



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Justina Vaičekauskaitė

**SĖMENŲ ALIEJAUS TINKLINIŲ POLIFOSFATŲ KOMPOZITŲ
PLĖVELĖS**

Baigiamasis magistro projektas

Vadovė

Doc. dr. Jolita Ostrauskaitė

KAUNAS 2017

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

**SĖMENŲ ALIEJAUS TINKLINIŲ POLIFOSFATŲ KOMPOZITŲ
PLĖVELĖS**

Baigiamasis magistro projektas
Chemijos inžinerija (621H81004)

Vadovas

Doc. dr. Jolita Ostrauskaitė

2017- -

Recenzentas

Doc. dr. Joana Bendoraitienė

2017- -

Projektą atliko

Justina Vaičekauskaitė

2017- -

KAUNAS 2017

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS
POLIMERŲ CHEMIJOS IR TECHNOLOGIJOS KATEDRA

Tvirtinu:

Cheminės technologijos fakulteto dekanas

Prof. E.Valatka

Dekano įsakymas Nr. SNr. ST18-F-02-1

2017 m. 5 mėn. 2 d

Suderinta:

Polimerų chemijos ir technologijos katedros vedėjas

prof. habil. dr. J. V. Gražulevičius

2017 m. 5 mėn. 2 d

Mokslinio-tiriamąjo pobūdžio

MAGISTRO BAIGIAMOJO PROJEKTO UŽDUOTIS

Išduota studentei: Justinai Vaičekauskaitei

Darbo tema: Sėmenų aliejaus tinklinių polifosfatų kompozitų plėvelės

Darbo tikslas ir uždaviniai.

Darbo tikslas: suformuoti ir ištirti kompozitų plėveles iš sėmenų aliejaus ir gamtinės kilmės pramonės atliekų, kurias būtų galima panaudoti mulčiavimui žemės ūkyje ir miškininkystėje.

Darbo uždaviniai: apžvelgti mokslinę literatūrą apie polifosfatus, aliejų naudojimą polimerų sintezėje, bioskaidžių kompozitų plėvelių naudojimą žemės ūkyje, suformuoti tinklinių polimerų kompozitus su gamtinės kilmės pramonės atliekų užpildais. Nustatyti tinklinių polifosfatų, gaunamų iš epoksidinto sėmenų aliejaus ir 1-hidroksietano-1,1-difosfono rūgšties, polimerizacijos trukmės priklausomybę nuo temperatūros, užpildo rūšies, kiekio bei skiedimo. Ištirti gautų polimerinių kompozitų plėvelių mechanines ir termines savybes, brinkumą, drėgmės pralaidumą, netirpios frakcijos kiekį, paviršiaus vilgumą, degumą ir bioskaidumą.

Darbo sudėtinės dalys:

Įžanga, literatūros apžvalga, naudotos medžiagos ir metodai, darbo rezultatai ir jų aptarimas, rekomendacijos, darbuotojų sauga ir sveikata, išvados literatūros sąrašas.

Užduoties išdavimo data: 2017 m. vasario mėn. 1 d.

Užbaigto projekto pateikimo terminas: 2017 m. birželio mėn. 2 d.

Vadovė: Doc. dr. Jolita Ostrauskaitė 2017-02-01

Užduotį gavau: Justina Vaičekauskaitė 2017-02-01



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

Cheminės technologijos fakultetas

(Fakultetas)

Justina Vaičekauskaitė

(Studento vardas, pavardė)

Chemijos inžinerija (621H81004)

(Studijų programos pavadinimas, kodas)

„Sėmenų aliejaus tinklinių polifosfatų kompozitų plėvelės“

AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA

20 17 m. gegužės mėn. 19 d.
Kaunas

Patvirtinu, kad mano, **Justinos Vaičekauskaitės**, baigiamasis projektas tema „Sėmenų aliejaus tinklinių polifosfatų kompozitų plėvelės“ yra parašytas visiškai savarankiškai ir 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)

SANTRUMPOS

Δ_a	paklaidos
η	brinkumo laipsnis
λ	deformacija
σ	įtempis
ADP	adenozindifosfatas
ATP	adenozintrifosfatas
b	bioskaidumo laipsnis
DNR	deoksiribonukleorūgštis
DSK	diferencinė skenuojamoji kalorimetrija
IR	infraraudonoji spinduliuotė
LED	<i>ang. light - emitting diode</i>
LOI	<i>ang. limiting oxygen index</i> (ribinis deguonies indeksas)
m_0	pradinė mėginio masė
m	mėginio masė po ekstrakcijos
n	netirpios frakcijos kiekis / bandinių skaičius
N	tinklo tankis
R	universalioji dujų konstanta
RNR	ribonukleino rūgštis
S	standartinis nuokrypis
t_n	Stjudento koeficientas
T	temperatūra
TGA	termogravimetrinė analizė
x_i	bandymo rezultatai;
\bar{x}	gautų rezultatų aritmetinis vidurkis

TURINYS

IVADAS	1
1 LITERATŪROS APŽVALGA	2
1.1 Bioskaidūs polimerai	2
1.2 Polifosfatai.....	3
1.3 Augalinių riebalų naudojimas polimerų sintezėje	8
1.4 Bioskaidžių kompozitų plėvelių naudojimas žemės ūkyje	11
1.5 Gamtinės kilmės užpildai	17
1.6 Įprastų ir bioskaidžių plastikų palyginimas.....	17
1.7 Literatūros apžvalgos apibendrinimas	19
2 MEDŽIAGOS IR METODAI.....	20
2.1 Naudotos medžiagos	20
2.2 Matavimo metodai	20
2.2.1 Lazerinė difraktometrija.....	20
2.2.2 Plėvelių paruošimas	21
2.2.3 Polimerų tinklo tankis	21
2.2.4 Plėvelių kietėjimo trukmės priklausomybės nustatymas nuo užpildo rūšies, kiekio, temperatūros bei skiedimo nustatymas.....	21
2.2.5 Netirpios frakcijos kiekio nustatymas	22
2.2.6 Vilgymo kampo nustatymas.....	22
2.2.7 Brinkumo tyrimas	23
2.2.8 Drėgmės pralaidumo tyrimas	23
2.2.9 Diferencinė skenuojamoji kalorimetrija	23
2.2.10 Termogravimetrinė analizė	23
2.2.11 Ribinis deguonies indeksas	23
2.2.12 Mechaninių savybių tyrimas	24
2.2.13 Bioskaidumo tyrimas	24
2.2.14 Infraraudonoji spektroskopija	24
2.2.15 Nuokrypio įvertinimo metodikos	25
3 REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS.....	26
3.1 Užpildų dalelių dydžis	26
3.2 Tinklinių polifosfatų sintezė ir jų kompozitų plėvelių gavimas	27

3.3	Sluoksnių kietėjimo trukmės priklausomybė nuo užpildo rūšies ir kiekio	30
3.4	Sluoksnių kietėjimo trukmės priklausomybė nuo temperatūros	31
3.5	Sluoksnių kietėjimo trukmės priklausomybė nuo vandens kiekio	32
3.6	Kompozitų plėvelių vilgymo kampas	33
3.7	Kompozitų plėvelių brinkimas vandenyje.....	35
3.8	Kompozitų plėvelių drėgmės pralaidumo tyrimas.....	37
3.9	Kompozitų plėvelių terminės savybės	39
3.10	Kompozitų plėvelių ribinis deguonies indeksas	41
3.11	Kompozitų plėvelių mechaninės savybės	42
3.12	Kompozitų plėvelių bioskaidumas	44
4	REKOMENDACIJOS	49
5	DARBUOTOJŲ SAUGA IR SVEIKATA	51
	IŠVADOS	54
	Naudota literatūra ir kiti informacijos šaltiniai	55
	Priedai	58

Vaičekauskaitė, Justina. *Sėmenų aliejaus tinklinių polifosfatų kompozitų plėvelės: Magistro baigiamasis projektas / vadovė doc. dr. Jolita Ostrauskaitė; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.*

Mokslo kryptis ir sritis: Technologijos mokslai T000, Chemijos inžinerija 05T.

Reikšminiai žodžiai: polimeriniai kompozitai, polifosfatai, bioskaidūs mulčiai, plėvelės iš natūralių šaltinių.

Kaunas, 2017. 72 p.

SANTRAUKA

Sukurtos bioskaidžių kompozitų plėvelės iš polimerinio rišiklio - sėmenų aliejaus tinklinio polifosfato ir įvairių gamtinės kilmės užpildų (ragų miltų, pušų žievės ir spyglių, fosfogipso, grūdų malimo atliekų, rapsų išspaudų ir grūdų išvalų bei piktžolių mišinio). Tinklinis polifosfatas gautas, sumaišius epoksidintą sėmenų aliejų ir 1-hidroksietan-1,1-difosfono rūgšties vandeninį tirpalą, nenaudojant katalizatorių ir organinių tirpiklių. Į gautą polimerinio rišiklio pradinių medžiagų mišinį pridedant skirtingą kiekį įvairių gamtinės kilmės užpildų ir gautus mišinius paliejant ant pagrindo, po tam tikro laiko susiformuoja kompozitų plėvelės. Tokios kompozitų plėvelės, formuojamos tiesiai ant dirvos paviršiaus, gali atlikti mulčiaus funkcijas žemės ūkyje ar miškininkystėje.

Buvo ištirta šių kompozitų sluoksnių kietėjimo trukmės priklausomybė nuo temperatūros, skiedimo, užpildo rūšies ir kiekio. Ištirtos mechaninės ir terminės savybės, bioskaidumas, drėgmės pralaidumas, nustatytas vilgymo kampas ir brinkumo laipsnis vandenyje. Nustatyta, kad sėmenų aliejaus tinklinių polifosfatų kompozitų plėvelės (20-25) °C temperatūroje susiformuoja per 1 parą, jų mechaninės, terminės savybės ir pralaidumas yra tinkami naudoti jas mulčiavimui, jos sulaiko didžiąją dalį drėgmės dirvoje, yra bioskaidžios ir kompostuojamos.

Sudaryta polimerinių kompozitų dangų gaminimo technologinė schema.

Vaičekauskaitė, Justina. *Linseed Oil-based Cross-linked Polyphosphate Composite Films: Master's thesis in Chemical Engineering* / supervisor assoc. prof. Jolita Ostrauskaitė. The Faculty of Chemical Technology Kaunas University of Technology.

Research area and field: Technology Sciences T000, Chemical Engineering 05T.

Key words: polymer composites, polyphosphates, biodegradable mulch films.

Kaunas, 2017. 72 p.

SUMMARY

Biodegradable polymer composite films were formed from polymeric binder, cross-linked linseed oil-based polyphosphate, and various natural fillers (horn meal, phosphogypsum, rapeseed cake, pine needles, pine bark, grain mill waste or mixture of grain waste and weed). Cross-linked polyphosphate was obtained by mixing of epoxydized linseed oil and aqueous solution of 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid without any catalyst and organic solvents. Polymeric composite films were formed by casting of reaction mixture of polymeric binder starting materials and natural fillers on substrate. Such polymer composite films can be formed directly on soil and used as mulching films in agriculture and forestry.

Dependency of composite curing time on temperature, dilution, filler type and amount was investigated. Mechanical and thermal properties, combustibility, moisture permeability, surface wetting, swelling in water, and biodegradability of formed polymeric composite films were investigated. Linseed oil-based cross-linked polyphosphate composite films can be formed in one day at (20-25) °C, their mechanical, thermal properties and permeability allow them to use for mulching, they are capable to keep moisture in the soil, are biodegradable and compostable.

Technological scheme of polymer composite film production was made.

IVADAS

Plastikai šiuolaikinėje visuomenėje yra labai plačiai naudojami. Įprastiniai plastikai, pavyzdžiui polietilenas ar polipropilenas, yra gaminami iš iškastinių žaliavų. Tokių polimerų suirimo trukmė yra labai ilga, todėl, tokie panaudoti plastikai yra surenkami ir išvežami į sąvartynus arba perdirbami antrinių žaliavų įmonėse. Jie sudaro maždaug 20 % visų atliekų. Žemės ūkyje kiekvienais metais išmetama 6 milijonai tonų atliekų, iš kurių 10 % yra plastiko atliekos. Ne vien dėl aplinkos taršos, bet ir dėl naftos šaltinių sekimo, siekiama tokių plastikų gaminti kuo mažiau. Manoma, jog naftos, gamtinių dujų ir anglies išteklių išnyks artimiausioje ateityje, o jų kainos vis labiau kils, taigi ir plastikai brangs [1, 2, 3, 4].

Todėl pradėta ieškoti naujų būdų kaip galima būtų pagaminti labai panašias savybes turinčius plastikus iš atsinaujinančių ir bioskaidžių žaliavų. Gaminant tokius plastikus yra mažinama aplinkos tarša, išmetama mažiau atliekų. Vertinga ir tai, kad inovatyvioje plastikų gamyboje naudojami labai maži kiekiai sunkiųjų metalų, todėl darbo aplinka tampa švaresne tiek darbuotojams, tiek visuomenei. Tokie plastikai gali būti naudojami pakuotėms, maišeliams, buteliams gaminti, taip pat žemės ūkyje. Be to dažniausiai tokie plastikai greičiau suyra (nes yra bioskaidūs), taip pat juos galima lengvai ir nebrangiai perdirbti [5].

Taigi polimerai buvo pradėti gaminti iš atsinaujinančių žaliavų: celiuliozės, krakmolo, gamtinių riebalų ir polisacharidų. Gamtiniai riebalai yra daug žadanti polimerų žaliava, nes yra tvarūs, lengvai prieinami, nebrangūs [6]. Nors gamtiniai riebalai yra viena iš pigiausių, gausiausių ir greitai atsinaujinančių žaliavų, tačiau polimerams gaminti jie pradėti naudoti gana neseniai.

Šio **darbo tikslas** – suformuoti ir ištirti kompozitų plėveles iš sėmenų aliejaus ir gamtinės kilmės pramonės atliekų, kurias būtų galima panaudoti mulčiavimui žemės ūkyje ir miškininkystėje.

Tikslo siekiama šiais uždaviniais:

- suformuoti tinklinių polimerų kompozitus su gamtinės kilmės pramonės atliekų užpildais;
- nustatyti tinklinių polifosfatų, gaunamų iš epoksidinto sėmenų aliejaus ir 1-hidroksietano-1,1-difosfono rūgšties, polimerizacijos trukmės priklausomybę nuo temperatūros, užpildo rūšies, kiekio bei skiedimo;
- ištirti gautų polimerinių kompozitų plėvelių mechanines ir termines savybes, brinkumą, drėgmės pralaidumą, polimerų netirpios frakcijos kiekį, paviršiaus vilgumą, degumą ir bioskaidumą.

1 LITERATŪROS APŽVALGA

1.1 Bioskaidūs polimerai

Polimerais vadinamos medžiagos, kurios yra sudarytos iš daug pasikartojančių struktūrinių vienetų, vadinamų monomerais. Bioplastikais yra vadinami tokie polimerai, kurie yra bioskaidūs, gauti iš natūralių žaliavų arba atitinka abu kriterijus.

Iš natūralių žaliavų pagaminti polimerai yra tokie, kurie sukurti visiškai ar iš dalies naudojant atsinaujinančias, natūralias žaliavas. Tokio tipo polimerai nebūtinai yra bioskaidūs. Tokių plastikų privalumas yra tas, jog jų gamybai nereikia iškastinio kuro, nes naudojama biomasė.

Bioskaidžiais polimerais, vadinami tokie polimerai, kurie gali skilti iki vandens, anglies dioksido, metano, neorganinių junginių ar biomasės ir į aplinką neišleidžiama kenksmingų medžiagų (pvz.: sunkiųjų metalų) standartų *EN –13432* (pakuotėms) arba *EN –14995* (plastiko gaminiams) sąlygomis. Suiręs polimeras turi neturėti jokio poveikio komposto kokybei, o skilimo produktai turi būti netoksiški.

Bioskaidumas yra procesas, kuris vyksta mikroorganizmams (bakterijoms, grybams) skaidant medžiagas fermentiniu bei cheminiu būdu, t. y. vyksta fotolizės, oksidacijos ir hidrolizės reakcijos. Polimerinių junginių skaidymas mikroorganizmais dalyvaujant deguoniui yra vadinamas aerobiniu skilimu, o kai deguonis nedalyvauja, vyksta anaerobinis skaidymas. Taip pat reikėtų atkreipti dėmesį į tokius polimerų skaidymo būdus kaip fotoskaidymas (kai polimerai skaidomi veikiant UV spinduliams), oksidacijos (veikiant deguonimi) ar hidrolizės (veikiant vandeniu) reakcijos. Priklausomai nuo to, koku būdu yra skaidomi polimerai, skiriasi ir skilimo produktai.

Didžioji dalis sintetinių polimerų yra atsparūs mikroorganizmų poveikiui, o tokie gamtiniai polimerai kaip celiuliozė ar krakmolas – labai jautrūs. Šie gamtiniai polimerai yra laikomi visiškai bioskaidžiais. Polimerų bioskaidumas priklauso nuo jų cheminės struktūros. Bioskaidūs yra tokie polimerai, kurie savo pagrindinėje struktūroje turi eterines, esterines, karboksi- ar hidroksigrupes, kurios yra jautrios mikroorganizmų poveikiui. Polimerai, turintys daug šoninių grupių, aromatinių fragmentų ar didelę molekulinę masę, nėra taip gerai skaidomi mikroorganizmų [4, 7, 8, 9, 10].

Bioplastikai yra skirstomi pagal bioskaidumą ir iš kokių žaliavų pagaminti. 1 lentelėje pateikiama bioplastikų skirstymo schema. Iš lentelės matyti, jog bioplastikai gali būti bioskaidūs, iš natūralių žaliavų arba atitikti abu šiuos kriterijus. Lentelėje (žr. 1.1 lent.) pateikiama pavyzdžių, kokie polimerai kuriai klasei priklauso.

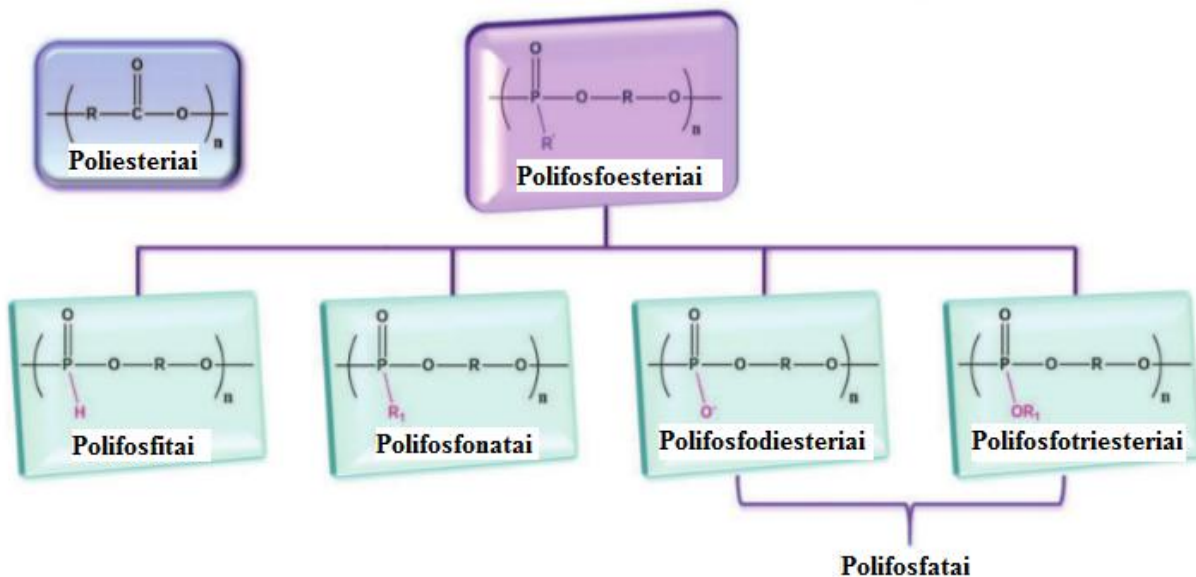
1.1 lentelė. Bioplastikų skirstymas

BIOPLASTIKAI Stabilūs, pagaminti iš natūralių žaliavų <i>pvz.:</i> polietilenas, polietilentereftalatas, poliamidas iš biologinių žaliavų	BIOPLASTIKAI Bioskaidūs, pagaminti iš natūralių žaliavų <i>pvz.:</i> polihidroksialkanoatas, krakmolo polimerai
ĮPRASTI PLASTIKAI Stabilūs, pagaminti iš iškastinio kuro <i>pvz.:</i> polietilenas, polietilentereftalatas, polipropilenas	BIOPLASTIKAI Bioskaidūs iš iškastinio kuro <i>pvz.:</i> polikaprolaktonas, polibutiratas

Bioskaidūs polimerai yra plačiai taikomi įvairiose srityse. Jų panaudojimas apima visas įmanomas pramonės sritis, tarp jų ir medicinos, maisto pramonės, žemės ūkio, kosmetikos pramonės ir daug kitų [1, 2].

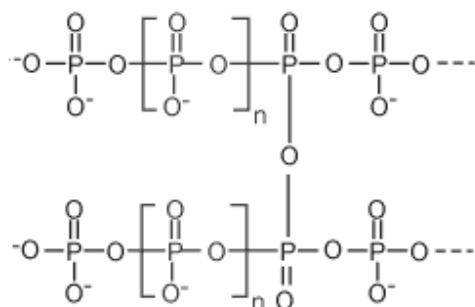
1.2 Polifosfatai

Polifosfatai, tai polimerinių oksianijonų druskos ar esteriai, suformuoti iš deguonies atomu sujungtų PO_4 struktūrinių dalių. Polifosfatai gali būti linijinės, tinklinės arba ciklinės struktūros. 1.1 paveiksle pateikiama polifosfoesterių klasifikacija. Gamtoje polifosfatai yra energijos šaltinis. Gamtoje randami adenzintrifosfato (ATP) ar adenzindifosfato (ADP) pavidalu. Polifosfatų grandinės reguliuoja kai kuriuos ląstelių procesus, o genų reguliacijos procese yra naudojami kaip fosfato šaltinis.



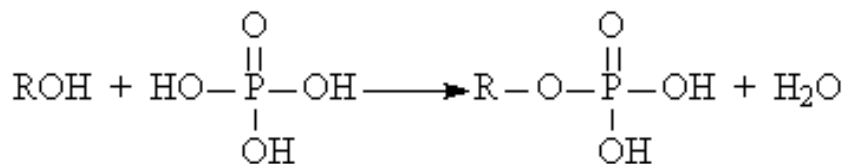
1.1 pav. Polifosfoesterių klasifikacija [11]

Neorganinis polifosfatas yra linijinės, nešakotos struktūros polimeras, sujungtas fosfoanhidrido ryšiais. 1.2 paveiksle pateikta tinklinio polifosfato struktūra.



1.2 pav. Tinklinio polifosfato struktūra [12]

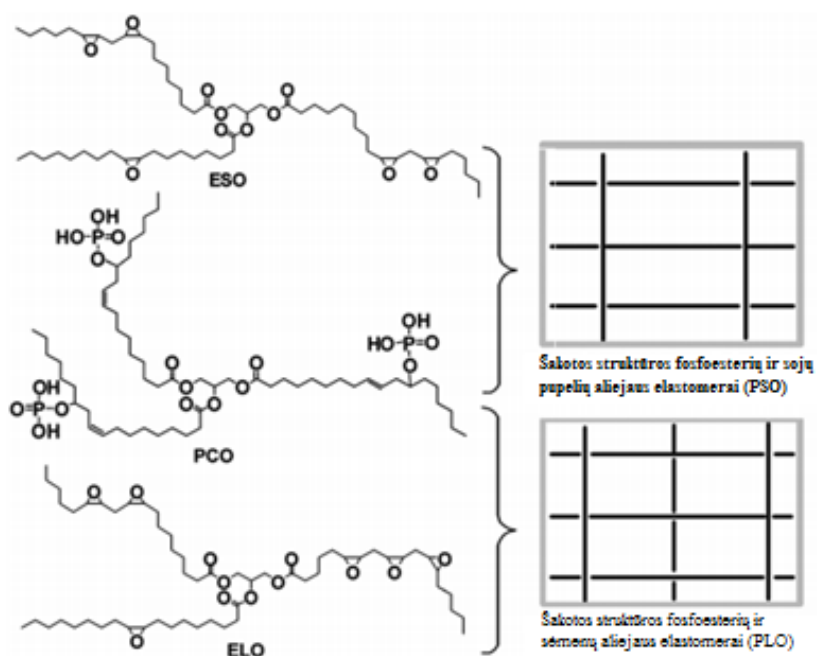
Fosfoesteriai gaunami alkoholiams reaguojant su fosforo rūgštimis. 1.3 paveiksle pateikiama fosfoesterių gavimo schema.



