

LIETUVOS ENERGETIKOS INSTITUTAS

ŠARŪNAS VARNAGIRIS

POLISTIRENINIO PUTPLASČIO
PAVIRŠIAUS IR TŪRINIŲ SAVYBIŲ
MODIFIKAVIMAS PANAUDOJANT SILICIO
IR TITANO OKSIDŲ JUNGINIUS

Daktaro disertacija
Energetika ir termoinžinerija (06T)

2017, Kaunas

Disertacija rengta 2013–2017 m. Lietuvos energetikos instituto Vandenilio energetikos technologijų centre vykdant projektą „Polistireninio putplasčio paviršiaus savybių modifikavimas panaudojant nanokristalinių oksidų dangas“ (NANOPUTPLAST; projekto Nr.: VP1–3.1–SMM–10–V–02–019).

Mokslinis vadovas:

Dr. Darius Milčius (Lietuvos energetikos institutas, technologijos mokslai, energetika ir termoinžinerija – 06T).

Interneto svetainės, kurioje skelbiama disertacija, adresas:

<http://ktu.edu>

Redagavo:

Stefanija Skebienė

© Š. Varnagiris, 2017
ISBN 978-609-02-1404-6

Leidinio bibliografinė informacija pateikiama Lietuvos nacionalinės Martyno Mažvydo bibliotekos Nacionalinės bibliografijos duomenų banke (NBDB)

TURINYS

ĮVADAS.....	7
1. LITERATŪROS APŽVALGA.....	10
1.1. Polistireninio putplasčio gamyba	10
1.2. Pagrindinės fizikinės polistireninio putplasčio charakteristikos	12
1.3. Aplinkos poveikis polistireniam putplasčiui	13
1.4. Polistireninio putplasčio degumas.....	16
1.4.1. Liepsnai atsparios medžiagos.....	18
1.4.1.1. Halogenų pagrindo medžiagos	20
1.4.1.2. Fosforo pagrindo medžiagos	20
1.4.1.3. Azoto pagrindo medžiagos.....	21
1.4.1.4. Neorganinės medžiagos.....	21
1.5. Polistireninio putplasčio rinka ir panaudojimas	21
1.6. Titano dioksidas	22
1.7. Silicio dioksidas	26
1.8. Polistireninio putplasčio savybių keitimas	28
1.8.1. Paviršiaus aktyvacija.....	28
1.8.2. Plazminis poveikis.....	30
1.8.3. Dangų formavimas	32
1.8.4. Magnetroninis dulkinimas	34
1.8.5. Priemaišų įterpimas į medžiagos tūrį	37
1.9. Polistireninio putplasčio perdirbimas ir pakartotinis panaudojimas.....	39
1.10. Literatūros apžvalgos apibendrinimas.....	41
1.11. Disertacijos autoriaus indėlis į nagrinėjamą problematiką.....	42
2. TYRIMO METODAI IR ĮRENGINIAI.....	43
2.1. Metodologijos pasirinkimas ir pagrindimas	43
2.2. Dangų formavimas	44
2.2.1. Paviršinės energijos keitimas	44
2.2.2. Dangų formavimas polistireninio putplasčio paviršiuje ir ant pirminių polistireno grūdelių.....	45
2.2.3. Polistireninio putplasčio gamyba iš pirminių polistireno grūdelių su suformuotomis dangomis	47
2.3. Analizės metodai	48

2.3.1. Paviršiaus energijos kokybinis įvertinimas	48
2.3.2. Paviršiaus morfologijos tyrimas	49
2.3.3. Paviršiaus elementinės sudėties tyrimas.....	50
2.3.4. Cheminių ryšių analizė	51
2.3.5. Kristalografinis modifikuotų sluoksnių tyrimas	52
2.3.6. Atsparumo aukštai temperatūrai tyrimas.....	53
2.3.7. Atsparumo gniuždymui tyrimas	54
2.3.8. Drėgmės įgerties matavimas	55
2.3.9. Fotokatalitinių savybių tyrimas	56
2.3.9.1. Metilo mėlio skaidymas	56
2.3.9.2. Poveikio <i>Escherichia coli</i> bakterijoms tyrimas	58
3. TYRIMO REZULTATAI IR JŲ ANALIZĖ	59
3.1. Žemo slėgio poveikis polistireniniam putplasčiui.....	59
3.2. Polistireninio putplasčio paviršiaus savybių keitimas plazminiu poveikiu.....	61
3.3. Dangų formavimo ant polistireninio putplasčio tyrimų analizė	64
3.3.1. Polistireninio putplasčio su SiO ₂ dangomis tyrimai.....	64
3.3.2. Polistireninio putplasčio su TiO ₂ dangomis tyrimai.....	70
3.4. Polistireninio putplasčio su įterptomis į tūrį priemaišomis tyrimų analizė	80
3.4.1. Polistireninio putplasčio su įterptomis į tūrį SiO ₂ priemaišomis tyrimai.....	80
3.4.2. Polistireninio putplasčio su įterptomis į tūrį TiO ₂ priemaišomis tyrimai.....	84
3.4.3. Polistireninio putplasčio su įterptomis priemaišomis tūrinių savybių palyginimas.....	88
3.5. Pirminių polistireno grūdelių panaudojimas bakterijų gyvybingumui mažinti.....	90
3.6. Darbe naudotos technologijos pritaikymo praktikoje galimybių – rekomendacijų aptarimas	95
IŠVADOS	96
LITERATŪRA	98
MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS	112

ŽYMĖJIMAI

ac	atominė koncentracija atominiais %
c	koncentracija g/l
cs	kristalitų dydis m
c ₀	tirpalo koncentracija pradinio laiko momentu g/l
d	skersmuo m
d _{hkl}	atstumas tarp atominių plokštumų m
E _k	elektronų kinetinė energija eV
E _r	elektrono ryšio su atomu energija eV
h	storis m
hv	rentgeno spindulių energija eV
I	srovė A
j	jonų srovės tankis mW/cm ²
k	pirmos eilės reakcijos greičio konstanta min. ⁻¹
K	kaloringumas J/m ³
m	masė kg
m _d	polistireninio putplasčio bandinio masė po įgerties eksperimento kg
m _s	polistireninio putplasčio bandinio masė prieš įgerties matavimą kg
n	difragavusio spindulio eilė
n _e	elektronų tankis m ⁻³
n ₀	neutralių dalelių tankis m ⁻³
p	slėgis Pa
p _d	darbinis dujų slėgis Pa
p _p	pradinis slėgis Pa
P	galia W
S	paviršiaus plotas m ²
S' _{Si2p}	Si2p smailės dviejų dedamųjų plotų santykis
S' _{O1s}	O1s smailės dviejų dedamųjų plotų santykis
t	laikas val.
T	temperatūra °C
T _e	elektronų temperatūra K
T _j	jonų temperatūra K
T ₀	neutralių dalelių temperatūra K
U	įtampa V
v	tūris l
w	santykinė drėgmė %
w _d	drėgmės įgertis %
Wa	adhezijos darbas J
α	jonizacijos laipsnis
α _{PP}	polistireninio putplasčio plėtimosi koeficientas °C ⁻¹
α _{SiO2}	silicio dioksido plėtimosi koeficientas °C ⁻¹
γ _K	kietos fazės įtempis N/m
γ _{K/G}	kietos fazės / garų fazės paviršiaus įtempis N/m
γ _{K/S}	kietos fazės / skystos fazės paviršiaus įtempis N/m
γ _S	skystos fazės įtempis N/m

$\gamma_{S/G}$	skystos fazės / garų fazės paviršiaus įtempis N/m
Δh_{B-K}	atstumas tarp bandinio ir katodo m
Δh_{B-L}	atstumas tarp bandinio ir lempos m
Δh_{B-P}	atstumas tarp bandinio ir plazmos generavimo elektrodo m
ΔE_{r-O1s}	ryšio energijos skirtumas tarp dviejų O1s smailės dedamųjų eV
ΔE_{r-Si2p}	ryšio energijos skirtumas tarp dviejų Si2p smailės dedamųjų eV
θ_{hkl}	difragavusios bangos kampas °
Θ	drėkinimo kampas °
λ	šilumos laidumas mW/m×K
λ_B	bangos ilgis nm
ν	dažnis Hz
ρ	tankis kg/m ³
σ	santykinė deformacija %

SANTRUMPOS

ADG	aukšto dažnio generatorius
DGIŠŠ	didelio galios impulso srovės šaltinis
EDS	energijos dispersijos spektroskopas
EDTAR	etilendiamintetraacto rūgštis
EPPGA	Europos polistireninio putplasčio gamintojų asociacija
<i>E. coli</i>	<i>Escherichia coli</i>
INSŠ	impulsinis nuolatinės srovės šaltinis
LAM	liepsnai atsparios medžiagos
LPS	lipopolisacharidas
MD	magnetrininis dulkinimas
MM	metilo mëlis
MSPA	metinis sudėtinis pajamų augimas
NSŠ	nuolatinės srovės šaltinis
PP	polistireninis putplastis
PPG	peptidoglikanas
PrPG	pirminiai polistireno grūdeliai
RDSŠ	radijo dažnio srovės šaltinis
RSD	rentgeno spindulių difraktometras
RSFS	rentgeno spindulių fotoelektroninis spektroskopas
SEM	skenuojantis elektroninis mikroskopas
SiO ₂	silicio dioksidas
TiO ₂	titano dioksidas
UV	ultravioletinė spinduliuotė
VDKŠŠ	vidutinio dažnio kintamosios srovės šaltinis

IVADAS

Darbo aktualumas

Per pastaruosius keletą dešimtmečių energinis efektyvumas tapo esminiu iššūkiu daugelyje pramonės ar namų ūkio sektorių. ES parengtoje 2020 m. energetikos strategijoje ypač akcentuojamas energinio efektyvumo didinimas ir darnios energetikos vystymas. Pastaraisiais metais priimama vis daugiau įstatymų, skatinančių energijos suvartojimo mažinimą. 2010 m. ES paskelbtoje pastatų energinio naudingumo direktyvoje (2010/31/ES), kaip ir 2012 m. energijos vartojimo efektyvumo direktyvoje (2012/27/ES), kalbama apie pastatų energinį efektyvumą ir pabrėžiama, jog apie 40 % Europoje suvartojamos energijos priskiriama naujų bei senų pastatų reikmėms. Direktyvose skatinama pastatų statybos ar renovacijos metu naudoti termoizoliacinėmis savybėmis pasižyminčias medžiagas, kad būtų kuo labiau sumažintos pastatų energinės sąnaudos.

Viena pagrindinių termoizoliacinių medžiagų, naudojamų pastatų renovacijos ar statybos metu – polistireninis putplastis (PP). PP yra pigi, lengva, netoksinė, biologiškai inertinė, neskestanti bei sąlyginai nesudėtingai pagaminama medžiaga. Polistireninis putplastis yra labiausiai naudojama medžiaga iš visų termoizoliacinių savybėmis pasižyminčių medžiagų, naudojamų pastatams šiltinti. Kiekvienais metais ne tik Europoje, bet ir visame pasaulyje PP sunaudojama vis daugiau.

Viena pagrindinių polistireninio putplasčio neigiamų savybių yra jo degumas. Europos polistireninio putplasčio gamintojų asociacija (EPPGA) pabrėžia degumo problematiką, skatindama PP gamybos metu naudoti liepsnai atsparias medžiagas (LAM). Dabar labiausiai paplitusios LAM, naudojamos PP gamybos metu, yra halogenų pagrindo bei fosforo pagrindo. Kai PP su liepsnai atspariomis medžiagomis yra veikiamas liepsnos ar aukštos temperatūros, į aplinką išskiriami toksiniai junginiai, kurie kenkia ne tik aplinkai, bet ir žmogaus sveikatai. Kaip alternatyva tokiems junginiams gali būti naudojamos neorganinių medžiagų pagrindo LAM (pvz., SiO₂). Tokie junginiai, kontaktuodami su liepsna, išskiria gerokai mažiau toksinų ir yra priskiriami aplinkai draugiškiems junginiams. Tačiau atlikus literatūros analizę paaiškėjo, jog silicio dioksido panaudojimas polistireninio putplasčio atsparumui liepsnai didinti yra menkai ištirtas.

Kita problema, susijusi su polistireninio putplasčio panaudojimu pastatams šiltinti, yra drėgmės įgertis. Ilgėjant eksploatacijos laikui drėgmės įgertis didėja, o tai skatina ir polistireninio putplasčio šiluminį laidumą. Nors drėgmės įgerties tyrimų yra atlikta gana nemažai, tačiau būdų šiai problemai spręsti praktiškai nepateikiama.

Polistireninis putplastis plačiai naudojamas ne tik pastatams šiltinti, bet ir pakavimo tikslais, taigi galima sukurti pakuotes, kurios minimizuoja aplinkos temperatūros poveikį transportuojamiems bei saugomiems daiktams. Be to, PP naudojamas maistui, medicininei įrangai ir kt. pakuoti. Būtent minėtose srityse yra labai svarbus pakavimo medžiagų sterilumas apsaugant pakuojamą įrangą ar maistą nuo bakterijų užkratų. Pagrindinis ir labiausiai pasaulyje tyrinėjamas junginys, kurį bandoma pritaikyti bakterijų gyvybingumui mažinti bei fotokataliniams procesams

inicijuoti, yra titano dioksidas (TiO_2). TiO_2 kartu su polistireniniu putplasčiu gali būti naudojamas ne tik maisto ar medicinos pramonėje, bet ir vandens valyme ar kitose srityse, kur reikalingas bakterijų skaidymas. Tačiau atlikus literatūros analizę, kaip ir SiO_2 junginio atveju, paaiškėjo, jog informacijos apie TiO_2 dangas ant polistireninio putplasčio yra gana mažai. Pagrindinė problema, stabdanti dangų formavimo ant PP tyrimus, yra tai, jog polistireninis putplastis yra termiškai jautri medžiaga, turinti mažą paviršiaus energiją. Šios savybės riboja dangų formavimo ant PP paviršiaus galimybes.

Norint suformuoti dangas PP paviršiuje ar ant pirminių polistireno grūdelių, reikia technologijų, leidžiančių tai atlikti žemesnėje nei PP stiklėjimo temperatūroje. Be to, norint užtikrinti gerą formuojamų dangų sukibimą su polistireniniu putplasčiu, prieš dangų formavimą būtina padidinti PP paviršiaus energiją.

Vienas nedaugelio metodų, tinkamų šiai problemai spręsti, yra žematemperatūros plazmos panaudojimas. Taikant šį metodą galima atlikti PP paviršiaus aktyvacijos procesą, taip padidinant paviršinę energiją, bei dangų formavimą žemesnėje nei $100\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje. Atlikus mokslinės literatūros apžvalgą paaiškėjo, jog informacijos apie PP paviršiaus aktyvacijos procesą ar $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ dangų formavimą ant polistireninio putplasčio paviršiaus yra gana mažai. Taigi, siekiant efektyviai taikyti žematemperatūros plazmos technologijas dangų formavimui ant termiškai jautrių padėklų, tokių kaip polistireninis putplastis, reikia papildomų tyrimų, galinčių atskleisti šio metodo potencialą.

Šio darbo tyrimo objektas – oksido pagrindo dangų formavimas ant pirminių polistireno granuliu ir polistireninio putplasčio plokščių.

Darbo tikslas ir uždaviniai

Naudojant žematemperatūros plazmos technologijas sukurti naujas SiO_2 ir TiO_2 priemaišų įterpimo į polistireninio putplasčio tūrį bei dangų formavimo ant paviršiaus technologijas, siekiant pagerinti polistireninio putplasčio atsparumą aukštai temperatūrai, drėgmės įgerčiai ir biologinių objektų poveikiui.

Tikslui pasiekti buvo iškelti šie uždaviniai:

1. Naudojant plazmines technologijas sukurti metodą, leidžiantį pagerinti oksido pagrindo klasterių adheziją prie polistireninio putplasčio paviršiaus.
2. Taikant fizikinio nusodinimo metodą sukurti technologiją, leidžiančią formuoti dangas polistireninio putplasčio ir pirminių polistireno grūdelių paviršiuje.
3. Suformuoti ant polistireninio putplasčio paviršiaus SiO_2 dangas, didinančias atsparumą aukštai temperatūrai, bei ištirti gautų dangų struktūrą.
4. Suformuoti ant polistireninio putplasčio paviršiaus TiO_2 dangas, pasižyminčias fotokatalitinėmis savybėmis, bei ištirti gautų dangų struktūrą.
5. Suformuoti SiO_2 dangas ant pirminių polistireno grūdelių, juos išpūsti, sujungti į vieną plokštę bei ištirti gautų struktūrų atsparumo gniuždant ir drėgmės įgerties savybes.
6. Suformuoti TiO_2 dangas ant pirminių polistireno grūdelių, juos išpūsti, sujungti į vieną plokštę bei ištirti gautų struktūrų atsparumo gniuždant ir drėgmės įgerties savybes.

Darbo mokslinis naujumas

Sukurta ir patentuota žematemperatūrės plazmos technologija, skirta polistireninio putplasčio ir pirminių polistireno grūdelių paviršiaus aktyvacijai bei oksido pagrindo dangoms formuoti, leidžianti pagerinti tūrines ir paviršines polistireninio putplasčio savybes. Atlikti tyrimai dangų formavimo srityje leidžia pagilinti teorines ir praktines žinias dangų formavimo ant polimerų srityje.

Praktinė darbo reikšmė

Šio darbo metu sukaupta informacija yra reikšminga atliekant medžiagų paviršiaus aktyvaciją bei formuojant oksido pagrindo dangas polimerų paviršiuje. Polistireninis putplastis su SiO₂ dangomis pritaikomas ten, kur yra trumpalaikis aukštos temperatūros poveikis. Polistireninis putplastis su TiO₂ dangomis pritaikomas šaldytuvų pramonei, medicinai, vandens valymui, kur reikia polistireninio putplasčio, pasižyminčio antibakterinėmis savybėmis. Polistireninis putplastis su įterptomis SiO₂ ar TiO₂ priemaišomis į tūrį pritaikomas ten, kur reikia mažesnės drėgmės įgerties ar geresnės atsparumo gniuždymui savybės, palyginus su standartiniu polistireniniu putplasčiu.

Ginamieji disertacijos teiginiai

1. Plazminis poveikis yra tinkamas metodas hidrofobinių polistireninio putplasčio paviršių paversti superhidrofiliniu. Šios superhidrofilinės savybės, esant normalioms atmosferos sąlygoms, išsilaiko apie 48 val.
2. Magnetroninis dulkinimas, naudojant impulsinį srovės šaltinį, yra tinkamas metodas oksido pagrindo dangoms formuoti ant termiškai jautrių padėklų.
3. Tolygiai suformuotos SiO₂ dangos polistireninio putplasčio paviršiuje padidina atsparumą aukštos temperatūros (160 °C) poveikiui.
4. Suformuotos TiO₂ dangos polistireninio putplasčio paviršiuje pasižymi fotokatalitinėmis–antibakterinėmis savybėmis.
5. Įterptos SiO₂ priemaišos nėra tinkamos polistireninio putplasčio apsaugai nuo aukštos temperatūros (160 °C) poveikio.
6. Polistireninio putplasčio atsparumo įgerčiai ir atsparumo gniuždymui savybės gali būti keičiamos įterpiant SiO₂ ar TiO₂ priemaišas į polistireninio putplasčio tūrį.

Disertacijos struktūra ir apimtis

Disertaciją sudaro įvadas, trys pagrindiniai skyriai (literatūros apžvalga, eksperimentinės įrangos ir tyrimų metodikos aprašymas, tyrimų ir rezultatų aptarimas), išvados, panaudotų literatūros šaltinių sąrašas ir publikacijų disertacijos tema sąrašas. Disertacijos apimtis 114 puslapių, iš jų 59 paveiksłai, 20 lentelių ir 178 literatūros šaltiniai.

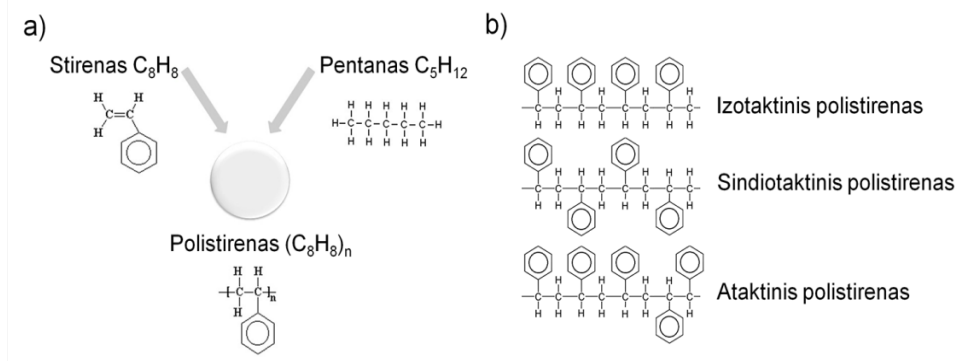
1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Polistireninio putplasčio gamyba

Polistirenas yra sintetinis aromatinis polimeras, sudarytas iš stireno monomerų. Stirenas (ankstesnis pavadinimas – stirolas) – tai organinis junginys, kurio cheminė formulė C_8H_8 (stireno sinonimai – vinilbenzenas ir feniletenas). Stireno sudėtyje yra benzeno žiedas, todėl jis yra aromatinis angliavandenilis. Stirenas yra permatomas, bespalvis, degus toksiškas skystis. Stirenas gaminamas iš etilbenzeno, kuris savo ruožtu yra naftos ir gamtinių dujų produktas. 2012 m. pagaminta apie 32,7 mln. tonų stireno (Fujiwara et al., 2016; Satterthwaite, 2017).

Polistirenas skirstomas į kietąjį ir plėtrūjį. Kietasis savo ruožtu gali būti smūgiams atsparus polistirenas (angl. *HIPS* – *high impact polystyrene*) ir standartinis skaidrus polistirenas (angl. *GPPS* – *general purpose polystyrene*). Plėtrūsis polistirenas dar skirstomas į polistireninį putplastį (angl. *EPS* – *expanded polystyrene*) ir ekstrudinį polistireną (angl. *XPS* – *extruded polystyrene*) (Wunsch, 2000). Kietasis polistirenas naudojamas įvairiems plastikams, įrenginių korpusams ir t. t. gaminti. Plėtrūsis polistirenas dažniausiai naudojamas pastatams šiltinti, maistui, elektronikos įrangai pakuoti ir kt. Iš plėtrūjų polistirenų praktikoje gerokai plačiau naudojamas polistireninis putplastis (pramonėje paplitęs kitas šios medžiagos trumpinys – EPS, pagal jo anglišką pavadinimą). Ekstrudinio polistireno gamybos metu pirminiai polistireno grūdėliai (PrPG) supresuojami specialiu ekstruderiu (Raps et al., 2015). Tokiu būdu gaunamas ekstrudinis polistirenas yra tankesnis nei PP, bet dėl didesnio reikalingų žaliavų kiekio ir sudėtingesnio gamybos būdo toks putplastis yra ir brangesnis.

