipresnės ir lankstesnės dėl ilgų, linijinių amilozės makromolekulių. Plėvelių stiprumas ir lankstumas padidėja, esant didesnei amilozės molekulinei masei.

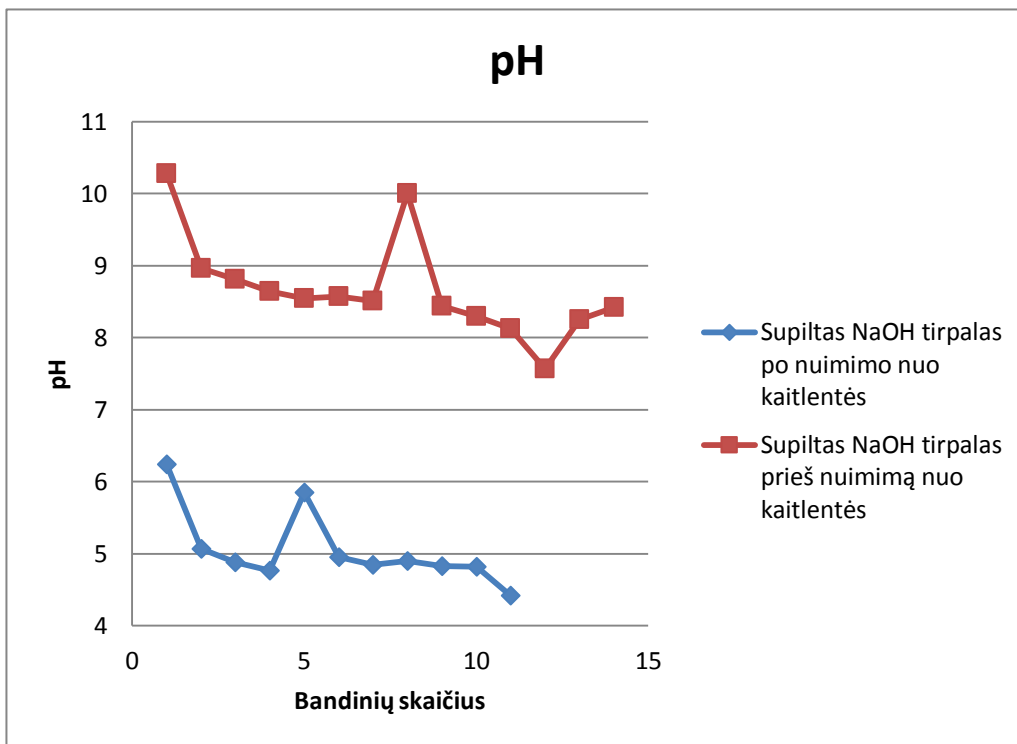


4.6 pav. Krakmolo tirpalo temperatūros priklausomybė nuo krakmolo koncentracijos tirpale kleisterizacijos metu



4.7 pav. Krakmolo plėvelės iš A tipo granulių su polivinil alkoholio tirpalu

4.8 paveiksle matyti krakmolo suspensijos kleisterizacijos pH matavimai. Kaip matome pH reikšmė skiriasi dozuoant NaOH prieš kleisterizacijos procesą ir po, tad galime įtarti, kad neutralizacija HCl tirpalu nevyko dozuoant natrio hidroksidą prieš kleisterizaciją.



4.8 pav. 7 % krakmolo koncentracijos plėvelių tirpalų pH su PVA

IŠVADOS

1. **Kraskmolo dispersiškumo sudėtis buvo nustatyta lazeriniu difraktometru:**

- 1.1 Tyrimo metu nustatyta, kad bandomojo AB "Amilina" kvietinio kraskmolo sudėtis A-tipo granulių skersmens vidurkis 17,77 μm , o B-tipo granulių skersmens vidurkis 11,17 μm ir atitinka literatūros šaltiniuose nurodomus dydžius

2. **Bioskaidžios kraskmolo plėvelės savybės priklauso nuo kraskmolo dispersiškumo ir koncentracijos mišinyje:**

- 1.1 Esant didesnei nei 21 % kraskmolo koncentracijai, kraskmolo plėvelė praranda vientisumą, tampa neskaidri ir trapi.
- 2.1 Vientisa plėvelė buvo pagaminta esant mišinyje ne daugiau kaip 15 % kraskmolo koncentracijai.