1.3 pav. Fosfoesterių gavimo schema [13]

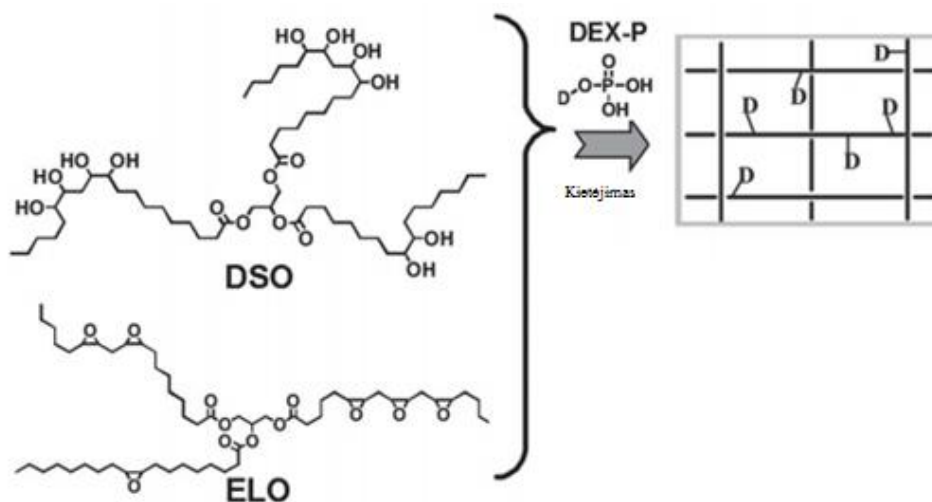
Ląstelių fiziologiniuose procesuose, fosfoesteriai dalyvauja kaip struktūriniai ir funkciniai DNR ir RNR elementai. Fosfoesteriai yra biosuderinamos ir bioskaidžios medžiagos. Pirmieji tyrimai parodė, jog dėl biosuderinamumo fosfoesteriai gali būti naudojami vaistų pernešimo sistemose. Atlikus tyrimus buvo nustatyta, jog fosfoesterius galima gauti iš fosfomonoesterių ir junginių su epoksigrupėmis. Šiai sintezei nereikalingi jokie tirpikliai ar katalizatoriai. Todėl biosuderinama ir bioskaidi deksametazonu įkrauta vaistų pernešimo sistema iš epoksidinto sėmenų aliejaus, buvo sukurta, nenaudojant jokių iniciatorių. Kiti tyrimai parodė, jog fosforo rūgštis ir oksiranas suformuoja fosfoesterinius ryšius, o šie gali reaguoti su epoksigrupes turinčiais junginiais. Taip gaunami nauji šakotos struktūros polietilenglikolio polimerai, kurie yra bioskaidūs, nes šakotos struktūros fosfoesteriai gali lengvai skilti [11, 12, 13, 14, 15].

Literatūroje pastaruoju metu pateikiama nemažai mokslinių straipsnių polifosfatų kūrimo ir jų savybių tyrimo temomis. 2012 metais buvo sukurti ir ištirti bioskaidūs ir biosuderinami elastomerai, sudaryti iš tinklinių fosfoesterių. Šie tinkliniai elastomerai susidaro vykstant reakcijai tarp fosforilinto ricinos aliejaus ir epoksidinto augalinio aliejaus, epoksidinto sojų aliejaus ir epoksidinto sėmenų aliejaus. Šios reakcijos metu buvo nenaudojami iniciatoriai, o pati reakcija buvo vykdoma 37 °C temperatūroje. Buvo nustatyta, jog gautų elastomerų savybės priklauso nuo naudojamo aliejaus rūšies. 1.4 paveiksle pateikiamos pradinių medžiagų struktūrinės formulės ir gautų polimerų scheminis vaizdas [16].



1.4 pav. Pradinių medžiagų struktūrinės formulės ir scheminis polimero vaizdas [16]

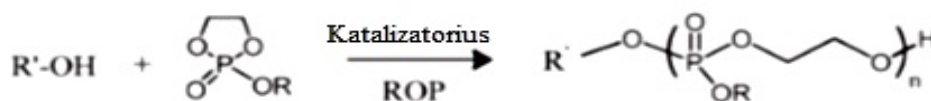
2013 metais buvo sukurta vaistų pernešimo sistema, naudojant modifikuotą augalinį aliejų ir deksametazono fosfoesterį. Šioje reakcijoje nebuvo naudojami toksiški reakcijos katalizatoriai ar iniciatoriai. Polimeras buvo gaunamas, naudojant tam tikrą P-OH ir epoksigrupių molinį santykį. 1.5 paveiksle pateikiamos pradinių medžiagų struktūrinės formulės bei schema, kaip gaunamas polimeras [17].



1.5 pav. Pradinių medžiagų struktūrinės formulės ir polimero gavimo schema [17]

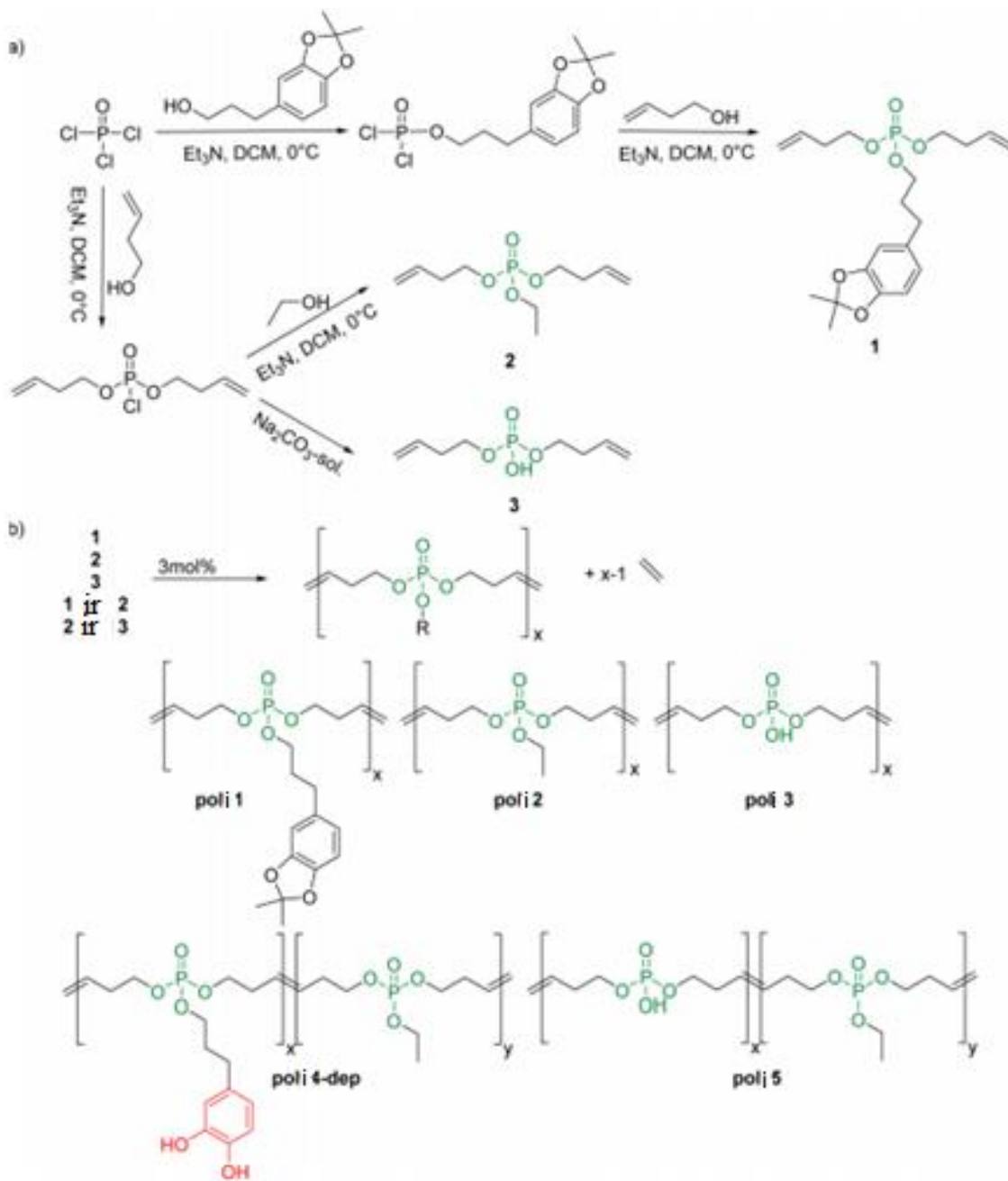
2014 metais buvo susintetinti skirtingos sudėties polifosfoesterio ir polikaprolaktono kopolimerai. Šie kopolimerai buvo gauti polikondensacijos reakcijos metu iš etildichlorfosfato ir polikaprolaktono. Šio kopolimero molekulinė masė gali būti keičiama, priklausomai nuo etildichlorfosfato ir polikaprolaktono kiekio [18].

2016 metais deciklizacinės polimerizacijos būdu buvo susintetinti polifosfoesteriai (1.6 pav.). Šių polifosfoesterių savybės buvo tobulinamos, naudojant „klik“ reakcijas. Buvo pridėdama kitų medžiagų, jog šie polifosfoesteriai galėtų gerai veikti vaistų pernešimo sistemose. Be to buvo modifikuojamas funkcinių polifosfoesterių skilimas ir citotoksiškumas. Gauti polifosfoesteriai pasžymėjo geromis vaistų, baltymų ir genų pernešimo savybėmis [11].



1.6 pav. Polifosfoesterių sintezė deciklizacinės polimerizacijos būdu [11]

2017 metais buvo sukurti sintetiniai polimerai iš katecholio. Šie polimerai gali būti pritaikomi, gaminant dirbtinius audinius. Adheziniai polifosfoesteriai buvo paruošti naudojant deciklizacinę dieno metatezės polimerizacijos reakciją. Šioje reakcijoje katecholio fosfato monomerai buvo mono- arba kopolikondensacijos būdu sujungtas su fosfoesterio komonomerais [19]. 1.7 paveiksle pateiktos monomerų ir polimerų gavimo reakcijų lygtys.



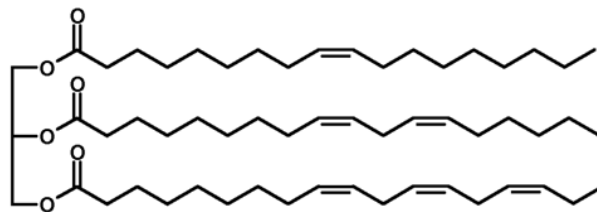
1.7 pav. a) fosfato monomerų sintezės reakcijos ir b) homo- ir kopolikondensacijos reakcijos [19]

Taigi polifosfatai yra labai plačiai taikomi dėl savo biosuderinamumo ir dėl to, jog gali reaguoti ir sudaryti naujus junginius su įvairiomis medžiagomis. Iš polifosfatų galima gauti daug įvairių polimerų ir panaudoti žemės ūkyje, vaistų pernešimo sistemose, ir daugelyje kitų sričių.

1.3 Augalinių riebalų naudojimas polimerų sintezėje

Augaliniai riebalai nuo seno yra naudojami įvairiose srityse, tokiose kaip maistas, degalai, lubrikantai ar pradinės medžiagos kitų produktų gamybai. Augaliniai riebalai sudaryti iš glicerolio ir riebalų rūgščių. Kaip galima matyti 1.8 paveiksle, riebalų rūgštys yra linijinės karboksirūgštys, turinčios nuo 4 iki 30 anglies atomų. Skirtingų aliejų struktūra gali skirtis, priklausomai nuo to, iš kokio augalo aliejus yra išgautas.

Sėmenų aliejus gali būti naudojamas elektrotechnikos pramonėje ar gaminant dažus ir lakus, taip pat gaminant dirbtinę odą, kaučiuką, gumą, neperšlampamus audinius, lipalus ir kt. Sėmenų aliejus naudojamas linoleumo gamyboje, šio linoleumo sudėtyje yra net 30 % sėmenų aliejaus. Sėmenų aliejaus dedama ir į betono gaminius, kad šie neskilinėtų taip pat šis aliejus naudojamas apsaugoti mediniams paviršiams kaip impregnatorius. 1.8 paveiksle pateikiama sėmenų aliejaus struktūra.

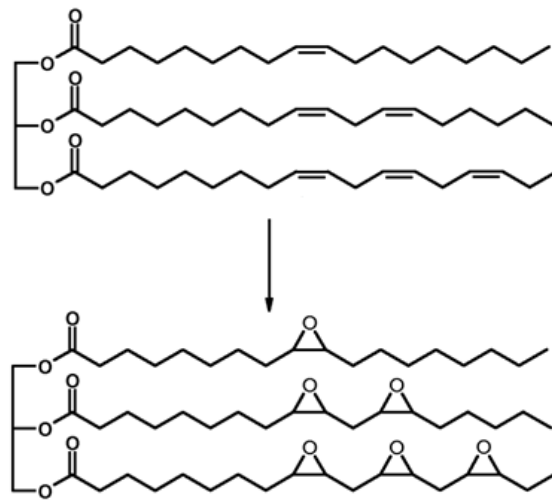


1.8 pav. Sėmenų aliejaus struktūra [14]

Žemės ūkyje sėmenų aliejus gali būti naudojamas kaip natūralus herbicidas, apsaugoti augalus nuo piktžolių augimo. Kanadoje gaminamos suspensijos iš sėmenų aliejaus ir ligų sukėlėjų sporų, šia suspensija apipurkštos piktžolės žūva, nes aliejus sudaro patogią terpę daugintis grybų sporoms ir piktžolės grybų poveikyje neišgyvena [10, 14, 15, 20].

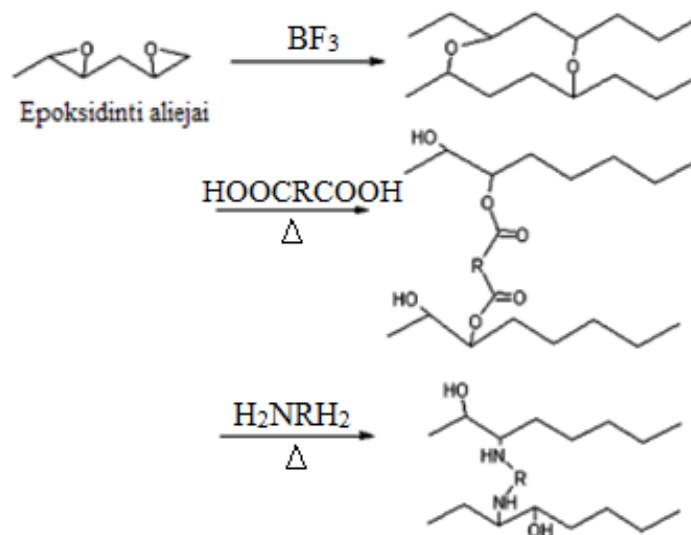
Sėmenų aliejus pasižymi ne tik geromis apsauginėmis savybėmis, bet turi daug dvigubųjų ryšių ir gali būti naudojamas bioskaidiems polimerams sintetinti [21]. Kaip ir sojų aliejus, sėmenų aliejaus struktūroje yra daug dvigubųjų ryšių, kurių dėka galima įvairiai jį modifikuoti. Buvo atlikti tyrimai, kaip epoksidinant aliejų galima pagaminti polimerus, jį hidrinant arba naudojant alkoholius ar neorganines rūgštis. Taip pat epoksidintas aliejus gali būti naudojamas kaip kietiklis, sintetinant įvairius polimerus. Buvo nustatyta, jog aliejus, turintis dvi ar daugiau epoksigrupių, reaguodamas

sudaro labai šakotus polimerinius junginius [6, 14, 22]. 1.9 paveiksle pateikiama bendroji sėmenų aliejaus epoksidinimo schema.



1.9 pav. Sėmenų aliejau epoksidinimo schema [14]

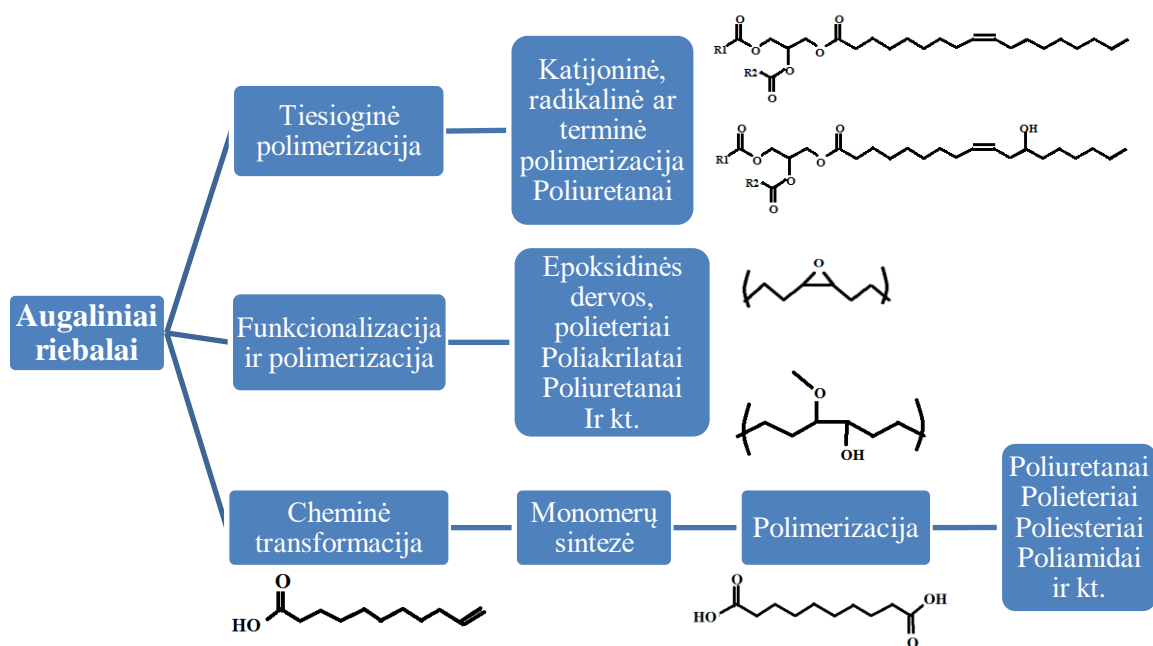
Epoksidinant augalinį aliejų, dvigubieji ryšiai yra pakeičiami į epoksigrupes. Epoksidintua aliejus veikiant įvairiais reagentais, galima nesudėtingai gauti polimerus. 1.10 paveiksle pateikta pavyzdžių, kaip galima iš epoksidinto augalų aliejaus gauti šakotos struktūros bioskaidžius polimerus. Pavyzdžiui, epoksidintam aliejui reaguojant su 2 karboksigrupes turinčiomis rūgštimis, gaunami šakotos struktūros bioskaidūs polimerai [23].



1.10 pav. Šakotų polimerų gavimo būdai iš epoksidinto aliejaus [24]

1.11 paveiksle pateikiama polimerų gavimo iš gamtinių riebalų schema. Aliejaus epoksidinimas yra vienas pagrindinių komercinių polimerų gaminimo būdų. Alifatiniai epoksidai, gauti iš daržovių sėklų aliejų, yra lankstūs, turintys gerą sukibimą ir atsparumą korozijai. Epoksidinti junginiai taip pat plačiai naudojami, kaip stabilizatoriai, plastifikatoriai, druskos rūgšties absorbentai, reaktyvieji skiedikliai, kietikliai dažų, rašalo ir dangų pramonėje. Epoksidinto aliejaus ir iš epoksidinto aliejaus pagaminto polimero savybės priklauso nuo aliejaus pirminės struktūros, t. y. nuo hidroksigrupių skaičiaus, pasiskirstymo ir buvimo vietos (grandinės viduryje ar gale) [25].

Augaliniai riebalai, bioskaidžių polimerų gamyboje laikomi perspektyviausia žaliava. Dėl jų prieinamumo, nedidelės kainos, bioskaidumo ir galimybės gauti įvairius junginius, kuriuos nesunku pritaikyti daugelyje sričių. Augaliniuose aliejuose pagrindiniai reaktyvieji ryšiai yra esterinės jungtys ir dvigubieji ryšiai, o jų dėka galima gauti daug skirtingų monomerų. Šie monomerai gali būti įvairiais būdais polimerizuojami tarpusavyje arba maišant su sintetiniais (iš naftos gautais) monomerais, taip pagaminant bioskaidžius polimerus.



1.11 pav. Polimerų gavimo iš gamtinių riebalų būdai [26]

Larock'o grupė atlikusi tyrimus atrado kaip galima būtų gauti polimerus iš augalinės kilmės riebalų. Gauti polimerai pasižymėjo labai nevienodomis terminėmis ir mechaninėmis savybėmis. Buvo gauta nuo minkštų, gumos pavidalo plastikų iki kietų, standžių plastikų. Ši gautų plastikų

įvairovė dar labiau patvirtino prielaidas, jog polimerai iš atsinaujinančių žaliavų galėtų pakeisti įprastus, iš naftos gaminamus plastikus.

Terminės ir mechaninės savybės gali būti keičiamos, naudojant skirtingos struktūros monomerus ar net skirtingus augalinius riebalus. Taip pat polimerų mechaninės ir terminės savybės gali būti pakoreguojamos, pridėdant į polimerinius junginius įvairių natūralių užpildų.

Šiuo metu kuriami nauji metodai gauti aplinkai nežalingus poliolių iš augalinės kilmės riebalų. Iš augalinio aliejaus gautus poliolių toliau modifikuojant galima gauti poliuretanus, kurie gali būti pritaikomi kaip hermetikai, klijai, dangos ar net maisto įpakavimuose ir medicinoje [6, 22, 27].

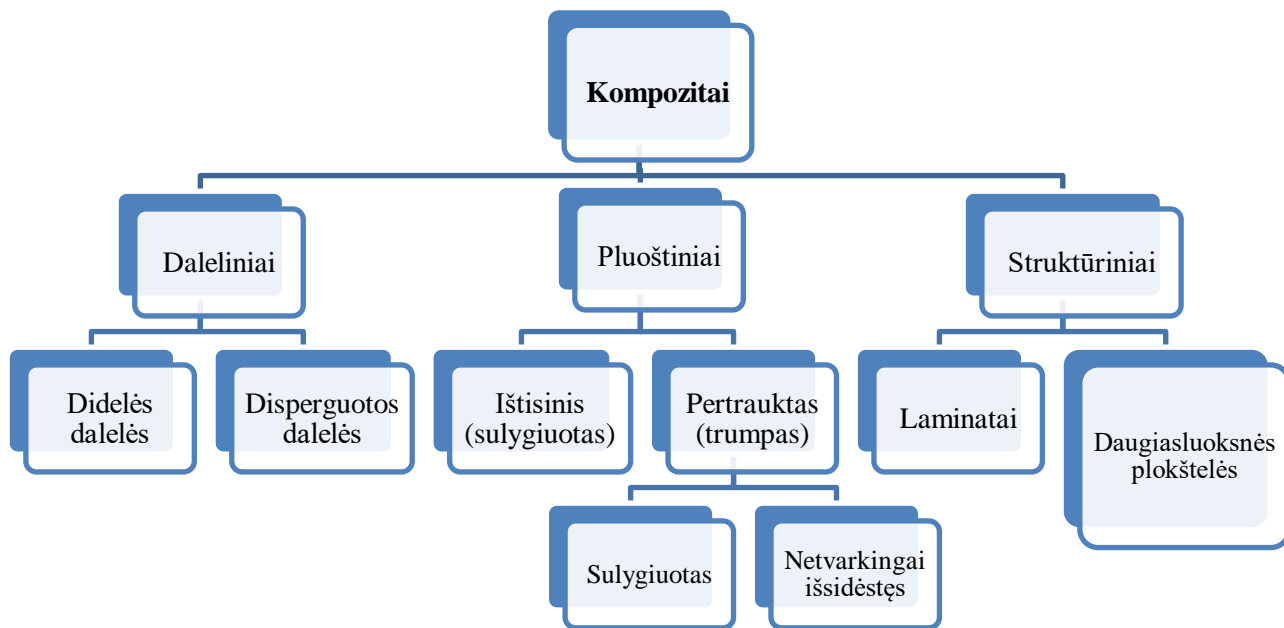
Dangos, kurios naudojamos žemės ūkyje, turi pasižymėti sąlyginai ilgu stabilumu ir atsparumu vėjui bei lietai. Todėl šios dangos yra kuriamos iš vandenį atstumiančių medžiagų, tokių kaip augalinės kilmės riebalai (sėmenų aliejus), guma, kamparas, pušies dervos, parafinas, bičių vaškas, polivinilacetatas ir daug kitų. Išskiriami keli faktoriai, kurie turi įtakos dangų bioskaidumui. Tai užpildo dalelių kiekis, dangos storis ir tankis. Keičiant šiuos parametrus, galima pakoreguoti dangų skilimo trukmę, t. y. pagaminti dangas, suskylančias per 3 ar 6 mėnesius arba 3 ar daugiau metų [17, 21, 28].

1.4 Bioskaidžių kompozitų plėvelių naudojimas žemės ūkyje

Kompozitais vadinamos medžiagos, kurios gaunamos sumaišant dvi ar daugiau natūralių arba dirbtinių medžiagų. Kompozitai kuriami tam, kad būtų išryškintos ir pagerintos medžiagų fizinės bei cheminės savybės, lyginant su kiekvienos medžiagos individualiomis savybėmis.

Kompozitai gaunami, sumaišant matricą, tai pirminė medžiaga, ir dispersinę fazę, kitaip dar vadinamą antrine medžiaga.