Pirmą kartą PP susintetintas 1839 m., kai Vokietijos chemikas E. Simon, šildydamas stireną, iš skaidraus skysčio gavo kietą polimerinę medžiagą – polistireną. Polistireninis putplastis, kaip konstrukcinė medžiaga, pirmą kartą buvo panaudotas 1950 m. Tuomet buvo pradėti išsamūs PP panaudojimo galimybių tyrimai (Wunsch, 2000).



1.1 pav. Polistireninis putplastis: a) polimerizacijos proceso schema, b) polistireno skirstymas pagal benzeno žiedų išsidėstymą jo grandinėje

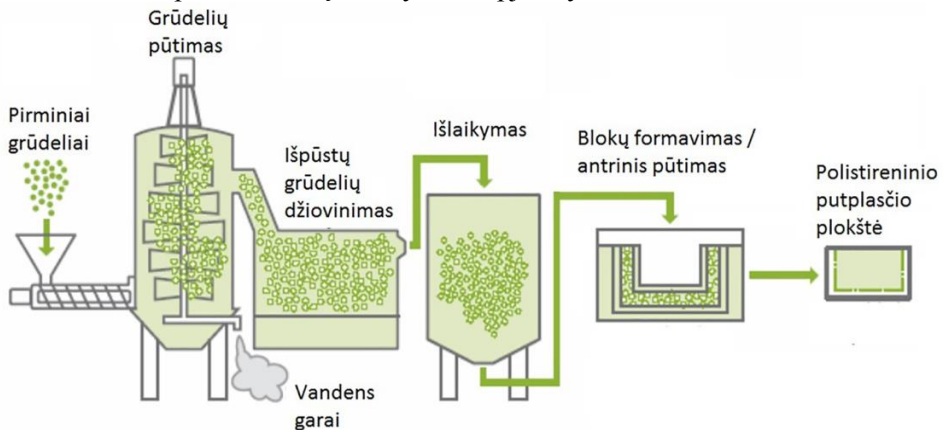
Vykstant polimerizacijos procesui (gaminant polistireną iš stireno), atsižvelgiant į parenkamus parametrus galima gauti PP, kuris skiriasi benzeno žiedų

išsidėstymo tvarka (1.1 pav.). Nuo šių žiedų išsidėstymo skiriasi tam tikros fizikinės savybės. Kai visi benzeno žiedai išdėstomi vienoje polistireno grandinės pusėje, toks polistirenas vadinamas izotaktiniu (angl. *isotactic polystyrene*). Tačiau tokio tipo polistireną pagaminti yra labai sudėtinga ir brangu, todėl komerciniais tikslais jis nėra pardavinėjamas. Praktiniam pritaikymui svarbus yra vienintelio tipo polistirenas – ataktinis polistirenas (angl. *atactic polystyrene*). Šio tipo polistirenas turi atsitiktinai išsidėsčiusius benzeno žiedus abiejose polistireno grandinės pusėse, todėl jo struktūra yra amorfinė. Tokio polistireninio putplasčio stiklėjimo temperatūra yra apie 95 °C. Kai benzeno žiedai yra išdėstomi abiejose polistireno grandinės pusėse tvarkingai, tokio tipo polistirenas vadinamas sindiotaktiniu (angl. *syndiotactic polystyrene*). Sindiotaktinis polistirenas yra kristalų struktūros, o stiklėjimo temperatūra – apie 270 °C. Tačiau šio tipo putplastis praktikoje irgi beveik nenaudojamas dėl sąlyginai brangaus polimerizacijos proceso, palyginus su ataktinio polistireno gamybos kaštais (Laur et al., 2017; Wunsch, 2000).

Polistireninis putplastis gaminamas iš pirminių polistireno grūdelių. Šių grūdelių pagrindinės sudedamosios dalys yra stirenas ir specialios plėtriosios dujos (dažniausiai pentanas), kurios yra grūdelių viduje. Pentanas sudaro maždaug 4–7 masės % stireno (Gnip et al., 2014; Lee, 2010; Žemaitis, 2001). Be pentano, gali būti naudojamos kitos plėtriosios dujos: azotas, anglies dioksidas, ketonas, alkoholio garai ir kt. Šių plėtrųjų dujų panaudojimas priklauso nuo polistireninio putplasčio gamybos metodo, ekonominių rodiklių ir kitų parametrų (Doroudiani et al., 2003).

Gaminant polistireninio putplasčio plokštes atliekami šie pagrindiniai gamybos procesai (1.2 pav.):

- Pirminių putplasčio grūdelių pūtimas.
- Išpūstų polistireninio putplasčio grūdelių džiovinimas.
- Polistireninio putplasčio grūdelių išlaikymas.
- Antrinis pūtimas (putplasčio blokų formavimas).
- Putplasčio blokų išlaikymas ir pjaustymas.



1.2 pav. Polistireninio putplasčio gamybos procesų technologinė schema (Medne, 2011)

Pirminių polistireninio putplasčio grūdelių išpūtimas vyksta šildant polistireno grūdelius aukštesne nei 80 °C temperatūra. Esant šiai temperatūrai, jų būseną

pasikeičia iš kietosios į klampiai skystą (polistireninio putplasčio stiklėjimo temperatūra ~95 °C). Pentanas, esant aukštesnei nei 35,9 °C temperatūrai, užverda, ir pakitusi grūdelių būseną sąlygoja tai, jog grūdeliai yra išpučiami. Polistireno grūdelių pūtimas vyksta naudojant vandens garus. Dėl šios priežasties grūdeliai prisitraukia drėgmės, o ji pašalinama džiovinant. Išpūsti polistireno grūdeliai dažniausiai džiovinami karštu, 40–60 °C, oru. Po pirmojo grūdelių išpūtimo grūdeliai transportuojami į išlaikymo kamerą ir ten laikomi 6–24 val. Šis procesas yra reikalingas tam, kad būtų pašalinta drėgmė iš grūdelių, jie taptų kietesnės struktūros, o oras iš aplinkos galėtų difunduoti į grūdelių vidų. Antrinis polistireninio putplasčio grūdelių pūtimas vyksta specialioje polistireninio putplasčio blokų formavimo kameroje. Šioje kameroje dar kartą grūdeliai yra paveikiami karštais garais. Kadangi grūdelių pūtimosi plotas yra ribojamas, jie lydosi kraštais vienas su kitu, taip formuodami polistireninio putplasčio bloką. Po blokų formavimo PP yra išlaikomas apie 10 dienų, siekiant pašalinti perteklinę drėgmę iš jo vidaus. Polistireninio putplasčio blokai pjaustomi karštos vielos, kuria teka elektros srovė, metodu (Doroudiani et al., 2010; Raps et al., 2015; Vaitkus, 2007). Polistireninio putplasčio blokų gamybos metu atliekų praktiškai nelieta, nes visos po pjaustymo atlikusios dalys yra sutrupinamos ir gali būti pakartotinai naudojamos PP blokų gamyboje.

1.2. Pagrindinės fizikinės polistireninio putplasčio charakteristikos

Polistireninis putplastis – uždarytų porų (angl. *closed cell*) polimerinė medžiaga. Tokiose medžiagose poros viena nuo kitos atskiriamos sienelėmis, o jų vidus prisipildęs dujinės fazės. Dujinė fazė polistireniniame putplastyje gali sudaryti iki 98 % tūrio (Brydson, 1999). Dujos gali judėti tik per porų sienelės difuzijos būdu. Polistireninio putplasčio matricos dujų pralaidumas yra vienas pagrindinių veiksnių, lemiančių fizikines ir mechanines savybes. Porų kiekis ir jų tankumas lemia ne tik mechanines savybes, bet ir vandens įgertį ar šiluminį laidumą. Polistireninio putplasčio porų kiekis ir forma priklauso nuo naudojamos žaliavos ir gamybos metu parenkamų pūtimo parametrų.

Gaminant skirtingų savybių PP plokštes, dažniausiai naudojamos tos pačios žaliavos (skirtingo tipo plokštės gaminamos iš tų pačių pirminių grūdelių), tačiau gamybos metu parenkami skirtingi pūtimo parametrai. Pavyzdžiui, norint gauti didesnio tankio PP, grūdeliai išpučiami mažiau, o sulydant juos į plokštę naudojama daugiau grūdelių. Taip galima keisti ne tik PP tankį, bet ir kitas fizikines savybes (elastingumas, atsparumas gniuždymui ir kt.). Norint pakeisti PP savybes, taip pat galima keisti garų temperatūrą ar lydymosi trukmę (Rossacci et al., 2003; Zhai et al., 2011). Dažniausiai polistireninis putplastis yra skirstomas į grupes, atsižvelgiant į jo stiprį gniuždant. Pagrindinės fizikinės savybės, nurodytos produktų eksploatacinių savybių deklaracijose, pateiktos 1 lentelėje.

1 lentelė. Polistireninio putplasčio fizikinės savybės (EUMEPS, 2017)

Pramoninis pavadinimas	Šilumos laidumas mW/mK	Stipris gniuždant, kai deformacija 10 %, kPa	Stipris lenkiant kPa	Matmenų pastovumas %	Vidutinis tankis kg/m ³
EPS 60	38	60	100	0,5	15
EPS 100	36	100	150	0,5	20
EPS 150	35	150	200	0,5	25
EPS 200	34	200	250	0,5	30
Standartas savybei įvertinti	EN 12667 / EN 12939	EN 826	EN 12089	EN 1603	-

Šilumos laidumas – tai medžiagos savybė praleisti šilumą. Šis procesas vyksta tiesiogiai liečiantis dviem kūnams, jeigu jų temperatūros skiriasi. Šiluminis laidumas visada vyksta temperatūros gradiento kryptimi, t. y. iš didesnę temperatūrą turinčio kūno į žemesnę temperatūrą turintį kūną. Šią medžiagų savybę apibūdina šilumos laidumo koeficientas λ . Kuo mažesnė λ vertė, tuo geresnėmis izoliacinėmis savybėmis pasižymi medžiaga. Skaičiuojant polistireninio putplasčio šilumos laidumą dažniausiai vadovojamasi EN 12667 arba EN 12939 standartais (BS EN 12667:2001, 2001; BS EN 12939:2001, 2001).

Stipris gniuždant parodo, kiek galima apkrauti medžiagą, kad ji nesideformuotų, arba nesuirtų. Izoliacinėms medžiagoms apibūdinti paprastai stipris gniuždant nustatomas, kai bandinys suyra arba pasiekiamas 10 % santykinę deformaciją atitinkantis gniuždymo įtempis. Kuo ši vertė (stipris gniuždant) didesnė, tuo didesnę apkrovą medžiaga gali atlaikyti. PP stiprio gniuždant vertei nustatyti paprastai taikomas EN 826 standartas. Verta paminėti, kad polistireninio putplasčio pramoniniai pavadinimai (EPS 60, EPS 100 ir t. t.) tiesiogiai susieti su stiprio gniuždant vertėmis (BS EN 826:2013, 2013).

Stipris lenkiant, kaip ir stipris gniuždant, yra mechaninis dydis, apibūdinantis medžiagos atsparumą (gebėjimą priešintis) lenkimui. Kuo didesnė ši vertė, tuo didesnis medžiagos stipris lenkiant. Polistireninio putplasčio stipris lenkiant apskaičiuojamas pagal EN 12089 standartą (BS EN 12089:2013, 2013).

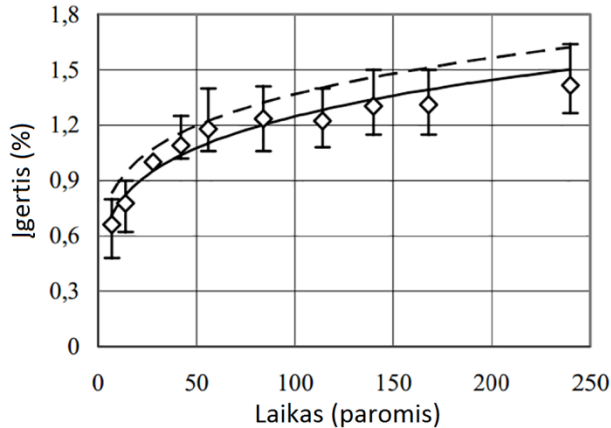
Matmenų pastovumas – tai dydis, nusakantis medžiagos originalaus dydžio ir storio kitimą bėgant laikui. Pastatų izoliacinėms medžiagoms ši vertė gali būti ne didesnė nei 1 %. Matmenų pastovumas priklauso nuo medžiagos šiluminio plėtimosi koeficiento. Polistireninio putplasčio matmenų pastovumas vertinamas pagal EN 1603 standartą (BS EN 1603:2013, 2013).

1.3. Aplinkos poveikis polistireniniam putplasčiui

Viena svarbiausių polistireninio putplasčio panaudojimo sričių yra statybų sektorius. Čia PP gali būti naudojamas pastatų sienoms šiltinti, stogams, fasadams, pamatams ir kt. formuoti. Visais atvejais polistireninis putplastis yra veikiamas aplinkos. Keičiantis aplinkos sąlygoms, gali keistis ir tam tikros putplasčio savybės. Apibrėžiant aplinkos poveikį, šiame darbe bus kalbama apie dvi pagrindines

aplinkos savybes, kurios gali lemti polistireninio putplasčio savybių pakitimus: temperatūrą ir drėgmę.

PP pasižymi itin mažu šilumos laidumu. Ši savybė leidžia išsaugoti šilumą pastatų viduje, taip padidinant pastatų energinį efektyvumą. Tačiau kintant aplinkos sąlygoms (temperatūrai ar drėgmei), kinta ir polistireninio putplasčio šilumos laidumas.



1.3 pav. Polistireninio putplasčio drėgmės įgerties priklausomumas nuo laiko (Gnip et al., 2006)

I. Gnip ir kt. (Gnip et al., 2006) analizavo ilgalaikę drėgmės įgerbę į polistireninį putplastį, esant skirtingam jo tankiui ($11\text{--}36\text{ kg/m}^3$). PP buvo laikomas kambario temperatūroje panardintas į vandenį. Gauti rezultatai (1.3 pav.) parodė, jog drėgmės įgerbis didėja viso matavimo metu, tačiau šis didėjimas yra lėtėjantis. I. Gnip išskyrė dvi šio didėjimo sritis: iki 28 dienos, kai pasiekama pagrindinė drėgmės įgerbės vertė ($\sim 1\%$), deklaruojama PP gamintojų (EN 13163:2012+A1:2015, 2015), ir likusi dalis, kai drėgmės įgerbis yra lėtėjanti ($\sim 1,5\%$). A. Lakatos ir kt. (Lakatos et al., 2013a) analizavo PP šilumos laidumo pokytį kintant drėgmės įgerčiai bei polistireninio putplasčio tankiui. Pastebėta, jog kuo PP yra tankesnis, tuo drėgmės įgerbis yra mažesnis. Drėgmė įsigeria per polistireninio putplasčio poras, esančias grūdelių viduje, bei tarpgrūdelines ribas. Gamybos metu putplastis pjaustomas, tad poros „atidaromos“. Drėgmės įgerbis yra tiesiogiai proporcinga putplasčio grūdelių porų dydžiui. Kuo poros didesnės, t. y. kuo putplasčio tankis mažesnis, tuo didesnė įgerbis, ir atvirkščiai, kuo poros mažesnės, tuo ir įgerbis mažesnis (Lakatos et al., 2013b). Stebint šilumos laidumo priklausomumą nuo įgerbės pastebėta ir tai, kad pasiekus $\sim 1\%$ drėgmės įgerbę, PP laidumas padidėja $\sim 2\%$ (pvz., kai putplasčio tankis $\rho = 17,5\text{ kg/m}^3$, o drėgmės įgerbis $0,981\%$, šilumos laidumas padidėja nuo $0,037$ iki $0,037726\text{ W/mK}$, t. y. $1,96\%$).

Drėgmės įgerbės įtaka polistireninio putplasčio šilumos laidumui (2 lentelė) pateikiama Europos polistireninio putplasčio gamintojų asociacijos (EPPGA) išleistoje knygoje, kurioje aptariami visi PP standartizacijos metodai ir nuorodos į testavimo būdus (EUMEPS, 2016). Duomenys pateikti pagal ISO 10456 standartą.

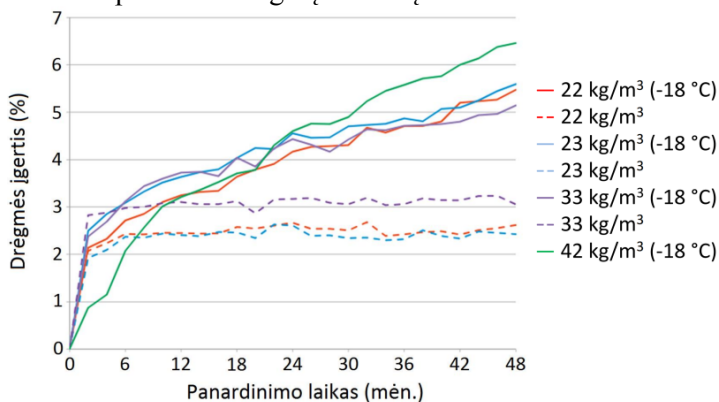
2 lentelė. PP šilumos laidumo pokytis, atsižvelgiant į drėgmės įgertį (EUMEPS, 2016)

Drėgmės įgertis %	Šilumos laidumas W/mK	
1,0	0,033	0,036
2,0	0,034	0,037
3,0	0,036	0,039
4,0	0,037	0,041
5,0	0,040	0,044
10,0	0,049	0,054
15,0	0,060	0,066

Iš šių rezultatų matyti, kad didėjant polistireninio putplasčio drėgmės įgerčiai, šilumos laidumas didėja gana intensyviai. Kai PP drėgmės įgertis pasiekia 15 %, šilumos laidumas padidėja beveik dvigubai, palyginti su pradine šilumos laidumo verte.

Polistireninio putplasčio šilumos laidumas gali kisti ne tik dėl drėgmės įgerties, bet ir dėl aplinkos temperatūros. I. Gnip ir kt. (Gnip et al., 2012) analizavo, kaip keičiasi PP šilumos laidumas kintant aplinkos temperatūrai nuo 0 iki 50 °C. Kaip atskaitos sistema buvo pasirinktas polistireninis putplastis ($\rho = 20 \text{ kg/m}^3$), kurio šilumos laidumas esant 10 °C yra 0,035 W/mK. Apskaičiuota, kad didėjant aplinkos temperatūrai, didėja ir šilumos laidumas (pvz., esant 35 °C, šilumos laidumas yra 0,0385 W/mK, t. y. 10 % padidėjimas). Tačiau aplinkos temperatūrai mažėjant iki 0 °C, mažėja ir šilumos laidumas (0,0333 W/mK).

Neigiamos temperatūros įtaką polistireninio putplasčio drėgmės absorbcijai analizavo T. A. Pakkala (Pakkala et al., 2014). PP buvo panardintas į vandenį (vandens temperatūra 18–22 °C) 48 mėn. (1.4 pav.). Bandiniai buvo sveriami kas 6 dienas. Sverimo metu dalis bandinių buvo atšaldomi iki -18 °C ir paliekami 24 val. Po to bandiniai buvo perkelti atgal į vandenį.



1.4 pav. Skirtingo tankio polistireninio putplasčio drėgmės įgerties pokytis veikiant -18 °C temperatūrai (Pakkala et al., 2014)

Gauti rezultatai parodė, jog paveikus polistireninį putplastį šaltu oru (-18 °C), drėgmės įgertis gerokai išauga. Šio proceso priežastis yra tai, jog porėta PP struktūra

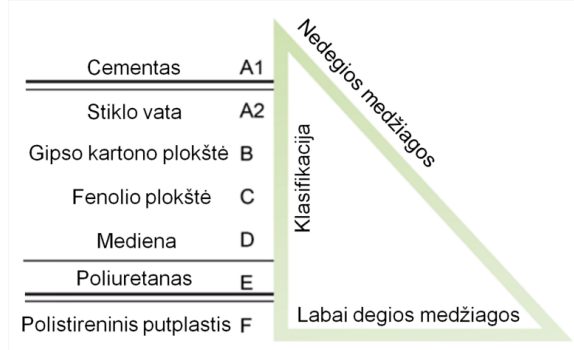
negali atlaikyti įtempių, susidarančių dėl įgerto vandens plėtimosi jam virstant ledu. Dėl šios priežasties polistireninio putplasčio tarpgrūdelinėse ribose susiformuoja įtrūkimai, kurie inicijuoja vis didesnę drėgmės įgertį.

Vadovaujantis šiuo modeliu galima teigti, jog žiemos metu, kai temperatūra yra žemesnė nei 0 °C, absorbuota drėgmė polistireniniame putplastyje gali inicijuoti įtrūkimų atsiradimą. Dėl šios priežasties gali ženkliai padidėti PP šilumos laidumas, dėl to sumažėtų pastatų, kuriuose įmontuotas toks putplastis, energinis efektyvumas. Ši problema ypač aktuali, kai prieš pastato apšiltinimą polistireninio putplasčio lakštai yra laikomi atvirame ore drėgnuoju metų laiku. Tokiu atveju PP, jau prieš apšiltinant pastatą, yra absorbavęs drėgmės, tad įtrūkimų atsiradimas putplasčio tūryje, atėjus šaltajam metų laikui, praktiškai neišvengiamas.

Polistireninio putplasčio drėgmės įgertį į tūrį galima sumažinti įterpiant polistireninio putplasčio tarpgrūdelinėse ribose priemaišų, pasižyminčių hidrofobinėmis savybėmis. Tokios priemaišos leistų sumažinti drėgmės įgertį į polistireninio putplasčio tūrį, atsiradus įtrūkiams tarpgrūdelinėse ribose.

1.4. Polistireninio putplasčio degumas

Polistireninis putplastis yra plačiai pritaikoma medžiaga. Tačiau vienas pagrindinių polistireninio putplasčio trūkumų – tai degi medžiaga. Be to, liepsnojant PP yra išskiriamos toksiškos dujos. Dėl šių priežasčių kyla įvairiapusė grėsmė žmonių gyvybėms bei materialiam turtui (Doroudiani et al., 2010; Wang et al., 2015a, 2015b). Polistireninio putplasčio degumo problemą išreiškia ir EPPGA bei pabrėžia degumą slopinančių priedų svarbą (European Manufacturers of EPS, 2002). Pagal EN 13501–1 standartą, visas medžiagas galima suskirstyti atsižvelgus į degumo laipsnį. Šiame standarte medžiagos suskirstytos nuo A iki F, čia A reiškia visiškai nedegią medžiagą (pvz., cementas, keramika), o F – labai degią medžiagą (1.5 pav.). Polistireninis putplastis priskiriamas itin degių medžiagų klasei (F). Tačiau įterpus į PP liepsnai atsparių medžiagų, polistireninis putplastis degumo klasifikacijoje gali pakilti iki E klasės (EUMEPS, 2016). F klasės medžiagos esant sąlyčiui su liepsna pradeda lydytis per kelias sekundes, tuo tarpu E klasės medžiagos, kontaktuodamos su liepsna, užsiliepsnoja per 1–2 min.