3. **Atlikti bandymai vienašio tempimo metu parodė:**

1. Plėvelių stipris tempiant priklauso nuo dalelių dispersiškumo
 2. PVA panaudojimas didina plėvelių stiprį tempiant.
4. Kraskmolo bioskaidžios plėvelės iš įvairių kompozicijų buvo liejamos 158 kartus, pagaminta 15 vientisų plėvelių, kurios sudaro apie 9,5 % visų bandinių. Tai parodo, kad gamybos technologija yra sudėtinga ir tikslaus pagaminimo metodo sukurta nebuvo.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. **Jolita Ostrauskaitė, Juozas Vidas Gražulevičius.** Polimerinių atliekų grįžtamasis perdirbimas. 2007 p. 161-166.
2. **Robert Shanks and Ing Kong.** Thermoplastic Starch. 2012.
3. **Ed. A.L. Andrady, John Wiley and Sons.** Plastics and the environment., 2003, p. 762.
4. **Siddaramaiah, Baldev Raj, R. Somashekar.** Structure Relation in Polyvinyl Alcohol Starch Composites. 2002.
5. **B. Montano-Leyva, P. Torres-Chavez, B. Ramirez-Wong, M. Plascencia-Jatomea, F. Brown-Bojorquez.** Physical and Mechanical Properties of Durum Wheat (*Triticum durum*) Starch Films Prepared with A- and B-type Granules. 2008, p. 559-567.
6. **Y. Zhang and Z. Liu, J. Han, Frito-Lay.** Starch-based edible films.
7. **Heartwin A. Pushpadass, David B. Marx, Milford A. Hanna.** Effects of Extrusion Temperature and Plasticizers on the Physical and Functional Properties of Starch Films. 2008, p. 527–538.
8. **L. Godbillot, P. Dole, C. Joly, B. Roge', M. Mathlouthi.** Analysis of water binding in starch plasticized films. 2005.
9. **A. Jansson, F. Thuvander.** Influence of thickness on the mechanical properties for starch films. 2005 p. 499-503.
10. **S. Mali, L.S. Sakanaka, F. Yamashita, M.V.E. Grossmann.** Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. 2005 p. 283–289.
11. **F.G. Torres, O.P. Troncoso, C. Torres, D.A. Diaz, E. Amaya.** Biodegradability and mechanical properties of starch films from Andean crops. 2011 p. 603–606.
12. **R. Scaffaro, M. Morreale, G. Lo Re, F.P. La Mantia.** Degradation of Mater-Bi/wood flour biocomposites in active sewage sludge, *Polymer Degradation and Stability*. 2009.
13. **D. R. Lu, C. M. Xiao, S. J. Xu.** Starch-based completely biodegradable polymer materials. 2009, p. 366–375.
14. **M. A. Huneault, Hongbo Li.** Morphology and properties of compatibilized polylactide/thermoplastic starch blends. 2007, p. 270-280.
15. **M. Rodriguez, J. Oses, K. Ziani, J. I. Mate.** Combined effect of plasticizers and surfactants on the physical properties of starch based edible films. 2006, p. 840–846.

16. **M. F. Koenig and S. J. Huangt.** Biodegradable blends and composites of polycaprolactone and starch derivatives. 1995, p. 1877-1882.
17. **T. Bourtoom, M. S. Chinnan.** Preparation and properties of rice starch chitosan blend biodegradable film. 2008, p. 1633-1641.
18. **P. Matzinos, V. Tserki, A. Kontoyiannis, C. Panayiotou.** Processing and characterization of starch/polycaprolactone products. 2002, p. 17–24.
19. **J. Liircks.** Properties and applications of compostable starch-based plastic material. 1998, p. 245.
20. **H. Almasia, B. Ghanbarzadeha, A. A. Entezamib.** Physicochemical properties of starch–CMC–nanoclay biodegradable films. 2010, p. 1–5.
21. **C. Bangyekan, D. Aht-Ong, K. Srikulkit.** Preparation and properties evaluation of chitosan-coated cassava starch films. 2006, p. 61–71.
22. **H. Xiong, S. W. Tang, H. Tang, P. Zou.** The structure and properties of a starch-based biodegradable film. 2008, p. 263–268.
23. **I. Arvanitoyannis, C. G. Biliaderis.** Physical properties of polyol-plasticized edible blends made of methyl cellulose and soluble starch. 1999, p. 47–58.
24. **M. L. Fishman, D. R. Coffin, R. P. Konstance, C. I. Onwulata.** Extrusion of pectin/starch blends plasticized with glycerol. 2000, p. 317–325.
25. **M. Avella, J. De Vlieger, M. E. Errico, S. Fischer, P. Vacca, M. G. Volpe.** Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications. 2005, p. 467–474.
26. **A. B. Dias, C. Muller, D. S. Larotonda, J. B. Laurindo.** Biodegradable films based on rice starch and rice flour Federal. 2010, p. 213–219.
27. **R. N. Tharanathan.** Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. 2003, p. 71–78.
28. **Y. X. Xua, K. M. Kimb, M. A. Hannaa, D. Nagc.** Chitosan–starch composite film: preparation and characterization. 2005, p. 185–192.
29. **M. Z. Elsabee, E. S. Tamim.** Chitosan based edible films and coatings: A review. 2013, p. 1819–1841.
30. **S. Godbole, S. Gote, M. Latkar, T. Chakrabarti.** Preparation and characterization of biodegradable poly-3-hydroxybutyrate–starch blend films. 2003, p. 33–37.
31. **P. Halley, R. Rutgers, S. Coombs, J. Kettels, J. Gralton, G. Christie, M. Jenkins, H. Beh, K. Griffin, R. Jayasekara, G. Lonergan.** Developing Biodegradable Mulch Films from Starch-Based Polymers. 2001, p. 362–367.