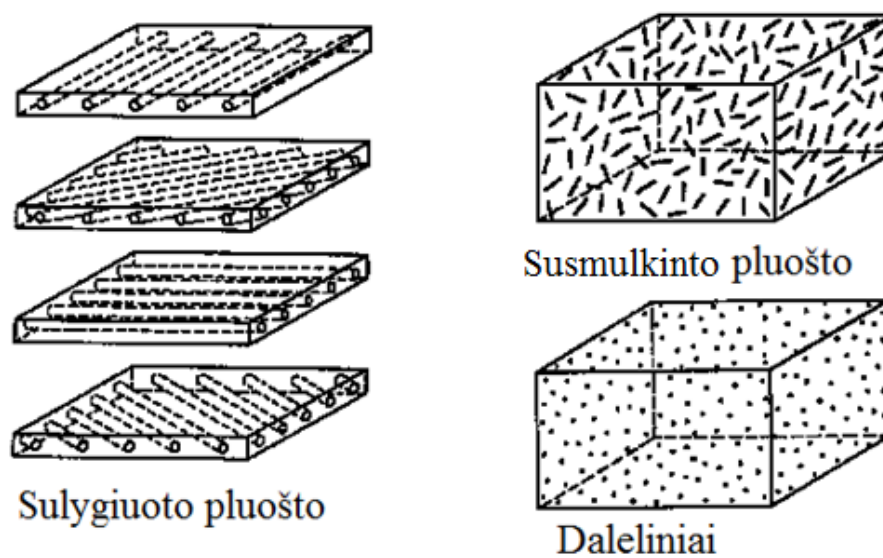
Kompozitai gali būti skirstomi pagal užpildų tipus. 1.12 paveiksle pateikiama kompozitų klasifikavimo schema. Iš 1.12 paveikslo matyti, jog kompozitai gali būti struktūriniai, daleliniai arba pluoštiniai [22, 29].



1.12 pav. Kompozitų klasifikacija

Tam, kad pagerinti savybes į pradinį mišinį įdedama dalelių užpildų. Dažniausiai tokio tipo kompozitai naudojami transporto bei statybos pramonėje. Užpildais gali būti stiklas, anglis ar gamtinės kilmės susmulkintos dalelės (sumalti lapai, medžių žievė, ragų miltai ir kt.) [22].

1.13 paveiksle pateikta schema, kaip atrodo skirtingi polimeriniai kompozitai.



1.13 pav. Skirtingų kompozitų pavyzdžiai [30]

Gaminant dalelinius ar pluoštinius kompozitus, polimeras yra naudojamas kaip matrica, suteikianti lankstumo, sujungianti ir sutvirtinanti užpildus. Polimerinė matrica atskiria ir apgaubia kiekvieną užpildo dalelę atskirai, taip suteikdama kompozitui stiprumo ir kietumo. Kompozito kietumas priklauso ir nuo matricos ir nuo užpildo, todėl yra vykdoma daug tyrimų, norint pagerinti užpildo ir matricos sukibimą [17, 31].

Jau nuo praeito amžiaus vidurio žemės ūkyje plastikinių plėvelių naudojama vis daugiau. Plastikinės plėvelės žemės ūkyje plačiai naudojamos, nes gali pagerinti augalų auginimo sąlygas. Plastikinės plėvelės naudojamos, norint išvengti piktžolių augimo, sumažinti vandens išgaravimą iš dirvos, apsaugoti nuo maistinių medžiagų išplovimo į gruntinius vandenis, apsaugoti augalus nuo ligų, kurios atsiranda nuo dirvožemio ir pesticidų naudojimo, be to plastikinės plėvelės padeda palaikyti pakankamai aukštą dirvožemio temperatūrą.

Nors plastikų naudojimas išaugo, tačiau atsirado ir begalė problemų, susijusių su šių plastikų atliekų tvarkymu. Kadangi žemės ūkyje dažniausiai naudojamos polietileno plėvelės, kurios yra stabilios, tad jų nuėmimas nuo dirvožemio, išvalymas ir perdirbimas brangiai kainuoja. Dėl šios priežasties ūkininkai panaudotas plėveles tiesiog palieka ant dirvos arba degina, taip išmesdami kenksmingas ar net nuodingas medžiagas į aplinką ir sukeldami didelę aplinkos taršą. Norint išvengti šių padarinių vis dažniau naudojamos naujos kartos plėvelės su biologinės kilmės užpildais. Tokios plėvelės gali būti kompostuojamos. Dirvožemyje vykstant natūraliems procesams, mikroorganizmai (bakterijos, grybai ir dumbliai) skaido šias plėveles. Po skaidymo likusios medžiagos paverčiamos į anglies dioksidą, metaną, vandenį ir biomasę. Todėl šių plėvelių skilimo produktai yra netoksiški ir neteršia aplinkos [2, 3, 28, 32].

2014 metais Portugalijoje buvo atlikti tyrimai, žemės ūkyje naudojant bioskaidžias polimerines plėveles. Tyrimai truko 2 metus ir buvo nustatyta, jog bioskaidžios polimerinės plėvelės pasižymi panašiomis savybėmis kaip ir kitos, stabilios, plėvelės naudojamos žemės ūkyje ir yra labai geras pakaitalas žemės ūkyje plačiai naudojamoms polietileno plėvelėms. Šios plėvelės po panaudojimo gali būti paliktos, užkastos dirvožemyje ar kompostavimo sistemose ir dirvožemio mikroorganizmų suskaidytos iki nekenksmingų medžiagų [3].

Ištyrus polimerinių kompozitų, pagamintų iš augalinės kilmės aliejų, savybes, buvo nustatyta, jog augaliniai aliejai yra puiki atsinaujinanti žaliava bioskaidiems polimerams gauti [21].

Pastaruosiu metu daug kompanijų pradėjo siūlyti įvairių mulčių pagamintų iš vilnos, kokoso drožlių bei džiuoto pluošto. Jie skildami pagamina augalams reikalingų maistinių medžiagų. Tokie mulčiai gali būti pagaminti iš polimerinių kompozitų, naudojant įvairius užpildus (medžių žievę, popierių, medvilnės atliekas, smėlį, grūdų išvalas, sumaltas piktžoles). Iš polimerinių kompozitų

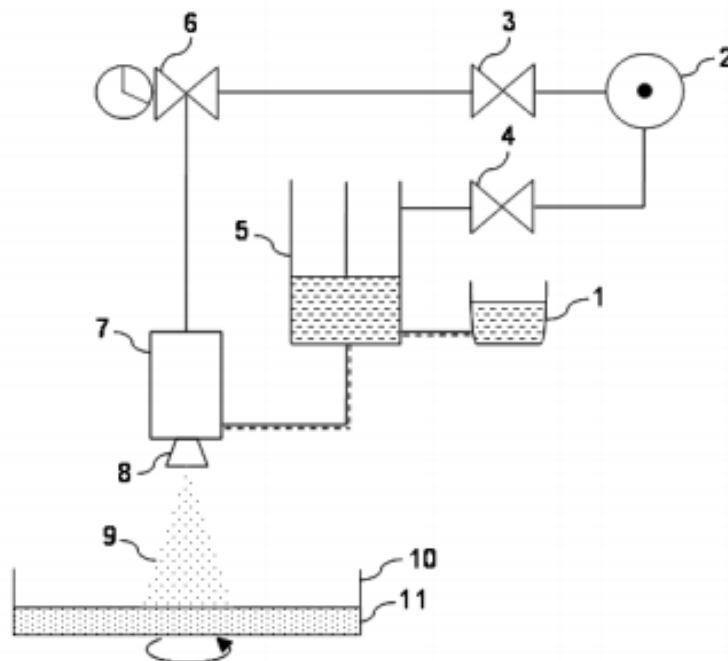
pagamintus mulčius lengva naudoti, tačiau šių medžiagų pagaminimas bei transportavimas brangiai kainuoja, todėl dažnai tokio tipo mulčiai formuojami tiesiai ant dirvožemio [28, 32].

Kuriamos įvairios technologijos, padedančios sumažinti bioskaidžių polimerų kainą. Viena tokių technologijų yra skystos dangos naudojimas. Dirva yra padengiama skystu mišinio sluoksniu, kuris per tam tikrą laiką sukietėja tiesiog ant dirvos ir įgyja plėvelei būdingas savybes. Tokiam dirvos padengimui mulčiumi, nereikia įmantrios technikos ir tai sumažina kompozitų kainą. Be to, gaminant tokius mulčius, galima į jų sudėtį įterpti įvairių užpildų, pagerinančių tiek pačios dangos, tiek dirvožemio savybes. Žinoma tokių mulčių naudojimas turi ne vien tik plusų, bet ir minusų. T. y. skystas mulčias su netirpiaisi užpildais reikalauja nuolatinio maišymo, kad užpildas būtų pasiskirstęs tolygiai. Be to, naudojant užpildus, reiktų atsižvelgti į tai, kokiais tikslais yra daromas mulčiavimas, nes kai kurie užpildai su skystu mišiniu gali sudaryti kietą dangą ir trukdyti augalų augimui. Dėl šių priežasčių toks dirvos dengimas bioskaidžia plėvele dar mažai taikomas [32].

G. Vox su komanda 4 metus tyrė iš krakmolo gaminamų bioskaidžių dangų, purškiamų tiesiai ant dirvožemio, savybes. Mokslininkai purškė vandeninius tirpalus tiesiai ant paruošto dirvožemio, suformuodami ploną dangos sluoksnį. 1.14 paveiksle pateikiamos nuotrauka, koku būdu dirvožemis buvo padengiamas mulčiaus sluoksniu. G. Vox tyrimui buvo pasirinkti skirtingi dangos storai, spalvos. Tyrimai buvo atliekami šiltnamiuose ir gryname ore. Kaip kontrolė buvo naudojama polietileno plėvelė. Norint pagerinti mechanines savybes, į krakmolo tirpalus buvo įmaišoma užpildų.

Tiriant bioskaidžių plėvelių savybes buvo nustatyta, jog šios krakmolo plėvelės mechaninėmis savybėmis nenusileidžia polietileno plėvelėms. Krakmolo dangos gerai apsaugo dirvą nuo piktžolių augimo. Plėvelės buvo nepakitusios ir tinkamos naudoti (priklausomai nuo to, kokie užpildai buvo naudoti) nuo 5 iki 9 mėnesių. Baigus tyrimus, plėvelė buvo mechaniškai suardoma ir paliekama dirvožemyje supūti[33].

Tačiau jei pradiniai polimerų tirpalai yra klampūs, anksčiau nurodyti purkštuvai nėra tinkami. Moreno Cocchietto su komanda dirbo prie mikrokapsuliavimo iš didelės klampos tirpalų. 1.16 paveiksle pateiktas beorio purkštuvo prototipas galėtų būti pritaikomas ir didelio klampumo bioskaidžių dangų, pradinių mišinių užpurškimui ant dirvožemio. M. Cocchietto šį aparatą naudojo didelės klampos polisacharidų tirpalų purškimui. Beoris purkštuvai yra apibūdinamas kaip tarpinis aparatas tarp purškiamo džiovintuvo ir mikroenkapsuliacijos instrumento.



1.16 pav. Beorio purkštuvo prototipas: 1 – tirpalo rezervuaras, 2 – suslėgto oro įrenginys (kompresorius) su džiovinimo įranginiu bei filtru, 3 ir 4 – pneumatinės grandinės slėgio reguliatoriai, 5 – stūmoklinė pompa, 6 – purškimo trukmės ir kiekio reguliavimo įtaisas, 7 – beoris purkštuvai, 8 – antgalis su mažomis skylėmis, 9 – purškiamoji medžiaga, 10 – surinkimo talpa, su reguliuojamu besisukančiu mechanizmu, 11 – užpurkštas skystis [37]

Aparato veikimo mechanizmas: kompresoriaus reguliuojamas oras yra tiekiamas per filtrų sistemą, kur yra pašalinama drėgmė, dulkės, mikroskopiniai teršalų lašeliai. Nors oras neturi tiesioginio kontakto su medžiagomis, tačiau jį svarbu išvalyti, kad aparatas tarnautų ilgiau. Tuomet oras yra išskirstomas į du srautus, vienas srautas nukreipiamas į stūmoklinę pompą iš kurios pradinių medžiagų mišinys tiekiamas į beorį purkštuvą, kur slėgis padidinamas iki 15 kartų. Antras srautas nukreipiamas į purškimo trukmės ir tūrio reguliavimo įtaisą, kuriame naudojamas mažesnis slėgis nei beoriame purkštuve. Purškimo trukmės ir tūrio reguliavimo įtaisas sujungtas su beoriu

purkštuvu ir reguliuoja mišinio srauto tiekimą. Kai reguliavimo įtaisas duoda signalą, mišinys yra jėga išstumiamas ir išpurškiamas mažais lašeliais ant surinkimo talpos.

1.5 Gamtinės kilmės užpildai

Žemės ūkyje susidaro daug įvairių gamtinės kilmės atliekų – grūdų perdirbimo ir valymo atliekos, piktžolės, miškų valymo atliekos, gyvūnų kaulų liekanos ir kt.

Grūdų valymo, rūšiavimo ir šlifavimo metu susidaro grūdų perdirbimo atliekos. Tai smulkūs, skaldyti grūdai, pelai, augalų plaušų gabalėliai, piktžolės, jų sėklų priemaišos ir pan. Nuimant derlių laukuose, susidaro augalinės kilmės atliekos. Technologinių procesų metu perdirbant augalinę žaliavą, gaunamos maisto pramonės augalinės kilmės atliekos. Dirbant miškuose, kertant medžius, gaunamos miško kirtimų atliekos. Šias atliekas sudaro smulkūs stiebai, šakos, kelmai ir šaknys, spygliai ir lapai, medienos žievė. Didžioji dalis šių atliekų sunaudojama biokuro gamybai. Tačiau spygliuočių medžių spygliai, žievė yra atsinaujinanti žaliava, kuri kol kas yra nepakankamai efektyviai panaudojama. Dažniausiai žievė naudojama mulčiavimui, komposto gaminimui, o pušų spyglius siūloma panaudoti kaip užpildus, gaminant konstrukcinius kompozitus.

Žemės ūkio, perdirbamosios pramonės sektoriuose susidaro gyvūninės kilmės atliekos. Tai ragai, kanopos, kaulai, plunksnos, šeriai ir kt. Atitinkamai apdorotos šios atliekos naudojamos ekologinėje ūkininkavimo sistemoje kaip azoto ir fosforo šaltinis augalams. Minėti elementai yra organinių medžiagų sudėtyje, augalai jų negali pasisavinti tiesiogiai. Dirvožemio mikroorganizmai pirmiausia turi suskaidyti jas į mineralinius junginius. Viena sunkiausiai skaidomų atliekų rūšių yra galvijų ragai. Specialiai apdoroti jie naudojami galanterijos dirbinių gamyboje, o nekokybiški ragai bei šių dirbinių gamybos atliekos yra smulkinamos į drožles ar miltus ir šie naudojami tręšimui kaip lėtai veikianti organinė trąša.

Kadangi atliekų kiekiai yra gana dideli, tad siekiama jų kuo daugiau panaudoti įvairiose srityse. Be to šios atliekos gali pagerinti dirvožemio kokybę, praturtinti jį įvairiomis maistinėmis medžiagomis, bei pagerinti dangų (kuriose naudojami šie užpildai) pralaidumą orui bei vandeniui [32, 38].

1.6 Įprastų ir bioskaidžių plastikų palyginimas

Stabilūs plastikai teršia aplinką dėl to, jog jų skilimo trukmė labai ilga, o skildami jie į aplinką išleidžia toksines medžiagas. Todėl buvo pradėta vykdyti daug tyrimų, siekiant sukurti bioskaidžius plastikus. Manoma, jog bioskaidūs plastikai padės sumažinti aplinkos taršą ir išmetamų atliekų kiekį. Todėl puiki alternatyva įprastiems sintetiniams plastikams (kurių perdirbimas yra brangus ar

nepraktiškas) pakeisti yra bioskaidūs polimerai, kurie suskyla veikiami mikroorganizmų. Pagrindinės priežastys lemiančios norą įprastus sintetinius polimerus pakeisti bioskaidžiais, yra šios: augantis išmetamų atliekų kiekis, vietos skirtos šioms atliekoms išmesti mažėjimas, noras atsakingiau panaudoti išteklius ir sumažinti CO₂ kiekį aplinkoje.

Mokslininkams kyla iššūkis, norint rasti didelį kiekį nebrangių medžiagų iš kurių būtų galima pagaminti bioskaidžius ir pakankamai nebrangius polimerus. Taip pat reikia pagaminti tokius plastikus, kurie išliktų struktūriškai nepakitę ir gebėtų atlikti savo funkcijas juos sandėliuojant ir pradėjus naudoti.

Daug bioskaidžių polimerų jau pradėta naudoti įpakavimams bei žemės ūkyje. Tačiau bioskaidžių polimerų kaina kartais gali būti net 10 kartų didesnė nei įprastų plastikų. Nors bioskaidžių polimerų kaina didelė, tačiau tikimasi, jog ateityje bioskaidžių polimerų poreikis sparčiai augs [4, 32, 39]. 1.2 lentelėje pateikti pavyzdžiai, kaip skiriasi bioskaidžių ir įprastų sintetinių plastikų kainos euras 1 kilogramui plastiko. Matyti, jog įprastų sintetinių plastikų kilogramas kainuoja mažiau nei 1 euras, kai tuo tarpu bioskaidžių plastikų kaina svyruoja nuo 3 iki 13 eurų.

1.2 lentelė. Įprastų ir bioskaidžių polimerų kaina [4, 39]

Medžiaga		Kaina, Eur/kg
Bioskaidūs plastikai	Poli(pieno rūgštis)	3,00–6,00
	Krakmolo polimerai	3,20–5,80
	Polihidroksialkanoatas	8,00–12,60
Įprasti stabilūs plastikai, gaminami iš naftos išteklių	Polipropilenas	0,66
	Mažo tankio polietilenas	0,82
	Didelio tankio polietilenas	0,74
	Polistirenas	0,78
	Polivinilchloridas	0,54

Nors bioskaidžių plastikų kaina yra gana didelė, tačiau kai kuriems bioplastikams pagaminti reikia mažiau energijos nei įprastiems sintetiniams plastikams. Pavyzdžiui, poli(pieno rūgštis) vizualiai atrodo ir turi panašias savybes kaip ir polietilenas, be to poli(pieno rūgštis) laidumas orui bei vandeniui panašus kaip polistireno. Šiuo metu šis biopolimeras yra naudojamas maisto pakuočių

gamyboje, be to gaminant šį biopolimerą yra sunaudojamas tik vienas trečdalis energijos, reikalingos pagaminti įprastiems sintetiniams plastikams [7].

1.7 Literatūros apžvalgos apibendrinimas

Augant aplinkos taršai dėl sintetinių stabilių plastikų naudojimo, ieškoma atsinaujinančių, natūralių žaliavų, iš kurių būtų sukurti pigūs ir bioskaidūs plastikai. Tokiomis žaliavomis gali būti augalinės kilmės riebalai, dėl savo cheminės struktūros, kurią nesudėtinga modifikuoti, dėl didelio paplitimo ir neaukštos kainos. Todėl šiame darbe pagrindine žaliava formuoti bioskaidžius plastikus buvo pasirinktas epoksidintas sėmenų aliejus. Siekiant sumažinti didelius kiekius pramoninių natūralių atliekų, jas galima būtų naudoti kaip užpildus polimeriniuose kompozituose. Tad šiame darbe įvairios pramoninės atliekos (ragų miltai, grūdų malimo atliekos, rapsų išspaudos, fosfogipsas, grūdų išvalų ir piktžolių bendras mišinys, pušų žievė ir pušų spygliai) buvo pasirinktos naudoti kaip užpildai kompozitų plėvelėse. Suformavus polimerinių kompozitų plėveles, buvo tiriamos jų mechaninės, terminės savybės, degumas, bioskaidumas, atlikti pralaidumo ir brinkumo tyrimai. Sudaryta mišinio paruošimo ir purškimo ant dirvožemio technologinė schema.

2 MEDŽIAGOS IR METODAI

2.1 Naudotos medžiagos

Epoksidintas sėmenų aliejus, „Chemical point“, epoksigrupių skaičius trigliceride 5,5. 1-Hidroksietano-1,1-difosfono rūgštis (etidroninės rūgštis) 60 % vandeninis tirpalas „Sigma Aldrich“. Chloroformas, UAB „Eurochemicals“. Medžiagos prieš naudojimą papildomai gryninamos nebuvo.

Gamtinės kilmės užpildai:

- Fosfogipsas, gautas iš AB „Lifosa“. Dalelių dydis apie 0,095 mm.
- Rapsų išspaudos, gautos iš UAB „Mestilla“. Rapsų išspaudos buvo sumaltos kavamale ir persijotos per 0,16 mm sietą.
- Ragų miltai, gauti iš privačios V. Karkazo galanterijos įmonės. Dalelių dydis iki 0,16 mm.
- Pušų žievė, gauta iš ekologinio ūkio Trakų rajone. Užpildas 1 min. maltas kavamale, nesijotas. Dalelių dydis (0,2–0,6) mm.
- Pušų spygliai, gauti iš ekologinio ūkio Trakų rajone. Užpildas 1 min. maltas kavamale ir prieš naudojimą persijotas per 0,125 mm sietą.
- Malimo atliekos, gautos iš ekologinio ūkio Trakų rajone. Dalelių dydis 0,07 mm, tokio smulkumo dalelės gautos iš malūno, nesijotos.
- Grūdų išvalų ir maltų piktžolių mišinys, gautas iš ekologinio ūkio Trakų rajone. Užpildas 1 min. maltas kavamale, nesijotas. Dalelių dydis (0,25–0,55) mm.

2.2 Matavimo metodai

2.2.1 Lazerinė difraktometrija

Užpildų dalelių dydis nustatytas Malvern Mastersizer 3000 lazeriniu difraktometru, naudojant Hydro EV pompą. Dispersine terpe buvo naudotas vanduo. Pompos greitis 2500 aps./min., šviesos šaltiniai: mėlynas LED lazeris (5 mW), bangos ilgis yra 470 nm ir raudonas He-Ne lazeris (20 mW), kurio bangos ilgis 632,8 nm. Difraktometras išskirsto daleles pagal dydį nuo 0,1 μm iki 3500 μm . Užpildų dalelių dydis išmatuotas, esant lazerio šviesos pralaidumui (20–30) %. Prieš matuojant kiekvieno užpildo dalelių dydį, iš pradžių buvo išmatuojamas foninis signalas, praleidžiant tik distiliuotą vandenį. Su kiekvienu bandiniu buvo atlikti 5 matavimai, o tarp skirtingų bandinių matavimų visos užterštos aparato dalys buvo išplautos distiliuotu vandeniu. Gauti duomenys buvo

apdoroti, naudojantis Mastersizer 3000 programinės įrangos paketu. Buvo gautos dalelių dydžio pasiskirstymo kreivės iš kurių buvo nustatyta kokio dydžio yra dalelės [40].

2.2.2 Plėvelių paruošimas

Tinklinių polifosfatų sintezė buvo vykdyta, sumaišant epoksidintą sėmenų aliejų ir 1-hidroksietano-1,1-difosfono rūgšties (kitai etidroninės rūgšties) 60 % vandeninį tirpalą. Molinis P-OH:epoksigrupių santykis buvo 2:1. Toks santykis pasirinktas išanalizavus literatūroje pateiktus rezultatus apie polimerų tinklo tankio priklausomybę nuo P-OH ir epoksigrupių santykio. Pradinių medžiagų mišinys buvo gerai sumaišytas, palietas ant pagrindo plėvelės ir paliktas termostate sukietėti [21].

Jei gaminant plėveles buvo naudoti užpildai, iš pradžių buvo sumaišytas epoksidintas aliejus ir etidroninės rūgšties tirpalas, o vėliau pasvertas užpildas (5 %, 10 %, 15 % ir 20 % nuo aliejaus masės pradiname mišinyje) įmaišytas į pradinių medžiagų mišinį. Šis pradinių medžiagų ir užpildo mišinys palietas ant pagrindo plėvelės ir paliktas termostate sukietėti skirtingose temperatūrose.

2.2.3 Polimerų tinklo tankis

Polimerų tinklo tankis buvo apskaičiuotas, naudojant parametrus iš plėvelių tempimo bandymo metu gautų deformacijos-įtempio kreivių, pagal formulę (2.4).

$$N = \frac{\sigma}{R \cdot T \cdot (\lambda - \lambda^{-2})} \quad (2.4)$$

Čia N – tinklo tankis, mol/m³;

σ – įtempis, MPa;

R – universalioji dujų konstanta, J/K·mol;

T – temperatūra, K;

λ – deformacija (visiems polimerų tinklo tankio skaičiavimams buvo naudojama vienoda, $\lambda=1,2$ %).

2.2.4 Plėvelių kietėjimo trukmės priklausomybės nustatymas nuo užpildo rūšies, kiekio, temperatūros bei skiedimo nustatymas

Plėvelių kietėjimo trukmės priklausomybė nuo užpildo rūšies ir kiekio, temperatūros bei skiedimo buvo nustatoma, stebint per kiek laiko sukietėja sluoksniai. Ar sluoksnis visiškai sukietėjęs buvo nustatyta, stikline lazdele liečiant sluoksnį ir jei ši nepalikdavo pėdsakų ant palieto sluoksnio

paviršiaus, plėvelė buvo nulupta nuo pagrindo plėvelės. Jei plėvelė nuo pagrindo plėvelės atlupama be didesnių pastangų, yra laikoma, jog sluoksnis yra pilnai sukietėjęs.