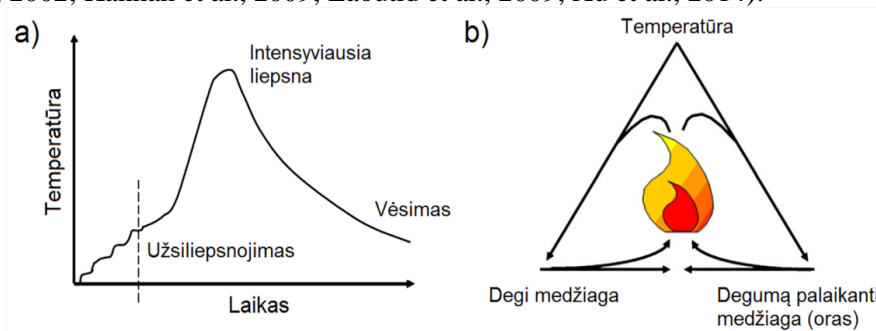
1.5 pav. Medžiagų degumo klasifikacija pagal EN 13501–1

Palyginus su kitomis termoizoliacinėmis medžiagomis, PP yra mažo kaloringumo ir mažo tankio. Pvz., polistireninio putplasčio kaloringumas į tūrio

vienetą yra nuo $K = 540 \text{ MJ/m}^3$ iki $K = 1250 \text{ MJ/m}^3$, tuo tarpu celiuliozės pluošto ar medienos kaloringumas nuo 7150 MJ/m^3 iki 10400 MJ/m^3 . Dėl šių priežasčių PP degimo metu į aplinką atiduoda ženkliai mažiau šilumos, nei kitos termoizoliacinės medžiagos (EUMEPS, 2017).

Degių (polimerinių) medžiagų degimo procesą galima paaiškinti 1.6 pav. pavaizduota schema. Kad medžiaga užsidegtų, reikia trijų komponentų: degios medžiagos, degumą palaikančios medžiagos ir pradinės temperatūros liepsnai inicijuoti. Atsiradus pradiniam liepsnos šaltiniui, polimerinės medžiagos pradeda minkštėti, kol jų temperatūra pasiekia apytiksliai $160 \text{ }^\circ\text{C}$. Toliau vyksta polimerinių medžiagų lydymasis, o pati medžiaga į aplinką pradeda skleisti lakiąsias daleles, kurios sukuria degių dujų mišinį. Iki šio momento temperatūra santykinai yra žema, o liepsna lokalizuota mažoje erdvėje. Didėjant degių dujų mišiniui ore pasiekiamas užsiliepsnojimo taškas, temperatūra pradeda sparčiai didėti, o liepsna plisti įvairiomis kryptimis. Besiplečianti liepsna sukelia naujų degių dujų mišinių atsiradimą ore, taip skatindama ugnies plėtojimasi. Liepsnos plėtojimas tęsiasi, kol pradeda trūkti degiųjų medžiagų. Dėl šios priežasties sumažėja degiųjų mišinių kiekis ore, o liepsna pradeda slopti. Vyksta vėsimo procesas.

Polimerinių medžiagų terminis irimas yra endoterminis procesas, reikalaujantis energijos. Ši energija turi būti didesnė už polimerinių medžiagų atomų ryšio energiją (daugumai polimerų C–C ryšio energija $200\text{--}400 \text{ kJ/mol}$). Polimerinių medžiagų terminio irimo procesas daugiausia priklauso nuo silpniausių C–C ryšių. Prasidėjus terminiam irimui, polistireninio putplasčio vietos su silpniausiomis C–C jungtimis tampa antriniais šaltiniais, nuo kurių ir prasideda medžiagos minkštėjimas, užsiliepsnojimas bei irimas (Bakhtiyari et al., 2010; European Manufacturers of EPS, 2002; Kannan et al., 2009; Laoutid et al., 2009; Xu et al., 2014).

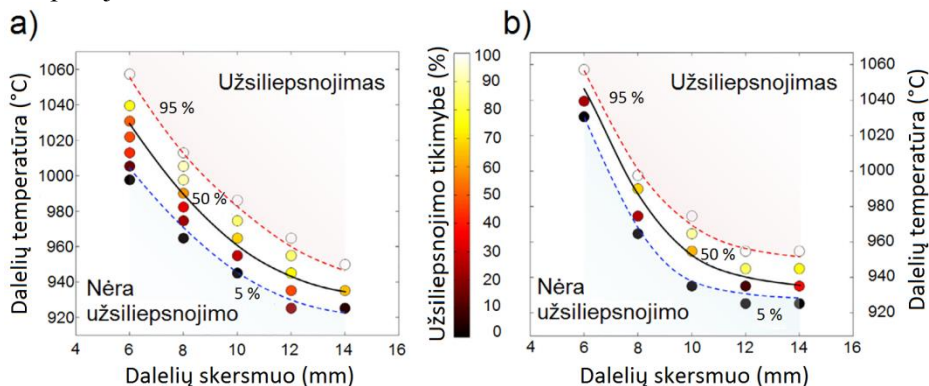


1.6 pav. Degių medžiagų užsiliepsnojimas: a) degimo procesas (European Manufacturers of EPS, 2002), b) principinė degimo proceso schema (Laoutid et al., 2009).

Degant polistireniniam putplasčiui išskiriami terminis ir neterminis pavojai. Terminis pavojus siejamas su aukšta temperatūra degimo metu. Neterminis pavojus kyla PP skleidžiant nuodingąsias dujas degimo metu (pvz., CO , HCN , NO_x , lakieji junginiai ir kt.). Dauguma mirčių esant gaisrui įvyksta ne dėl terminio pavojaus, bet dėl apsinuodijimo toksinėmis dujomis (Dong et al., 2012; Zhou et al., 2016).

PP eksploatuojant statybų aikštelėse, yra didelė tikimybė polistireniniam putplasčiui užsiliepsnoti dėl išmetamų žiežirbų pastato konstrukcijų virinimo metu ir pan. S. Wang ir kt. (Wang et al., 2015a, 2015b) nagrinėjo PP užsiliepsnojimo

tikimybę paviršiumi ridenant įkaitusius iki 900 °C temperatūros plieninius rutuliukus, imituodami metalinių dalelių (žiežirbų) įtaką polistireninio putplasčio užsiliepsnojimui.



1.7 pav. Polistireninio putplasčio užsiliepsnojimo tikimybė atsižvelgiant į įkaitusios dalelės temperatūrą ir matmenis. a) Polistireninis putplastis, kurio tankis 18 kg/m³, b) Polistireninis putplastis, kurio tankis 27 kg/m³ (Wang et al., 2015a)

Gauti rezultatai parodė, jog užsiliepsnojimo tikimybė priklauso ne tik nuo patekusių ant polistireninio putplasčio dalelių temperatūros, bet ir nuo jų matmenų (1.7 pav.). Kritinė dalelių temperatūra, sukianti 50 % užsiliepsnojimo tikimybę, pasiekama esant 1030 °C temperatūrai, kai dalelių skersmuo 6 mm, ir 935 °C temperatūrai, kai dalelių skersmuo 14 mm. Taip pat pastebėta, kad PP tankis turi labai mažai įtakos užsiliepsnojimo tikimybės pokyčiui. Visgi, suvirinimo metu žiežirbos gali pasiekti ir aukštesnes temperatūras, o net ir maža užsiliepsnojimo tikimybė neužtikrina visiško liepsnos nuslopinimo. PP degumo problema gali būti sprendžiama įterpiant priemaišų putplasčio viduje ar ant putplasčio paviršiaus formuojant dangas, pasižyminčias atsparumu liepsnai (aukštai temperatūrai).

1.4.1. Liepsnai atsparios medžiagos

Polistireninio putplasčio degumo savybės priklauso nuo to, ar PP sudėtyje yra liepsnai atsparių medžiagų. PP su LAM yra ženkliai sunkiau uždegti, jis gerokai sumažina liepsnos plitimo tikimybę. Toks PP inicijuoja liepsnos malšinimą, todėl kai liepsnos šaltinis yra pašalinamas, PP su liepsnai atspariomis medžiagomis toliau nebeliepsnoja. Nors tokio PP ir nebeįmanoma uždegti smulkiais įkaitusiais elementais (pvz., suvirinimo kibirkštimis), tačiau pastovus liepsnos šaltinis gali inicijuoti ir polistireninio putplasčio su liepsnai atspariomis medžiagomis degumą.

LAM yra skirtos slopinti ar sustabdyti polimerų degimo procesus. Jos gali veikti fiziškai (atšaldant, formuojant apsauginį sluoksnį ir kt.) arba chemiškai (reakcijos kondensuotoje arba garų fazėje). LAM gali stabdyti polimerų liepsnojimą įvairiose degimo fazėse (įkaitimas, užsiliepsnojimas, degimas, liepsnos plitimas ar vėsimas).

Fiziškai veikiančių liepsnai atsparių medžiagų reakcija su liepsna yra endoterminis procesas. Šioms priemaišoms yrant suvartojama šiluma. Tokiu būdu nukrenta liepsnos temperatūra, tuo pačiu apsaugomas polistireninis putplastis nuo

liepsnojimo (pvz., magnio hidroksidas aukštesnėje nei 200 °C temperatūroje formuoja vandens garus, kurie ir sumažina liepsnos temperatūrą). Yrant tokioms LAM, formuojamos inertinės dujos (H₂O, CO₂, NH₃ ir kt.). Todėl ore esantis degus mišinys „praskiedžiamas“ ir nusilpninamas. Fiziškai veikiančios medžiagos leidžia suformuoti apsauginį barjerą tarp degios dujinės fazės ir polimero, galinčio užsiliepsnoti. Šis apsauginis sluoksnis riboja šilumos pernašą iš dujinės fazės (liepsna) į kietąją (polimeras), taip sumažindamas degių medžiagų kiekį aplinkoje.

Vykstant liepsnos cheminėms reakcijoms kai kurios medžiagos gali reaguoti su liepsna tiek garų, tiek kondensuotoje fazėje. Liepsnos metu besiformuojančių laisvųjų radikalų kiekis gali būti sumažintas naudojant specialias priemaišas, kurios reakcijos su liepsna metu skleidžia specifinius radikalus (pvz., Cl[•], Br[•] ir kt.). Šie radikalai reaguoja su labai reaktyviais liepsnos formuojamais radikalais (pvz., H[•], OH[•] ir kt.) ir formuoja mažai reaktyvias bei inertiškas molekules. Vykstant šioms reakcijoms sumažėja degaus mišinio liepsnoje kiekis (sumažėja išskiriamos šilumos kiekis), tuo pačiu ir temperatūra. Kondensuotoje fazėje tarp liepsnos ir temperatūrai atsparių medžiagų gali vykti dviejų tipų cheminės reakcijos: pirmoji, kai medžiagos reaguodamos su temperatūra inicijuoja polimerų išsilydymą ir „nuvarvėjimą“, taip atitraukdamos polimero paviršių nuo liepsnos zonos; antroji, kai medžiagos reaguodamos su temperatūra formuoja sukietėjusį sluoksnį polimero paviršiuje keičiant polimero grandinės ryšius. Šis sluoksnis toliau veikia kaip fizinis barjeras tarp polimero ir liepsnos (Dasari et al., 2013; EPA, 2014; Katančić et al., 2011; Laoutid et al., 2009; Lim et al., 2016).

Liepsnai atsparios medžiagos paprastai įterpiamos į polimerinių medžiagų tūrį, tačiau jos gali būti formuojamos ir polimerų paviršiuje, kaip apsauginės barjerinės medžiagos. LAM gali būti klasifikuojamos pagal įterpimo į polimerą būdą:

1. Reaktyvios medžiagos. Reaktyvios liepsnai atsparios medžiagos įterpiamos į polimerą sukuriant polimerų–reaktyvių medžiagų junginius (integruojama į polimerines grandines). Šios reaktyvios medžiagos įterpiamos į polimerus sintezės metu. Tokios medžiagos ne tik padidina polimero atsparumą liepsnai, bet ir gali turėti nemažai įtakos polimero fizikinėms ir cheminėms charakteristikoms. Tačiau tokiu būdu įterpiamos priemaišos turi būti parenkamos tokios, jog nepablogintų polimerizacijos proceso.
2. Priemaišos. Šios medžiagos įterpiamos į polimero tūrį grūdelių pūtimo metu. Įterptos į tūrį, priemaišos išlieka nepriklausomais atskirais junginiais. Kadangi priemaišos nesudaro junginių su polimerinėmis grandinėmis, esant tam tikroms sąlygoms priemaišos gali migruoti po polimero tūrį ar visiškai iš jo pasišalinti (pvz., dujos). Priemaišos yra ženkliai labiau paplitusios nei reaktyvios liepsnai atsparios medžiagos dėl paprastesnio įterpimo būdo gamybos metu (EPA, 2014; Laoutid et al., 2009).

Tiek reaktyvios, tiek priemaišinės liepsnai atsparios medžiagos gali turėti nemažai įtakos polimero savybėms, pvz., tūsumui, lankstumui, tankiui, atsparumui gniuždymui, elektrinėms savybėms ir pan. LAM, pagal savo cheminę sudėtį, gali būti skirstomos į keletą grupių.

1.4.1.1. Halogenų pagrindo medžiagos

Halogenų pagrindo liepsnai atsparios medžiagos dažniausiai yra chloro arba bromo junginiai. Bromo ir chloro junginiai turi sąlyginai silpnus ryšius su polimerinėmis medžiagomis (konkrečiau – su anglies pagrindo junginiais). Dėl šios priežasties jiems nereikia itin aukštos temperatūros tam, kad jie būtų „atiduoti“ į aplinką. Vykstant terminiam polimerų irimui, į aplinką emituojamos laisvųjų radikalų grupės. Dujinės fazės chloro/bromo pagrindo junginiai gali reaguoti su šiais radikalais, taip sumažindami degių dujų mišinio kiekį aplinkoje. Tačiau šioms halogenų pagrindo LAM būdingas toksiškumas. Jos linkusios reakcijos su liepsna metu formuoti toksinus, kurie gali paskatinti apsinuodijimą šiomis medžiagomis. Ypač pabrėžiama jų žala ekosistemai. Be to, šios medžiagos į aplinką skleidžia ir koroziją skatinančias dujas (vandenilio halogenidus), kurios sukelia metalų koroziją ar elektroninių prietaisų gedimus (Dasari et al., 2013; EPA, 2014; Yan et al., 2012).

3 lentelėje pateikiamas standartinio ir bromo pagrindo priemaišų turinčio polistireninio putplasčio emituojamų junginių liepsnos metu palyginimas. Iš pateikiamų duomenų matyti, kad esant 300–400 °C liepsnos temperatūrai standartinis PP emituoja gerokai daugiau toksinių junginių (ypač anglies monoksido ir monostireno), palyginti su bromo pagrindo junginių turinčiu PP. Dėl šių junginių reakcijos su liepsnoje esančiais radikalais pristabdoma putplasčio terminė degradacija. Tačiau liepsnos temperatūrai pakilus iki 500–600 °C, emituojamų toksinių junginių kiekis pasidaro labai panašus. Taip yra dėl to, kad esant aukštai temperatūrai atsiranda liepsnai atsparių junginių trūkumas ir PP pradeda degraduoti. Verta paminėti, kad net ir sąlyginai žemoje temperatūroje vyksta vandenilio bromidų emisija į aplinką.

3 lentelė. Standartinio ir bromo pagrindo liepsnai atsparių medžiagų turinčio polistireninio putplasčio emituojamų toksinių junginių liepsnos metu palyginimas (EUMEPS, 2017)

PP tipas	Emituojamos dalelės, esant skirtingai temperatūrai (milijoninės dalys)				
	Emituojami junginiai liepsnos metu	300 °C	400 °C	500 °C	600 °C
Standartinis PP	Anglies monoksidas	50	200	400	1000
	Monostirenas	200	300	500	50
	Kiti aromatiniai junginiai	<1	10	30	10
	Vandenilio bromidas	0	0	0	0
PP su liepsnai atspariomis medžiagomis	Anglies monoksidas	10	50	500	1000
	Monostirenas	50	100	500	50
	Kiti aromatiniai junginiai	<1	20	20	10
	Vandenilio bromidas	10	15	13	11

1.4.1.2. Fosforo pagrindo medžiagos

Fosforo pagrindo liepsnai atsparios medžiagos apima daug skirtingų fosforo junginių: fosfatai, fosfinatai, fosforo oksidai, raudonasis fosforas ir kt. Šie fosforo

pagrindo junginiai gali būti įterpiami į polimerą tiek kaip reaktyvios, tiek kaip priemaišinės liepsnai atsparios medžiagos ir gali silpninti liepsną kondensuota ir/arba garų faze. Fosforo pagrindo medžiagos garuodamos sukuria aktyvius radikalus (PO_2^* , PO^* ar kt.), kurie reaguoja su liepsnos aplinkoje esančiais H^* ir OH^* radikalais. Fosforo pagrindo liepsnai atsparios medžiagos yra ženkliai naudingesnės polimeruose, kurių tūryje yra daug deguonies ar azoto. Dažnu atveju naudojant fosforo pagrindo medžiagas reikia papildomų priemaišų, padidinančių deguonies ir/ar azoto junginių kiekį polimeruose. Dėl šios priežasties gali išaugti PP gamybos kaina. Fosforo pagrindo radikalai yra apytiksliai 5 kartus efektyvesni, nei bromo junginiai, ir 10 kartų efektyvesni, nei chloro junginiai (EPA, 2014; Laoutid et al., 2009; Liu et al., 2015).

1.4.1.3. Azoto pagrindo medžiagos

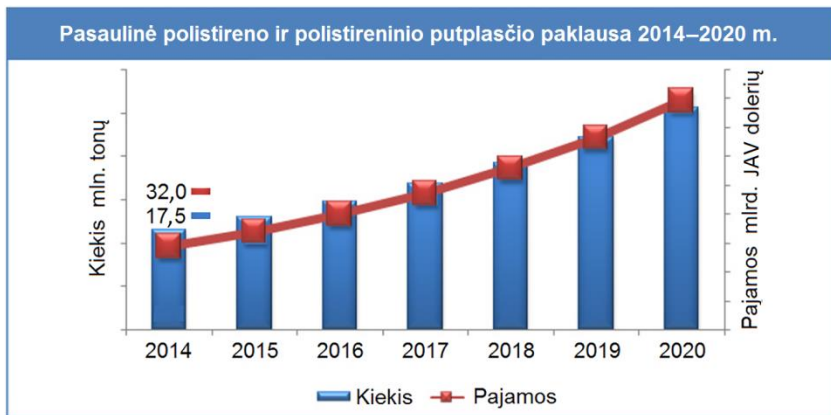
Šios medžiagos sudarytos melamino ir melamino darinių pagrindu (pvz., melamino polifosfatas). Azoto pagrindo LAM dažnai naudojamos kartu su fosforo pagrindo medžiagomis, sujungiant juos į bendrus junginius. Melamino sublimacija vyksta esant apytiksliai 350 °C. Šioje ar aukštesnėje temperatūroje, vykstant melamino sublimacijai, energija yra absorbuojama. Todėl nukrenta aplinkos temperatūra, o melaminas formuoja junginius, kurie toliau veikia kaip apsauginis barjeras (Laoutid et al., 2009; Wang et al., 2016; Xia et al., 2014).

1.4.1.4. Neorganinės medžiagos

Ši kategorija apima tokias neorganines liepsnai atsparias medžiagas, kaip silicio pagrindo junginiai, metalų hidroksidai (aliuminio hidroksidas, magnio hidroksidas) ir kiti metalų pagrindo junginiai. Ši kategorija (ypač metalų hidroksidai) plačiai naudojama pramonėje. Dažniausiai šiems junginiams reaguojant su liepsna vyksta endoterminės reakcijos, kurių metu suvartojama energija ir išskiriamas vanduo. Ši liepsnai atsparių medžiagų grupė išskirtinė tuo, jog į aplinką skleidžia labai mažai toksinių medžiagų, palyginus su kitomis anksčiau išvardytomis grupėmis. Dėl šios priežasties pastaruoju metu vis daugiau dėmesio skiriama būtent neorganiniams liepsnai atspariems junginiams (EPA, 2014).

1.5. Polistireninio putplasčio rinka ir panaudojimas

Nuo 1950 m., kai polistireninis putplastis pirmą kartą buvo panaudotas kaip konstrukcinė medžiaga, jo suvartojimas kiekvienais metais vis auga. Plačiausiai PP yra naudojamas statybų pramonėje, kaip konstrukcinė bei pastatams apšiltinti skirta medžiaga, ir pakavimo tikslais (maistas, namų apyvokos prekės ir kt.). Net apie 40 % pasaulyje pagaminamo polistireninio putplasčio sunaudojama Kinijoje, Europoje – apie 30 %. Apie 70 % polistireninio putplasčio Europoje panaudojama pastatams šiltinti ir įvairioms konstrukcijoms, apie 25 % pakavimo (buitinių prietaisų ir maisto) pramonėje ir tik 5 % kitais tikslais (EUMEPS, 2017). Dėl didėjančio žmonių skaičiaus, augančių reikalavimų naujos statybos namams ir kt. sunaudojama vis daugiau polistireninio putplasčio.



1.8 pav. Pasaulinė polistireno ir polistireninio putplasčio paklausa, 2014–2020 m. (John, 2015)

Apskaičiuota, jog 2014 m. pajamos, gautos iš polistireninio putplasčio, siekė 32 mlrd. JAV dolerių, o jo pagaminta – 17,5 mln. tonų (1.8 pav.). Prognozuojama, kad polistireninio putplasčio gamyba didės kiekvienais metais, o 2020 m. PP gali būti suvartota beveik dvigubai nei 2014 m. Polistireninio putplasčio metinis sudėtinis pajamų augimas (MSPA) (angl. *Compound annual growth rate*) 2000–2010 m. buvo 1,4 %, o bendras polimerų MSPA 2013–2015 m. – 4,81 % (Global Business Intelligence, 2012; Hansen et al., 2015; Rohan, 2017).

PP naudojamas ne tik pastatams apšiltinti bei pakavimui, bet ir apsauginėse priemonėse (šalmai), vamzdžių izoliacijai, vandens rezervuaruose, elektronikoje, plūdrams gaminti, lengvam betonui gaminti, žemės ūkyje ir kt. (Block, 2016; Chaukura et al., 2016; Kannan et al., 2007). Pastaruoju metu vis daugiau dėmesio skiriama aplinkos taršos mažinimui, užteršto vandens valymui ar maisto apsaugai nuo bakterijų poveikio. Polistireninis putplastis yra chemiškai stabilus, mažai reaguojantis į aplinkos poveikį, lengvas, pigus ir neskestanti medžiaga (Savoldelli et al., 2015). Tokią medžiagą galima panaudoti kaip pagrindą fotokatalitiniams junginiams formuoti ir pritaikyti bakterijoms naikinti ar vandeniui valyti. V. Loddo ir kt. (Loddo et al., 2012) savo darbe formavo anatazo TiO_2 dangas ant polistireninio putplasčio ir tyrė gauto darinio fotokatalitines savybes. Gauti rezultatai parodė, jog suformuotas TiO_2 junginys ant polistireninio putplasčio gali būti tinkamas bakterijoms skaidyti.