32. **O. Martin, E. Schwach, L. Avérous, Y. Couturier.** Properties of Biodegradable Multilayer Films Based on Plasticized Wheat Starch. 2001, p. 372–380.
33. **B. Montaña-Leyvaa, P. Torres-Chiveza, B. Ramirez-Wonga, M. Plascencia-Jatomeaa, F. Brown-Bojórquezb.** Physical and Mechanical Properties of Durum Wheat Starch Films Prepared with A- and B-type Granules. 2008, p. 559–567.
34. **D. S. Fábio, K. N. Matsui¹, V. Soldi, J. B. Laurindo.** Biodegradable Films Made from Raw and Acetylated Cassava Starch. 2004, p. 477-484.
35. **E. Chiellini, P. Cinelli, F. Chiellini, S. H. Imam.** Environmentally Degradable Bio-Based Polymeric Blends and Composites. 2004, p. 218–231..
36. **U. Ratanakamnuan, D. Aht-Ong.** Photobiodegradation of Low-Density Polyethylene/BananaStarch Films. 2006, p. 2725–2736.
37. **P. Cyras, M. C. Zenklusen, A. Vazquez.** Relationship Between Structure and Properties of Modified Potato Starch Biodegradable Films. 2006, p. 4313–4319.
38. **F. H. Otey, R. P. Westhoff, M. Willlam.** Starch-Based Blown Films. 1980 p. 19.
39. **B. Raj, R. Somashekar.** Structure–Property Relation in Polyvinyl Alcohol/Starch Composites. 2004, p. 630–635.
40. **L. Godbillot, P. Dole, C. Joly, B. Rogea, M. Mathlouthi.** Analysis of water binding in starch plasticized films. 2006, p. 380–386.
41. **F.G. Torres, O.P. Troncoso, C. Torres, D.A. Diaz, E. Amaya.** Biodegradability and mechanical properties of starch films from Andean crops. 2011, p. 603–606.
42. **L. Olivera, M. Meindersa.** Dynamic water vapour sorption in gluten and starch films. 2011, p. 409-416.
43. **W. Wang, X. Jin, S. Hou¹, Y. Zhang¹, X. Shal.** Effect of acid modification on the properties of potato starch pastes and starch film. 2011, p. 2648-2651.
44. **A. C. Macieira, J. P. Correia, A. P. Belizario, L. C. Albuquerque, L. F. Maia Araujo, M. S. Melo, L. P. Costa, J. C. Cardoso, F. F. Padilha.** Effect of Bee Pollen on the Mechanical and Thermal Properties of Starch Films. 2010, p. 609–616.
45. **P. B. Melo, V. E. Grossmann, F. Yamashita, E. Y. Youssef, L. H. Dantonia, S. Mali.** Effect of Manufacturing Process and Xanthan Gum Addition on the Properties of Cassava Starch Films. 2011 p. 739–749.
46. **Q. Yan, H. Hou, P. Guo, H. Dong.** Effects of extrusion and glycerol content on properties of oxidized and acetylated corn starch-based films. 2012, p. 707– 712.
47. **H. A. Pushpadassa, D. B. Marx^b, M. A. Hanna, L. W. Chase.** Effects of Extrusion Temperature and Plasticizers on the Physical and Functional Properties of Starch Films. 2008, p. 527–538.