Norint išsiaiškinti kokia temperatūra sluoksnių kietėjimui yra tinkamiausia ir kiek laiko trunka sluoksnių kietėjimas skirtingose temperatūrose, sluoksniai buvo kietinami 8 °C, 16 °C, 25 °C, 30 °C ir 50 °C temperatūrose.

Norint išsiaiškinti mišinio skiedimo įtaką sluoksnių kietėjimui į etidroninės rūgšties tirpalą buvo pridėta 5 %, 10 %, 15 %, 20 %, 30 %, 40 %, 50 % distiliuoto vandens (nuo visos mišinio masės). Pridėjus epoksidinto sėmenų aliejaus ir išmaišius pradinį mišinį, gautos emulsijos, kurios buvo palietos ant pagrindo plėvelės ir paliekamos sukietėti 25 °C temperatūroje.

2.2.5 Netirpios frakcijos kiekio nustatymas

Netirpios frakcijos kiekis buvo nustatytas, vykdant 24 val. ekstrakciją chloroforme. Mėginiai prieš tyrimą buvo pasverti, suvynioti į filtrinį popierių ir patalpinti į Soksleto aparatą. Po ekstrakcijos mėginiai patalpinti į vakuuminę spintą ir džiovinti iki pastovaus svorio. Netirpios frakcijos kiekis apskaičiuotas pagal formulę (2.3).

$$n = \frac{m}{m_0} \cdot 100 \quad (2.3)$$

Čia n – netirpios frakcijos kiekis, %;

m_0 – pradinė mėginio masė, g;

m – mėginio masė po ekstrakcijos, g.

2.2.6 Vilgymo kampo nustatymas

Vilgymo kampas buvo nustatytas Biolin Scientific Theta Light prietaisu. Ant bandinio plėvelės buvo lašinamas (3–4) μl vandens lašas ir 10 sekundžių naudojant kamerą, kompiuterinėje programoje „OneAttension“, įrašinėjama kaip lašas elgiasi ant plėvelės paviršiaus, bei specialia programine įranga („OneAttension“) apskaičiuotas vilgymo kampas. Programa viso įrašinėjimo (10 sekundžių) metu matuoja ir fiksuoja susidariusius kampus tarp uždėto vandens lašo ir mėginio paviršiaus, iš šių kampų aritmetinio vidurkio yra apskaičiuotas vilgymo kampas. Matavimas kartotas 3 kartus. Praėjus 5 sekundėms po lašo uždėjimo ant plėvelės buvo padaryta lašo nuotrauka.

2.2.7 Brinkumo tyrimas

Brinkumo tyrimas buvo atliktas svėrimo metodu. Plėvelių mėginiai sukarpyti į $(2,5 \times 2,5)$ cm dydžio kvadratėlius, pasverti ir panardinti į 50 ml distiliuoto vandens. Brinkimas vykdytas kambario temperatūroje. Kas 30 min. mėginiai išimti iš vandens, nusausinti ir pasverti. Tyrimas buvo vykdytas (4–6) valandas. Brinkumo laipsnis apskaičiuotas pagal formulę (2.2).

$$\eta = \frac{m - m_0}{m_0} \cdot 100 \quad (2.2)$$

Čia η – brinkumo laipsnis, %;

m_0 – pradinė mėginio masė, g;

m – išbrinkusio mėginio masė, g.

2.2.8 Drėgmės pralaidumo tyrimas

Dangos drėgmės pralaidumo tyrimai buvo atlikti Aleksandro Stulginskio universitete. Ant iš anksto paruošto dirvožemio paviršiaus plastikiniuose, neperšviečiamuose, $(8 \times 8 \times 12)$ cm dydžio indeliuose buvo užpilta kompozito mišinio. Tyrimas buvo atliekamas su 5 % skiedimu be užpildo ir su 20 % fosfogipso, rapsų išspaudų ir pušų žievės užpildais. Drėgmės pralaidumas buvo nustatomas indelius su dirvožemiu ir danga sveriant ir fiksuojant masės pasikeitimą per 30 parų. Masės pasikeitimas fiksuotas kas (1–3) paras.

2.2.9 Diferencinė skenuojamoji kalorimetrija

Medžiagų šiluminiai virsmai tirti azoto aplinkoje, naudojant DSC Q 2000 diferencinį skenuojamąjį kalorimetrą. Kaitinimas ir šaldymas buvo vykdytas $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. greičiu, nuo $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ iki $100 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūros. Buvo atliktas kaitinimo-šaldymo-kaitinimo ciklas. Matavimams buvo naudoti (2,3–4,4) mg mėginio.

2.2.10 Termogravimetrinė analizė

Termogravimetrinė analizė (TGA) atlikta TGA Q 50-TA Instruments termogravimetru, azoto aplinkoje. Kaitinimas atliktas $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. greičiu. Kaitinimas vykdytas nuo kambario temperatūros iki $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Matavimams buvo naudota (8–19) mg mėginio.

2.2.11 Ribinis deguonies indeksas

Tyrimas atliktas Rovira i Virgili universitete, Ispanijoje, naudojant Stanton Redcroft FTA pretaisą. Ribinis deguonies indeksas nustatytas, leidžiant deguonies ir azoto dujų mišinį per degantį,

vertikaliai įtaisyta mėginį, palaipsniui mažinant deguonies koncentraciją, kol pasiekiamas kritinis taškas, kuriame mėginys dar dega. Mėginio matmenys (70 × 6 × 3) mm. Ribinis deguonies indeksas pateikiamas procentais, nurodančiais, kokia deguonies koncentracija yra minimali degimo palaikymui. Rezultatai gaunami ±0,5 % tikslumu. Matavimo ribos (0–100) %.

2.2.12 Mechaninių savybių tyrimas

Kompozitų plėvelių mechaninės savybės (tempiamasis stipris, tamprumo modulis ir santykinė ištįsa trūkio metu) buvo nustatytos Zwick/Roell GmbH&Co.KG BDO-FB0.5TH aparatu. Plėvelės, buvo sukarpytos į kaulo formos bandinius, įtvirtintos aparate ir temptos 100 mm/min greičiu, nustatomas atstumas 264 mm, jėga lygi 0, lentelėje įrašomas plėvelės storis (0,16–0,66) mm. Tempimo metu „testXpert V11.02 Standard“ programa fiksuojami duomenys ir apskaičiuojami dydžiai: tempiamasis stipris, santykinė ištįsa trūkio metu ir tamprumo modulis. Bandymai kartoti 3 kartus.

2.2.13 Bioskaidumo tyrimas

Polimerinių kompozitų plėvelių bioskaidumo tyrimai buvo atlikti Gamtos tyrimų centre, remiantis LST ISO 846: 1998 standartu [41]. Mėginiai, nustačius jų sausą svorį, įdėti į polivinilchlorido akytus maišelius ir 5 litrų talpos eksikatoriuose užkasami į dirvožemį. Dirvožemio pH buvo 5,8. Kontrolei buvo naudota medvilnės vata, kurios bioskaidumas buvo 40,1 % per 3 mėnesius. Kas mėnesį dalis mėginių buvo iškasami, nuplaunami ir išdžiovinami iki pastovaus svorio. Bioskaidumas buvo vertinamas pagal mėginių masės santykinį sumažėjimą, kuris apskaičiuojamas pagal formulę (2.1).

$$b = \frac{(m_0 - m)}{m_0} \times 100 \quad (2.1)$$

Čia b – bioskaidumo laipsnis, %;

m_0 – pradinė mėginio masė, g;

m – mėginio masė po ekspozicijos, g.

2.2.14 Infraraudonoji spektroskopija

Bandinių infraraudonosios spektroskopijos (IR) spektrai buvo užrašyti, naudojant Perkin Elmer Spectrum GX II FT-IR System spektrofotometrą. Matuoti plėvelių atspindžio spektrai, matavimo ribos (650–4000) cm^{-1} .

2.2.15 Nuokrypio įvertinimo metodikos

Gautų matavimų standartinėms paklaidoms apskaičiuoti, buvo naudojamas standartinis nuokrypis (S), o atsitiktinės paklaidos apskaičiuotos, naudojant Stjudento metodą (Δ_a). Šie parametrai apskaičiuoti pagal lygtis:

$$S = + \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (2.5)$$

$$\Delta_a = \frac{t_n \cdot S}{\sqrt{n}} \quad (2.6)$$

Čia S – standartinis nuokrypis;

n – bandymų skaičius;

x_i – bandymo rezultatai;

\bar{x} – gautų rezultatų aritmetinis vidurkis;

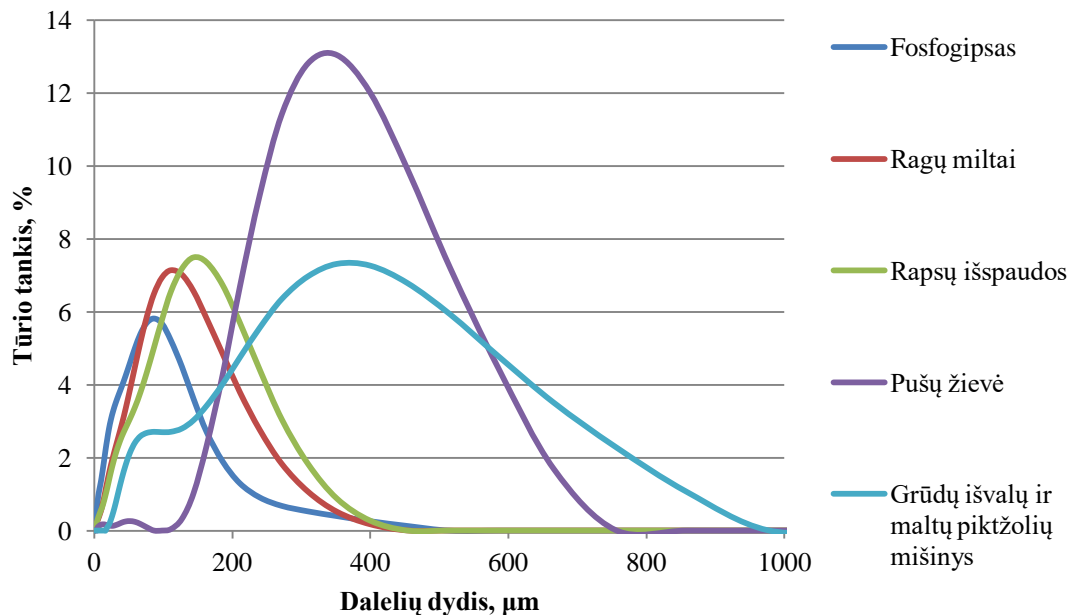
Δ_a – paklaidos;

t_n – Stjudento koeficientas.

3 REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1 Užpildų dalelių dydis

Lazerinės difraktometrijos metodu nustatytas kompozitams naudotų užpildų dalelių dydžio pasiskirstymas. 3.1 paveiksle pateiktos kai kurių užpildų dalelių dydžio pasiskirstymo kreivės, kitų dalelių dydžiai buvo gauti iš anksčiau atliktų tyrimų rezultatų.

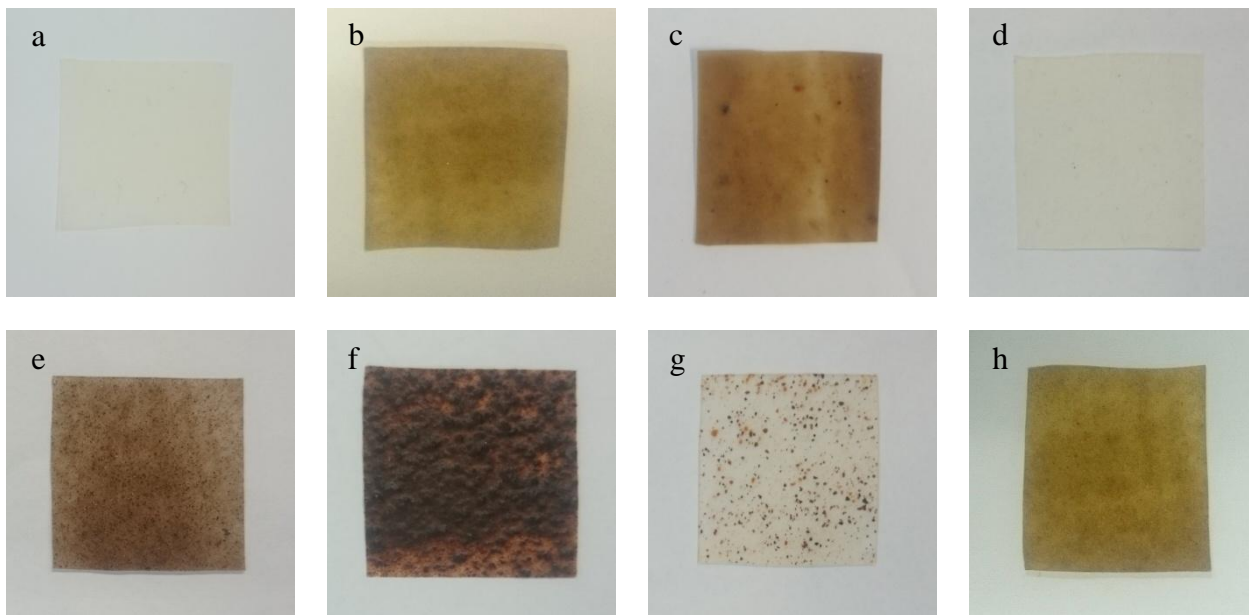


3.1 pav. Užpildų dalelių dydžio pasiskirstymo kreivės

3.1 paveiksle pateiktose kreivėse matyti, jog fosfogipso, ragų miltų ir rapsų išspaudų dalelių dydis yra panašus nuo 0 iki 400 μm, tačiau grūdų išvalų ir maltų piktžolių mišinio bei pušų žievės dalelės yra labai nevienodos, nes dalelių dydis yra pasiskirstęs labai plačioje srityje. Taip pat pastebima, jog daugumos užpildų dalelių tūrio tankis yra maždaug (6–7,5) %, bet pušų žievės dalelių tūrio tankis yra 13 %.

3.1 lentelėje pateikti visų užpildų dalelių dydžio matavimo rezultatai. Matyti, jog skirtingų užpildų dalelių dydis svyruoja nuo 80 μm iki 500 μm. Tai gali būti viena iš priežasčių, kodėl sluoksnių su užpildais kietėjimo trukmė vienodomis sąlygomis gauta nevienoda. Mažiausios yra fosfogipso, pušų spyglių, ragų miltų ir rapsų išspaudų užpildų dalelės, jų dydis (80–200) μm. Didžiausios užpildų dalelės yra pušų žievės, grūdų išvalų ir maltų piktžolių mišinio, bei grūdų malimo atliekų. Jų dalelių dydis svyruoja nuo 350 μm iki 500 μm.

paviršiaus grublėtumas. Taip pat tose plėvelėse, kurias gaminant buvo naudoti didesni dalelių dydį turintys užpildai, galima pastebėti atskiras užpildo daleles, pavyzdžiui plėvelėse su grūdų išvalų ir maltų piktžolių mišinio užpildu (3.3 pav. g).



3.3 pav. Plėvelės be užpildo (a) ir kompozitų plėvelių nuotraukos: su 20 % rapsų išspaudų užpildu (b), su 20 % grūdų malimo atliekų užpildu (c), su 20 % fosfogipso užpildu (d), su 20 % ragų miltų užpildu (e), su 20 % pušų žievės užpildu (f), su 20 % grūdų išvalų ir maltų piktžolių mišinio užpildu (g), su 20 % pušų spyglių užpildu (h).

3.2 lentelėje pateiktas polimerų netirpios frakcijos kiekis, nustatytas plėvelių bandinius ekstrahuojant chloroformu 24 valandas. Matyti, jog bandiniai, kurie turi 5 % užpildo pasižymi mažesniu netirpios frakcijos kiekiu, negu bandiniai be užpildo. Tai įrodo, jog užpildai trukdo susidaryti polimerų tinklinei struktūrai.

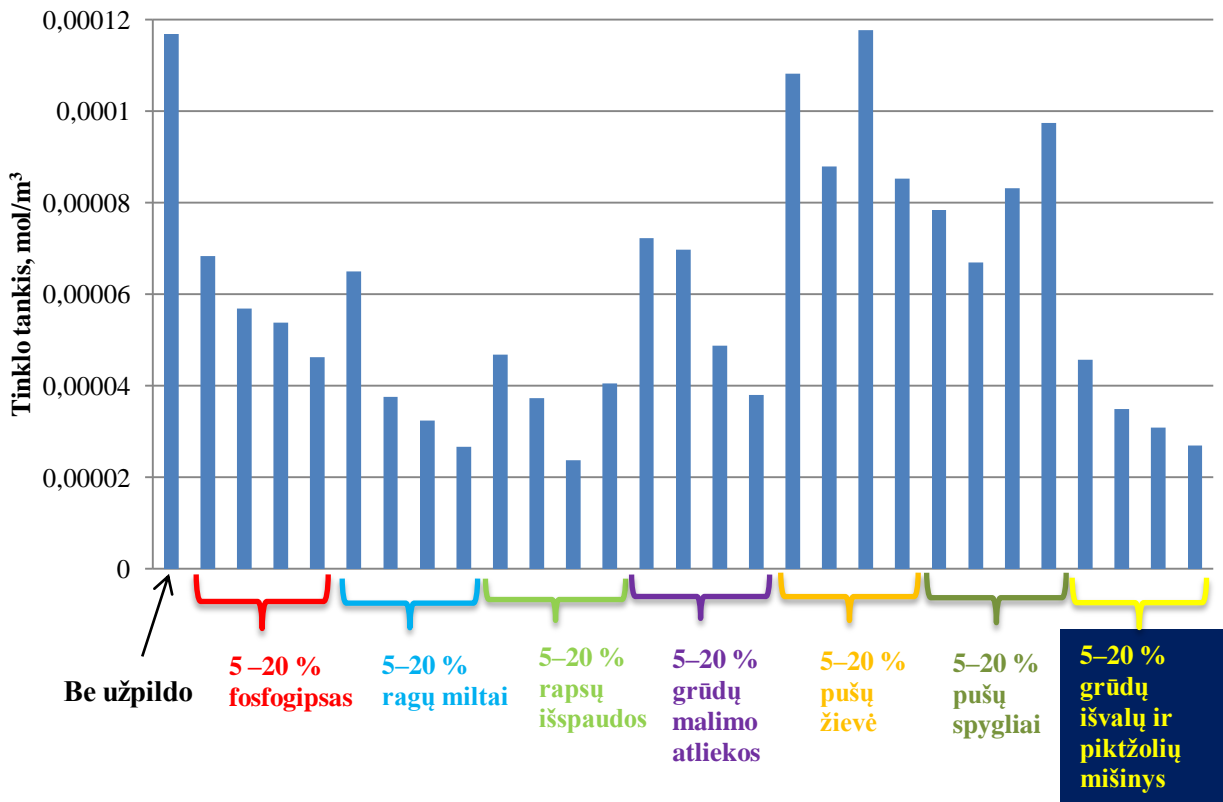
Bandiniai su didžiausiu kiekiu užpildo turi didžiausią dalį netirpios frakcijos. Tačiau šis rezultatas nerodo, jog bandiniuose su daugiausiai užpildų susidaro daugiausiai tinklinės stuktūros polimero. Gautus duomenis galima būtų paaiškinti tuo, kad netirpios frakcijos kiekis yra skaičiuojamas pagal bandinių bendrą svorį. Kadangi užpildo dalelės netirpsta chloroforme, tai užpildo masė lieka bandiniuose. Kuo daugiau užpildo, tuo didesnė bandinio masė ir tuo didesnis netirpios frakcijos kiekis apskaičiuojamas.

3.2 lentelė. Netirpios frakcijos kiekis bandiniuose

Plėvelė	Netirpios frakcijos kiekis, %			
Be užpildo	74			
Užpildo kiekis, %	5%	10%	15%	20%
Užpildo pavadinimas				
Rapsų išspaudos	72	77	76	77
Ragų miltai	69	76	76	77
Fosfogipsas	68	71	72	73
Pušų žievė	67	73	74	76
Grūdų malimo atliekos	69	74	75	75
Pušų spygliai	70	69	74	75
Grūdų išvalų ir maltų piktžolių mišinys	62	67	67	72

Kompozitų plėvelėse susidariusio polimero tinklo tankis priklauso nuo užpildo rūšies, jo kiekio ir dalelių dydžio (3.4 pav.). Plėvelės be užpildo pasižymi didžiausiu polimero tinklo tankiu, kuris yra $1,17 \cdot 10^{-4} \text{ mol/m}^3$. Pastebėta polimero tinklo tankio priklausomybė nuo užpildo kiekio. Kuo daugiau užpildo pridedama į bandinius, tuo mažesnis gaunamas polimero tinklo tankis. Taip yra dėl to, jog kuo daugiau užpildo dedama į mėginius, tuo labiau užpildo dalelės trukdo polimero skersinių ryšių susidarymui.

Dideliu polimero tinklo tankiu pasižymi plėvelės su pušų žievės užpildu: $(0,85 \cdot 10^{-4} - 1,18 \cdot 10^{-4}) \text{ mol/m}^3$. Mažiausias polimero tinklo tankis pastebimas plėvelėse su rapsų išspaudų užpildu: $(0,24 \cdot 10^{-4} - 0,47 \cdot 10^{-4}) \text{ mol/m}^3$. Toks polimero tinklo tankio skirtumas gali būti dėl dalelių dydžių skirtumo, t.y. pušų žievės užpildo dalelės yra žymiai didesnės nei rapsų išspaudų užpildo dalelės, todėl pušų žievės užpildas mažiau trukdo skersinių ryšių susidarymui (polimeras apgaubia didesnes užpildo daleles), nei rapsų išspaudų užpildas.

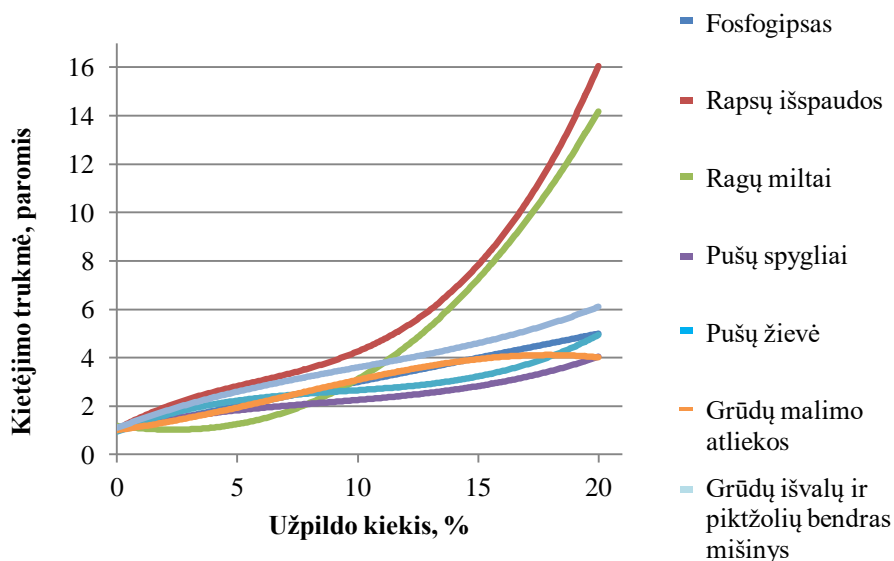


3.4 pav. Polimerų tinklo tankis

3.3 Sluoksnių kietėjimo trukmės priklausomybė nuo užpildo rūšies ir kiekio

Priklausomai nuo to koks užpildas buvo naudotas gaminant kompozitų plėveles ir nuo užpildo kiekio, keitėsi sluoksnių kietėjimo trukmė. 3.5 pav. pateiktos sluoksnių kietėjimo trukmės priklausomybės nuo užpildo kiekio ir užpildo rūšies. Matyti, jog kompozitų sluoksniai be užpildo ar su mažu užpildo kiekiu, sukietėja per 1 parą. Didėjant užpildo kiekiui mišiniuose, ilgėja ir sluoksnių kietėjimo trukmė. Taip nutinka, nes užpildo dalelės trukdo susidaryti skersiniams ryšiams ir išgaruoti vandeniui iš pradinių medžiagų mišinio.

Pridedant 5 % užpildo sluoksnių kietėjimas trunka nuo 1 iki 3 parų, kai pridėta 10 % užpildo, kietėjimas trunka (2–4) paras. Pridedant 15 % užpildo sluoksniai kietėja nuo 3 parų iki 8 parų. Didžiausią dalį užpildo (20 %) turintys sluoksniai kietėja nuo 4 iki 6 parų, išskyrus sluoksnius su rapsų išspaudų ir ragų miltų užpildais, kurie kietėja atitinkamai 16 ir 14 parų. Taip gali būti dėl to, jog šių užpildų dalelės yra smulkesnės, dalelių kiekis kompozite yra didesnis ir labiau trukdo susidaryti skersiniams ryšiams.