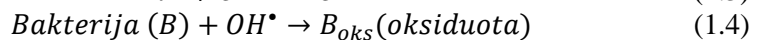
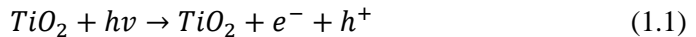
1.6. Titano dioksidas

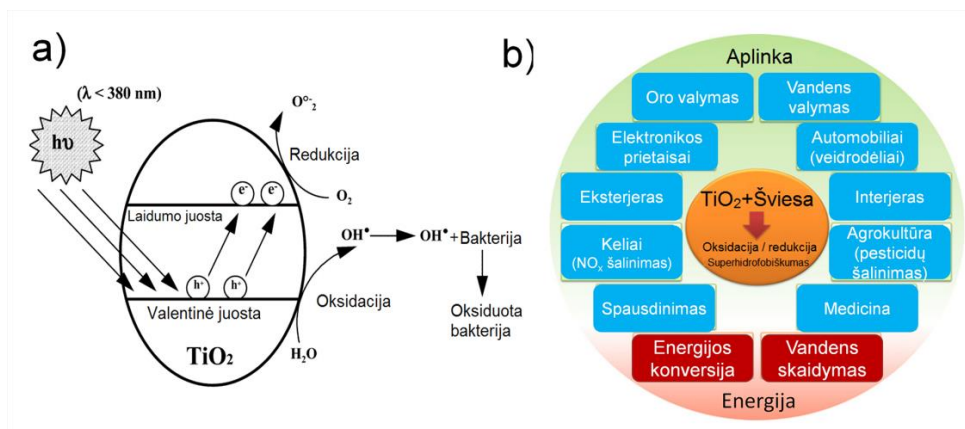
Titano dioksidas (TiO_2) – plačiai naudojamas junginys įvairiose pramonės srityse. Titano dioksido miltelių optinio lūžio rodiklis yra itin didelis (apie 2,5 priklausomai nuo fazės). Dėl šios priežasties titano dioksidas naudojamas kaip baltas pigmentas dažuose, lakuose ir kituose produktuose (Kischkat et al., 2012). TiO_2 yra netoksiškas medžiaga, todėl naudojamas ir maistiniuose dažuose, vaistuose ar kosmetikoje (The European Commission, 2009).

Titano dioksidas turi tris kristalografines fazes: brukitą, anatazą ir rutilą. Rutilas yra labiausiai paplitusi TiO_2 kristalografinė fazė. Jo kristalinė struktūra yra tetragoninė. Rutilo optinio lūžio rodiklis yra didžiausias iš visų TiO_2 fazių (anatatas:

2,488–2,561, rutilas 2,605–2,903, brukitas 2,583–2,700 priklausomai nuo kristalinės gardelės) (Phillips et al., 1981), todėl būtent jis naudojamas kaip baltų dažų pigmentas. Brukitas yra rečiausiai aptinkama TiO_2 forma. Jo kristalinė struktūra yra ortorombinė. Nors brukitas ir pasižymi fotokatalitinėmis savybėmis, dėl mažo paplitimo ir sudėtingo formavimo jis sąlyginai mažai tyrinėjamas. Anatazas yra dar viena TiO_2 fazė, turinti tetragoninę struktūrą. Anatazas turi didesnę draustinės juostos plotį bei didesnę paviršiaus plotą, palyginti su rutilu. Pagrindinis anatazo fazės panaudojimas siejamas su jo fotokatalitinėmis savybėmis, aprašytomis toliau (Diebold, 2003; Hengerer et al., 2000; Li et al., 2014).

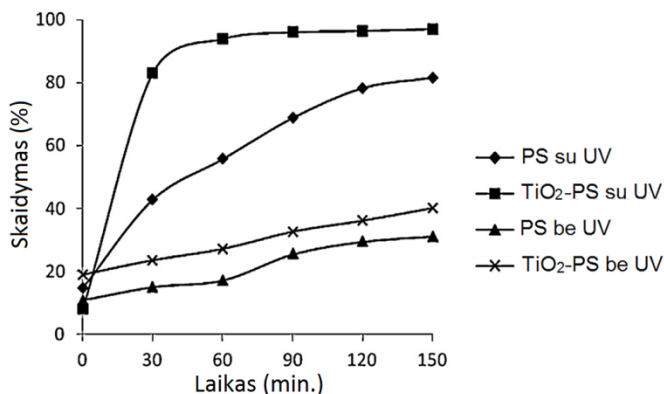
Po to, kai 1972 m. K. Honda ir A. Fujishima savo darbe (Fujishima et al., 1972) aprašė vandens fotolizės eksperimento rezultatus, titano dioksidas pradėtas plačiai taikyti ir fotokatalizės procesuose. Šiuo metu esama šimtai mokslinių prototipų bei komercinių produktų, naudojančių titano dioksido kartu su šviesos šaltiniu sistemą vandeniui skaidyti, nuotekoms valyti, bakterijoms skaidyti, savaime nusivalančiose sistemose ir t. t. (Ola et al., 2015). Pagrindinis titano dioksido trūkumas yra santykinai didelis draustinės juostos plotis (3,0–3,2 eV). Dėl šios priežasties kartu su TiO_2 turi būti naudojamas ir ultravioletinių (UV) spindulių šaltinis (Dobrosz-Gómez et al., 2015; Saleem et al., 2016). Naudojant atskirai UV spinduliuotę ($\lambda_B < 400$ nm), ji gali daryti žalą gyvų ląstelių struktūrai ar jų funkcionavimui, nors ir vienos UV spinduliuotės efektyvumas yra ganėtinai mažas. Naudojant kombinuotą TiO_2 ir UV spinduliuotės sistemą, dalelių skaidymo efektyvumą galima padidinti kelias dešimtis ar net kelis šimtus kartų (Casarin et al., 1998; Liu et al., 2010). Kai titano dioksidas apšviečiamas UV spinduliuote (UV spinduliuotės fotonų energija yra lygi arba didesnė už draustinės juostos plotį), suformuojama elektrono–vakansijos pora (1.1). Deguonis, prisijungdamas elektroną, tampa superoksidu arba anijono radikalais (1.2). Tuo tarpu susiformavusios vakansijos reaguoja su hidroksilo jonais absorbuodamos vandenį ir tampa laisvaisiais radikalais (1.3). Šios aktyviosios deguonies formos (superoksidai, anijono radikalai, laisvieji radikalai) reaguoja su bakterijomis, teršalais ar ląstelėmis, inicijuodami jų neveiknumą (oksidaciją) (1.4). Svarbiausia aktyvioji deguonies forma, kuri turi daugiausia įtakos bakterijų skaidymui, yra OH^\bullet radikalas (Benabbou et al., 2007; Khan et al., 2010; Schneider et al., 2014). Fotokatalizė apšviečiant titano dioksidą UV spinduliuote pavaizduota 1.9 pav. a. K. Nakata ir A. Fujishima (Nakata et al., 2012) apžvelgė galimybes pritaikyti kombinuotą TiO_2 ir UV spinduliuotės sistemą įvairiose aplinkosauginėse ir energijos gavybos srityse (1.9 pav. b). Gauti rezultatai parodė, jog tokia sistema yra labai perspektyvi, o jos pritaikomumas itin platus.





1.9 pav. TiO₂ fotokatalizė: a) principinė schema apšvietus UV spinduliuote (Robert et al., 2002), b) fotokatalizės taikymo sritys (Nakata et al., 2012)

Šios TiO₂ fotokatalitinės savybės gali būti pritaikytos maisto pakavimo srityje, medicinoje, vandeniui valyti ar kitose sistemose, kur reikia bakterijų skaidymo. Tačiau naudojant TiO₂ skirtingose srityse, reikia ir skirtingo pirminio paruošimo. Pvz., valant teršalus iš vandens TiO₂ milteliai nėra tinkami, kadangi po valymo juos reikia atskirti iš vandens, o tai yra techniškai sudėtingas procesas, reikalaujantis papildomų išteklių. Dėl šios priežasties dangos yra tinkamesnė TiO₂ forma vandeniui valyti. Be to, norint efektyviai panaudoti UV spinduliuotę, medžiaga, ant kurios formuojamos TiO₂ dangos, turi būti neskęstanti (Li et al., 2013; Wang et al., 2011). Vienas šios problemos sprendimo būdų gali būti polistireninis putplastis. I. Altin ir kt. (Altin et al., 2014) analizavo anatazo fazės TiO₂ nanodangų, suformuotų ant atliekinio polistireninio putplasčio, fotokatalitines savybes, stebėdami metilo mėlio (MM) skaidymą (1.10 pav.).



1.10 pav. Fotokatalitinis metilo mėlio skaidymas (koncentracija – 3 mg/l, pH – 6, katalizatoriaus masė – 0,1 g, MM tirpalo kiekis – 15 ml) (Altin et al., 2014)

Eksperimentas buvo atliekamas 150 min. naudojant PP su UV apšvita ir be jos bei titano dioksido–polistireninio putplasčio darinį su UV apšvita ir be jos. Gauti rezultatai parodė, jog nenaudojant UV apšvitos, MM skaidymas yra ganėtinai mažas.

Didžiausia skaidymo vertė (apie 38 %) pasiekta po 150 min. naudojant TiO₂–PP darinį. Tačiau naudojant UV spinduliuotę, MM skaidymas padidėja iki apytiksliai 97 % po 150 min. poveikio. Tame pačiame darbe I. Altin ir kt. tyrė šių TiO₂–PP darinių poveikį *Escherichia coli* (*E. coli*) ir *Aspergillus niger* (*A. niger*) bakterijoms. Gauti rezultatai parodė, jog tokie dariniai, apšvietus juos UV spinduliuote, yra tinkami ir bakterijoms skaidyti. V. Loddo ir kt. (Loddo et al., 2012) savo darbe formavo anatazo fazės titano dioksido dangas ant polistireno purškimo iš skystos fazės būdu. Nustatyta, kad šiuo būdu suformuotos dangos yra fotokatalitiškai aktyvios, o apšvietus jas UV spinduliuote, jos tinkamos 2–propanolio, trimetilamino ir eteno molekulėms skaidyti. J. H. Yang ir kt. (Yang et al., 2006) formavo anatazo fazės TiO₂ dangas ant įvairių polimerų paviršiaus nardinimo į TiO₂ tirpalą metodu. Gautos dangos pasižymėjo fotokatalitinėmis savybėmis. Šis metodas yra vienas iš nedaugelio metodų, leidžiančių suformuoti dangas ant polimerinių paviršių, esant žemoms temperatūroms. Tačiau, taikant šį metodą, gautos dangos su gana pastebimais įtrūkimais. Be to, taikant šį metodą, galima suabejoti ir dėl dangų grynumo, nes polimerai buvo nardinami į įvairių priemaišų turintį TiO₂ tirpalą. J. A. Rengifo-Herrera ir C. Pulgarin tyrinėjo *E. coli* bakterijų gyvybingumą naudojant įvairius komercinius TiO₂ nanodalelių mišinius (1 g/l TiO₂ be priemaišų, TiO₂ su N, S ir kt. priemaišomis) apšvietus dienos šviesos lempa (intensyvumas 55 mW/cm²). Rezultatai parodė, jog naudojant tokias struktūras, *E. coli* bakterijų gyvybingumas sumažėjo iki 50 % ir 80 % atitinkamai po 30 min. ir 60 min. (Rengifo-Herrera et al., 2010). O. Akhavan pademonstravo, jog po 60 min., naudojant dienos šviesos lempą bei TiO₂ anatazo fazės dangas, suformuotas zolių–gelių būdu, *E. coli* bakterijų gyvybingumą galima sumažinti iki apytiksliai 50 %, tačiau naudojant sudėtingesnes dangas (Ag/TiO₂) *E. coli* bakterijų gyvybingumą galima sumažinti iki apytiksliai 10 % jau po 20 min. poveikio (Akhavan, 2009).

Gauti rezultatai rodo, kad skirtinguose moksliniuose darbuose pasiekiami skirtingi *E. coli* bakterijų gyvybingumo bei metilo mėlio skaidymo rezultatai, kurie tarpusavyje sunkiai palyginami. Taip yra dėl to, jog skirtingi mokslininkai naudoja vis skirtingą šių eksperimentų metodologiją (skirtinga tiriamos medžiagos koncentracija, skirtingas TiO₂ kiekis, jo fazė, atstumas tarp bandinio ir lempos, lempos galia, UV dedamosios kiekis ir kt.). Tačiau apibendrinant visų autorių darbus galima teigti, jog didžiausią įtaką skaidymo efektyvumui turi TiO₂ junginio fazė, jo kiekis ir paviršiaus plotas, kontaktuojantis su skaidoma medžiaga, šios medžiagos koncentracija bei UV–B šviesos intensyvumas TiO₂ ir skaidomos medžiagos kontakto zonoje.

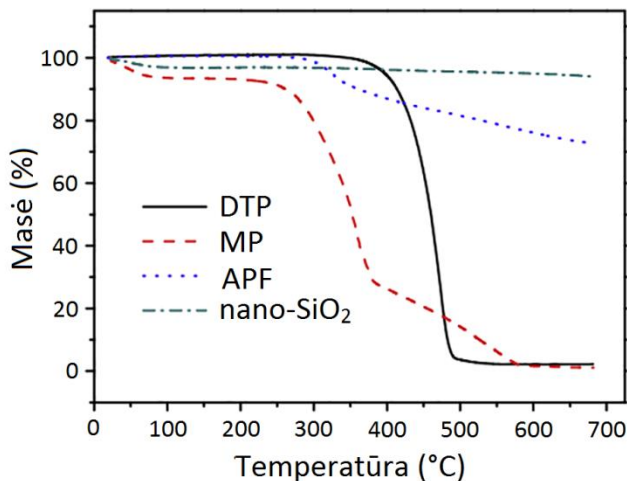
Praktiniam TiO₂ dangų ar miltelių panaudojimui labai svarbu yra gebėjimas skaidyti įvairius organinius junginius, konkrečiau – bakterijas. Vienas dažniausiai pasitaikančių metodų įvertinti TiO₂ pritaikomumą praktikoje yra *Escherichia coli* bakterijų skaidymas. Šios bakterijos yra išsamiai išstudijuotos įvairių mokslininkų, jos yra vienos pagrindinių ir labai plačiai naudojamos norint įvertinti TiO₂ ir kitų fotokatalitinėmis savybėmis pasižyminčių medžiagų gebėjimą skaidyti organinius junginius. Šias bakterijas sąlyginai lengva užauginti ir kontroliuoti jų populiaciją laboratorinėmis sąlygomis. *E. coli* bakterijos dažniausiai aptinkamos galvijų virškinimo trakte, tačiau gali veisti ir kitur. Šios bakterijos gali būti gyvybingos, jei

jų aplinkos temperatūra neviršija 71 °C. Į žmogaus kūną *E. coli* bakterijos dažniausiai patenka su maistu: mėsa, vanduo, šviežias pienas, neplauti vaisiai ar daržovės ir kt. Patekusios į žmogaus kūną, šios bakterijos gali sukelti įvairias ligas. Dėl šių priežasčių, pastaraisiais metais atsiranda vis daugiau mokslinių straipsnių, kuriuose siūlomos įvairios technologijos šioms bakterijoms skaidyti (Kaweeteerawat et al., 2015; Rtimi et al., 2014; Zhou et al., 2015).

1.7. Silicio dioksidas

Silicio dioksidas (SiO_2) yra plačiai paplitęs cheminis junginys. Gamtoje dažniausiai jis randamas kaip smėlis ar kvarcas. SiO_2 gali būti tiek amorfinės, tiek kristalinės fazės. Silicio dioksidas dažniausiai naudojamas stiklų, šviesolaidžių, keramikos ar cemento gamyboje. Taip pat SiO_2 naudojamas kaip priemaiša maisto pramonėje. Silicio dioksido plonos dangos naudojamos mikroelektronikoje, aerogeliuose, DNR tyrimuose ir kt.

Pastaruju metu vis daugiau dėmesio skiriama silicio dioksido panaudojimui polimerų atsparumui liepsnai didinti. Silicio dioksidas išlieka stabilus iki apytiksliai 1200 °C, o besilydydamas sukuria apsauginį barjerą tarp polimero ir liepsnos paviršiaus. Be to, garuodamas SiO_2 neskleidžia toksinių medžiagų ir yra aplinkai draugiškas (Chang et al., 2014; Hamdani et al., 2009; Patel et al., 2012; Rahman et al., 2012).

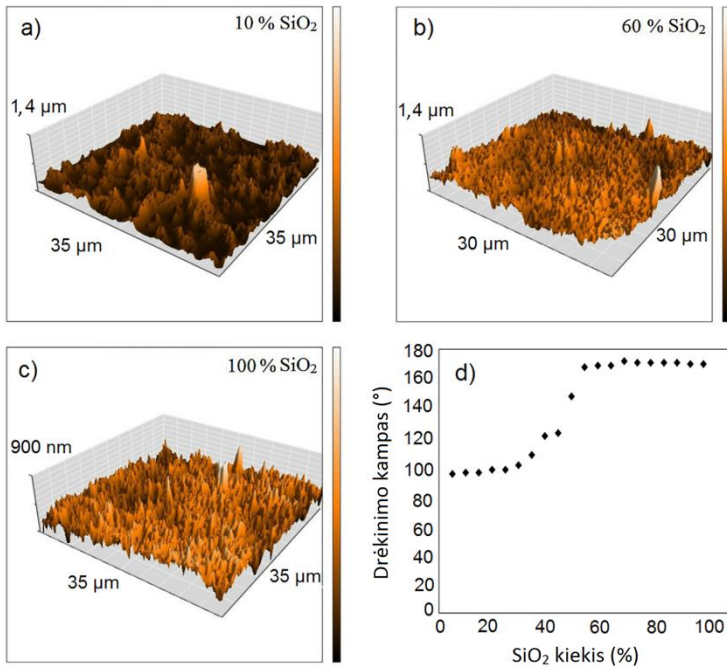


1.11 pav. Termogravimetrinės analizės kreivės azoto aplinkoje: DTP – didelio tankio polietilenas, MP – medienos plaušas, APF – amonio polifosfatas, nano-SiO₂ – silicio dioksidas (Pan et al., 2014)

M. Pan ir kt. (Pan et al., 2014) nagrinėjo galimybę pritaikyti SiO_2 medžio plastiko kompozituose, kaip liepsnai atsparų priedą. Viena pagrindinių liepsnai atsparių medžiagų, naudojamų medžio plastiko kompozituose, yra amonio polifosfatas (APF). Atlikdami termogravimetrinę analizę (1.11 pav.), jie pastebėjo, kad silicio dioksidas aukštesiose temperatūrose (daugiau nei 350 °C) yra ženkliai stabilesnė medžiaga nei APF. Amonio polifosfatas pradėjo skaidytis esant apytiksliai 325 °C, o pasiekus 700 °C, masės sumažėjimas siekė apie 30 %, palyginti

su pradine mase. SiO₂ išliko pakankamai stabilus viso matavimo metu, masės sumažėjimas esant 700 °C buvo apie 5 %. F. Attia ir kt. (Attia et al., 2015) savo darbe panaudojo ryžių lukštus kaip pirminę SiO₂ žaliavą. Gautas silicio dioksidas buvo sujungtas su amonio dihidrofosfatu ir daugiasluoksniais anglies nanovamzdeliais. Gautas junginys įgalino 71 % sumažinti polimero degimo ugnyje greitį. Ryžių lukštai, kaip SiO₂ žaliava, buvo panaudoti ir kituose darbuose polimerų šiluminiam stabilumui pagerinti (Boonkrai et al., 2010; Krishnadevi et al., 2015; Zhao et al., 2009). V. Totolin ir kt. (Totolin et al., 2010) suformavo SiO₂ dangas panaudojant atmosferos slėgio plazmą ant įvairių pluoštinių medžiagų. Kaip SiO₂ pirtakas naudotas tetraetilortosilikatas. Rezultatai parodė, kad pluoštinės medžiagos su SiO₂ dangomis yra atsparesnės liepsnos poveikiui. Be to, tokios dangos išlieka nepakitusios net ir po intensyvaus plovimo ultragarsinėje vonelėje. Dėl šios priežasties V. Totolin pasiūlytu būdu suformuotos dangos gali būti pritaikomos baldų, drabužių pramonėje ar kariuomenėje (Liang et al., 2013). Silicio dioksidas bei įvairūs silicio dioksido junginiai su kitomis medžiagomis, pritaikant polimerų atsparumui liepsnai didinti, buvo analizuoti įvairių mokslininkų grupių (Fang et al., 2011; Farag et al., 2013; Hribernik et al., 2007). Visais atvejais gauti rezultatai parodė, jog silicio dioksido pagrindo junginiai yra tinkami atsparumui liepsnai didinti. Silicio dioksido nauda polimerų atsparumui liepsnai didinti yra akivaizdi. Tačiau atlikus literatūros apžvalgą nustatyta, jog silicio dioksido panaudojimas polistireninio putplasčio atsparumui liepsnai didinti nėra tyrinėtas. Norint geriau suprasti šį procesą yra reikalingi papildomi tyrimai.

Kitas labai platus silicio dioksido panaudojimas susijęs su hidrofobinėmis SiO₂ savybėmis. Hidrofobinės SiO₂ dangos ar milteliai gali būti naudojami savaimė nusivalančiose medžiagose, neužsiteršiančiose medžiagose, naftos/vandens atskyrimo, antiapšalimo, srautų stiprinimo sistemose, medicinoje ir kitur. Superhidrofobinės savybės (drėkinimo kampas >150 °) priklauso nuo medžiagos paviršiaus šiurkštumo bei cheminės sudėties (Yan et al., 2017; Zhang et al., 2016; Zhou et al., 2017). E. M. Baba ir kt. savo darbe (Baba et al., 2016) formavo polistireno–SiO₂ mišinį (1.12 pav.). Standartiškai polistireno drėkinimo kampas $\theta \approx 100^\circ$. Silicio dioksido kiekis polistirene buvo didinamas nuo 0 iki 100 %. Gauti rezultatai parodė, jog didėjant SiO₂ kiekiui, gerokai išauga mišinio šiurkštumas, o drėkinimo kampas padidėja iki $\theta \approx 170^\circ$, kai silicio dioksidas sudaro 60 % mišinio.

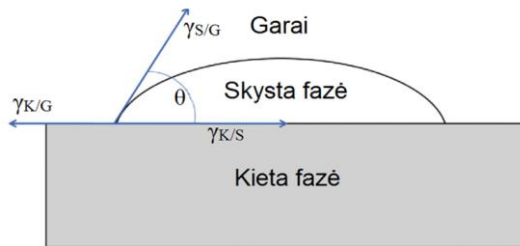


1.12 pav. Polistireno ir SiO₂ mišinio hidrofobinių savybių įvertinimas: a), b) ir c) topografija atlikta atominių jėgų mikroskopu, esant atitinkamai 0 %, 60 % ir 100 % SiO₂; d) drėkinimo kampo priklausomumas nuo SiO₂ koncentracijos (Baba et al., 2016)

1.8. Polistireninio putplasčio savybių keitimas

Kaip išsiaiškinta ankstesniuose skyreliuose, PP panaudojimas yra labai platus, tačiau vis dar sudėtinga pagerinti ar pakeisti tam tikras polistireninio putplasčio savybes. Šiame skyrelyje bus aptarta galimybė naudoti žematemperatūrės plazmos technologijas polistireninio putplasčio paviršinėms ir tūrinėms savybėms keisti.