48. **H. J. Bae, D. S. Cha, W. S. Whiteside, H. J. Park.** Film and pharmaceutical hard capsule formation properties of mungbean, waterchestnut, and sweet potato starches. 2008, p. 96–105.
49. **A. Jimenez, M. J. Fabra, P. Talens, A. Chiralt.** Influence of hydroxypropylmethylcellulose addition and homogenization conditions on properties and ageing of corn starch based films. 2012, p. 676– 686.
50. **L. Rena, M. Jiangb, J. Tonga, X. Baia, X. Donga, J. Zhoua.** Influence of surface esterification with alkenyl succinic anhydrides on mechanical properties of corn starch films. 2010, p. 1010–1013.
51. **A. Janssona, F. Thuvanderb.** Influence of thickness on the mechanical properties for starch films. 2004, p. 499–503.
52. **M. Wu, M. Wang, M. Ge.** Investigation into the performance and mechanism of SiO₂ nanoparticles and starch composite films. 2009, p. 254–259.
53. **Y. Zhang, J. H. Han.** Sorption Isotherm and Plasticization Effect of Moisture and Plasticizers in Pea Starch Film. 2008, p. 73.
54. **Y. Zhang and Z. Liu.** Starch-based edible films University of Manitoba, Canada; J. Han, Frito-Lay, Inc., USA Copyrighted Material downloaded from Woodhead Publishing Online Delivered by <http://woodhead.metapress.com> EPFL Lausanne (569-11-299) EPFL Lausanne (569-11-299) Saturday, March 08, 2014 7:07:02 AM IP Address: 128.178.55.206
55. **L. Qiua, F. Hub.** Structural and mechanical characteristics of film using modified corn starch by the same two chemical processes used in different sequences. 2013, p. 590–596.
56. **L. Castillo, O. Lopeza, C. Lopeza, N. Zaritzkyb, M. A. Garciab, S. Barbosaa, M. Villar.** Thermoplastic starch films reinforced with talc. 2013, p. 664– 674.
57. **S. Mali, L. S. Sakanaka, F. Yamashita.** Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. 2005, p. 283–289.
58. **V. C. Reolon, L. M. Portoa, J. B. Laurindoa, F. C. Menegallib.** Water vapor barrier and mechanical properties of starch films containing stearic. 2013, p. 227– 234.
59. **G. Eshel, G. J. Levy, U. Mingelgrin, M. J. Singer.** Critical Evaluation of the Use of Laser Diffraction for Particle-Size Distribution. 2004, p. 736–743.
60. **S. J. Blott, K. Pye.** Particle size distribution analysis of sand-sized particles by laser diffraction: an experimental investigation of instrument sensitivity and the effects of particle shape. 2006, p. 671–685.

61. **L. Beuselinck, G. Govers, J. Poesen, G. Degraer, L. Froyen.** Grain-size analysis by laser diffractometry: comparison with the sieve-pipette method. 1998, p. 193–208.
 62. **Z. Ma, H. G. Merkus, J. Smet, C. Heffels, B. Scarlett.** New developments in particle characterization by laser diffraction: size and shape. 2000, p. 66–78.
 63. **L. Pieri, M. Bittelli, P. Rossi.** Laser diffraction, transmission electron microscopy and image analysis to evaluate a bimodal Gaussian model for particle size distribution in soils. 2006, p. 118–132.
- M. Konert and J. Vandenberghe.** Comparison of laser grain size analysis with pipette and sieve analysis: a solution for the underestimation of the clay fraction. 1997, p. 523-535.

PRIEDAI



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

Mechanikos inžinerijos ir dizaino fakultetas

(fakulteto pavadinimas)

20__-__-__ Nr. __-__

RAŠTO DARBO PLAGIATO NUSTATYMO AKTAS

2017 m. gegužės 29 d.

(data)

Studento duomenys

Irmantas Kungys Mechanikos inžinerijos ir dizaino fakultetas

(studento vardas, pavardė, fakultetas)

Plastikų inžinerija, magistras, MD M-5/8

(studento studijuojama studijų programa, pakopa, kursas, akad. grupė)

Studijų modulio duomenys

(studijų modulio, kurio rašto darbe nustatytas plagiatas, pavadinimas, kodas ir apimtis kreditais)

Pažeidimo aprašymas (studijų modulio dėstytojas / baigiamojo projekto vadovas pažymi tinkamą atsakymą ☒)

Bendra rašto darbo sutaptis su kitais šaltiniais bei paties autoriaus darbais, kuri laikoma plagiatu iki 14 % 15–24 % 25 % ir daugiau

Didžiausia bendra rašto darbo sutaptis su vienu kito autoriaus šaltiniu, kuri laikoma plagiatu iki 4 % 5 % ir daugiau

Plagiatu laikoma sutaptis paneigia rašto darbo vertę iš esmės Taip Ne

(Jei reikia, nurodykite kitas aplinkybes: plagiatas tyčinis ar dėl studento nežinojimo, studentas jau buvo įspėtas anksčiau dėl plagijavimo ir pan.)

Priedama (pažymėkite):

- originalumo ataskaitos suvestinė
- rašto darbas, kuriame nustatytas plagiatas
- kita (įrašykite)

Studijų modulio dėstytojas / Baigiamojo projekto vadovas

(parašas)

(vardas, pavardė)

Susipažinau:
Studentas

(parašas)

(vardas, pavardė)

Išvada dėl plagiato fakto patvirtinimo ir nuobaudos skyrimo studentui

(pildo studijų prodekanas / kvalifikacijos komisijos pirmininkas)

Studijų prodekanas / Kvalifikacijos komisijos pirmininkas

(parašas)

(vardas, pavardė)