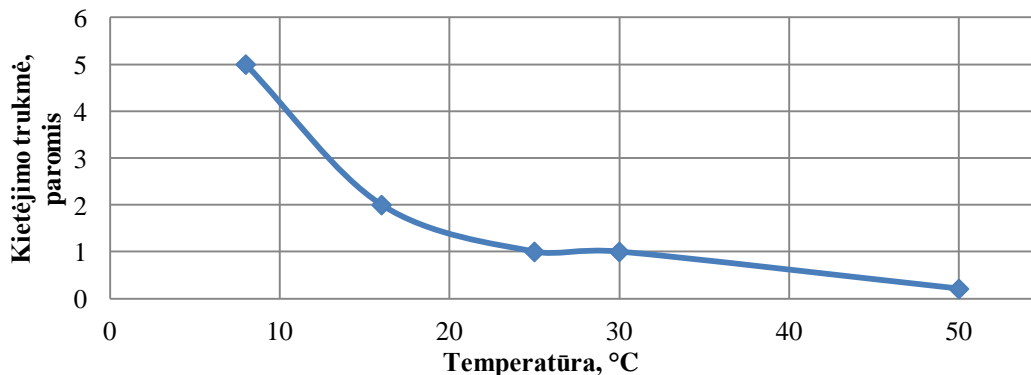


3.5 pav. Kompozijų sluoksnių kietėjimo trukmės priklausomybė nuo užpildo rūšies ir užpildo kiekio (25 °C)

Taigi galima teigti, jog kuo didesnė dalis užpildo buvo pradiniuose mišiniuose, tuo ilgesnė buvo sluoksnių kietėjimo trukmė. Pridedant (5–10) % užpildo, sluoksniai kietėja panašiu greičiu, tačiau pridodant (15–20) % užpildo, sluoksnių kietėjimo trukmė priklauso nuo to koks užpildas naudotas.

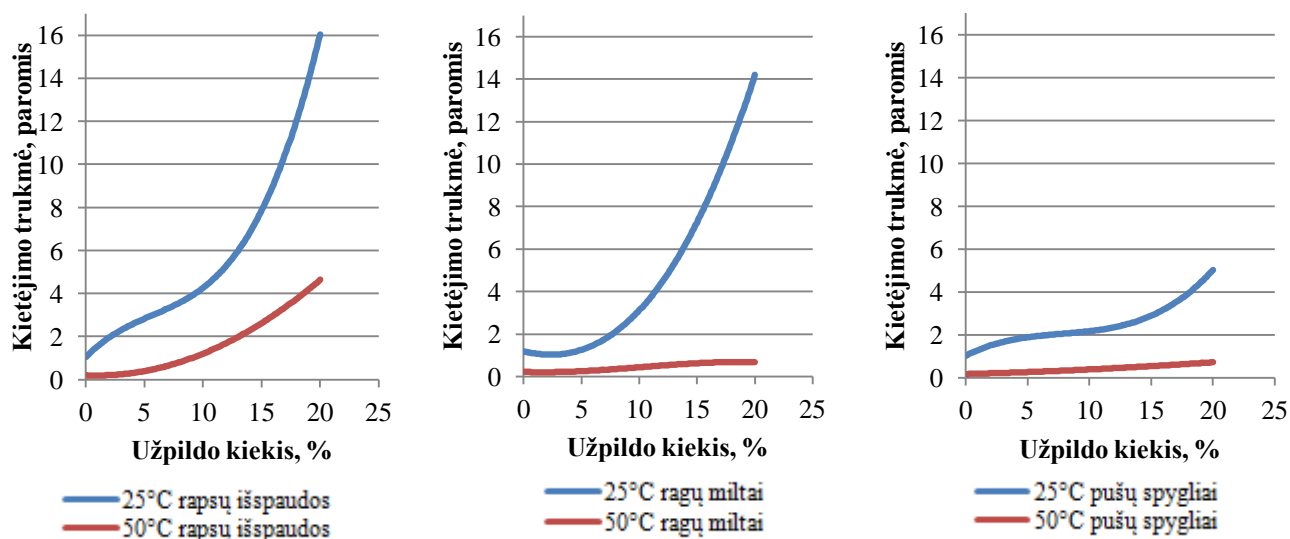
3.4 Sluoksnių kietėjimo trukmės priklausomybė nuo temperatūros

Buvo stebima kaip greitai tam tikroje temperatūroje sluoksniai kietėja. Iš 3.6 pav. matyti, jog sluoksniai greičiau kietėja aukštesnėje temperatūroje. 50 °C temperatūroje sluoksnių kietėjimas trunka 5 valandas, 30 °C ir 25 °C temperatūroje – 24 val. 16 °C temperatūroje sluoksniai kietėja 2 paras, o 8 °C temperatūroje net 5 paras.



3.6 pav. Sluoksnių be užpildo kietėjimo trukmė skirtingose temperatūrose

Norint patikrinti kaip skiriasi sluoksnių su užpildais kietėjimo trukmė skirtingose temperatūrose, sluoksniai su rapsų išspaudų, pušų spyglių ir malimo atliekų užpildais buvo laikomi skirtingose temperatūrose: 25 °C ir 50 °C. 3.7 paveiksle matyti didelis kietėjimo trukmės skirtumas – 50 °C temperatūroje sluoksniai kietėja nuo 2 iki 4 kartų greičiau. Sluoksnių kietėjimas 50 °C temperatūroje užtruko nuo 5 valandų (be užpildo) iki 4,5 paros (su 20 % rapsų išspaudų užpildo), kai tuo tarpu 25 °C temperatūroje sluoksniai kietėja nuo 1 paros (be užpildo) iki 14 parų ar net 16 parų (su 20 % ragų miltų užpildo ir 20 % rapsų išspaudų užpildo).



3.7 pav. Sluoksnių su užpildais kietėjimo trukmė skirtingose temperatūrose

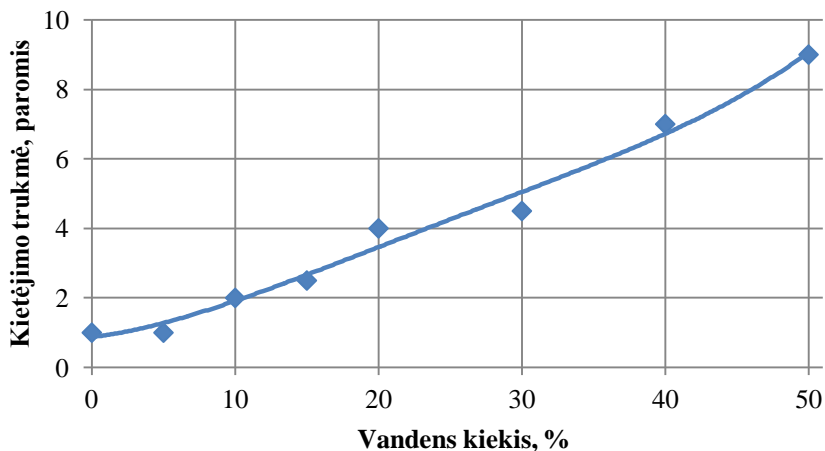
Šiuos mišinius liejant tiesiai ant dirvožemio tokia aukšta temperatūra (50 °C) mūsų šalies klimato sąlygomis nebūtų pasiekama, todėl tęsiant tyrimus, kietinimui buvo pasirinkta žemesnė, 25 °C, temperatūra.

3.5 Sluoksnio kietėjimo trukmės priklausomybė nuo vandens kiekio

Dirbant su kompozitais buvo pastebėta, jog pradinių medžiagų, epoksidinto aliejaus ir etidroninės rūgšties vandeninio tirpalo, mišinys yra klampus. O pridėjus užpildų, klampumas dar labiau padidėja. Todėl tokį mišinį sunku išpurkšti ar tolygiai paskleisti ant dirvožemio. Dėl šios priežasties buvo daromi pradinio mišinio skiedimai vandeniu nuo 5 % iki 50 % nuo visos pradinio mišinio masės.

Kai į pradinį mišinį buvo papildomai pridėta 5 % vandens, sluoksnio kietėjimo trukmė nepasikeitė. Pradinis mišinys tolygiai išsimaišė ir tapo mažiau klampus, lyginant su neskiestu mišiniu. Esant didesniems praskiedimams, mišinį gerai sumaišyti buvo sunku ir buvo gautos

emulsijos. Rezultatai, kiek laiko kietėjo skirtingai skiestų mišinių sluoksniai, yra pateikti 3.8 paveiksle.



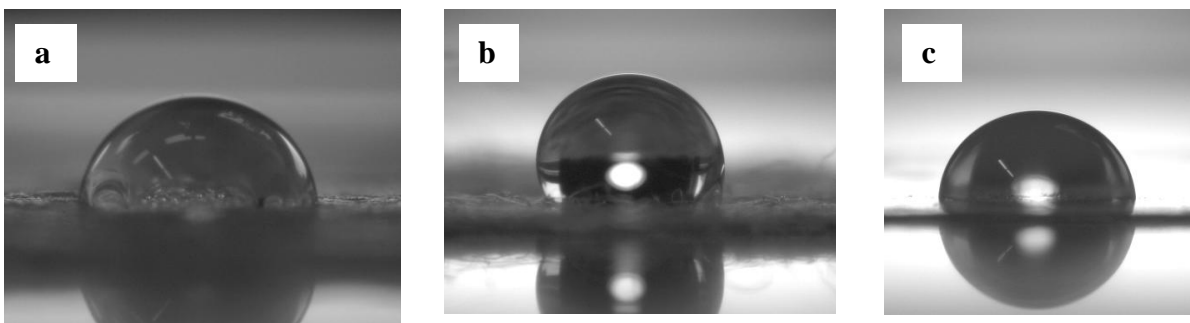
3.8 pav. Sluoksnio be užpildų kietėjimo trukmės priklausomybė nuo vandens kiekio

Iš pateiktų duomenų matyti, jog kuo daugiau vandens pridėta į pradinių medžiagų mišinį, tuo ilgiau sluoksniai kietėja. Ilgiausiai užtrunka 40 % ir 50 % vandens turinčių sluoksnių kietėjimas, jis trunka (7–9) paras. Sluoksnių su 20 % ir 30 % vandens, kietėjimas užtrunka (4–4,5) paras. 10 % ir 15 % vandens turintys sluoksniai kietėja (2–2,5) paras, kai tuo tarpu neskiesti ir su 5 % vandens sluoksniai kietėja 1 parą.

Kietėjimo trukmės ilgėjimą lemia tai, jog mišiniuose esantis vanduo trukdo susidaryti skersiniams ryšiams tarp aliejaus ir etidroninės rūgšties molekulių, t.y. iš pradžių vanduo turi išgaruoti ir tik po to sluoksniai pradeda kietėti.

3.6 Kompozitų plėvelių vilgymo kampas

3.9 Paveiksle pateiktos vandens lašo nuotraukos ant skirtingų plėvelių. Iš nuotraukų vizualiai matomas lašo, esančio ant sėmenų aliejaus tinklinio polifosfato plėvelės (a) ir polipropileno plėvelės (c), formos panašumas. Tai patvirtina ir apskaičiuotos vilgymo kampo vertės, pateiktos 3.3 lentelėje.



3.9 pav. Vandens lašo nuotrauka ant plėvelės, praėjus 5 s. po lašo uždėjimo: vandens lašas ant sėmenų aliejaus tinklinio polifosfato plėvelės (a), vandens lašas ant agroplėvelės (b), vandens lašas ant polipropileno plėvelės (c)

Iš pateiktų duomenų, 3.3 lentelėje, matyti, jog polifosfato plėvelės be užpildo vilgymo kampas yra mažiausias. Tai gera savybė, nes kuo labiau plėvelė atstumia vandenį, tuo ilgiau drėgmė užsilaiko dirvoje ir plėvelės gyvavimo trukmė būna ilgesnė, nes polifosfatai gali skilti ir hidrolizės būdu. Polipropileno plėvelės vilgymo kampas yra 88° , o agroplėvelė yra labiausiai hidrofilinė ir jos vilgymo kampas 124° .

Lyginant kompozitų plėveles su skirtingu užpildo kiekiu, pastebima vilgymo kampo priklausomybė nuo užpildo kiekio bandiniuose. Didėjant užpildo kiekiui, vilgymo kampas mažėja, t. y. kuo daugiau užpildo yra pridedama, tuo labiau plėvelės atstumia vandenį.

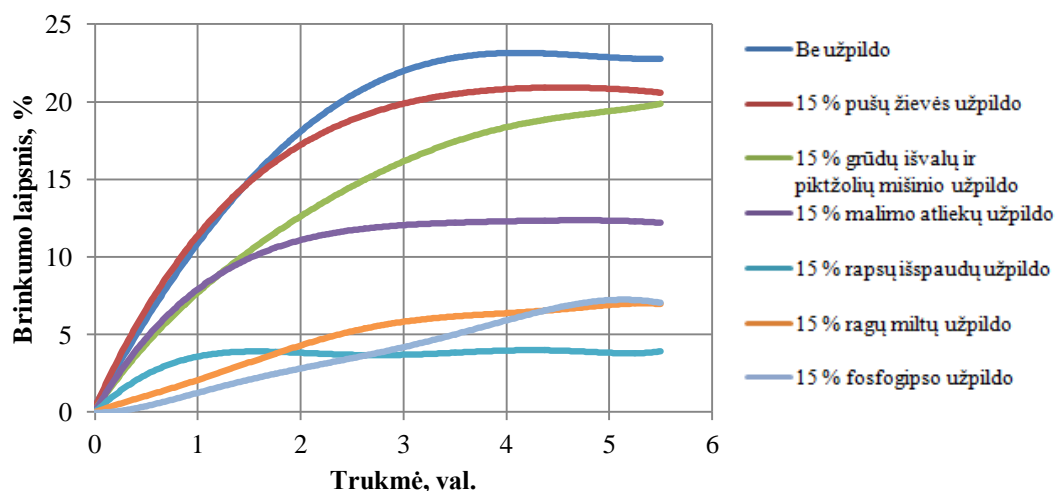
Lyginant polifosfato plėveles su skirtingais užpildais, pastebima, jog vilgymo kampas buvo skirtingas ir svyruoja nuo 71° iki 90° . Tai rodo, jog skirtingi užpildai daro skirtingą įtaką plėvelių gebėjimui atstumti vandenį.

3.3 lentelė. Plėvelių be užpildo ir su užpildais vilgymo kampas

Plėvelės pavadinimas	Vilgymo kampas, °				
Polipropileno plėvelė	88				
Agroplėvelė	124				
Kompozito plėvelė be užpildo	81				
	Užpildo kiekis	5%	10%	15%	20%
Užpildo pavadinimas					
Grūdų išvalų ir maltų piktžolių mišinys	90	86	73	71	
Rapsų išspaudos	97	93	92	90	
Fosfogipsas	97	95	86	80	
Malimo atliekos	86	85	83	72	
Ragų miltai	93	86	83	82	
Pušų žievė	92	91	80	75	
Pušų spygliai	89	85	84	82	

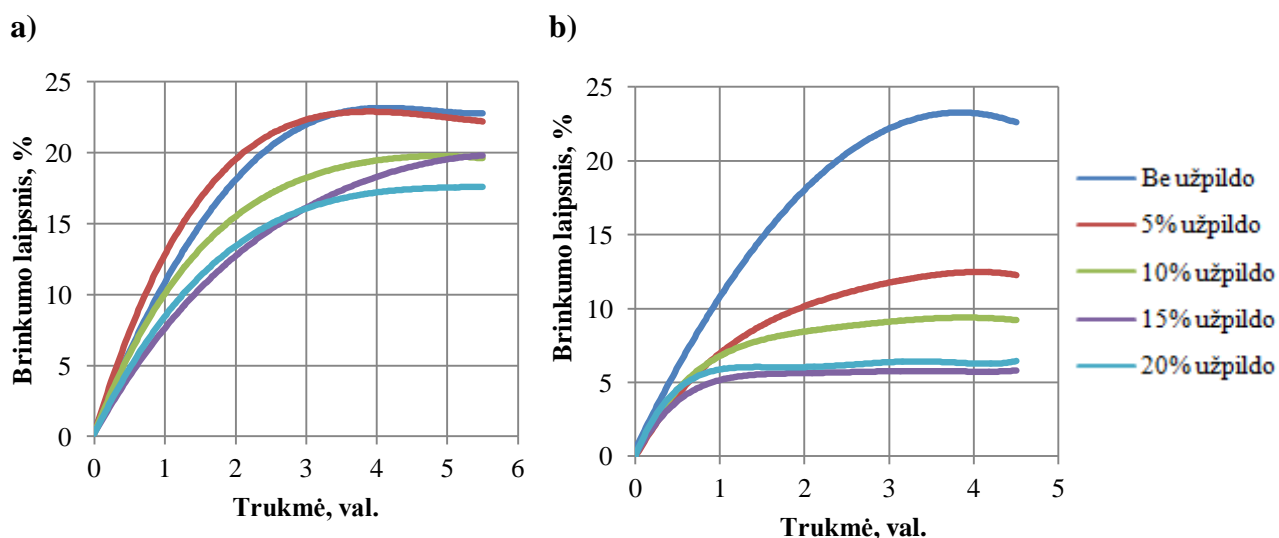
3.7 Kompozitų plėvelių brinkumas vandenyje

Iš 3.10 paveiksle pateiktų brinkumo laipsnio priklausomybių nuo užpildo rūšies matyti, jog labiausiai brinkti linkę bandiniai su pušų žievės užpildu ir su grūdų išvalų ir maltų piktžolių mišinio užpildu. Mažiausią brinkumo laipsnio reikšmę pasiekia bandiniai su fosfogipso ir ragų miltų užpildais. Šių kompozitų plėvelių brinkumas labiausiai priklauso nuo užpildo rūšies, hidrofiliškumo ir dalelių dydžio.



3.10 pav. Brinkumo laipsnio priklausomybė nuo užpildo rūšies

3.11 Pav. pateikiami bandinių su skirtingu kiekiu grūdų išvalų ir maltų piktžolių mišinio bei pušų spyglių brinkumo rezultatai. Matyti, jog polimerinio kompozito brinkumo laipsnis priklauso nuo užpildo kiekio: kuo didesnis užpildo kiekis bandiniuose, tuo mažesnis bandinių brinkumo laipsnis. Bandiniai su 5 % užpildo brinksta beveik tiek pat kiek ir bandiniai be užpildo, o pridėjus 20 % užpildo brinkumo laipsnis sumažėja beveik 5 %. Tai gali būti dėl to, jog bandiniai su daugiau užpildo pasižymi savybėmis panašiomis į užpildo savybes, todėl jei pats užpildas nėra linkęs brinkti, tai ir kompozitų bandinių brinkumo laipsnis su dideliu užpildo kiekiu bus mažesnis.



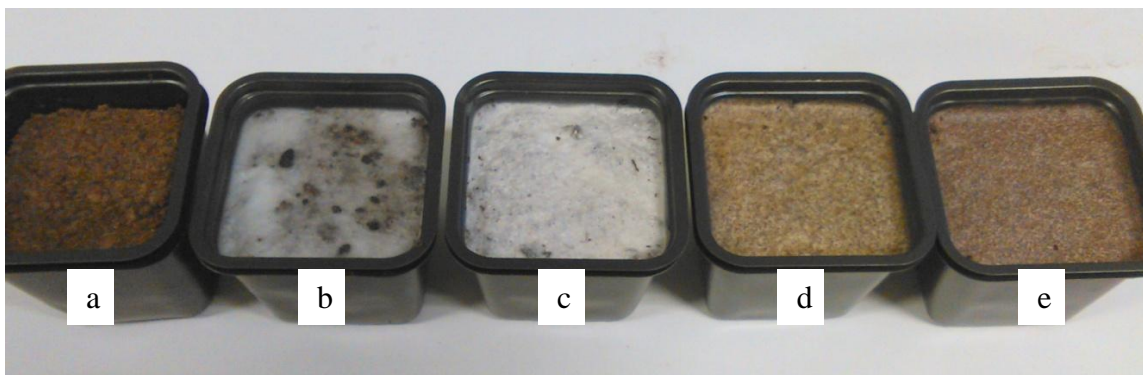
3.11 pav. Bandinių be užpildo, su grūdų išvalų ir piktžolių mišinio užpildu (a) ir pušų spyglių užpildu (b) brinkumo laipsnio priklausomybė nuo trukmės

3.11 paveiksle matyti brinkumo laipsnio priklausomybė nuo užpildo rūšies - bandiniai su grūdų išvalų ir maltų piktžolių užpildu linkę brinkti labiau nei bandiniai su pušų spyglių užpildu. Tačiau su abiem užpildais matoma priklausomybė, kad pridedant daugiau užpildo, brinkumo laipsnis mažėja.

Taigi, polimerinių kompozitų brinkumo laipsnis priklauso nuo užpildo brinkumo ir užpildo kiekio kompozituose. Daugiau brinkumo tyrimo rezultatų pateikiama 1 priede.

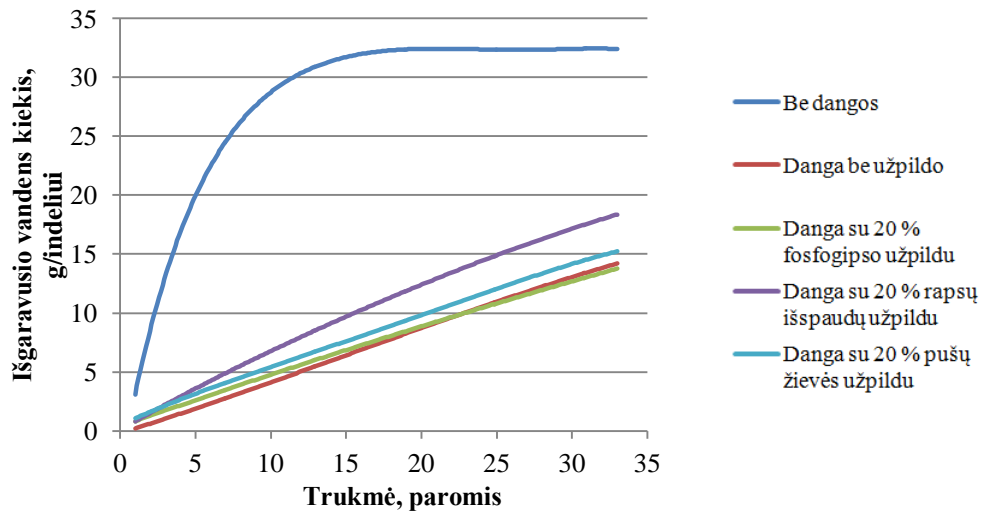
3.8 Kompozitų plėvelių drėgmės pralaidumo tyrimas

Pagamintų sėmenų aliejaus kompozitų plėvelių planuojama paskirtis – mulčiavimas žemės ūkyje ir miškininkystėje, todėl labai svarbu jog dangos gebėtų palaikyti augalams tinkamą drėgmės režimą. 3.12 Paveiksle pateikiama dirvožemiu pripildytų indelių su skirtingų kompozitų dangomis nuotrauka. Matyti, kad paruošti mišiniai tolygiai pasiskleidžia ant dirvožemio paviršiaus ir kiekviena danga turi tam tikrą, užpildui būdingą spalvą.



3.12 pav. Dirvožemio indelio be dangos ir indelių su kompozitų dangomis nuotrauka: be dangos (a), kompozito danga be užpildo (b), danga su 20 % fosfogipso užpildu (c), danga su 20 % rapsų išspaudų užpildu (d), danga su 20 % pušų žievės užpildu (e)

3.13 paveiksle pateikiami skirtingų kompozitų plėvelių drėgmės pralaidumo priklausomybės nuo trukmės tyrimo rezultatai. Matyti, jog iš indelio be dangos drėgmė išgaruoja per 18 parų ir išgaravusio vandens kiekis yra 33 g. Danga be užpildo yra mažai laidus drėgmei, per 30 parų iš indelio išgaruoja 13 g vandens. Danga su fosfogipso užpildu taip pat yra mažai laidus, per 30 parų išgaravo tik 12 g vandens. Iš indelio su danga su 20 % pušų žievės užpildu išgaravusio vandens kiekis per 30 parų siekė 14 g. O iš indelio su danga, kurioje buvo panaudotas 20 % rapsų išspaudų užpildas, per 30 parų išgaravo 17 g vandens. Dangų drėgmės pralaidumas priklauso nuo to koks užpildas yra naudojamas, tačiau jos geba sulaukyti pakankamai augalams reikalingos drėgmės dirvoje, todėl yra tinkamos naudoti mulčiavimui žemės ūkyje ir miškininkystėje.



3.13 pav. Skirtingų kompozitų plėvelių drėgmės pralaidumo priklausomybė nuo trukmės

Kad įsitikinti kaip giliai į dirvožemį įsiskverbia pradinis medžiagų mišinys, paskleistas ant dirvos paviršiaus, buvo padarytas indelio su dirvožemiu ir kompozito danga pjūvis (nuotrauka pateikta 3.14 pav.). Iš nuotraukos matyti, jog mišinys tolygiai pasiskleidė ir suformavo ploną plėvelę ant dirvos paviršiaus.