1.8.1. Paviršiaus aktyvacija



1.13 pav. Drėkinimo kampo matavimo principinė schema: θ – drėkinimo kampas, $\gamma_{K/G}$ yra kietos fazės / garų fazės paviršiaus įtempis, $\gamma_{K/S}$ – kietos fazės / skystos fazės paviršiaus įtempis, $\gamma_{S/G}$ – skystos fazės / garų fazės paviršiaus įtempis (Vandencastele et al., 2010)

Polistireninis putplastis, kaip ir dauguma kitų polimerų, priklauso hidrofobinių medžiagų klasei. Hidrofobinės medžiagos tokios, kurių paviršiaus drėkinimo kampas yra didesnis nei 90 °. Paprastai drėkinimo kampas matuojamas užlašinant

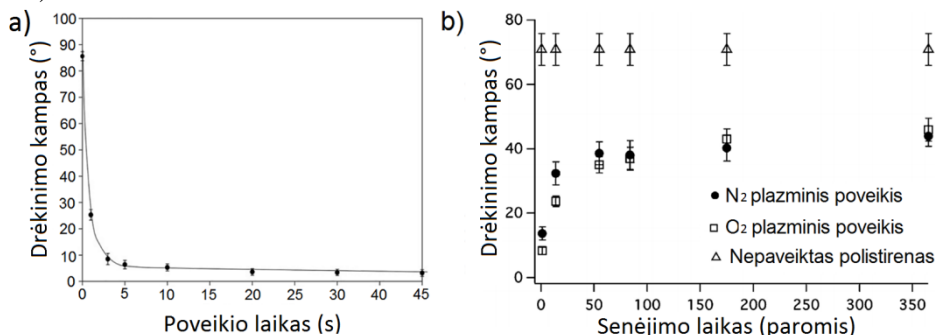
distiliuoto vandens lašelį ant tiriamos medžiagos paviršiaus, ir stebint susidariusį kampą tarp lašelio ir paviršiaus, ant kurio jis buvo užlašintas. Dažniausiai hidrofobinės medžiagos pasižymi maža paviršiaus energija. Tokia energija lemia blogą įvairių junginių adheziją prie polimerinės medžiagos paviršiaus (1.13 pav.). Paviršiaus energijos sąsają su drėkinimo kampu galima išreikšti Jungo–Laplaso formule:

$$\gamma_{K/G} - \gamma_{K/S} = \gamma_{S/G} \cos \theta; \quad (1.5)$$

čia $\gamma_{K/G}$ – kietos fazės/garų fazės paviršiaus įtempis, $\gamma_{K/S}$ – kietos fazės/skystos fazės paviršiaus įtempis, $\gamma_{S/G}$ – skystos fazės/garų fazės paviršiaus įtempis, θ – drėkinimo kampas. Adhezijos atliekamas darbas (W_a) išreiškiamas Diupre lygtimi:

$$W_a = \gamma_S + \gamma_K - \gamma_{K/S}; \quad (1.6)$$

čia γ_S – skystos fazės įtempis, γ_K – kietos fazės įtempis (Vandencastele et al., 2010).



1.14 pav. Drėkinimo kampo kitimas po plazminio poveikio: a) drėkinimo kampo priklausomumas nuo plazminio poveikio laiko (Vesel, 2010), b) drėkinimo kampo priklausomumas nuo senėjimo laiko (Ba et al., 2016)

A. Vesel nagrinėjo plazminio poveikio įtaką kietajam polistirenui (1.14 pav. a). Savo darbe jis naudojo $\nu = 27,12$ MHz radijo bangų dažnio šaltinį ($P = 200$ W) deguonies plazmai generuoti. Jis pastebėjo, kad net ir labai trumpas poveikio laikas visiškai pakeičia paviršines polistireno savybes. Po 1 s poveikio plazmoje drėkinimo kampas buvo apie 25°, po 5 s jis sumažėjo iki apytiksliai 6° (nepaveikto polistireno drėkinimo kampas buvo apie 88°). Pasiėkus superhidrofilines (drėkinimo kampas $<15^\circ$) polistireno savybes, per tam tikrą laiką jos pablogėja arba gali būti net visiškai prarandamos. Šį reiškinį savo darbe analizavo O. M. Ba (Ba et al., 2016). Jis stebėjo kietojo polistireno, paveikto deguonies bei azoto plazmoje, superhidrofilinių savybių pokytį kintant laikui. Gauti rezultatai parodė, jog hidrofilinių savybių praradimą (hidrofobiškumo atsistatymą) iki tam tikro momento, kol pasiekiamas įsisotinimas, ir nuo to momento hidrofilinių savybių praradimas vyksta labai lėtai. Per pirmąsias 50 matavimo dienų drėkinimo kampas pakito nuo apytiksliai 15–18° iki 36–40°, o per likusį matavimo laikotarpį (300 dienų) drėkinimo kampas padidėjo iki apytiksliai 41–43°. Šis procesas vadinamas hidrofobiškumo atsistatymu. Jis gali būti sukeltas keleto reiškinų, vykstančių polimero paviršiuje. Hidrofilinės savybės gali būti prarandamos dėl paviršiaus energijos sumažėjimo, kai

polinės grupės bei polimero grandinės laisvieji ryšiai persiorientuoja į tūrį. Šis procesas gali būti ribojamas didinant polimero kristališkumą, taip sumažinant polinių grupių ir laisvųjų ryšių judrumą. Dėl šios priežasties labiau kristalinių polimerų paviršiuje po ilgo laiko išlieka daugiau polinių grupių, palyginus su mažai kristaliniais polimerais. Kita hidrofiliųjų savybių suprastėjimo priežastis yra organinių junginių adsorbcija ant polimero paviršiaus iš aplinkos (Larrieu et al., 2005; Mortazavi et al., 2012).

Paprastai hidrofobinėmis savybėmis pasižyminčios medžiagos naudojamos savaime nusivalančioms medžiagoms, stiklams gaminti ir kitur (žr. 1.7. Silicio dioksidas). Tačiau, norint įterpti priemaišų į polimerines medžiagas ar suformuoti dangas jų paviršiuje, dėl hidrofobinės prigimties, dangos gali atsilupinėti. Šiai problemai išspręsti taikomi medžiagų paviršiaus aktyvacijos metodai, kurių dėka medžiagos paviršius iš hidrofobinio tampa hidrofiliiniu, kartu išauga ir medžiagos paviršiaus energija. Tokius polimerus, su išaugusia paviršiaus energija, taip pat galima panaudoti baltymų biosensorių gamyboje, biolustų technologijose, mikroelektronikoje, įvairiose biologinėse medžiagose, naudojamose medicinos pramonėje, ir kitur (Guo et al., 2015; Kondyurin et al., 2008).

Polimerinių medžiagų paviršių aktyvacija (hidrofobinių paviršių modifikavimas į hidrofiliinius) gali būti atliekama cheminiais–fotocheminiais metodais (halogeninimas, ėsdinimas / graviravimas, transplantavimas ir kt.) bei fizikiniais metodais (plazminis poveikis, elektronų ar jonų spinduliai, lazerinis poveikis ir kt.) (Chen et al., 2013). Tačiau naudojant cheminius būdus, dažniausiai paveikiamas ne tik polimerinės medžiagos paviršius, bet ir visas tūris. Dažnu atveju atsiranda ir priemaišinių medžiagų, kurios nėra pageidaujamos. Fizikiniais metodais paveikiamas tik paviršinis medžiagos sluoksnis (apie 10 nm), tad poveikio medžiagos tūriui praktiškai nėra. Naudojant jonų ar elektronų spindulius, kaip ir lazerinį poveikį, aktyvuojamas tik labai konkretus medžiagos paviršiaus plotas, priklausantis nuo spindulio skersmens. Šie metodai tinkami, norint aktyvuoti tik vieną konkretų tašką, liniją ar plotą, nepaveikiant viso medžiagos paviršiaus ploto. Plazminio poveikio metu aktyvacija vyksta visame plazmos tūryje, tad šiuo atveju poveikio plotas yra ribojamas tik pačios plazmos tūrio.

1.8.2. Plazminis poveikis

Plazma dažnai apibrėžiama kaip iš dalies ar visiškai jonizuotos dujos. Energija, reikalinga dujų jonizacijai, gali būti generuojama įvairiais būdais: šiluma, elektromagnetinis laukas, šviesa ir t. t. Polimerinių medžiagų paviršiaus aktyvacijai energija dažniausiai gaunama elektros laukų dėka. Elektros laukas įgreitina elektronus, kurie susidurdami su dujų atomais ar molekulėmis juos jonizuoja, sukurdami elektros krūvį turinčias daleles (elektronai ir jonai), kurios taip pat yra įgreitinamos.

Plazma gali būti apibūdinama keliais parametrais, tokiais kaip jonizacijos laipsnis, plazmą sudarančių dalelių (elektronai, jonai, atomai, molekulės ir kt.) energija, slėgis, plazmos generavimo tipas (kintamoji srovė, nuolatinė srovė, radijo bangų dažnis ir kt.), plazmos tankis (dažnai išreiškiamas elektronų skaičiumi

kubiniame centimetre). Jonizacijos laipsnis (α) parodo jonizuotų atomų / molekulių skaičių plazmoje, palyginus su visomis plazmoje esančiomis dalelėmis:

$$\alpha = \frac{n_e}{n_e + n_0}; \quad (1.7)$$

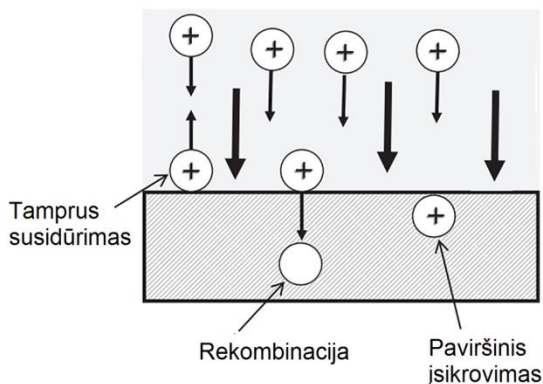
čia n_e – elektronų tankis (m^{-3}), n_0 – neutralių dalelių tankis (m^{-3}). Atsižvelgiant į α vertę, plazma skirstoma į silpnai jonizuoto tipo plazmą ($10^{-7} < \alpha < 10^{-4}$) ir stipriai jonizuoto tipo plazmą (α vertė yra artima 1). Dažniausiai plazma, naudojama polimerinių medžiagų paviršiaus aktyvacijai, yra silpnai jonizuoto tipo.

Plazmoje kiekvieno tipo dalelės turi savo energijos ruožus. Dėl šios priežasties įmanoma apibrėžti elektronų temperatūrą (T_e), jonų temperatūrą (T_j) ir neutralių dalelių temperatūrą (T_0). Pusiausvyrinėje plazmoje visų dalelių energija yra panaši, todėl ir $T_e \approx T_j \approx T_0$. Nepusiausvyrinėje plazmoje elektronai turi gerokai didesnę energiją, nei jonai ar neutralios dalelės ($T_e \gg T_j \approx T_0$). Plazmos, naudojamos polimerinių medžiagų aktyvacijai, dažniausiai yra nepusiausvyrinės. Tokioje plazmoje neutralių dalelių ir jonų temperatūra kinta 300–1000 K, o elektronų apie 10000 K. Dėl šios priežasties tokio tipo plazmos vadinamos „šaltomis“, o polimerinių paviršių aktyvacija vyksta nedarant poveikio polimero tūriui).

Nepusiausvyrinė plazma gali būti gaunama keliais būdais: naudojant žemo slėgio plazmą (taip sumažinamas susidūrimų tarp lengvų elektronų ir sunkių dalelių (atomų, molekulių skaičius) ar naudojant aukšto dažnio generatorių (ADG). ADG leidžia sumažinti sunkiųjų dalelių judrumą, kuris tampa gerokai mažesnis, palyginus su elektronais (elektrono masė yra apie 1836 kartus mažesnė nei protono) (Boeing, 1988; Chapman, 1980).

Plazma – sudėtinga terpė, kurioje yra reaktyvių dalelių (radikalai, jonai, elektronai, fotonai). Vykstant plazminei aktyvacijai, visos šios dalelės reaguoja su polimero paviršiumi, todėl priežasties po aktyvacijos proceso paviršiuje stebima daugybė skirtingų junginių. Dėl šių priežasčių ir sudėtingų procesų polimerų paviršiuje aktyvacijos metu polimerų paviršiaus aktyvacijos plazmoje procesas vis dar nėra deramai išaiškintas.

Plazminis poveikis polimero paviršiu gali būti apibūdinamas dviem mechanizmais: paviršinis valymas ir naujų junginių polimero paviršiuje formavimas. Abu šie reiškiniai vyksta vienu metu, esant plazminiam poveikiui. Atsižvelgiant į plazmos formavimo sąlygas, vienas šių reiškinų vyksta kaip pagrindinis, kitas kaip papildomas procesas. Dažniausiai naudojant nepusiausvyrinę plazmą, naujų junginių polimero paviršiuje formavimas yra pagrindinis procesas. Apskritai, plazminis poveikis pašalina organinius teršalus, esančius polimero paviršiuje, sukelia polimero grandinių jungčių persiskirstymus, sukuria radikalų grupes paviršiuje bei sukelia kitus procesus, leidžiančius padidinti polimero paviršiaus energiją, tuo pačiu ir medžiagų adheziją prie paviršiaus (Dhayal et al., 2006; Sasai et al., 2008).



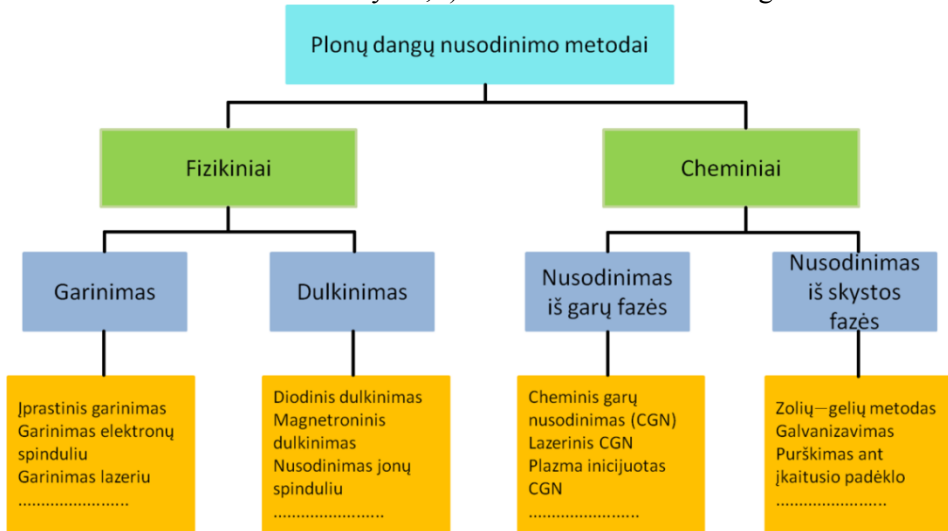
1.15 pav. Procesai, vykstantys polimero paviršiuje plazminio poveikio metu (Bormashenko et al., 2015)

E. Bormashenko ir kt. tyrinėjo procesus, vykstančius polimero paviršiuje plazminio poveikio metu. Savo darbe jie naudojo 13 MHz radijo bangų dažnio šaltinį 18 W azoto plazmai generuoti. Jie pastebėjo, kad reakcijos tarp sunkiųjų plazmoje esančių jonų ir polimerinės medžiagos paviršiaus metu, vyksta ne tik tamprūs / netamprūs susidūrimai su medžiagos paviršiumi, rekombinacija į medžiagos tūrį, bet ir paviršinis įsikrovimas. Šis procesas gali vykti, kai plazmoje esantys jonai susidūrimo su polimerine medžiaga metu yra „pagaunami ir išlaikomi“ medžiagos paviršiuje, bet neprisijungia iš jos elektronų, taip išlikdami teigiamais jonais (1.15 pav.). Šis procesas gali ne tik lemti polimero paviršinės energijos pokyčius, elementinę sudėtį, bet ir pakeisti paviršiaus elektrines savybes (Bormashenko et al., 2015).

1.8.3. Dangų formavimas

Plazminis poveikis padeda pakeisti polimerų paviršiaus energiją bei pagerina kitų medžiagų adheziją prie polimero paviršiaus. Dėl šios priežasties suformuoti dangas polimerų paviršiuje tampa paprasčiau, o suformuotos dangos išlieka stabilios ir neatsilupinėja. Yra daugybė metodų, kurie gali būti taikomi plonų dangų nusodinimui medžiagų paviršiuje. Visgi, visus metodus galima suskirstyti į dvi pagrindines grupes: fizikiniai ir cheminiai (1.16 pav.). Cheminius nusodinimo metodus patogiau taikyti, norint suformuoti įvairius junginius ar junginių grupes polimero paviršiuje. Šie metodai yra ekonomiškesni ir efektyvesni, palyginus su fizikiniais metodais. Tačiau dažnu atveju taikant šiuos metodus yra paveikiamas ne tik paviršinis polimero sluoksnis, bet ir visas jo tūris. Be to, dangų formavimo cheminiais nusodinimo metodais metu proceso temperatūra gali kisti nuo 200 iki 900 °C. Fizikiniai nusodinimo metodai labiau pritaikyti formuoti dangas, sudarytas iš vieno ar kelių cheminių elementų. Šie metodai nėra tokie efektyvūs dėl nusodinamos medžiagos garavimo/dulkėjimo įvairiomis kryptimis (taikinio garavimo ir nusodinimo ant dangos išėiga yra labai maža). Dažnu atveju nusodinimo greitis naudojant fizikinius metodus yra lėtesnis. Tačiau, taikant šį metodą, nusodinamos dangos yra grynesnės, turi mažiau priemaišų, nusodinimo metu

paveikiamas tik paviršinis padėklo sluoksnis. Taikant fizikinius metodus, atsižvelgiant į technologiją ir parenkamus parametrus, dangos nusodinimo metu temperatūra gali kisti nuo keliasdešimties iki kelių šimtų laipsnių Celsijaus (Mattox, 1998; Ohring, 1992; Seshan, 2002). 1.16 pav. pateikti plonų dangų nusodinimo metodai. Parenkant tinkamiausią dangų formavimo metodą, turi būti atsižvelgiama į labai daug skirtingų parametrų: a) nusodinama danga susidarys iš vieno cheminio elemento ar jų junginių, b) norima gauti gryną dangą ar yra leistinos priemaišos, c) jei dangą sudaro keli cheminiai elementai, ar reikia atsižvelgti į jų koncentraciją, d) iš ko yra pagamintas padėklas, ant kurio bus nusodinamos dangos, e) kokios yra padėklo fizikinės ir cheminės savybės, f) kokio storio turi būti danga ir t. t.



1.16 pav. Plonų dangų nusodinimo metodų klasifikacija (Seshan, 2002)

Polimerines medžiagas, ant kurių formuojamos dangos, galima skirstyti į termiškai jautrius ir termiškai stabilus polimerus. Termiškai jautrūs polimerai yra tie, kurių stiklėjimo temperatūra yra mažesnė nei 200 °C. Pasiekęs stiklėjimo temperatūrą (pvz., polistireninio putplasčio stiklėjimo temperatūra ~95 °C), iš savo įprastos būsenos polimeras pereina į stikliškąją, todėl keičiasi fizikinės bei cheminės medžiagos savybės. Todėl dauguma cheminių ir kai kurie fizikiniai metodai nėra tinkami dangoms formuoti ant termiškai jautrių polimerinių medžiagų. Pvz., taikant garinimo metodus, taikinio medžiagos temperatūra pakeliama aukščiau jos garavimo temperatūros ją kaitinant, paveikiant elektronų spinduliu, lazeriu ir t. t. Dėl šios priežasties vakuuminėje kameroje aplinkos temperatūra išsilaiko gana aukšta (> 100 °C). Norint taikyti garinimo metodus dangoms formuoti ant jautrių padėklų, bandinį reikėtų atitraukti pakankamai toli nuo garinamos medžiagos, o tai technologiškai yra labai sunkiai įgyvendinama dėl tokių įrenginių erdvinių parametrų. Be to, įgyvendinus šį metodą, taikinio garavimo ir nusodinimo ant dangos išėiga būtų labai maža, dėl minėto didelio atstumo tarp taikinio ir padėklo.

D. Hegemann (Hegemann, 2014) analizavo galimybes ir iššūkius formuoti dangas polimerų paviršiuje plazminiais (fizikiniais) nusodinimo metodais. Jis patvirtino, kad dėl savo savybių tokie metodai gali būti tinkami dangoms formuoti.

X. Yu ir kt. (Yu et al., 2009) savo darbe formavo vario dangas ant polistireninio putplasčio grūdelių taikydami magnetroninio dulkinimo (MD) procesą (angl. *magnetron sputtering*). Jie patvirtino, kad toks metodas yra tinkamas dangoms formuoti ant polistireninio putplasčio. MD taip pat sėkmingai buvo pritaikytas fotokatalitinio TiO₂ dangoms formuoti ant kitų termiškai jautrių polimerų padėklų. Tokios suformuotos dangos su padėklu naudotos fotokatalitiniais tikslais, lanksčiuose saulės elementuose ir kt. (Horie et al., 2016; Kuo et al., 2012). Magnetroninio nusodinimo metu, parenkant tinkamus parametrus, temperatūra padėklo paviršiuje gali būti išlaikoma žemesnė nei 100 °C. Dėl šios priežasties, taikant MD technologiją, polimerinės medžiagos išlieka stabilios ir jose neįvyksta struktūrinių pokyčių.

Be šių plonų dangų nusodinimo metodų, praktikoje dažnai taikomi mechaniniai nardinimo ir purškimo metodai. Tačiau šie metodai tinkamesni medžiagoms, natūraliai pasižyminčioms hidrofilišėmis savybėmis. Naudojant šiuos metodus dangoms formuoti ant hidrofobinių polimerų, dangos gali atsilupinėti, sunku suformuoti norimą dangos storį, dangos gaunasi netolygios, dažnai turi papildomų priemaišų.

1.8.4. Magnetroninis dulkinimas

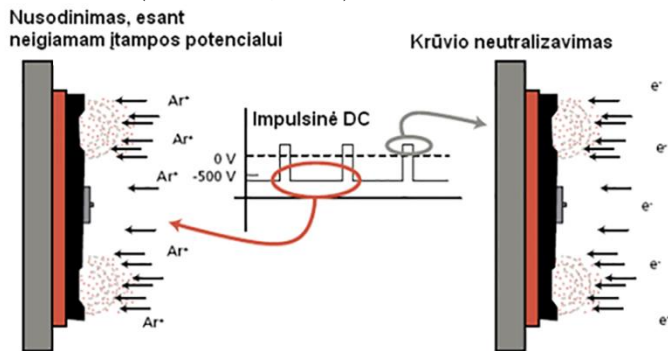
Vienas efektyviausių fizikinio nusodinimo iš garų fazės metodų yra magnetroninis dulkinimas. Šis procesas vyksta vakuume, kurio reikia, kad iš aplinkos būtų pašalintos vandens, azoto ir kitos įprastinėje oro aplinkoje esančios molekulės, galinčios užteršti bandinio paviršių. Atsižvelgiant į tai, kokį rezultatą norima pasiekti, procesą galima atlikti tiek inertinėje, tiek reaktyvioje aplinkoje. Inertinė aplinka naudojama atskiriems cheminiams elementams (nikelis, magnis, titanas ir kt.) ar jų lydinių/junginių dangoms formuoti. Reaktyvioje aplinkoje, atsižvelgiant į reaktyvias dujas (deguonis, vandenilis, deguonies–argono mišinys ir kt.), formuojami įvairūs junginiai (MgH₂, TiO₂ ir kt.). Visus MD metodus galima skirstyti pagal srovės šaltinio tipus, naudojamus magnetroninio dulkinimo metu. Skirtingas srovės, tiekiamos į magnetroną, formavimo būdas lemia skirtingą plazmos struktūrą, o ši, savo ruožtu, lemia dangos formavimo ypatumus. Magnetroninio dulkinimo metu gali būti naudojami šių tipų srovės šaltiniai:

1. Nuolatinės srovės šaltinis (NSS). Nuolatinio srovės šaltinio sukeltas magnetroninis dulkinimas (angl. *direct current magnetron sputtering*) tinkamas naudoti, kai magnetrono taikiny yra elektriškai laidus, o magnetroninis dulkinimas vykdomas inertinių dujų aplinkoje (pvz., argonas). Šis NSS inicijuotas magnetroninis dulkinimas sąlyginai yra greitas procesas, jį lengva kontroliuoti. Pagrindinis šio šaltinio trūkumas yra tai, jog norint formuoti puslaidininkines ar dielektrines dangas ant padėklo, įprastinio NSS naudojimo efektyvumas gali būti nepakankamas. Kai taikinio medžiaga nepasižymi geru elektriniu laidumu, pritraukus pirmuosius teigiamus jonus, taikinio paviršius gali įgauti teigiamą elektrosstatinį krūvį. Dėl šios priežasties kiti teigiami jonai nebepitraukiami prie taikinio paviršiaus, ir dangos formavimas nebevyksta arba vyksta silpnai. Be to, reaktyvus dulkejimas yra ypač problemiškas, kadangi taikiny pasyvuojasi sukeldamas mikroišlydžius.

- Išlydžio metu susidaręs mikrolašelis gali pataikyti į formuojamą dangą, taip skatinamas defektų atsiradimą bei pakeisdamas dangos savybes. Šiai problemai išspręsti gali būti naudojami tokie srovės šaltiniai, kurie turi ir teigiamą, ir neigiamą potencialų impulsus (Mattox, 1998).
2. Impulsinis nuolatinės srovės šaltinis (INSS). Šis šaltinis labai plačiai naudojamas tiek metaliniams, tiek dielektriniams taikiniams dulkinti, kai dangų formavimas vyksta reaktyvioje dujų aplinkoje (pvz., deguonis ar azotas). INSS inicijuotas MD plačiai naudojamas ne tik moksliniuose tyrimuose, bet ir įvairiose pramonės srityse dangoms (pvz., Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 ir kt.) formuoti. INSS padeda neutralizuoti besikaupiantį krūvį taikinio paviršiuje ir labai sumažina mikroišlydžių galimybes taikinio paviršiuje. Trumpais laiko impulsais taikiniui periodiškai suteikiamas neigiamas ir teigiamas potencialas (paprastai 20–350 kHz dažniu) (Kelly et al., 2009; Mattox, 1998). Tuo momentu, kuomet magnetrono katodui suteikiama teigiama įtampa, šis yra apšaudomas elektronais, kurie neutralizuoja besikaupiantį krūvį ir neleidžia susiformuoti išlydžiui. Principinė INSS veikimo schema pavaizduota 1.17 pav.
 3. Radijo dažnio srovės šaltinis (RDSS). Šiuo metodu (angl. *radio frequency magnetron sputtering*) generuojama kintama elektros srovė, kurios kitimo dažnis yra radijo bangų ruože. Šis metodas tinkamiausias naudojant dielektrinius arba puslaidininkinius taikinius. Šiuo metodu yra išvengiama taikinio įsikrovimo ir plazmos kibirkščiaavimo taikinio zonoje (dėl to gali būti suformuojamos netolygios dangos). Lyginant su NSS inicijuotu magnetroniniu dulkinimu, dangų formavimo greitis yra mažesnis, o proceso kontroliavimas sudėtingesnis. Naudojant RDSS metodą, būtina atsižvelgti ir į padėklą, ant kurio formuojama danga, struktūrą. Dėl metodo specifikos, inicijavus plazmą šiuo metodu, elektronai gali „nueiti“ gerokai didesnę atstumą, palyginti su NSS – MD. Dėl šios priežasties plazma pasklinda praktiškai po visą vakuuminę kamerą, o padėkliuko paviršiuje atsiranda gerokai didesnis elektronų srautas, inicijuodamas padėkliuko kaitinimą. Dėl šios priežasties padėklai (ypač termiškai jautrūs padėklai) gali patirti negrįžtamų fizikinių pokyčių (Seshan, 2002).
 4. Vidutinio dažnio kintamos srovės šaltinis (VDKSS). Šio šaltinio inicijuotas magnetroninis dulkinimas (angl. *Mid frequency alternating current magnetron sputtering*) naudojamas formuoti dielektrines dangas ant paviršių, tokių kaip saulės elementai, optinis stiklas (pvz., teleskopų ar žiūronų lęšiai), įvairūs plastikai ir kt. Šis srovės šaltinis pigesnis, lengviau kontroliuojamas ir naudoja žemesnį dažnį, nei RDSS. Naudojant VDKSS, vakuuminėje kameroje dažniausiai sukuriami reaktyvi dujų aplinka. Tačiau šis metodas turi ir keletą trūkumų. Visų pirma, naudojant šį šaltinį, reikalingi du taikiniai, į kuriuos tiekiami kintama elektros srovė. Kol į vieną taikinį tiekiamas teigiamas impulsas, kitas taikinytis gauna neigiamą impulsą, ir atvirkščiai. Taip išvengiama taikinio paviršiaus įsikrovimo. Du taikiniai naudingi tuomet, kai norima suformuoti trijų komponentų oksidus (pvz., Bi_2WO_6 , $PbSnO_3$, $AgGaO_3$ ir t. t.), tačiau formuojant dviejų komponentų oksidus (pvz., SiO_2 ,

TiO₂ ir kt.) toks metodas nėra efektyvus. Be to, naudojant šį metodą šaltinio generuojama galia dažniausiai kinta 25–200 kW. Naudojant tokias galias dangoms formuoti, dažniausiai reikalinga specifinių matmenų vakuuminė sistema, kur atstumas tarp taikinio ir bandinio būna gerokai didesnis, palyginus su magnetroninio dulkinimo procesu, kai naudojamas NSS (Christie et al., 2003).

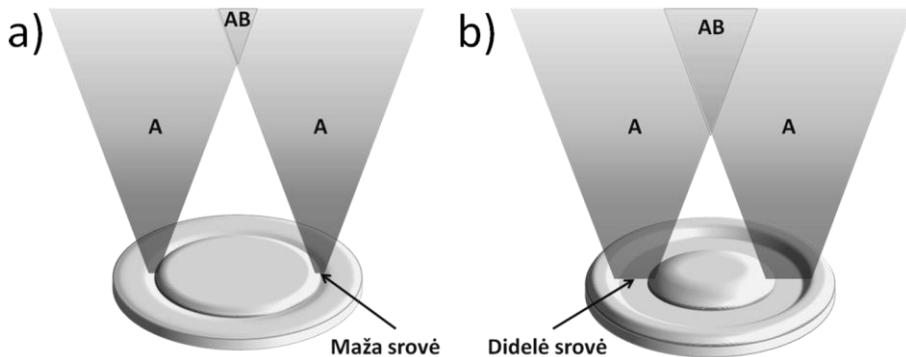
5. Didelės galios impulso srovės šaltinis (DGISŠ). Naudojant šį srovės šaltinį magnetroniniam dulkinimui sukelti (angl. *High power impulse magnetron sputtering*), sukuriama didelės galios kintama srovė (tam reikia aukštos įtampos), kurios dėka generuojama labai tanki plazma (aukštas taikinio jonizacijos laipsnis). Labai tankios plazmos formavimąsi lemia labai didelis galios kiekis į ploto vienetą (kW / cm² eilės dydis). Tokia tanki plazma sąlygoja ir didelio tankio bei tolygių dangų formavimąsi bandinio paviršiuje. Vienas pagrindinių šio metodo privalumų yra tai, jog labai didelis taikinio medžiagos procentas panaudojamas magnetroninio dulkinimo procese, palyginti su kitomis technologijomis. Tačiau taikant šį metodą, dėl reikalingos aukštos įtampos, elektros suvartojimas taip pat išauga. Palyginus su kitais magnetroninio dulkinimo metodais, šio metodo elektros sąnaudos yra 30–80 % didesnės (Ehiasarian, 2008).



1.17 pav. Impulsinio srovės šaltinio naudojimas bei procesai, vykstantys jo paviršiuje (Carter, 2007)

Plonasluoksnėms dangoms formuoti naudojant magnetroną, vieni svarbiausių parametų yra darbinė magnetrono srovė (arba galia, jeigu valdymas atliekamas pagal ją) ir atstumas tarp magnetrono bei bandinio paviršiaus. Šių parametų įtaką dangų formavimui galima iliustruoti pasinaudojus supaprastintomis schemomis, pateiktomis 1.18 pav. Esant mažoms darbinėms magnetrono srovėms, intensyvus magnetrono katodo medžiagos dulkinimas vyksta tik siaurame žiede ties katodo spindulio viduriu. Iš katodo paviršiaus išmuštos medžiagos atomai vakuume sklinda visomis kryptimis, tačiau intensyviausias jų srautas nuo kiekvieno žiedo taško dvimatėje plokštumoje gali būti vaizduojamas kaip trikampis (A zonos, 1.18 pav.). Tolygiausiai bandinys padengiamas toje srityje, kur persidengia nuo skirtingų taškų atėję srautai (AB zonos, 1.18 pav.). Kaip matyti iš supaprastintos schemos, esant mažoms darbinėms magnetrono srovėms, tolygiausio garinimo sritis, kurioje pageidautina talpinti bandinį, yra sąlyginai toli nuo magnetrono paviršiaus. Natūralu,

kad tiek maža srovė, tiek didelis atstumas turi neigiamos įtakos (sumažina) dangos augimo greičiui.



1.18 pav. Nusodinamų medžiagos dalelių srauto kitimas magnetroninio dulkinimo metu: a) esant mažai srovei, b) esant didesnei srovei

Formuojant dangas įvairių medžiagų (padėklo) paviršiuje magnetroninio dulkinimo būdu, galima keisti labai daug skirtingų parametų:

- vakuumo slėgis magnetroninio dulkinimo metu;
- dujų sudėtis;
- magnetrono katodo medžiaga;
- darbinė magnetrono srovė (atitinkamai ir su ja susijusi galia);
- dulkinimo proceso trukmė;
- atstumas tarp katodo ir padėklo.

Parenkant anksčiau išvardytus parametrus, pirmiausiai reikia atsižvelgti į tai, koks katodas bus naudojamas dulkinimo metu (kokią dangą norima suformuoti). Nuo to daugiausia priklauso vakuumo slėgis, dujų sudėtis, katodo medžiaga ir dulkinimo trukmė. Be to, būtina atsižvelgti į tai, koks padėklas bus naudojamas. Nuo padėklo daugiausia priklauso parenkama srovė ir atstumas tarp katodo ir padėklo. Formuojant dangas ant termiškai jautrių padėklų (dauguma polimerų), svarbu neperkaitinti medžiagos, ant kurios formuojama danga. Termiškai jautrios medžiagos pasižymi žema stiklėjimo temperatūra, tad dažnu atveju reikia keisti vieną iš parametų: mažinti magnetrono srovę arba didinti atstumą tarp katodo ir padėklo. Kitu atveju galima ne tik pažeisti padėklo paviršinius sluoksnius, bet ir sukelti viso padėklo susilydymą (Mattox, 1998; Seshan, 2002).

1.8.5. Priemaišų įterpimas į medžiagos tūrį

Norint pakeisti ne tik paviršines, bet ir/arba tūrines medžiagų savybes, tam tikros priemaišos yra įterpiamos į medžiagos tūrį. Priemaišų įterpimas į polimerinių medžiagų tūrį yra labai svarbus ir daugeliu atvejų neatsiejamas procesas nuo polimerinių medžiagų gamybos. Dėl itin plataus polimerinių medžiagų panaudojimo priemaišinių medžiagų parinkimas ir įterpimo į tūrį būdai yra labai svarbi polimerų pramonės sritis. Šios srities svarbą parodo ir tai, jog „Elsevier“ leidykla kiekvieną mėnesį išleidžia tarptautinį naujienlaiškį „Additives for Polymers“ (Polimerų priemaišos), kuriame apžvelgiamos naujausios tendencijos, gamybos būdai,

priemaišiniai chemikalai, investicijos ir kitos svarbios sritys, susijusios su polimerinių medžiagų savybių keitimu, įterpiant priemaišas (Edser, 2017). Pvz., viena iš pasaulyje lyderiaujančių polimerinių medžiagų gamintojų „BASF“ paskelbė investuosianti 200 milijonų JAV dolerių į plastikų priemaišų sritį (BASF, 2017); Nyderlandų įmonė „Corbion“ pristatė naujas glicerolio esterio pagrindo polistireninio putplasčio priemaišas, kurios sumažina arba visiškai panaikina pirminių polistireno grūdelių statinį krūvį, atsirandantį dėl grūdelių tarpusavio trinties bei grūdelių ir indo, kuriame jie yra laikomi, sienelių trinties (Corbion, 2017). Įdiegus šias priemaišas į pirminius grūdelius statinio krūvio problema yra pašalinama, todėl darbas su pirminiais grūdeliais (pvz., perpylimas iš saugojimo talpyklos į grūdelių pūtimo kamerą) tampa ženkliai paprastesnis. Šie pavyzdžiai rodo, kad priemaišų įterpimas į tūrį yra labai svarbi polimerų pramonės sritis, o tyrimai, susiję su priemaišinėmis medžiagomis ar įterpimo būdais, gali padėti atrasti naujų polimerų panaudojimo būdų.

Polimeruose priemaišos dažniausiai naudojamos norint pagerinti jų mechanines savybes, atsparumą liepsnai, elastiškumą, pakeisti spalvą ir t. t. Pavyzdžiui, įterpiant tam tikras priemaišas į polimerines medžiagas, priemaišinės dalelės sudaro ryšius su polimero grandine. Atsižvelgiant į šių ryšių stiprumą, toks polimeras su įterptomis priemaišomis gali tapti tvirtesniu ar silpnesniu, tuo pačiu keičiant ir mechanines polimero savybes (atsparumas gniuždymui, atsparumas lenkimui ir kt.) (Anbinder et al., 2016; Zedler et al., 2017). Praktikoje dažniausiai naudojami du priemaišų įterpimo į polimerines medžiagas būdai. Vienas jų yra polimerizacijos metu priemaišinių medžiagų (dažniausiai miltelių) įterpimas į skystąją fazę (stireną). Mišinys polimerizacijos metu turi būti gerai išmaišomas, kad priemaišinės medžiagos pasiskirstytų visame skystosios fazės tūryje. Kietėjant stireniui, priemaišos yra išlaikomos tūryje, taip jos įterpiamos į polimero (pvz., glicerolio esterio pagrindo polistireninio putplasčio priemaišos) grūdelių vidų. Polistireninio putplasčio gamybos metu plėtriosios dujos išgarinamos, o priemaišos lieka grūdelių viduje. Vienas pagrindinių tokio priemaišų įterpimo būdų trūkumų yra tai, kad priemaišos turi atitikti nemažai reikalavimų. Priemaišos negali turėti įtakos polimerizacijos procesui, t. y. įtempių tarp stireno molekulių polimerizacijai (Raps et al., 2015). Priešingu atveju, stirenas gali nevisiškai polimerizuotis, o tai gali lemti nekokybiško polistireno susiformavimą, kai kurių savybių pablogėjimą ir kt. Šis metodas daugiausiai taikomas kietajam polistireniui (smūgiams atsparus polistirenas, standartinis skaidrus polistirenas ir kt.), nors tam tikrais atvejais gali būti naudojamas ir priemaišoms įterpti į plėtrųjį polistireną. Kitas, plačiai praktikoje taikomas, metodas yra priemaišų įterpimas polistireno gamybos metu. Čia, atsižvelgiant į polistireno gamybos metodą, priemaišos gali būti įterpiamos dviem būdais.

Gaminant kietąjį polistireną, priemaišos į jį yra įterpiamos per ekstruderį. Ekstruderyje suslėgimo metu polistireno temperatūra pakeliama iki lydymosi temperatūros, o priemaišos yra įpurškiamos skystos fazės pavidalo. Tokios būsenos polistirenas lengvai susimaišo su skystos fazės priemaišomis. Galimas ir kitas priemaišų įterpimo ekstruderyje variantas: jei priemaišos yra kietos fazės – jos suberiamos į ekstruderį kartu su pirminiais polistireno grūdeliais.

Gaminant plėtrųjų polistireną, priemaišų įterpimas dažniausiai vykdomas tarp pirminio ir antrinio grūdelių pūtimo procesų, bet atsižvelgiant į technologinius parametrus, maišymas gali vykti ir kitos stadijos metu (pvz., pirminio grūdelių pūtimo metu). Taip įterpiamos priemaišos yra miltelių pavidalo. Priemaišos su polistireno grūdeliais susimaišo, o išpūtus putplasčio plokštę, pasiskirsto tarpgrūdelinėse ribose. Šie abu priemaišų įterpimo procesai yra sąlyginai pigūs, greiti, lengvai įdiegiami, nereikalaujantys sudėtingos papildomos įrangos (Kim et al., 2009; Mosier, 1986).

Visas priemaišas, naudojamas polimerinių medžiagų savybėms keisti, galima suskirstyti į dvi grupes: tos, kurios sudaro cheminius ryšius su polimero medžiagos junginiais (tampa polimerinių grandinių dalimi), ir tos, kurios įterpiamos fiziškai (pasiskirsto medžiagos tūryje, bet nesudaro bendrų junginių su polimeru). Tačiau šiais būdais įterpinėjant priemaišas, dėl hidrofobinės polimerų prigimties, jos prastai sukimba su polistireno paviršiumi. Dėl šios priežasties priemaišos po maišymo proceso ar grūdelių sulydymo į vieną plokštę gali atsilupinėti. Tokiu būdu ne tik prarandamos priemaišinės medžiagos, bet ir pablogėja polistireno savybės, kurias ir siekiama pagerinti (Jeannerat et al., 2016; Laoutid et al., 2009).

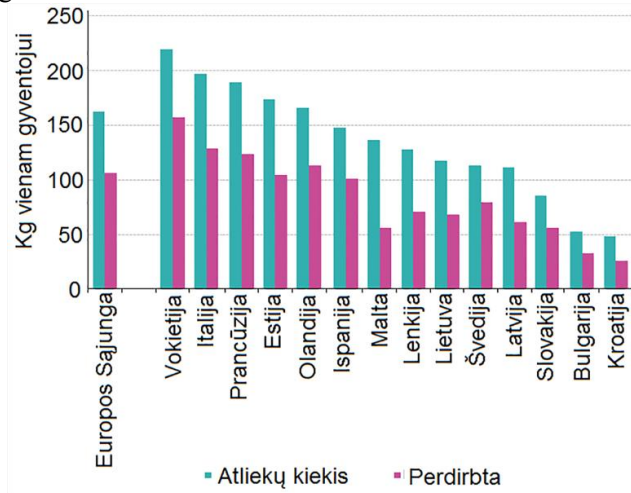
Norint pagerinti priemaišų adheziją prie polistireno, dalelių tūrinį pasiskirstymą ar gauti didesnio grynumo priemaišas polimero tūryje, turi būti taikomos kitos technologijos. Magnetroninis dulkinimas dėl išvardytų priežasčių (žr. 1.8.3. Dangų formavimas) galėtų būti vienas tinkamų metodų šioms siekiamybėms įgyvendinti. Tačiau literatūrą apžvelgus, nerasta nei vieno mokslinio straipsnio ar patento, kur būtų bandoma magnetroninio dulkinimo technologiją panaudoti kaip procesą polistireno su priemaišomis gamybos metu.

1.9. Polistireninio putplasčio perdirbimas ir pakartotinis panaudojimas

Polistireninis putplastis yra biologiškai inertiška medžiaga. Jis silpnai reaguoja arba visiškai nereaguoja su aplinka. Europos polistireninio putplasčio gamintojų asociacijos išleistoje knygoje teigiama, kad ilgalaikis (25 metų) tyrimas parodė, jog išlaikant polistireninį putplastį kambario temperatūroje, esant vidutinei drėgmei, PP šilumos laidumas praktiškai nesikeičia (EUMEPS, 2016). Tai parodo polistireninio putplasčio ilgaamžiškumą ir praktinę naudą. Tačiau didėjant PP panaudojimo kiekiui pasaulyje, didėja ir polistireninio putplasčio atliekų skaičius. Didžiąją dalį PP atliekų sudaro trumpalaikio naudojimo polistireninis putplastis, t. y. pakavimui (namų apyvokos prekių ar maisto) skirtas putplastis.

Polistireno inertiškumas siejamas su keliais veiksniais. PP, kaip ir kiti plastikai, yra inertiškos cheminės struktūros su funkcinėmis grupėmis trūkumu. Šių grupių buvimas medžiagoje palengvintų kitų chemikalų poveikį joms pačioms. Be to, pagrindinę polistireno grandinę sudaro tik nereaktyvios anglies jungtys (žr. 1.1. Polistireninio putplasčio gamyba), nuo kurių daugiausia ir priklauso polistireno degradacija. Polistirenas yra kietos makromolekulinės struktūros, kurios lemia mažą bioaktyvumą. Dauguma polimero dalelių yra per didelės, kad difunduotų iš akytos struktūros į išorę, o mažas paviršinio ploto/tūrio santykis apriboja galimybę degradaciją sukeliantiems mikroorganizmams patekti į polimero tūrį (Krueger et al., 2017).

Polistirenas yra ketvirtas pasaulyje iš visų plastikų rūšių pagal suvartojimą, sudaro apie 6 % visų plastikinių atliekų, o pats plastikas savo ruožtu sudaro apie 10 % visų pasaulyje esančių atliekų. Polistireninio putplasčio irimas gamtoje užtrunka keletą šimtų metų ar netgi daugiau. Europoje, 2014 m. duomenimis, vidutiniškai 69 % pakuotėms naudojamo plastiko atliekų buvo perdirbama, o likusi dalis (apie 31 %) išmetama kartu su bendrosiomis atliekomis. 1.19 pav. pavaizduota Europos Sąjungos ir kai kurių jos šalių sugeneruotų ir perdirbtų pakuotėms naudojamo plastiko atliekų kiekis kilogramais vienam gyventojui (Eurostat, 2017; Fu et al., 2017). Palyginti, Lietuvoje yra perdirbama apie 56 % tokių plastiko atliekų, Vokietijoje apie 70 %, Latvijoje 52 %, Estijoje apie 65 %. Iš šių rezultatų galima teigti, kad Lietuvoje perdirbamų plastiko atliekų kiekis yra mažesnis, nei Europos Sąjungos vidurkis.