Danga su 20 % rapsų išspaudų užpildu

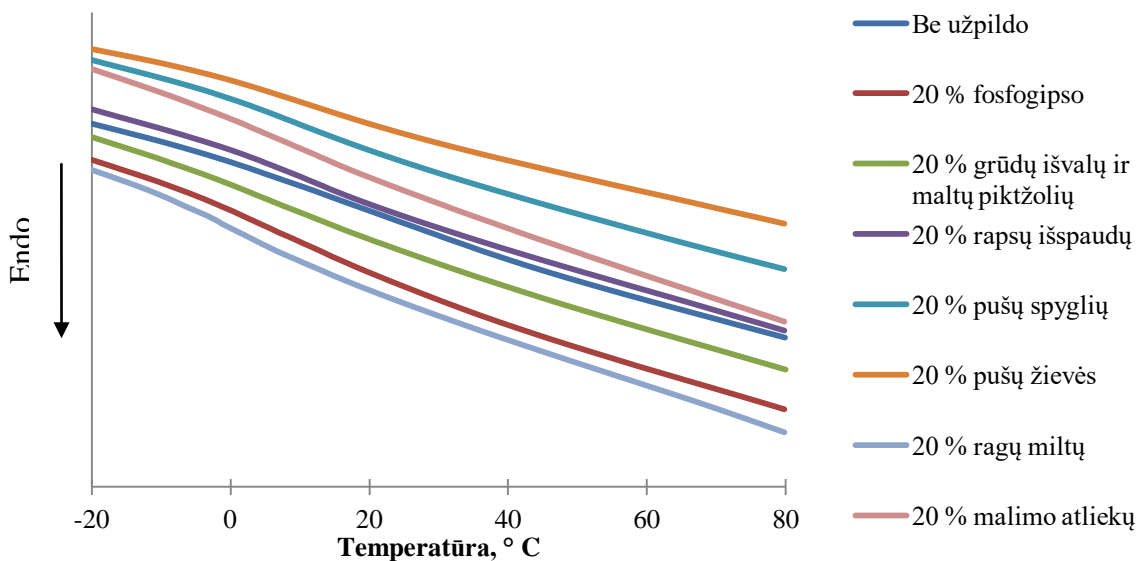


3.14 pav. Dirvožemio su 20 % rapsų išspaudų užpildo turinčia danga pjūvis

3.9 Kompozitų plėvelių terminės savybės

Atlikus DSK tyrimus buvo nustatyta, jog gauti polimerai yra amorfiniai, nes visame temperatūriniame intervale pastebimas tik vienas virsmas stiklas-skystis arba skystis-stiklas.

3.15 paveiksle pateikiama DSK rezultatai.



3.15 pav. Kompozitų plėvelių DSK antrojo kaitinimo termogramos

Iš 3.4 lentelės matyti, jog bandinių stiklėjimo temperatūra yra palyginti žema ir svyruoja nuo -2 °C (bandinių su 20 % ragų miltų užpildu) iki 6 °C (bandinių su 20 % pušų spyglių užpildu). Bandinio be užpildo stiklėjimo temperatūra yra 3 °C.

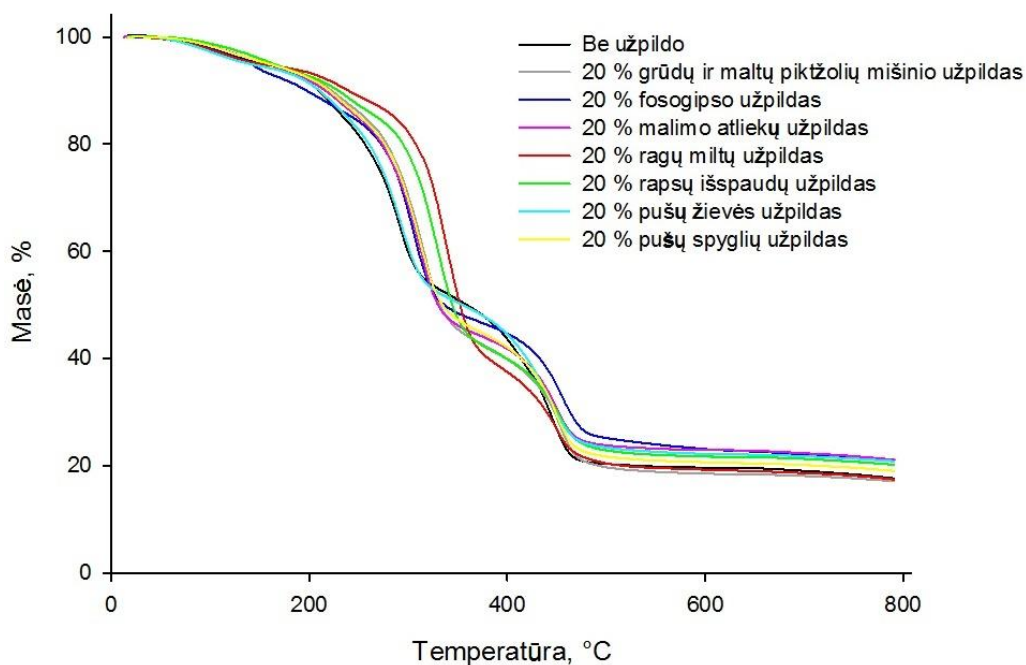
3.4 lentelė. Kompozitų plėvelių stiklėjimo temperatūra

Bandinio pavadinimas	Stiklėjimo temperatūra, °C
Be užpildo	3
20 % ragų miltų užpildas	-2
20 % fosfogipso užpildas	-1
20 % bendras grūdų išspaudų ir piktžolių mišinys	0
20 % rapsų išspaudų užpildas	3
20 % malimo atliekų užpildas	4
20 % pušų žievė	5
20 % pušų spygliai	6

Termogravimetrinės analizės rezultatai parodė, kad tinklinių polifosfatų kompozitų plėvelės yra termostabilios. Mėginių destrukcijos temperatūra priklauso nuo užpildo rūšies ir svyruoja tarp (200–240) °C temperatūros, esant 10 % masės nuostoliams. 3.5 lentelėje ir 3.16 paveiksle pateikiamos bandinių be užpildo ir su skirtingais užpildais termogramos.

Termogramoje (3.16 pav.) matyti, jog kreivės temperatūriniame intervale pasiskirsto priklausomai nuo užpildo rūšies. Buvo nustatyta, jog užpildo kiekis, terminės destrukcijos rezultatams įtakos neturi, nes bandinių be užpildo ir su užpildais TGA termogramos yra labai panašios.

Kompozitų terminis skilimas vyksta 2 etapais. Pirmo etapo metu galimai skyla aliejaus trigliceridiniai ryšiai (kurių skilimui užtenka žemesnės temperatūros), o antro etapo metu skyla polimeriniai polifosfatų ryšiai (šių ryšių nutrūkimui reikalinga aukštesnė temperatūra) [42]. Liekanos kiekis skiriasi nežymiai ir svyruoja tarp (20–24) %.



3.16 pav. Kompozitų plėvelių TGA termogramos

3.5 lentelė. Kompozitų plėvelių destrukcijos temperatūra

Užpildas	Destrukcijos temperatūra (esant 10 % masės nuostoliams), °C	Liekana, %
20 % fosfogipsas	200	23
Be užpildo	205	20
20 % žievė	210	22
20 % malimo atliekos	210	24
20 % grūdų išvalų ir maltų piktžolių mišinys	220	20
20 % spygliai	220	20
20 % rapsų išspaudos	225	22
20 % ragų miltai	240	20

3.10 Kompozitų plėvelių ribinis deguonies indeksas

Ribinis deguonies indeksas (*ang. LOI – limiting oxygen index*), tai mažiausia deguonies koncentracija, reikalinga palaikyti polimero degimą. 3.6 Lentelėje pateikti skirtingus užpildus turinčių kompozitų plėvelių bandinių ribiniai deguonies indeksai.

3.6 lentelė. Skirtingų kompozitų plėvelių bandinių ribinis deguonies indeksas

Kompozitų plėvelės	Ribinis deguonies indeksas, %
Be užpildo	56,25 ± 0,07
20% rapsų išspaudų užpildas	35,55 ± 0,07
20% ragų miltų užpildas	30,35 ± 0,07
20% fosfogipso užpildas	25,10 ± 0,14
20% pušų spyglių užpildas	29,20 ± 0,00
20% pušų žievės užpildas	25,60 ± 0,00
20% grūdų malimo atliekų užpildas	29,60 ± 0,00
<i>Polipropilenas</i>	<i>17,90</i>
<i>Polietilenteraftalatas</i>	<i>21,00</i>
<i>Mažo tankio polietilenas</i>	<i>17,60</i>

Mažiausiai degus yra bandinys be užpildo, jo ribinis deguonies indeksas yra $(56,25 \pm 0,07) \%$. Bandinių su užpildais ribinis deguonies indeksas yra mažesnis, tai reiškia, kad šie bandiniai yra labiau degūs nei bandiniai be užpildo. Labiausiai degūs bandiniai yra su fosfogipso ir pušų spyglių užpildais, atitinkamai LOI yra $(25,10 \pm 0,14) \%$ ir $(25,60 \pm 0,00) \%$.

Įprastinių sintetinių polimerų ribinis deguonies indeksas daug žemesnis. Pavyzdžiui polipropileno ribinis deguonies indeksas yra 17,90 %, polietilenteraftalato 21,00 %, o mažo tankio polietileno 17,60 % [43]. Tai rodo, jog pagamintos sėmenų aliejaus polifosfato kompozitų plėvelės yra mažiau degios už įprastus sintetinius polimerus.

3.11 Kompozitų plėvelių mechaninės savybės

Tempimo bandymui paruoštų kaulo formos mėginių pavyzdžiai pateikti 3.17 pav.

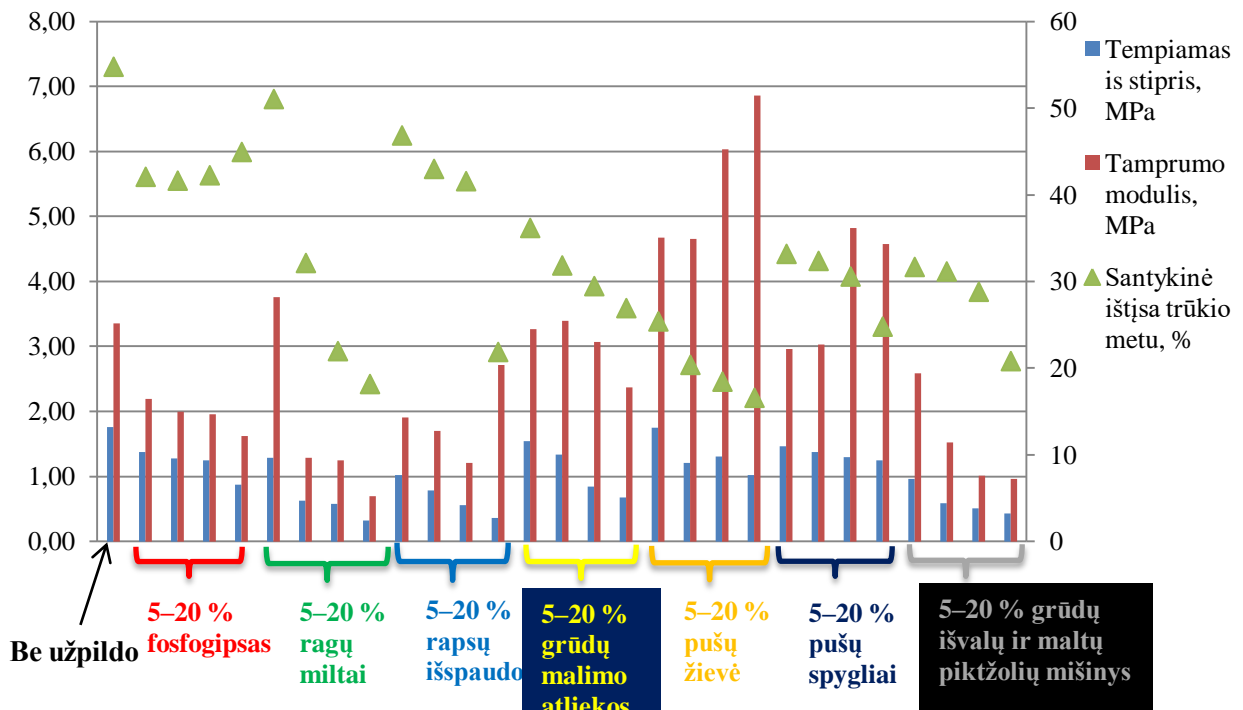


3.17 pav. 20 % grūdų išvalų ir piktžolių mišinio kompozito plėvelių kaulo formos mėginiai tempimo bandymui

3.18 Paveiksle pateikiamos kompozitų plėvelių mechaninių savybių charakteristikų priklausomybės nuo užpildo rūšies ir kiekio. Nustatyta, jog tempiamojo stiprio vertė priklauso nuo užpildo rūšies ir kiekio. Didžiausią tempiamąjį stiprį turi bandinys be užpildo, jis siekia 1,78 MPa. Bandinių su užpildais tempiamasis stipris yra mažesnis, lyginant su bandiniais be užpildo. Bandinių su fosfogipso užpildu tempiamasis stipris svyruoja tarp (0,87–1,38) MPa. Pridedant daugiau užpildo, bandinių tempiamasis stipris mažėja.

Tamprumo modulio dydis priklauso nuo užpildo rūšies ir kiekio. Bandinio be užpildo tamprumo modulis yra 3,36 MPa. Bandinių su fosfogipso, ragų miltų, rapsų išspaudų, grūdų malimo atliekomis ir grūdų išvalų ir maltų piktžolių mišinio užpildais tamprumo modulis mažėja, pridedant

didesnį kiekį užpildų. Bandinių su pušų žievės ir pušų spyglių užpildais tamprumo modulio vertės didėja, didėjant užpildo kiekiui bandiniuose.



3.18 pav. Kompozitų plėvelių mechaninių savybių priklausomybė nuo užpildo rūšies ir kiekio

Didžiausia santykinė ištįsa trūkio metu pasižymi bandiniai be užpildo, ji lygi 54,75 %. Daugumos užpildų atveju, santykinės ištįsos trūkio metu vertės mažėja, didėjant užpildo kiekiui, tačiau, didinant fosfogipso kiekį, kompozitų plėvelių santykinės ištįsos trūkio metu vertės didėja.

Įprastinių sintetinių polimerų mechaninių charakteristikų reikšmės skiriasi nuo kompozitų mechaninių charakteristikų reikšmių. Pavyzdžiui polipropileno tempiamasis stipris yra 68,31 MPa, tamprumo modulis – 19,57 MPa, o santykinė ištįsa trūkio metu yra 4,26 %. Taigi, nors kompozitų plėvelių tempiamasis stipris ar tamprumo modulis nėra tokie dideli, tačiau santykinė ištįsa trūkio metu yra beveik 10 kartų didesnė už polipropileno plėvelės. Mažo tankio polietileno tempiamojo stiprio reikšmė lygi 26,37 MPa, o tamprumo modulis lygus 179,33 MPa. Polietilentereftalato tempiamasis stipris lygus 13,9 MPa, o tamprumo modulis 157,55 MPa. Šios mechaninių charakteristikų reikšmės yra didesnės už kompozitų plėvelių atitinkamas reikšmes, tai rodo, jog kompozitų plėvelės nėra tokios atsparios tempimui. Tačiau naudojant plėveles mulčiavimui žemės

ūkyje ir miškininkystėje nėra taip svarbu gauti aukštas mechaninių charakteristikų reikšmes, nes jos būtų naudojamos vieną sezoną ir po naudojimo paliekamos suirti dirvoje.

3.12 Kompozitų plėvelių bioskaidumas

Polimerinių medžiagų skaidymas dirvožemyje priklauso nuo daugelio veiksnių, tokių kaip mikroorganizmų rūšinės įvairovė bei skaičius, jų paplitimas, fiziologinis aktyvumas, taip pat jautrumas cheminėms medžiagoms. Todėl bioskaidumo rezultatai gali skirtis, priklausomai nuo to, su kokiais mikroorganizmais dirvožemio aplinkoje susiduria bandiniai. Detalūs bioskaidumo tyrimo rezultatai po 1 mėn., 2 mėn., 3 mėn. ir 6 mėn., bandinių su įvairiais užpildais ir be užpildų, rezultatai pateikiami 2 priede.

Sėmenų aliejaus polifosfato plėvelės svoris tolygiai mažėja ir po 3 mėnesių jų svorio sumažėjimas siekia 45 %, o po 6 mėnesių – 61 %. Bandymo pabaigoje mėginiai tampa trapesni.

Atliekant bioskaidumo tyrimą su kompozitų plėvelėmis, buvo pastebėta, jog svoris per 6 mėnesius sumažėjo, tačiau jų bioskaidumo laipsnis ir bioskaidumo priklausomybė nuo užpildo rūšies bei kiekio skiriasi.

Po 1 mėn. kompostavimo svoris labiausiai sumažėjo mėginiuose su grūdų išvalų ir maltų piktžolių mišinio bei rapsų išspaudų užpildais. Svorio sumažėjimas siekė net iki 33 % (5 % ir 20 % grūdų išvalų ir piktžolių mišinio užpildu, bei 20 % rapsų išspaudų užpildu), o mėginio be užpildų svoris per 1 mėn. sumažėjo tik 21 %.

Praėjus 2 mėn., mėginiai be užpildo buvo praradę 37 % masės. Mažiausią svorio sumažėjimą turėjo mėginiai su ragų miltų užpildu, jų svoris sumažėjo apie 25 %. Labiausiai svoris sumažėjo mėginių su grūdų išvalų ir maltų piktžolių mišinio užpildu ir siekė (40–48) %.

Mėginių su rapsų išspaudų užpildu svoris tyrimo metu tolygiai mažėjo, nors didėjant užpildo koncentracijai tolygaus svorio kitimo nebuvo nustatyta. Didžiausias mėginių svorio sumažėjimas po 3 mėn. buvo panaudojus didžiausią rapsų išspaudų užpildo koncentraciją 20 %, po 6 mėn. didžiausią svorio sumažėjimą turėjo mėginiai su 15 % užpildo koncentracija. Rapsų išspaudos kaip organinė medžiaga gali būti mikroorganizmams maistinių medžiagų šaltinis.

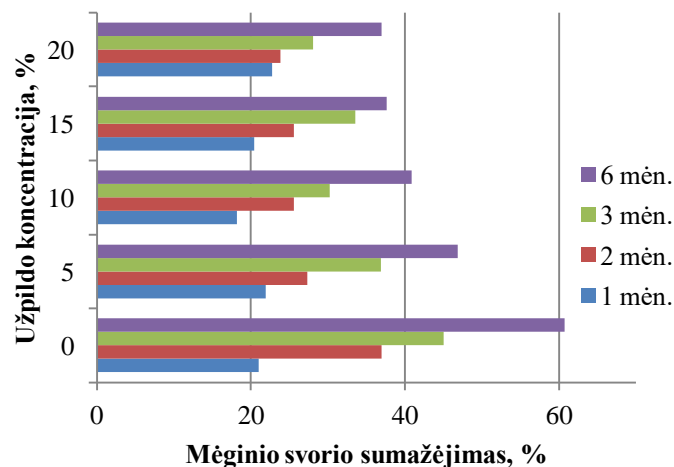
Atliktų tyrimų rezultatai parodė, kad tiek pušų žievės tiek pušų spyglių užpildo koncentracija kompozitų mėginiuose turi įtakos mėginių bioskaidumui ir didėjant šių užpildų koncentracijai mėginių bioskaidumas tolygiai mažėja. Tai galima paaiškinti tuo, jog ant pušų spyglių vystosi ne visų rūšių mikromicetai, o pušų žievė stabdo kai kurių mikroorganizmų vystymąsi. Todėl kuo daugiau šių užpildų buvo pridedama į kompozitų plėveles, tuo labiau galėjo būti apribota mikroorganizmų galimybė skaidyti šios kompozitus [44]. Tačiau buvo nustatyta, kad mėginių su

5 % pušies žievės užpildu svoris po 3 ir 6 mėnesių ekspozicijos dirvožemyje sumažėjo daugiau negu mėginių be užpildo ir siekė, atitinkamai, 49 % ir 67 %.

Kompozitų plėvelių su grūdų malimo atliekų užpildu bioskaidumo tyrimai parodė, kad užpildo koncentracija neturi didelės įtakos mėginių masės sumažėjimui. Tyrimo metu visų mėginių su grūdų malimo atliekų užpildu svoris kito panašiai, tik po 3 ir 6 mėnesių mėginių su 5 % užpildo kiekiu svoris sumažėjo ryškiausiai ir siekė, atitinkamai, 40 % ir 57 %.

Bioskaidumo tyrimų metu buvo nustatyta, kad didėjant fosfogipso užpildo koncentracijai mėginiuose, bioskaidumas didėja. Fosfogipsas yra mineralinė medžiaga tad nepraturtina polimerinių kompozitų mikroorganizmų mitybai reikalingomis organinėmis medžiagomis, tačiau praturtina dirvožemį mineralinėmis medžiagomis ir taip, netiesiogiai, veikiamas mikroorganizmų aktyvumas.

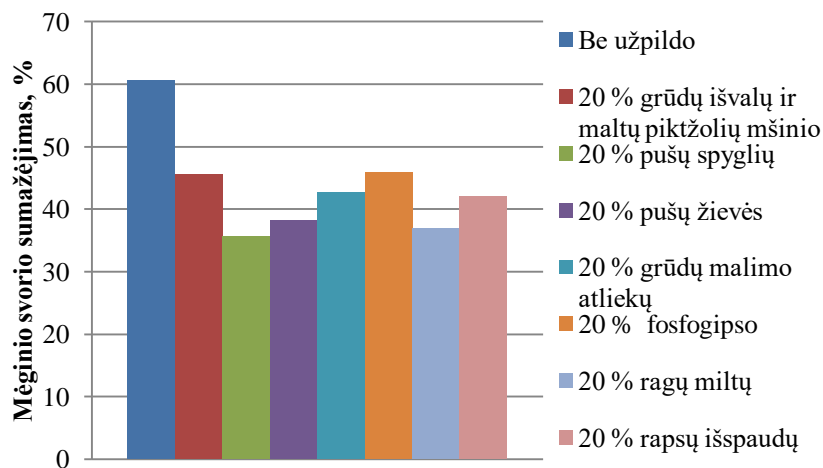
3.19 Pav. matyti, kad tiriant kompozitų su ragų miltų užpildu bioskaidumą, didinant užpildo koncentraciją mėginių bioskaidumas mažėja. Tai galima paaiškinti tuo, kad tai nėra labai tinkamas mikroorganizmų mitybos šaltinis.



3.19 pav. Kompozitų su ragų miltų užpildu svorio mažėjimas kompostuojant

Didžiausias ir sparčiausias bioskaidumas buvo nustatytas kompozitų mėginių su grūdų išvalų ir maltų piktžolių mišinio užpildu bei fosfogipsu. Jau po pirmų dviejų mėnesių šių mėginių svoris sumažėjo labiau nei kitų mėginių. Grūdų išvalos ir maltos piktžolės, kaip augalinės liekanos, yra įprastas ir lengvai įsisavinamas mikroorganizmų mitybos šaltinis, todėl jos gali būti sparčiai pradėtos skaidyti, dėl to mėginių svoris sumažėjo. Labiausiai sumažėjo mėginių su 5 % užpildo masė, po 3 ir 6 mėnesių bioskaidumo laipsnis buvo, atitinkamai, 47 % ir 52 %. Mėginių, kurių sudėtyje buvo 20 % užpildo, svorio sumažėjimas po 3 mėn. buvo 46 %, tačiau praėjus 6 mėnesiams

svoris sumažėjo tik iki 46 %. Tai gali būti paaiškinta netolygiu mikroorganizmų paplitimu dirvožemyje ir tuo jog buvo naudoti du skirtingi mėginiai.