1.19 pav. Europos Sąjungos ir kai kurių jos šalių sugeneruotų ir perdirbtų plastiko atliekų kiekis vienam gyventojui. 2014 m. duomenys (Eurostat, 2017)

Paprasčiausias PP atliekų sunaikinimo būdas yra deginimas arba terminis poveikis. Tačiau deginant polistireninį putplastį išsiskiria įvairios toksinės medžiagos (žr. 1.4. Polistireninio putplasčio degumas), tad toks procesas nėra draugiškas aplinkai ir nerekomenduojamas. PP gali būti perdirbamas ir dar kartą panaudojamas įvairioms paskirtims. Labiausiai pramonėje paplitęs polistireninio putplasčio perdirbimo būdas yra granuliavimas. Šio proceso metu PP atliekos yra atskiriamos nuo kitokio tipo atliekų (šis žingsnis reikalingas bet kurioje atliekinio PP perdirbimo ir panaudojimo srityje). Tada PP atliekos yra susmulkinamos ir supresuojamos. Šiuolaikiniai PP atliekų presai gali supresuoti PP atliekas santykiu 50:1. Susmulkintos PP atliekos „perkeliamos“ į granuliavimo ekstruderį, kur nustačius >200 °C temperatūrą atliekos yra lydamos, iš jų gaminamos granulės. Šios granulės gali būti naudojamos įvairiems plastikiniams gaminiams gaminti (pvz., pakabos, nuotraukų rėmeliai ir t. t.).

Kitas PP atliekų panaudojimo būdas yra polistireno blokeliai. Pagrindinės tokių blokelių sudedamosios dalys yra betonas, smėlis arba lakieji pelenai, gaunami iš termofikacinės elektrinės, išpūstos polistireninio putplasčio granulės ir kitos

priemaišos. Keičiant komponentų santykį blokeliuose galima gauti skirtingų tankių medžiagas. Tokie blokeliai tinka ne tik kaip konstrukcinė, bet ir kaip izoliacinė pastatų medžiaga (Kaya et al., 2016).

Be šių pagrindinių pramonėje naudojamų atliekinio polistireninio putplasčio perdirbimo ir panaudojimo būdų, siūlomi ir kiti specifiniai būdai. J. Huang ir kt. savo darbe siūlo PP atliekas naudoti kietosioms protoninėms rūgštims gaminti, maišant jas kartu su mažais kiekiais sieros rūgšties ir kaitinant iki 260 °C. Tokia gauta rūgštis gali veikti kaip katalizatorius esterinimo reakcijose (Huang et al., 2014). M. A. Rajaeifar ir kt. (Rajaeifar et al., 2017) analizavo galimybę PP atliekas panaudoti biodyzelio produkcijoje. PP atliekos gali būti tirpinamos panaudotame kepimo aliejuje, taip prailginant biodyzelio gyvavimo laiką. Grupė mokslininkų iš Kinijos, Z. Fu ir kt., polistireninio putplasčio atliekas pasiūlė perdirbti į polimerą, turintį padidintą skersinių ryšių kiekį tarp benzeno žiedų. Toks polimeras tampa gerokai tankesnis, nei polistireninis putplastis, ir gali būti pritaikomas kaip membrana anglies dioksidui pagauti ir atskirti (Fu et al., 2017). Kai kurie mokslininkai tyrė PP biodegradaciją, paveikiant polistireninį putplastį įvairiomis organinėmis medžiagomis. Daugeliu atvejų PP degradacija buvo labai minimali (Mor et al., 2008). Kaip išimtį galima paminėti Y. Yang ir kt. darbus (Yang et al., 2015a, 2015b), kur polistireninio putplasčio biodegradacija buvo paskatinta juodvabalių lervų (lot. *Tenebrio molitor*) mityba (jos maitinasi polistirenu). M. C. Krueger ir kt. savo darbe (Krueger et al., 2017) teigia, kad PP degradacija galėtų būti skatinama tam tikrų grybų rūšių, kurios pasižymi stipriu oksidacijos laipsniu.

Šie siūlomi polistireninio putplasčio perdirbimo ir panaudojimo metodai praktikoje ne visada tinkami ir dažnu atveju susiduriama su nemažai sunkumų. Visų pirma PP dažnai išmetamas su kitomis atliekomis, arba dar blogiau, tiesiog išmetamas/paliekamas kur nors gamtoje ar šalia konteinerių. Tokį PP reikia ne tik surinkti, bet ir išrūšiuoti. Toks PP surinkimas ir perrūšiuojimas ženkliai padidina visą polistireninio putplasčio perdirbimo kainą.

1.10. Literatūros apžvalgos apibendrinimas

Polistireninis putplastis yra plačiai taikoma medžiaga pastatų šiltinimo bei pakavimo srityse. Visgi, norint praplėsti PP panaudojimo galimybes, reikia tam tikras priemaišas įterpti į PP tūrį ar dangas formuoti ant polistireninio putplasčio plokščių.

Atlikus literatūros analizę paaiškėjo, jog informacijos apie dangų formavimą ant polistireninio putplasčio ar pirminių polistireno grūdelių yra labai maža. Daugiausia tai sietina su tuo, jog PP yra termiškai jautri medžiaga, o dangų formavimas turi būti atliekamas esant žemai temperatūrai. Atliekant literatūros apžvalgą taip pat buvo išsiaiškinta, jog žematemperatūros plazmos technologija, naudojant magnetroninio dulkinimo procesą, gali būti tinkamas metodas formuoti oksido pagrindo dangas ant termiškai jautrių padėklų. Šiam teiginiui patvirtinti reikia papildomų tyrimų ir eksperimentų, formuojant dangas ant pirminių polistireno grūdelių ar jau suformuotų polistireninio putplasčio plokščių. Todėl siekiant papildyti ir praplėsti pasaulinėje mokslinėje literatūroje pateikiamą informaciją apie dangų formavimą ant PP paviršiaus bei pirminių grūdelių, norint juos pritaikyti

praktiniam panaudojimui, buvo išsikeltas tikslas – naudojant žematemperatūrės plazmos technologijas sukurti naujas SiO₂ ir TiO₂ priemaišų įterpimo į polistireninio putplasčio tūrį bei dangų formavimo ant paviršiaus technologijas, siekiant pagerinti polistireninio putplasčio atsparumą aukštai temperatūrai, drėgmės įgerčiai ir biologinių objektų poveikiui.

1.11. Disertacijos autoriaus indėlis į nagrinėjamą problematiką

Pagrindiniai darbo rezultatai pristatyti 7 tarptautinėse konferencijose. Iš viso paskelbti 7 moksliniai straipsniai, 4 iš jų leidiniuose, įrašytuose „Clarivate Analytics“ duomenų bazėje „Web of Science Core Collection“ referuojamuose leidiniuose, 3 – mokslo leidiniuose, registruotuose tarptautinėse mokslinės informacijos duomenų bazėse. Autoriaus indėlis publikuotuose darbuose – 75 %. Disertacijos rengimo metu patentuotos dvi technologijos, susijusios su darbe pateiktais rezultatais.

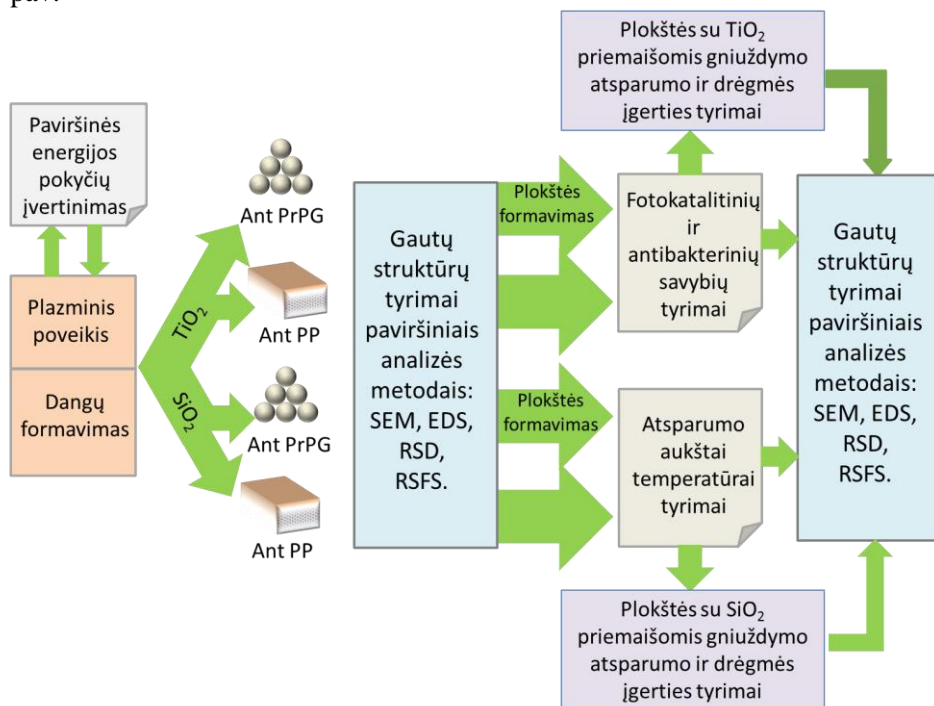
Paviršiaus aktyvacijos, dangų formavimo, elementinės sudėties, cheminių ryšių, morfologijos, kristalografijos, metilo mėlio skaidymo, drėkinimo kampo matavimo, atsparumo aukštai temperatūrai tyrimai ir eksperimentai atlikti Lietuvos energetikos institute, Vandenilio energetikos technologijų centre. Pirminių polistireno grūdelių pūtimas ir PP plokščių formavimas atliktas UAB „Modernios E-technologijos“ įmonėje. *Escherichia coli* bakterijų gyvybingumo matavimai atlikti Vytauto Didžiojo universitete, Biochemijos ir technologijų katedroje. Drėgmės įgerties bei stiprio gniuždant matavimai atlikti Lietuvos energetikos institute, Medžiagų tyrimų ir bandymų laboratorijoje. Darbo autorius pats atliko visus išvardytus eksperimentus bei tyrimus arba juose dalyvavo, sukonstravo drėkinimo kampo matavimo sistemą, atsparumo aukštai temperatūrai matavimo stendą, modifikavo vakuuminę sistemą, pritaikydamas ją dangoms formuoti ant termiškai jautrių padėklų.

Autorius išanalizavo darbe keliamų uždavinių aktualumą, surinko bei susistemino visą darbe minėtą mokslinę informaciją, susipažino su kitų autorių darbais šia tema, aprašė naudojamus eksperimentinius metodus ir apibendrino gautus rezultatus.

2. TYRIMO METODAI IR ĮRENGINIAI

2.1. Metodologijos pasirinkimas ir pagrindimas

Atlikus literatūros apžvalgą buvo išsiaiškinta, kad magnetroninio dulkinimo procesas tinkamas dangoms formuoti ant polistireninio putplasčio paviršiaus. Visgi, norint užtikrinti gerą dangų adheziją, PP paviršiaus aktyvaciją reikėtų atlikti prieš dangų formavimą. Apibendrinta viso eksperimentinio darbo metodologija pateikta 2.1 pav.



2.1 pav. Visų disertacijos rengimo metu atliktų eksperimentinių darbų metodologinė schema

Prieš pradėdant eksperimentus, LEI Vandenilio energetikos technologijų centre buvo sukurta kombinuota plazminio poveikio ir magnetroninio dulkinimo technologija, leidžianti aktyvuoti polistireninio putplasčio paviršių ir formuoti geromis adhezinėmis savybėmis pasižyminčias dangas, neištraukiant jų į atmosferinę aplinką.

Plazminio poveikio eksperimentai yra tiesiogiai susiję su paviršinės energijos pokyčių vertinimu. Atlikus paviršiaus aktyvaciją, PP bandinių paviršinė energija buvo kokybiškai vertinama drėkinimo kampo matavimo eksperimentu. Pagal šių eksperimentų rezultatus buvo priimami tolesni sprendimai, turintys įtakos plazminio poveikio eksperimentams.

Pasiekus norimą paviršinės energijos pokyčio rezultatą, buvo formuojamos SiO₂ arba TiO₂ dangos polistireninio putplasčio arba pirminių polistireno grūdelių paviršiuje. Suformuotos dangos buvo tiriamos paviršiais analizės metodais,

siekiant įvertinti, ar susiformavo norimi junginiai, ar dangos yra tolygios, kaip pakito elementinė sudėtis, ar yra ir kokie morfologiniai pokyčiai ir t. t.

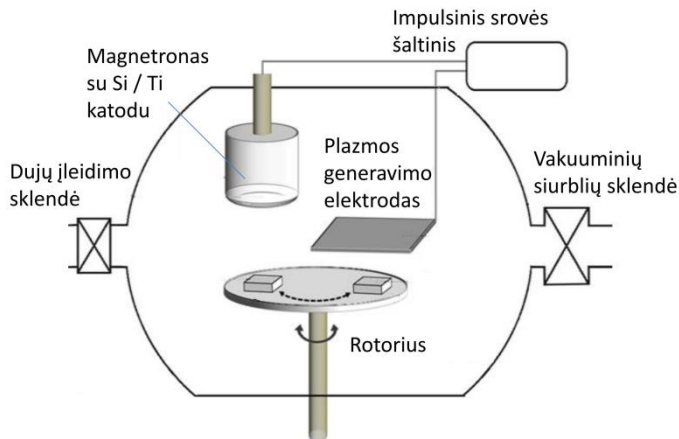
Po šių tyrimų PrPG buvo pučiami ir sulydomi į vieną polistireninio putplasčio su SiO_2 arba TiO_2 priemaišomis plokštę. PP su TiO_2 ar SiO_2 dangomis bei įterptomis priemaišomis į tūrį buvo naudojamas praktiniam pritaikymui skirtuose eksperimentuose (atitinkamai polistireninis putplastis su TiO_2 : fotokatalitinių ir antibakterinių savybių tyrimuose, polistireninis putplastis su SiO_2 : atsparumo aukštai temperatūrai tyrimuose). Polistireninis putplastis su įterptomis TiO_2 bei SiO_2 priemaišomis naudotas ir gniuždymo atsparumo bei drėgmės įgerties matavimuose.

Atlikus visus šiuos eksperimentus, visi bandiniai buvo dar kartą analizuojami paviršiniais analizės metodais, siekiant įvertinti elementinės sudėties pokytį, nusidėvėjimą ir kt. po praktiniam pritaikymui skirtų eksperimentų.

2.2. Dangų formavimas

2.2.1. Paviršinės energijos keitimas

Polistireninio putplasčio ir pirminių polistireno grūdelių paviršius buvo aktyvuojamas naudojant žematemperatūrę, nepusiausvyrinę rusenančio išlydžio plazmą. Tokia plazma labai tinka polimerų paviršiaus keliems monosluoksniams (apie 10 nm) modifikuoti, nedarant įtakos jo tūrinei struktūrai (žr. 1.8.1. Paviršiaus aktyvacija ir 1.8.2. Plazminis poveikis).



2.2 pav. Plazminės aktyvacijos ir magnetroninio dulkinimo sistema

Polistireninio putplasčio bandiniai buvo aktyvuojami modifikuotoje vakuuminėje sistemoje Kurt J. Lesker PVD-75 (2.2 pav.). Prieš pradėdant dangų nusodinimo eksperimentus, buvo keičiami įvairūs plazminio poveikio proceso parametrai (dujų koncentracija, atstumu nuo bandinio iki plazmos generavimo elektrodo, aktyvacijos laiku bei galia) norint pasiekti geriausią paviršiaus aktyvacijos rezultata (kuo mažesnis drėkinimo kampas po plazminio poveikio ir kuo ilgesnis hidrofiliųjų savybių išsilaikymas). Po plazminio poveikio eksperimentų keičiant išvardytus parametrus, buvo pasirinktos šios sąlygos: darbinis dujų slėgis plazminės aktyvacijos metu: $p_d = 10$ Pa, plazmos generavimas buvo atliekamas

naudojant $U = 400 \text{ V}$ įtampos ($P \approx 97 \text{ W}$) impulsinį srovės šaltinį (kombinuota nuolatinės srovės maitinimo šaltinio „Advanced Energy MDX-1K“ ir impulsų generatoriaus „Sparcle-20“ sistema, pagrindiniai parametrai pateikiami 4 lentelėje), atstumas tarp bandinio ir plazmos generavimo elektrodo (pagamintas iš nerūdijančio plieno „Alloy 600“) $\Delta h_{B-P} = 40 \text{ mm}$, aktyvacijos laikas – 40 s. Jonų srovės tankis bandinio paviršiuje plazminio poveikio metu buvo apytiksliai $j = 0,1-0,2 \text{ mW/cm}^2$. Prieš plazminį poveikį bandinys buvo įdedamas į vakuuminę kamerą, kurioje vakuuminių siurblių dėka (rotacinis ir kriogeninis siurbliai) pasiekiamas pradinis $p_p = 1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ slėgis. Taip pašalinamas likutinis oras kameroje. Tada į kamerą prileidžiama dujų iki nustatyto darbinio slėgio.

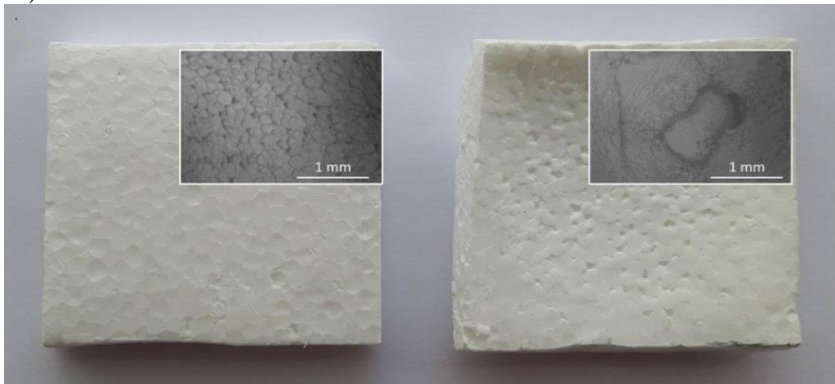
4 lentelė. Nuolatinės srovės šaltinio „Advanced Energy MDX-1K“ ir impulsų generatoriaus „Sparcle-20“ pagrindiniai parametrai

Parametras	Nuolatinės srovės šaltinis	Impulsų generatorius
Maksimali galia	1 kW	10 kW
Maksimali įtampa	1000 V	1000 V (nuolatinės srovės režimu) 650 V (impulsiniu režimu)
Maksimali srovė	1 A	25 A
Impulsų dažnis	-	20 kHz
Įtampos keitimo žingsnis	1 V	-
Srovės keitimo žingsnis	0,001 A	-
Teigiamo impulso trukmė	-	5 μs (10 % periodo trukmės)

2.2.2. Dangų formavimas polistireninio putplasčio paviršiuje ir ant pirminių polistireno grūdelių

Šio darbo metu vakuuminėje kameroje buvo labai svarbu sumontuoti iš kameros išorės valdomą rotorių, kuriuo būtų galima perstumti bandinį į kitą kameros pusę (180 ° kampu). Sukonstravus tokį rotorių buvo galima atlikti plazminio poveikio eksperimentą ir, neištraukiant bandinio į atmosferinę aplinką, perkelti jį tiesiai po magnetronu. Dangų formavimo metu naudotas $d = 76 \text{ mm}$ skersmens magnetronas (K. J. Lesker, Torrus 3), ant kurio pritvirtintas Si arba Ti tokio paties skersmens katodas. Tiek SiO_2 , tiek TiO_2 dangų formavimas vyko reaktyvioje argono ir deguonies (abiejų dujų grynumas 99,999 %, tiekėjas UAB „AGA“) mišinio aplinkoje. Norint parinkti tinkamus dangų formavimo parametrus, buvo keičiamas atstumas tarp bandinio ir katodo, dujų mišinio santykis, darbinė magnetrono srovė (atitinkamai ir su ja susijusia galia). Oksidinių dangų formavimas magnetroninio dulkinimo metodu yra santykinai lėtas procesas. Dėl šios priežasties buvo ieškoma sąlygų, tinkamų paspartinti dangų formavimą PP paviršiuje. Pastebėta, jog pasirinkus tam tikrą atstumą tarp bandinio ir katodo, visada galima rasti kritinę magnetrono srovę (tuo pačiu ir galią), kuriai esant vyksta stabilus dangos formavimas (kad ir 10 val.), o polistireninio putplasčio bandinys nėra perkaitinamas (pvz., TiO_2 formavimo atveju kritinė srovė $I = 0,75 \text{ A}$, kai atstumas tarp bandinio ir katodo $\Delta h_{B-K} = 70 \text{ mm}$). Tačiau šią srovę šiek tiek padidinus (pvz., iki 0,8 A),

bandinio paviršiaus struktūros pokyčiai pradedami stebėti jau po kelių minučių (2.3 pav.).



2.3 pav. Polistireninis putplastis po 5 min. formuojant TiO_2 dangą: naudojant 0,75 A srovę (kairėje) ir naudojant 0,8 A srovę (dešinėje), kai atstumas tarp bandinio ir katodo 70 mm

Šią kritinę ribą galima susieti su polistireninio putplasčio stiklėjimo temperatūra: esant didesnei nei 0,75 A srovei, yra viršijama stiklėjimo temperatūra, ir PP pradeda lydintis, tačiau šios srovės (0,75 A) neviršijant, jis išlieka stabilus.

Formuojant TiO_2 dangas, buvo pasirinkta šiek tiek žemesnė nei kritinė srovė, norint išvengti atsitiktinio apsilydymo. SiO_2 formavimo metu pasirinktas kitoks dangos formavimo metodas: pasirinkta kritinė srovė (tuo pačiu ir sąlyginai didesnis dangos formavimo greitis), bet nusodinimo metu daromos pertraukos, norint išvengti bandinio paviršiaus perkaitinimo. Pagrindiniai SiO_2 ir TiO_2 dangų formavimo parametrai pateikiami 5 lentelėje.

5 lentelė. Dangų formavimo ant polistireninio putplasčio ir pirminių polistireno grūdelių parametrai

Padėklas	Katodas	Dujų santykis Ar:O ₂	Atstumas mm	Srovė A (galia W)	Dangos formavimo laikas min.
PP	Ti	4-5,25:1	70	0,7 (240)	360
PP	Si	3:1	40	0,5 (140)	40*
PrPG	Ti	4,5:1	70	0,7 (240)	540**
PrPG	Si	3:1	70	0,45 (105)	540**

* – formavimas vykdomas 5 min., tada daroma 5 min. pertrauka, kad bandinys neperkaistų. Ciklas kartojamas 8 kartus.

** – formavimas vykdomas 180 min., tada grūdeliai ištraukiami iš vakuuminės kameros, permaišomi ir dedami atgal tolesniam dangų formavimui. Permaišymas dar kartą kartojamas po papildomų 180 min. dangos formavimo laiko.

Visais atvejais dangų formavimas buvo atliekamas naudojant impulsinį srovės šaltinį ($\nu = 20$ kHz), o darbinis slėgis buvo $p_d = 6 \times 10^{-1}$ Pa. Formuojant dangas ant pirminių polistireno grūdelių, anksčiau minėtas grūdelių permaišymas, išėmus juos iš vakuuminės kameros, yra būtinas procesas. Priešingu atveju dangų formavimas būtų atliekamas tik ant vienos grūdelių pusės. Permaišius atsiranda gerokai didesnė tikimybė, kad grūdelis „neatsiguls“ ant tos pačios pusės ir bus visas padengtas

norima danga. Norint išvengti grūdelių persiklojimo, ne daugiau nei 10 g PrPG buvo naudojama kaip padėklas dangų formavimo metu.