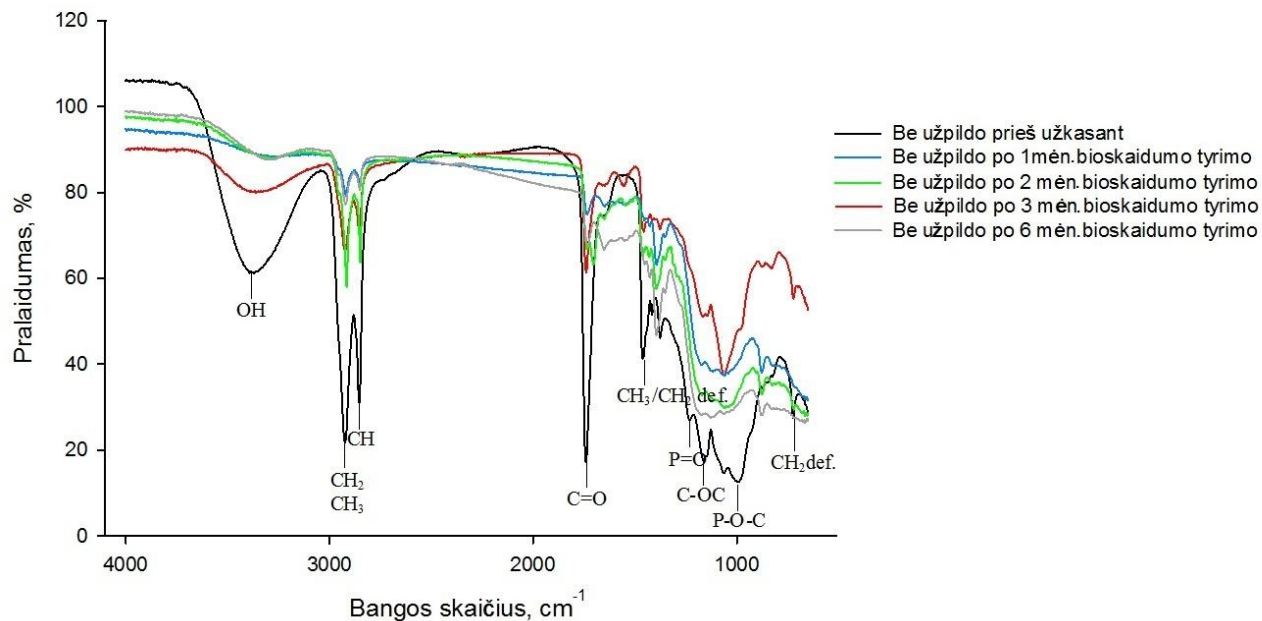
3.20 pav. Bandinio be užpildo ir bandinių su skirtingais užpildais svorio sumažėjimas per 6 mėnesius

Kaip matyti iš 3.20 paveikslo, labiausiai bioskaidūs yra bandiniai be užpildo ir su grūdų išvalų ir maltų piktžolių bei fosfogipso užpildais. O mažiausiai bioskaidūs yra kompozitų mėginiai su pušų žievės užpildu.

Literatūros šaltiniuose pateikiami kompozitų plėvelių iš judros aliejaus bioskaidumo rezultatai. Šie kompozitai per 3 mėnesius praranda tik 25 % masės, kai tuo tarpu kompozitai iš epoksidinto sėmenų aliejaus per 3 mėnesius praranda 45 % masės [21].

Nors kompozitų su skirtingais užpildais ir skirtingu užpildo kiekiu bioskaidumo laipsnis skyrėsi, tačiau tyrimų rezultatai parodė, kad polimeriniai kompozitai, pagaminti iš epoksidinto sėmenų aliejaus ir 1-hidroksietano-1,1-difosfono rūgšties vandeninio tirpalo yra bioskaidūs ir kompostuojami [9].

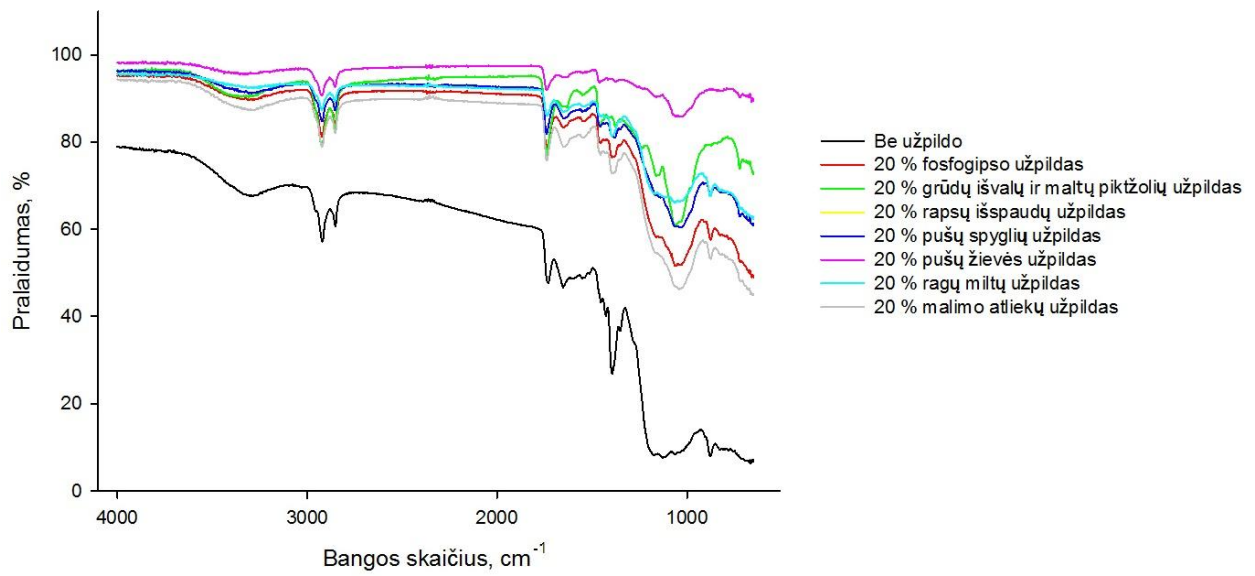
Atlikus bandinių IR spektroskopijos tyrimus prieš ir po bioskaidumo tyrimo, buvo pastebėta, jog daugiausiai pasikeitimų polimero struktūroje įvyksta per pirmąjį kompostavimo mėnesį, o per kitus mėnesius smailės pakinta nežymiai. 3.21 paveiksle pateikiami bandinių be užpildų IR spektrai. Analogiški spektrai buvo gauti tiriant polimerinių kompozitų bandinius, daugiau IR spektrų pateikiama 3 priede.



3.21 pav. Bandinių be užpildo IR spektrai

Ties 1000 cm^{-1} bangos skaičiumi yra P-O-C grupės smailė, $(1000\text{--}1500)\text{ cm}^{-1}$ bangos skaičiumi yra P=O ir C-O-C grupių smailės. Ties 1750 cm^{-1} bangos skaičiumi yra C=O ryšio smailė. Ties $(2750\text{--}3000)\text{ cm}^{-1}$ yra CH, CH₂, CH₃ grupių smailės, o $(3000\text{--}3500)\text{ cm}^{-1}$ yra OH grupės smailė.

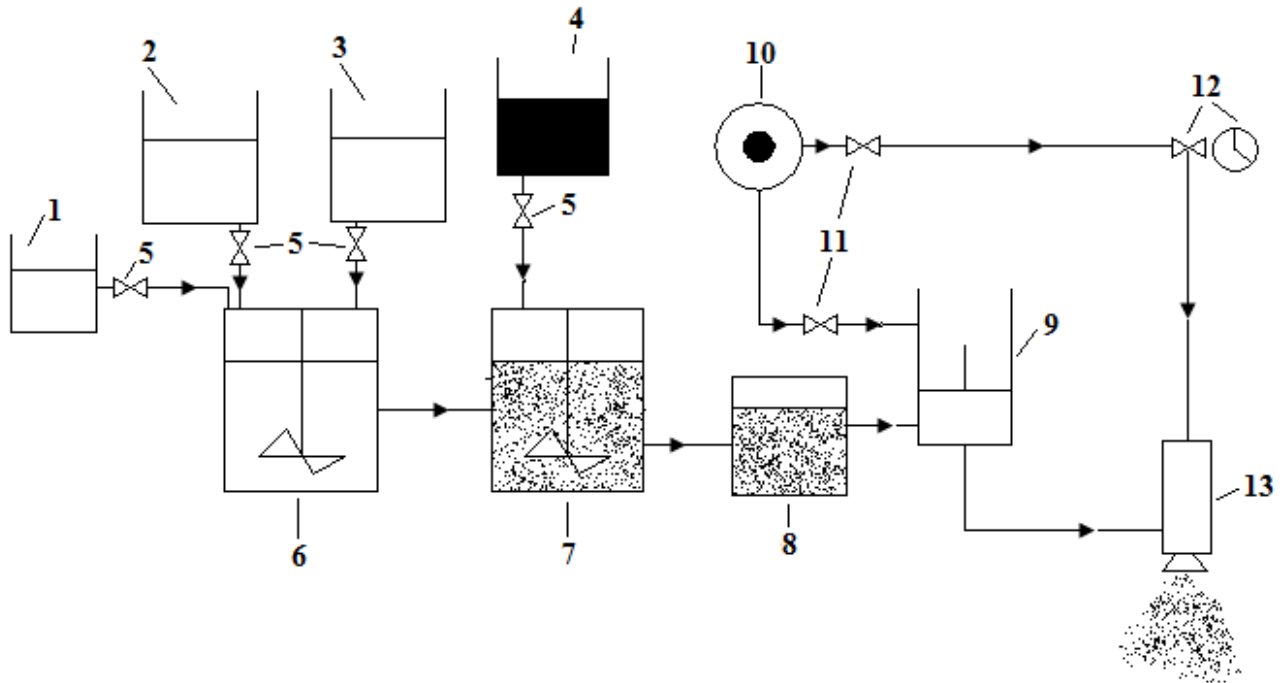
Kaip matyti 3.22 paveiksle, visų bandinių po 6 mėnesių IR spinduliuotės pralaidumas yra panašus, išskyrus bandinio be užpildo. Šie bandiniai buvo labiausiai skylantys, todėl ir pralaidumas po 6 mėnesių yra ne toks didelis kaip kompozito bandinių ar bandinių be užpildų prieš bioskaidumo tyrimą. Kitų bandinių skaidumas buvo panašus, tai matyti ir iš IR spektrų, bandinių su užpildais pralaidumas skiriasi nežymiai.



3.22 pav. Bandinio be užpildo ir bandinių su užpildais IR spektrai po 6 mėn. kompostavimo

4 REKOMENDACIJOS

Atlikus literatūros analizę, bei naudojantis atliktų tyrimų rezultatais buvo sukurta tinklinių polifosfatų dangų paruošimo technologinė schema. Technologinė schema pateikiama 4.1 paveiksle.



4.1 pav. Polimerinių kompozitų dangų, iš epoksidinto sėmenų aliejaus, etidroninės rūgšties ir pramonės atliekų užpildų, paruošimo technologinė schema

1 – distiliuoto vandens (praskiedimui) rezervuaras, 2 – epoksidinto sėmenų aliejaus rezervuaras, 3 – 1-hidroksietano-1,1-difosfono rūgšties vandeninio tirpalo rezervuaras, 4 – užpildų rezervuaras, 5 – dozatoriai, 6 – pradinių medžiagų (epoksidinto sėmenų aliejaus, etidroninės rūgšties ir vandens) maišyklė, 7 – mišinio (pradinių medžiagų ir užpildo) maišyklė, 8 – mišinio rezervuaras, 9 – stūmoklinė pompa, 10 – kompresorius su filtru, 11 – slėgio reguliatoriai, 12 – purškimo trukmės ir kiekio reguliavimo įtaisas, 13 – beoris purkštuvus.

Šis įrenginys yra periodinio veikimo. Pradinės medžiagos (epoksidintas sėmenų aliejus, 1-hidroksietano-1,1-difosfono rūgšties vandeninis tirpalas ir vanduo praskiedimui) yra supilamos į pradinių medžiagų rezervuarus (1, 2, 3), o gamtinės kilmės užpildas į užpildų rezervuarą (4). Iš

pradinių medžagų rezervuarų (1, 2, 3) pradinės medžiagos yra dozuojamos į maišyklę (6), kur maišymas vyksta apie 5 minutes. Iš pirmosios maišyklės (6), medžiagos patenka į antrąją maišyklę (7), kurioje yra pridodamas tam tikras užpildų kiekis (reikalingas užpildo kiekis yra matuojamas dozatoriumi (5)). Antroje maišyklėje (7) pradinių medžiagų mišinys yra sumaišomas su užpildų dalelėmis, maišymas vyksta apie 3 minutes. Iš antrosios maišyklės (7) medžiagų mišinys patenka į mišinio rezervuarą (8), o iš ten, prieš išpurškiant, mišinys paduodamas į stūmoklinę pompą (9).

Oras, patekęs į kompresorių (10), filtrų pagalba yra apvalomas nuo dulkių ir teršalų, tokiu būdu yra prailginamas įrenginio veikimo laikotarpis, nes nešvarumai esantys ore gali užkimšti ar kitaip pažeisti tam tikras aparato dalis. Apvalytas oras yra išskirstomas į du srautus. Pirmasis srautas keliauja į stūmoklinę pompą (9), kurios pagalba medžiagų mišinys nukeliauja į beorį purkštuvą (13). Antras oro srautas tiekiamas į purškimo trukmės ir kiekio reguliavimo įtaisą (12). Šis įtaisas sujungtas su beoriu purkštuvu (13) ir reguliuoja medžiagų mišinio srauto tiekimą ir sustabdymą. Reguliavimo įtaiso (12) signalas yra nukrepiamas į beorį purkštuvą (13) ir mišinys išpurškiamas ant dirvožemio. Beoriame purkštuve slėgis gali būti padidintas iki 15 kartų. Toks slėgis leidžia išpurkšti net labai klampus tirpalus.

Kadangi įrenginio veikimas ganėtinai nesudėtingas, jis gali būti montuojamas ant ratų ir mišinys gali būti purškiamas tiesiai ant dirvos.

5 DARBUOTOJŲ SAUGA IR SVEIKATA

Asmeninė apsauga

Kiekvienas dirbantis žmogus pirmiausia turi pasirūpinti savo ir aplinkinių saugaus darbo aplinka ir stengtis nepakenkti savo bei aplinkinių sveikatai. Kiekvienas žmogus turėtų užtikrinti, kad įrenginys veikia be defektų, nėra jokių nutekėjimų, perkaitimo, užsikimšimo. Norint išvengti įrenginio gedimų ir su gedimais susijusių nelaimingų atsitikimų, įrenginys turėtų būti reguliariai tikrinamas ir rasti gedimai likviduojami. Atsiradus įrenginio gedimams, nutekėjimams susidariusiose medžiagų balose darbuotojai gali paslysti ir susižeisti, kadangi įrenginyje yra naudojamas didelis slėgis, įrenginys gali sprogti ir mažos įrenginio šukės gali sužaloti dirbantįjį.

Šiame darbe naudojamos medžiagos gali daryti žalą sveikatai. Taip pat judančios įrenginio dalys, aukštas slėgis gali sukelti pavojų sveikatai ar net gyvybei. Todėl svarbu, jog darbuotojai žinotų kokias asmeninės apsaugos priemones turi naudoti ir jomis naudotųsi.

Asmeninės apsaugos priemonės skirtos darbuotoją apsaugoti ar sumažinti riziką pakenkti jų saugai ir sveikatai. Todėl darbuotojai turėtų dėvėti:

- Apsauginius akinius, kad smulkios užpildų dalelės ar rūgšties tirpalas nepatektų į akis ir nesukeltų pavojaus darbuotojo sveikatai.
- Pirštines, kad rūgšties tirpalas patekęs ant odos nepakenktų darbuotojo sveikatai.
- Apsaugines kaukes (respiratoriai), kad smulkios užpildų dalelės nepatektų į kvėpavimo takus ir tokiu būdu nesukeltų žalos darbuotojo sveikatai.

Cheminės medžiagos

Cheminės medžiagos yra skirstomos į pavojingas ir nepavojingas. Šiame darbe yra naudojamos tokios cheminės medžiagos:

- Epoksidintas sėmenų aliejus. Tai nepavojinga medžiaga.
- Etidroninės rūgšties vandeninis tirpalas. Tai pavojinga medžiaga. Ženklinama 5.1 pav. pateiktu ženklinimo būdu (pagal Europos Parlamento ir Tarybos reglamentą (EB) Nr. 1272/2008). Šis ženklinimas įspėja, jog medžiaga yra ėdi, ėsdina metalus, odą ir smarkiai pažeidžia akis. Todėl dirbant su šia medžiaga būtina naudoti asmeninės apsaugos priemones (apsaugines pirštines ir akinius). Reikėtų vengti tokios medžiagos patekimo į akis ar ant odos [45].

- Užpildų dalelės. Tai nėra cheminė medžiaga, tačiau smulkios dalelės patekusios į kvėpavimo takus gali padaryti žalos darbuotojo sveikatai. Todėl dirbant su smulkiais užpildų dalelėmis reikia naudoti asmeninio apsaugojimo priemones, apsaugines kaukes.



5.1 pav. Ėdžiosios medžiagos ženklavimas [45]

Priešgaisrinė sauga

Nors susidaręs produktas yra nedegus, tačiau atskirai kai kurios naudojamos medžiagos gali būti degios (pavyzdžiui naudojami sausi užpildai gali užsidegti). Taip pat gali perkaisti kai kurios aparato dalys ir dėl šių priežasčių kilti gaisras. Todėl visuomet reikėtų laikytis saugumo ir tikrinti ar nėra aplinkui išsibarsčiusių užpildų dalelių ir ar įrenginys veikia saugiai ir nesimato perkaitimo požymių.

Kilus gaisrui, jis gali būti gesinamas tokiais būdais:

- Skystomis gesinimo medžiagomis. Tokiomis kaip vanduo.
- Gesinimo dujomis. Tokiomis kaip anglies dioksidas, vandens garai.
- Biriomis gesinimo medžiagomis. Tokiomis kaip smėlis, gesinimo milteliai
- Gesinamoju audiniu.

Gesinant gaisrą visų pirma reikėtų atkreipti dėmesį į saugumą, ar gesindamas gaisrą nesukelsite daugiau žalos sau bei aplinkiniams. Taip pat reikėtų atkreipti dėmesį į tai kas dega, pavyzdžiui degančių elektros laidų nederėtų gesinti vandeniu, o didelio gaisro nepavyks užgesinti tik audiniu [46].

Pirmoji pagalba

Įvykus nelaimingam atsitikimui, pirmiausia reikėtų imtis pirmosios pagalbos veiksmų ir nedelsiant iškviešti greitąją pagalbą.

Pirmosios pagalbos veiksmai:

- Apsipylus rūgštimi, reikėtų pažeistą vietą plauti tekančiu vandeniu ir laukti greitosios pagalbos atvykimo.
- Užpildų dalelėms patekus į akis, jas derėtų praplauti tekančiu vandeniu ar specialiu akių plovimo skysčiu. Dulkių, užpildų dalelėms nepašalinus, reikėtų laukti atvykstančios greitosios pagalbos. Jei į akį pateko stiklo gabalėlis ar panašus svetimkūnis akies plauti tekančiu vandeniu negalima.
- Jei darbuotojas smarkiai įsipjauna ir teka kraujas, žaizdą derėtų aprišti ir užspausti švariu raiščiu, laikyti tą vietą kiek įmanoma pakeltą ir laukti medikų atvykimo.
- Darbuotojui nukritus ir susitrenkus galvą jį galima judinti tik įsitikinus, jog nepažeistas stuburas. Jei darbuotojas vemia, reikia žmogų paversti ant šono vienoje tiesėje. Jei galvoje yra žaizda, ją reikėtų atsargiai pridengti švariu tvarsčiu ir laukti greitosios medicininės pagalbos.

IŠVADOS

1. Suformuotos tinklinių polimerų kompozitų plėvelės su gamtinės kilmės pramonės atliekų užpildais.
2. Mišinių sluoksnių kietėjimo trukmė priklauso nuo temperatūros, užpildo rūšies, kiekio ir skiedimo. Didėjant užpildo kiekiui, sluoksnių kietėjimo trukmė ilgėja. Per 1 parą sluoksniai sukietėja (20–25) °C temperatūroje, esant 5 % skiedimui.
3. Didžiausiu polimero tinklo tankiu pasižymi bandiniai be užpildų. Pridedant į bandinius užpildų, polimero tinklo tankis mažėja ir priklauso nuo užpildo dalelių dydžio ir kiekio.
4. Kompozitų plėvelės yra linkusios atstumti vandenį. Pridedant užpildų ir didinant jų kiekį, vandens atstūmimas didėja.
5. Kompozitų brinkumas priklauso nuo užpildo rūšies ir kiekio. Didėjant užpildo kiekiui, brinkumas mažėja.
6. Kompozitų plėvelės sulaiko didžiąją dalį drėgmės dirvoje, o jų drėgmės pralaidumas nežymiai priklauso nuo užpildo rūšies.
7. Diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos metodu nustatyta, kad kompozitai yra amorfinės medžiagos ir jų stiklėjimo temperatūra yra (-2–6) °C.
8. Termogravimetrinės analizės metodu nustatyta, jog polimeriniai kompozitai yra termostabilūs ir jų destrukcijos temperatūra, esant 10 % masės nuostoliams, yra (200–240) °C.
9. Nustatius kompozitų plėvelių bandinių ribinį deguonies indeksą buvo įrodyta, jog jos yra mažiau degios, nei įprastinių sintetinių polimerų plėvelės.
10. Nustatyta, jog polimerinių kompozitų plėvelių tempiamasis stipris mažėja, pridedant užpildų ir didinant jų kiekį, o tamprumo modulio ir santykinės ištisos trūkio metu dydžiai priklauso nuo užpildo rūšies ir kiekio. Nors kompozitų plėvelės nepasižymi labai aukštomis tempiamojo stiprio ir tamprumo modulio reikšmėmis, bet jų santykinė ištisa trūkio metu yra beveik 10 kartų didesnė nei įprastinių plastikų.
11. Kompozitų bioskaidumas priklauso nuo užpildo rūšies. Per 6 mėnesius suyra apie (40–60) % kompozitų masės. Nustatyta, jog didžiausi struktūriniai pokyčiai įvyksta per pirmąjį kompostavimo mėnesį.

Naudota literatūra ir kiti informacijos šaltiniai

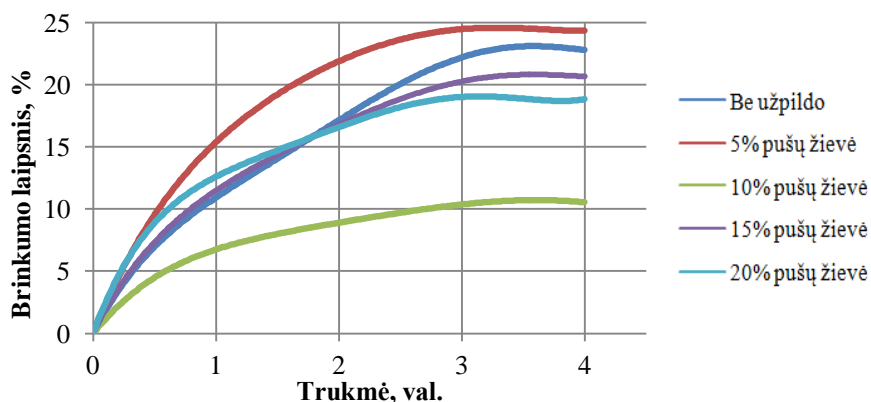
1. Michael, T., *Plastics and sustainability: towards a peaceful coexistence between bio-based and fossil fuel-based plastics*. 2012: Martin Scrivener. p. 273.
2. Scarascia-Mugnozza, G., et al., *Mechanical properties decay and morphological behaviour of biodegradable films for agricultural mulching in real scale experiment*. *Polymer Degradation and Stability*, 2006. 91: p. 2801–2808.
3. Costa, R., et al., *The use of biodegradable mulch films on strawberry crop in Portugal*. *Scientia Horticulturae*, 2014. 173: p. 65–70.
4. Mohanty, A.K., et al., *Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview*. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2000. 276/277: p. 1–24.
5. Greene, J.P., *Sustainable plastics: environmental assessments of biobased, biodegradable, and recycled plastics*. 2014. p. 145–147.
6. Zhang, C., et al., *Soy-castor oil based polyols prepared using a solvent-free and catalyst-free method and polyurethanes therefrom*. *Green Chemistry*, 2013. 15 (6): p. 1477–1484.
7. Avérous, L., et al., *Environmental silicate nano-biocomposites, green energy and technology*. 2012. Woodford, C. *Bioplastics and biodegradable plastics*. [viewed 2017 02 21]. Available from: <http://www.explainthatstuff.com/bioplastics.html>.
8. Song, J.H., et al., *Biodegradable and compostable alternatives to conventional plastics*. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 2009. 364(1526): p. 2127–2139, Center, P.S.L. *Composites*. 2003 [viewed 2017 03 05]; Available from: <http://www.pslc.ws/macrog/kidsmac/composit.htm>.
9. Schwede, K. *Harmonised standards for bioplastics*. 2014 [viewed 2017 03 20]; Available from: <http://www.european-bioplastics.org/>.
10. Miao, S., et al., *Vegetable-oil-based polymers as future polymeric biomaterials*. *Acta Biomaterialia*, 2014. 10: p. 1692–1704.
11. Yilmaz, Z.E., et al., *Polyphosphoesters: new trends in synthesis and drug delivery applications*. *Macromolecular Bioscience*, 2016. 16: p. 1745–1761.
12. Clock, C. *Polyphosphate*. 2016 [viewed 2017 03 22]; Available from: <http://www.sinoharvest.com/products/ammonium-polyphosphate.shtml>.
13. Eddy, D. *Carboxylic acids and carboxylic acids derivatives*. 2003 [viewed 2017 03 02]; Available from: <http://www.chem.latech.edu/~deddy/chem121/CarboxylicAcids.htm>.
14. Webster, D.C., E. Pavlacky, and C. Kovash, *Blocked bio-based carboxylic acids and their use in thermosetting materials*. 2014, Ndsu Research Foundation.
15. Gruzdevienė, E. *Ekologiškų sėmeninių linų perspektyvos*. 2010 [viewed 2017 02 16]; Available from: <http://www.manoukis.lt/mano-ukis-zurnalas/augalininkyste/2085-ekologisku-semeniniu-linu-perspektyvos>.
16. Liu, Z., et al., *Phosphoester cross-linked vegetable oil to construct a biodegradable and biocompatible elastomer*. *Soft Matter*, 2012. 8: p. 5888–5895.
17. Liu, Z., et al., *Cross-linked vegetable oil with covalently loaded dexamethasone: linear drug release for osteogenic induction of hBMSCs in vitro*. *Soft Matter*, 2013. 9: p. 5609–5615.
18. Huaqing, X., et al., *Preparation and characterization of degradable phosphoester copolymer*. *New Chemical Materials*, 2014. 3: p. 1–12.
19. Becker, G., et al., *Joining two natural motifs: catechol-containing poly(phosphoester)s*. *Biomacromolecules*, 2017. 18: p. 767–777.

20. George, G. *Linseed oil - its uses and limitations*. 2017 [viewed 2017 02 16]; Available from: <http://www.naturalhandyman.com/iip/infpai/inflin.html>.
21. Kasetaitė, S., et al., *Camelina oil- and linseed oil-based polymers with bisphosphonate crosslinks*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014. 131: p. 1–8.
22. Raquez, J.M., et al., *Thermosetting (bio)materials derived from renewable resources: A critical review*. *Progress in Polymer Science*, 2010. 35: p. 487–509.
23. Shogren, R.L., *Biodegradable Mulches from Renewable Resources*. *Biodegradable Mulches from Renewable Resources*, 2000. 16 (4): p. 33-47.
24. Shogren, R.L., et al., *Biodegradation behavior of some vegetable oil-based polymers*. *Journal of Polymers and the Environment*, 2004. 12: p. 173–178.
25. Sharmin, E., S.M. Ashraf, and S. Ahmad, *Synthesis, characterization, antibacterial and corrosion protective properties of epoxies, epoxy-polyols and epoxy-polyurethane coatings from linseed and Pongamia glabra seed oils*. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2007. 40: p. 407–422.
26. *Vegetable Oil Polymer Production*. 2017 [viewed 2017 03 15]; Available from: <https://vegetableoilbasedpolymers.wikispaces.com/4.+Vegetable+Oil+Polymer+Production>.
27. Zhang, C., et al. *Vegetable oil-based polymeric materials*. 2017 [viewed 2017 03 03]; Available from: <https://polycomp.mse.iastate.edu/vegetable-oil-based-polymeric-materials/>.
28. Morgan, A.W., *Biodegradable mulch mat*. 2001.
29. Singh, N.B., S. Rai, and S. Agarwal, *Polymer nanocomposites and Cr(VI) removal from water*. *Nanoscience & Technology*, 2014. 1 (1): p. 1–10.
30. *Composite Materials Development*. Educational Technology Research and Development 2012 [viewed 2017 03 24]; Available from: <http://www.aid-n.com/what-are-composite-materials-and-the-function/composite-materials-development/>.
31. Kessler, M.R., *Polymer matrix composites: a perspective for a special issue of polymer reviews*. *Polymer Reviews*, 2012. 52:3: p. 229–233.
32. Treinyte, J., et al., *Polymer composites from poly(vinyl alcohol), horn meal and crude glycerol for mulching coatings*. *Vaste and Biomass Valorization*, 2016.
33. Vox, G., et al., *Biodegradable films and spray coatings as eco-friendly alternative to petrochemical derived mulching films*. *Journal of Agricultural Engineering*, 2013. XLIV(s2):e44: p. 221–225.
34. *Practical Applications : Insecticide Spray*. Bernoulli's Principle 2015; Available from: <http://www.instructables.com/id/Bernoullis-Principle/step11/Practical-Applications-Insecticide-Spray/>.
35. Sartore, L., G. Vox, and E. Schettini, *Preparation and performance of novel biodegradable polymeric materials based on hydrolyzed proteins for agricultural application*. *Journal of Polymers and the Environment*, 2013.
36. Sawa, J., *Assessment of the usefulness of patternators for the control of the technical state of the crop sprayers in use*. *Electronic Journal of polish Agricultural Universities*, 1999.
37. Cocchietto, M., et al., *Microencapsulation of bioactive principles with an airless spray-gun suitable for processing high viscous solutions*. *Journal of Functional Biomaterials*, 2013. 4: p. 312–328.
38. Dzenajavičienė, E., et al., *Miško biokuro išteklių potencialo ir gamybos modeliavimas*. *Energetika*, 2013. 59: p. 129–143 ,Shaikh, S. and M.A. Patil, *Production and utilization*

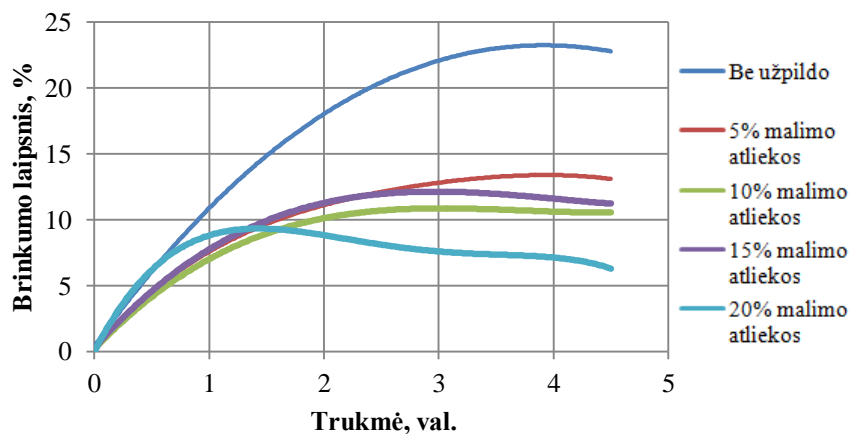
- strategies of organic fertilizers for organic farming: an eco-friendly approach*. International Journal of LifeScience & Pharma Research, 2013. 3(2): p. L1–L5.
39. Shogren, R.L., *Preparation and characterization of a biodegradable mulch: paper coated with polymerized vegetable oils*. Journal of Applied Polymer Science, 1999. 73: p. 2159–2167.
 40. Smith, K.A., et al., *Soil and Environmental Analysis: Physical methods*. 2000: Marcel Dekker, Inc. 636.
 41. departamentas, L.s., *Plastikai. Mikroorganizmų poveikio įvertinimas (ISO 846:1997)*. 1999.
 42. Patil, P.D., et al., *Biodiesel production from waste cooking oil using sulfuric acid and microwave irradiation processes*. Journal of Environmental Protection, 2012. 3 (1): p. 107–113.
 43. Younis, A.A., *Flammability properties of polypropylene containing montmorillonite and some of silicon compounds*. Egyptian Journal of Petroleum, 2017. 26: p. 1–7.
 44. Kokalisburelle, N. and R. Rodriguezkabana, *Effects of pine bark extracts and pine bark powder on fungal pathogens, soil enzyme activity and microbial populations*. Biological Control, 1994. 4(3): p. 269–276.
 45. *CLP – cheminių medžiagų ir mišinių klasifikavimas, ženklavimas ir pakavimas*. 2017 [viewed 2017 05 09]; Available from: <https://osha.europa.eu/lt/themes/dangerous-substances/clp-classification-labelling-and-packaging-of-substances-and-mixtures>.
 46. Available from: http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:ZIrVYUKWbjAJ:techno.su.lt/~rimovskis/esm_medziaga/6_esm_gesinimas.pdf+&cd=12&hl=lt&ct=clnk&gl=t.

Priedai

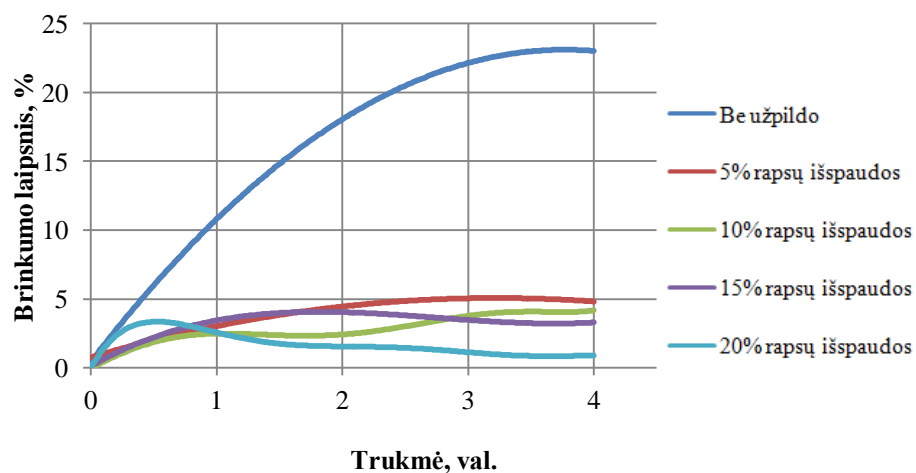
1 priedas



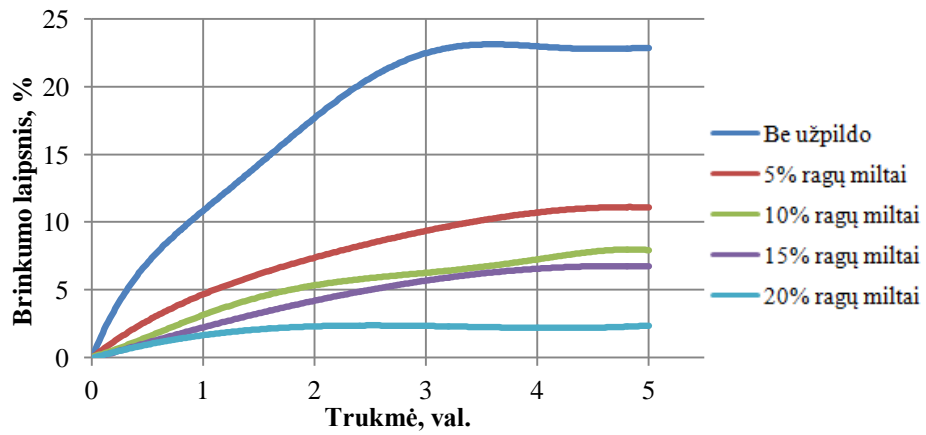
0.1 pav. Bandinių su pušų žievės užpildu brinkumo laipsnio priklausomybė nuo trukmės



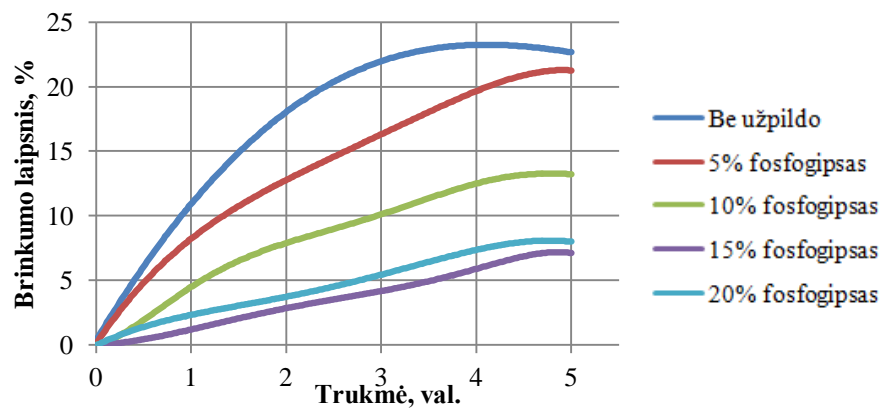
0.2 pav. Bandinių su malimo atliekų užpildu brinkumo laipsnio priklausomybė nuo trukmės



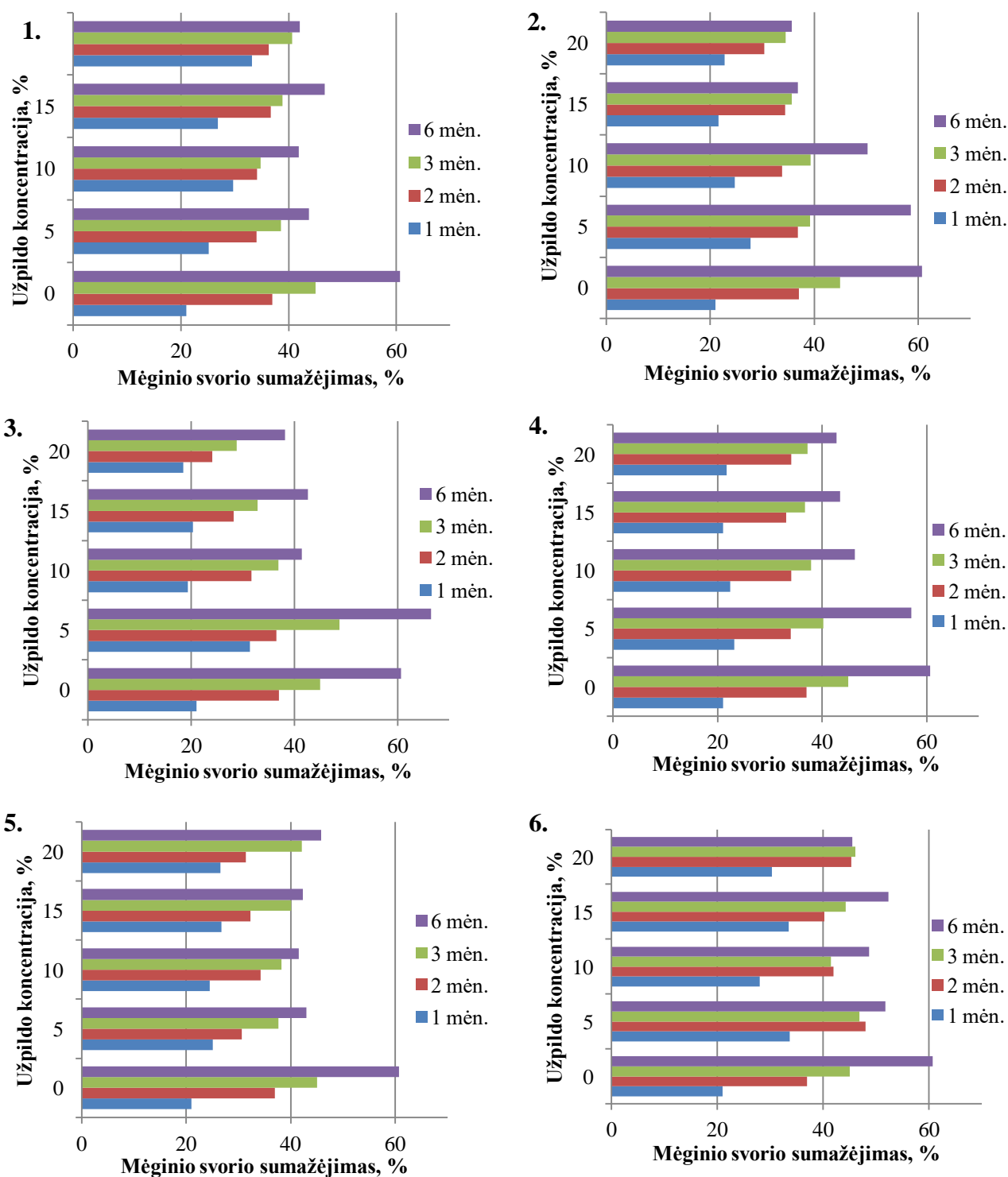
0.3 pav. Bandinių su rapsų išspaudų užpildu brinkumo laipsnio priklausomybė nuo trukmės



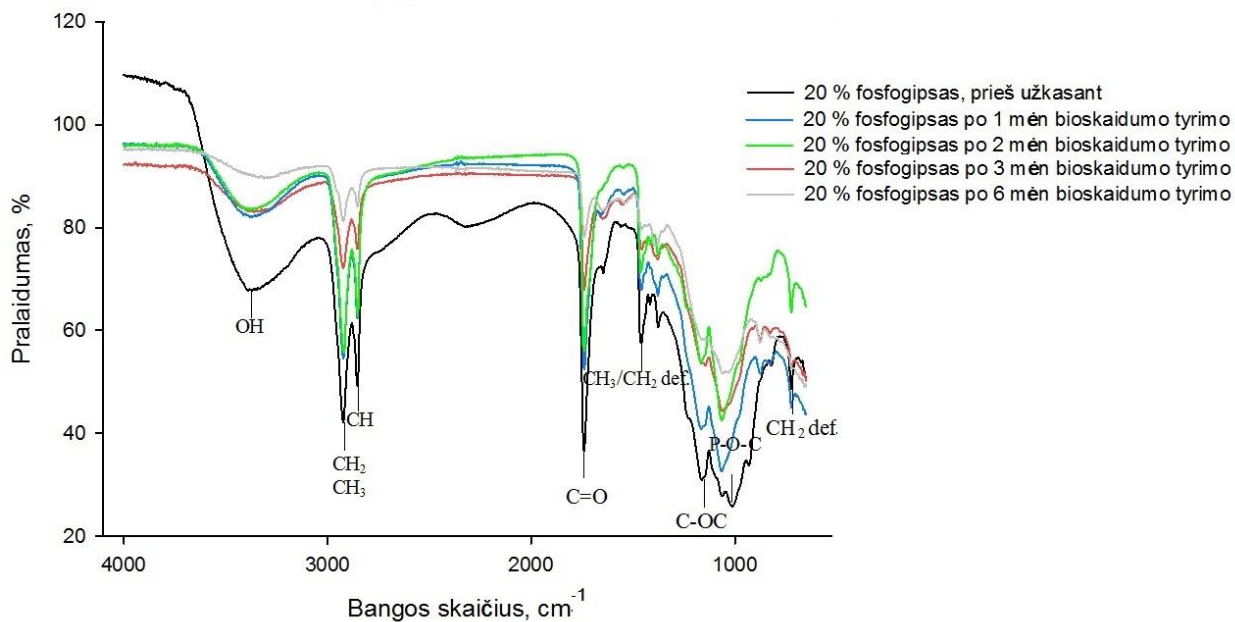
0.4 pav. Bandinių su rapsų išspaudų užpildu brinkumo laipsnio priklausomybė nuo trukmės



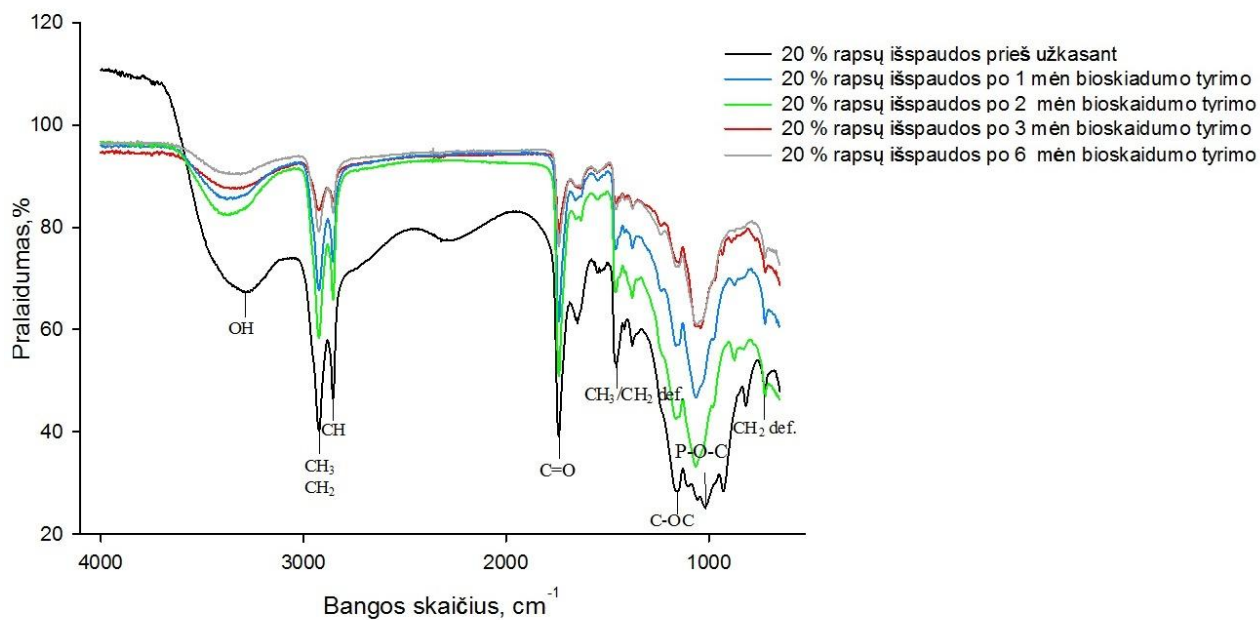
0.5 pav. Bandinių su fosfogipso užpildu brinkumo laipsnio priklausomybė nuo trukmės



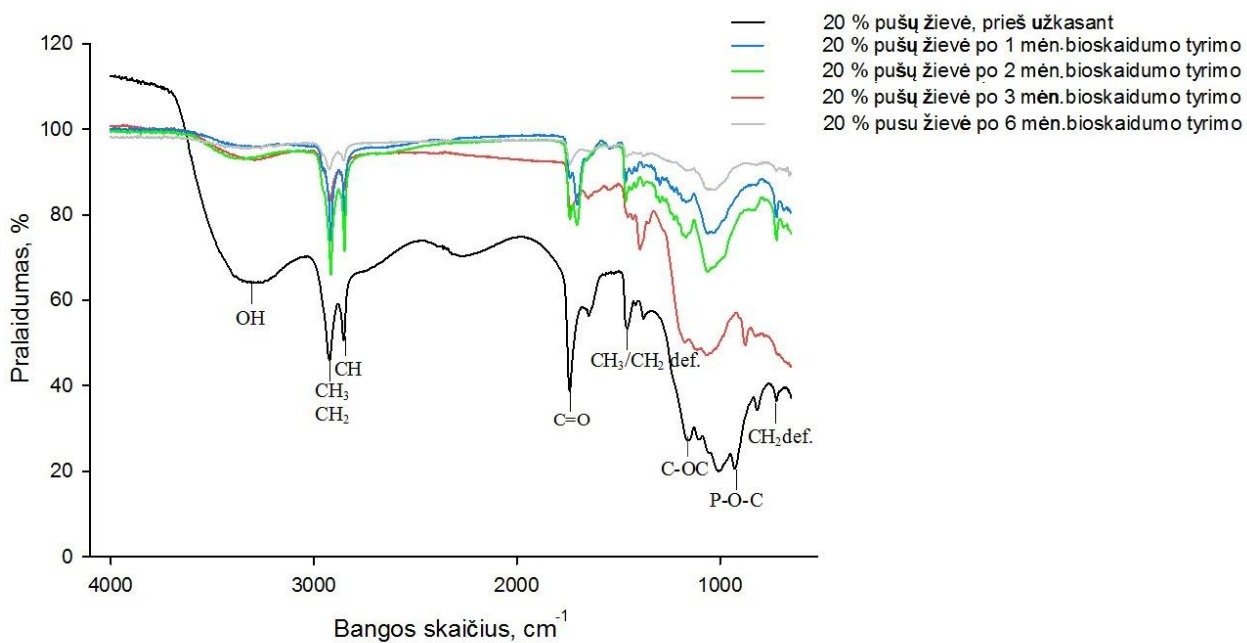
0.6 pav. Kompozitų plėvelių bandinių svorio mažėjimas kompostuojant po 1 mėn., 2 mėn., 3 mėn. ir 6 mėn. 1 – bandiniai be užpildo ir su rapsų išspaudų užpildu, 2 – bandiniai be užpildo ir su pušų spyglių užpildu, 3 – bandiniai be užpildo ir su pušų žievės užpildu, 4 – bandiniai be užpildo ir su grūdų malimo atliekų užpildu, 5 – bandiniai be užpildo ir su fosfogipso užpildu, 6 – bandiniai be užpildo ir su grūdų išvalų ir maltų piktžolių užpildu.



0.7 pav. Bandinių su fosfogipso užpildu IR spektrai prieš bioskaidumo tyrimą ir po 1 mėn., 2 mėn., 3 mėn. ir 6 mėn. bioskaidumo tyrimo



0.8 pav. Bandinių su rapsų išspaudų užpildu IR spektrai prieš bioskaidumo tyrimą ir po 1 mėn., 2 mėn., 3 mėn. ir 6 mėn. bioskaidumo tyrimo



0.9 pav. Bandinių su pušų žievės užpildu IR spektrai prieš bioskaidumo tyrimą ir po 1 mėn., 2 mėn., 3 mėn. ir 6 mėn. bioskaidumo tyrimo

Konferencijos

Šis darbas buvo pristatytas dviejose konferencijose:

1. J. Vaičekauskaitė, J. Ostrauskaitė, „Sėmenų aliejaus tinklinių polifosfatų kompozitų plėvelės“, studentų mokslinėje konferencija „Chemija ir cheminė technologija“, 2017, Kaunas, KTU cheminės technologijos fakultetas.
2. J. Vaičekauskaitė, J. Ostrauskaitė, R. Kublickas, V. Gražulevičienė, E. Malachovskienė, D. Bridžiuvienė, „Biodegradable Polymeric Composites Filled With Industrial Materials for Mulching Coatings“, tarptautinė konferencija „Chemistry and Chemical Technology“, 2017, Kaunas, KTU cheminės technologijos fakultetas.