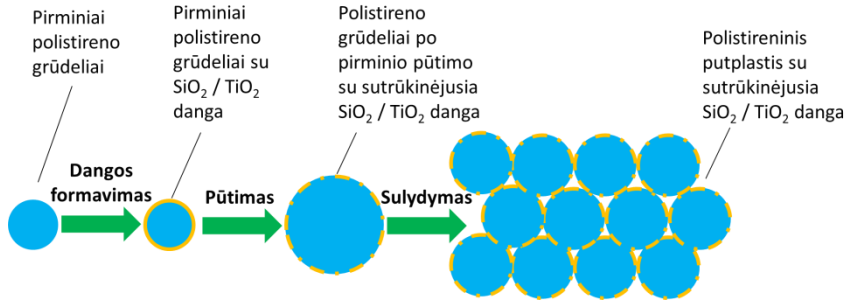
Atlikus dangų formavimą ir išmatavus dangų storius nustatyta, jog dangų augimo greitis SiO_2 formavimo metu yra apie 12,5 nm/min., kai atstumas tarp katodo ir bandinio yra 40 mm. Formuojant TiO_2 junginį, dangos augimo greitis yra apie 1,25 nm/min., kai atstumas tarp katodo ir bandinio yra apie 40 mm. Natūralu, jog mažesnis dangos formavimo greitis lemia didesnę dangos kristališkumą, o didėjantis dangos augimo greitis skatina amorfinės struktūros dangos formavimąsi (Mattox, 1998). Tai patvirtino ir RSD gauti rezultatai, kurie parodė, jog suformuotos SiO_2 dangos yra amorfinės struktūros, o TiO_2 dangos – kristalinės (3.11 pav.).

Prieš magnetroninio dulkinimo procesą vakuuminiais siurbliais pasiekus pakankamai aukštą vakuumą ($<1 \times 10^{-4}$ Pa), į ją yra prileidžiamos dujos (šiuo atveju argono–deguonies dujų mišinys). Elektrinis laukas kameroje pradeda veikti srovės šaltinio pagalba suteikus katodui ir anodui potencialų skirtumą. Pirminiam elektronui įlėkus į elektrinio lauko sritį (dėl kosminių spindulių ir radioaktyvių izotopų kameros viduje visada yra jonų ir laisvų elektronų), jis yra įgreitinamas. Magnetronė esančiais magnetais kameroje sukuriama ir magnetinis laukas, lemiantis elektronų skriejimo trajektoriją. Taip yra valdomas vakuuminėje kameroje susidarančios plazmos laukas. Elektronui susidūrus su argono/deguonies atomais ar molekulėmis, iš jų išmušamas elektronas, kuris toliau gali jonizuoti kitą dujų atomą. Taip prasideda kaskadinė atomų jonizacija plazmoje. Veikiami elektrinio lauko, teigiami jonai greitėdami juda katodo link. Pataikę į katodą, jonai išmuša įvairias katodo medžiagos daleles: jonus, elektronus, neutralias daleles ir t. t. Išmušti iš katodo elektronai, veikiami elektrinio ir magnetinio laukų, taip pat dalyvauja dujų (argono/deguonies) jonizacijoje. Dalis išmuštų iš katodo jonų gali grįžti į katodą dėl to, kad jų energija nepakankamai didelė, kad išlėktų iš katodo traukos srities. Kita dalis jonų bei neutralios ir kitos iš katodo išmuštos dalelės, kurių energija yra pakankamai didelė, kad pasipriešintų katodo traukos jėgai, skrieja visomis kryptimis, o pataikiusios į bandinio paviršių yra adsorbuojamos, taip formuodamos dangą. Oksido pagrindo junginiai (SiO_2 ar TiO_2) gali formuotis tiek bandinio paviršiuje, tiek skriejant iš katodo išmuštoms dalelėms erdve tarp katodo ir bandinio, kai tarp išmuštų dalelių ir deguonies jonų ar atomų įvyksta netamprūs susidūrimai (Mattox, 1998).

2.2.3. Polistireninio putplasčio gamyba iš pirminių polistireno grūdelių su suformuotomis dangomis

Pirminių polistireno grūdelių (nepaveiktų, su SiO_2 ir su TiO_2 dangomis) pūtimas ir polistireninio putplasčio plokščių formavimas buvo atliekamas bendradarbiaujant su įmone UAB „Modernios E-technologijos“. Visas PP formavimo procesas buvo atliekamas UAB „Modernios E-technologijos“ įmonės sukurtame PP formavimo stende, kuris apima visus pramonėje naudojamus PP formavimo etapus. Pagrindinis skirtumas yra tai, jog šiame stende formuojamos PP plokštės yra gaunamos $200 \times 200 \times 50$ mm. Šiame stende norint suformuoti 20 kg/m^3 tankio polistireninį putplastį, reikia apie 40 g pirminių polistireno grūdelių.

Polistireninio putplasčio su įterptomis SiO₂ ar TiO₂ priemaišomis formavimo metodika pavaizduota 2.4 pav.



2.4 pav. Polistireninio putplasčio su SiO₂ / TiO₂ priemaišomis, įterptomis į PP tūrį, formavimo metodika

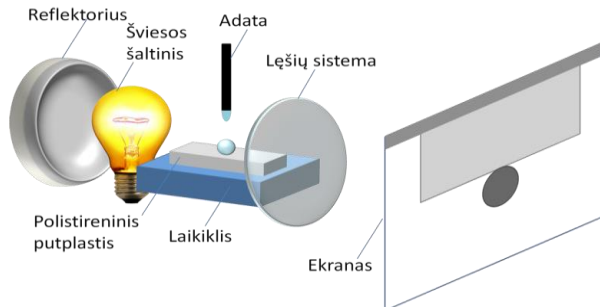
Visų pirma ant pirminių polistireno grūdelių buvo suformuotos SiO₂/TiO₂ dangos (išsamus proceso aprašymas pateikiamas 2.2.2. Dangų formavimas polistireninio putplasčio paviršiuje ir ant pirminių polistireno grūdelių). Šie grūdėliai perkeliama į PP formavimo standą, kur vykdomas pirminis grūdelių pūtimas (vandens garų temperatūra išlaikoma apie 95 °C). Po šio proceso grūdėliai yra išlaikomi apie parą. Tada vykdomas polistireninio putplasčio formavimas. Plačiau polistireninio putplasčio formavimo procesas aprašomas 1.1. Polistireninio putplasčio gamyba.

Kaip matyti 2.4 pav., teoriškai pūtimo metu suformuotos dangos susiskaido į daug mažų frakcijų dėl to, jog grūdelių matmenys pūtimo metu gerokai padidėja.

2.3. Analizės metodai

2.3.1. Paviršiaus energijos kokybinis įvertinimas

Siekiant apibūdinti plazmos poveikį ir įvertinti polistireno paviršiaus aktyvaciją, buvo atliekami paviršiaus drėkinimo kampo matavimai. Kampas θ matuojamas tarp bandinio paviršiaus ir vandens lašo ant jo. Matavimai buvo atliekami laboratorijoje sukonstruota įranga, kuria buvo gaunamos aukštos skiriamosios gebos vandens lašo ant bandinio paviršiaus nuotraukos (2.5 pav.).



2.5 pav. Drėkinimo kampo matavimo principinė schema

Drėkinimo kampui matuoti naudotas distiliuotas vanduo. Paviršiaus drėkinimo kampo matavimai buvo atliekami po plazminio poveikio proceso iš karto ištraukus

bandinį iš vakuomo kameros (laikas nuo bandinio ištraukimo į atmosferą iki matavimo ne ilgesnis kaip 5 minutės). Švirkštas su adata (skersmuo apytiksliai 0,6 mm) naudotas vandens lašui užlašinti ant tiriamo paviršiaus. Paviršiaus drėkinimo kampas matuotas trijuose skirtinguose polistireninio putplasčio bandinio paviršiaus taškuose bei skaičiuotas jų vidurkis. Siekiant užtikrinti bandinio horizontalumą, buvo sukonstruotas specialus bandinio laikiklis su keičiama horizontalės padėtimi. Suformuotas lašas polistireninio putplasčio paviršiuje buvo apšviečiamas intensyviu šviesos šaltiniu. Glaudžiamųjų lęšių sistemos keičiamo fokuso dėka vaizdas buvo padidintas ir sufokusuotas ekrane. Naudojant fotokamerą buvo gaunamos aukštos kokybės nuotraukos, o drėkinimo kampas apskaičiuotas „ImageJ“ programa. Paviršiaus drėkinimo kampo matavimo paklaidos buvo ne didesnės nei $\pm 5^\circ$. Paviršius laikomas hidrofiliu, kuomet paviršiaus drėkinimo kampas yra mažesnis nei 90° . Pagal šį kampą galima spręsti ir apie tiriamo paviršiaus energiją.

Polistireno bandinių senėjimas (hidrofobiškumo atsistatymas) po aktyvacijos plazmoje buvo tiriamas taip pat taikant drėkinimo kampo matavimo metodiką. Senėjimo eksperimento metu paveikti PP bandiniai buvo laikomi tamsoje (kad po poveikio plazmoje paviršinėms savybėms neturėtų įtakos kiti šviesos šaltiniai), kambario ($\sim 23^\circ\text{C}$) temperatūroje. Drėkinimo kampas buvo matuojamas kas 24 val., o po matavimo bandiniai vėl buvo perkeliama į tamsią aplinką.

Šio darbo metu polistireninio putplasčio paviršiaus energija buvo vertinama tik kokybiškai. Norint skaitine verte išmatuoti paviršiaus energiją, reikia trijų tirpalų, su skirtingu poliškumu, drėkinimo kampo matavimo, lašinant vienodo tūrio lašus ant bandinio paviršiaus (Gindl et al., 2001; Żenkiewicz, 2007). Lašinimas vyko rankiniu būdu, naudojant medicininį švirkštą. Esant tokioms sąlygoms, praktiškai neįmanoma užtikrinti vienodo tūrio lašo formavimo. Dėl šios priežasties, norint išvengti duomenų iškraipymo, buvo atsisakyta kiekybiškai vertinti polistireninio putplasčio paviršiaus energiją.

Polistireninio putplasčio paviršiaus energiją galima vertinti kokybiškai, atsižvelgiant į kitų autorių darbus. Daugumos nepaveiktų polimerų paviršiaus energija kinta apie 30–40 mN/m, o drėkinimo kampas yra apie 100° . Kitų mokslininkų atlikti eksperimentai parodė, jog paveikus polimerus plazma, o drėkinimo kampui sumažėjus iki apytiksliai 10° , paviršiaus energija padidėja iki 60–70 mN/m (Syromotina et al., 2016; Thurston et al., 2007). Priėmus prielaidas, kad polistireninis putplastis turi panašią pirminę paviršiaus energiją, o jo elgsena plazmoje taip pat panaši, kaip ir kitų polimerų, galima teigti, jog po plazmos poveikio, pasiekus superhidrofilines savybes, polistireninio putplasčio paviršiaus energija gali padidėti beveik du kartus.

2.3.2. Paviršiaus morfologijos tyrimas

Paviršiaus morfologijos tyrimams atlikti naudotas skenuojantis elektroninis mikroskopas (angl. *scanning electron microscopy*, tarptautinė santrumpa SEM). SEM veikimo principas vadovaujasi didelės energijos elektronų pluošteliu nukreipimu į bandinio paviršių ir antrinių emituotų elektronų detektavimu po sąveikos su bandiniu. Vakuume elektronų šaltinis generuoja pirminį elektronų

pluoštelį. Šis pluoštelis glaudžiamas pirmaisiais glaudžiamaisiais lęšiais bei siaurinamas glaudžiamąja apertūra, kuri atskiria dideliu kampū nukrypusius elektronus. Antrųjų glaudžiamųjų lęšių dėka suformuojamas koherentinis elektronų spindulys. Toliau elektronų spindulys valdomas skleidimo ritėmis bei fokusuojamas objektyvo lęšiu į bandinio paviršų. Krintantis elektronų spindulys gali įsikverbti į bandinį iki kelių mikronų (Hitachi, 2012).

Nuo elektronų spindulių skenuojamo bandinio paviršiaus gaunama atspindėtų elektronų emisija, antrinių elektronų bei rentgeno spindulių emisija. Antriniai ir atspindėti elektronai atitinkamai fiksuojami dviejų skirtingų detektorių. Detektoriuje elektronų intensyvumas verčiamas į įtampą. Kompiuterio ekrane matyti paviršiaus vaizdas. Bandiniams analizuoti naudotas skenuojantis elektroninis mikroskopas „Hitachi S-3400N“ (pagrindiniai parametrai pateikiami 6 lentelėje).

Standartiškai, matuojant bandinius SEM metodu, stebimas antrinių elektronų sukuriamas vaizdas. Šių elektronų dėka matyti kokybiškas vaizdas esant tiek mažiems, tiek dideliems didinimams. Antriniai elektronai yra iš tiriamosios medžiagos paviršiaus išmušami elektronai. Todėl šis metodas gerokai tinkamesnis laidžių medžiagų paviršiaus morfologiniams tyrimams (pvz., įvairūs metalai ir jų dariniai). Kuo didesnis laisvųjų elektronų kiekis, tuo geresnės raiškos vaizdas gaunamas. Nelaidžios medžiagos laisvųjų elektronų neturi, o jų paviršų apšaudant elektronų pluošteliumi, bandinys pradeda krautis (ekrane matyti baltos dėmės).

Dėl šios priežasties, nelaidžių polimerinių medžiagų paviršiaus morfologijos tyrimams atspindėtų elektronų detektavimas yra tinkamesnis metodas.

6 lentelė. Skenuojančio elektroninio mikroskopo „Hitachi S-3400N“ pagrindiniai parametrai (Hitachi, 2012)

Parametras	Vertė
Antrinių elektronų skiriamoji geba	3 nm (greitinanči įtampa 30 kV, aukštas vakuumas) 10 nm (greitinanči įtampa 3 kV, aukštas vakuumas)
Atgal atspindėtų elektronų skiriamoji galia	4 nm (greitinanči įtampa 30 kV, žemas vakuumas)
Didinimas	Nuo 5 iki 300 000 kartų
Greitinanči įtampa	Nuo 0,3 iki 30 kV
Vakuuminė sistema	Turbomolekulinis siurblys ir rotacinis siurblys
Aukštas vakuumas	$\leq 1,5 \times 10^{-3}$ Pa
Žemas vakuumas	10–270 Pa
Detektoriai	Antrinių elektronų detektorius ir didelio jautrumo puslaidininkinis atgal atspindėtų elektronų detektorius

2.3.3. Paviršiaus elementinės sudėties tyrimas

Šio darbo metu paviršiaus elementinė sudėtis matuota dviem vienas nuo kito nepriklausančiais metodais: energijos dispersijos spektroskopu (EDS) ir rentgeno spindulių fotoelektroniniu spektroskopu (RSFS). EDS metodas tinkamas norint įvertinti turinę tiriamos medžiagos elementinę sudėtį, kadangi šiuo metodu informacija yra gaunama iš keleto mikronų gylio. Tačiau analizuojant dangas

paaiškėjo, jog jų storis siekia nuo keleto šimtų nanometrų iki apytiksliai vieno mikrono. Dėl šios priežasties EDS gaunama elementinės sudėties informacija apima ne tik suformuotą dangą, bet ir PP. Formuotos dangos PP paviršiuje yra oksidų pagrindo (SiO_2 ir TiO_2) junginiai. Kaip žinoma, PP tūryje yra išlaikomas oras, kurio sudėtyje yra deguonies, azoto bei kitų cheminių elementų. Dėl šios priežasties yra labai sunku atskirti, kuri dalis procentais (pvz., deguonies) priklauso PP, o kuri dangai, suformuotai ant jo paviršiaus. Nuspręsta EDS metodą taikyti kokybiniam elementinės sudėties nustatymui (elementiniai žemėlapiai), o kiekybiniam elementinės sudėties nustatymui – RSFS. RSFS metodas tinka įvertinti plono paviršinio sluoksnio elementinę sudėtį (informacija gaunama iš apytiksliai 8 nm storio sluoksnio).

EDS yra įmontuotas į SEM, todėl naudojamas kartu su juo. Krintant elektronų pluoštui į bandinį ir sąveikaujant su juo, emituojami ne tik antriniai elektronai, bet ir rentgeno spinduliai. Būdingieji rentgeno spinduliai atsiranda, kai krintantis elektronas iš tiriamosios medžiagos nesužadinto atomo orbitalės išmuša elektroną. Šią atsiradusią elektrono vietą užima elektronas iš aukštesnės orbitalės, taip išlaisvindamas dalį energijos, kuri ir yra išspinduliuojama kaip būdingoji rentgeno spinduliuotė. Skirtingų cheminių elementų atomai gali išspinduliuoti tik tam tikros energijos rentgeno spindulius. Todėl analizuojant rentgeno spindulius, yra gaunami spektrai su tam tikriems elementams būdingomis smailėmis. EDS nefiksuoja lengvesnių už borą atomų (H, He ir Li) (Bruker AXS Microanalysis GmbH, 2008).

Šiame darbe naudotas rentgeno spindulių energijos dispersijos spektroskopas „Bruker Quad 5040“, kurio parametrai pateikti 7 lentelėje.

7 lentelė. „Bruker Quad 5040“ spektroskopo pagrindiniai parametrai (Bruker AXS Microanalysis GmbH, 2008)

Parametras	Vertė
Maksimalus signalų skaičius	1000 000 signalų per sekundę (cps)
Energijos skiriamoji geba	>127 eV (Mn $K\alpha$, 1000 cps)
Elementų identifikavimo jautrumas	0,1...10 % (priklauso nuo pasirinktų parametų)
Aktyvus plotas	5 mm ² / 10 mm ²
Tikslumas	± 3 %

Kadangi RSFS gali būti naudojamas ne tik elementinei sudėčiai nustatyti, bet ir cheminei ryšių analizei atlikti, šio metodo veikimo principas ir pagrindiniai parametrai aptariami skyrelyje 2.3.4. Cheminių ryšių analizė.

2.3.4. Cheminių ryšių analizė

Cheminiams ryšiams bei tiriamos medžiagos elementinei sudėčiai nustatyti naudotas rentgeno spindulių fotoelektroninis spektroskopas. Matavimo metu analizuojamas paviršius apšvitinamas rentgeno spinduliais. Šie spinduliai sąveikauja su medžiagos atomų elektronais ir suteikia jiems energijos. Vykstant fotoefektui, elektronai emituoja iš tiriamosios medžiagos. Emitavusių elektronų energija būdinga tik tam tikram cheminiam elementui ir priklauso nuo elektrono ryšio su atomu energijos. Fotoelektronų energijas ir jų kiekį analizuoja detektavimo sistema.

Elektronų kiekis proporcingas atomų koncentracijai bandinyje. Šio metodo analizės gylys siekia iki 10 nm, tačiau naudojant joninį išdininimą argono jonais galima analizuoti tūrio profilį.

Vykstant matavimui aukštame vakuume ($<10^{-6}$ Pa), monochromatiniai rentgeno spinduliai sufokusuojami į bandinio paviršių. Emituoti elektronai fiksuojami detektoriumi. Elektronų energijos analizatorius fiksuoja elektronų kinetines energijas, o detektorius – jų kiekį. Turint krintančių rentgeno spindulių energiją ($h\nu$) bei elektronų kinetinę energiją (E_k), apskaičiuojama elektrono ryšio su atomu energija (E_r):

$$E_r = h\nu - E_k - \Phi; \quad (2.1)$$

čia Φ – pastovi temperatūros funkcija.

Bandinių cheminei bei elementinei analizei atlikti naudotas „ULVAC-PHI 5000 Versaprobe“ rentgeno spindulių fotoelektroninis spektroskopas su aliuminio anodu, kuriame sužadunami 1486,6 eV rentgeno spinduliai. Naudoto rentgeno spindulio galia 25 W, spindulio skersmuo 100 μm . Gauti grafikai analizuoti „Multipak“ programine įranga ir „NIST“ duomenų baze (NIST, 2017). Analizės metu visi grafikai buvo kalibruojami pagal 284,8 eV anglies C1s smailę. Kiti pagrindiniai spektroskopo parametrai pateikiami 8 lentelėje.

Norint atlikti kokybišką matavimą RSFS metodu, matavimo metu turi būti palaikomas apie 3×10^{-7} Pa vakuumas. Šiam tikslui pasiekti prieš matavimą visi bandiniai dedami į pirminę vakuumo kamerą, kur nuo jų paviršiaus nusiurbiamas oras. Kaip žinoma, apie 98 % polistireninio putplasčio masės sudaro oras. Dėl šios priežasties PP bandinio išlaikymas pirminėje kameroje gali būti nuo keleto kartų iki kelių dešimčių kartų ilgesnis, palyginus su standartiniais metalo pagrindo bandiniais. Verta paminėti ir tai, jog ištraukiant bandinį iš RSFS sistemos, dėl padidėjusio slėgio (į pirminę kamerą prileidžiant oro) PP bandinys subliūkšta, todėl netinka tolesniems tyrimams. Šio proceso metu naudoti $10 \times 20 \times 5$ mm bandiniai.

8 lentelė. „ULVAC-PHI 5000 Versaprobe“ rentgeno spindulių fotoelektroninio spektroskopo pagrindiniai parametrai (ULVAC-PHI, 2007)

Parametras	Vertė
Maksimalus vakuumas	$<6,7 \times 10^{-8}$ Pa
Maksimali Ar jonų patrankos srovė	$\geq 5 \mu\text{A}$ (kai $U = 5\text{kV}$)
Skenuojančio spindulio taško dydis	Nuo 10 iki 300 μm
Minimali energijos skiriamoji geba matuojant Ag	$< 0,5$ eV
Tikslumas	$\pm 5 \%$

2.3.5. Kristalografinis modifikuotų sluoksnių tyrimas

Kristalografiniam modifikuotų sluoksnių tyrimui naudotas rentgeno spindulių difraktometras (RSD). Šiuo metodu galima apibūdinti tiriamų medžiagų kristalinę struktūrą, nustatyti cheminius junginius bei jų atmainas, apskaičiuoti kristalinių dydžius bei atominės gardelės parametrus, analizuoti įtempius bei tekstūrą.

RSD analizuoti naudojami charakteringieji rentgeno spinduliai, kurių bangos ilgis gali būti nuo 0,7 iki 2,3 Å. Kietieji kūnai, pagal atomų išsidėstymą, gali būti

amorfiniai arba kristaliniai. Kritę ir difragavę nuo skirtingų atominių plokštumų kristaliniame kūne, rentgeno spinduliai interferuoja vienas kitą. Jei atomai medžiagoje išsidėstę tvarkingai (yra kristalinės struktūros), difragavusios bangos gali turėti interferencijos maksimumų. Turint difrakcinį vaizdą su interferencijos maksimumais (smailėmis), galima nustatyti susidariusius junginius tiriamoje medžiagoje.

Rentgeno spindulių difrakcija nagrinėjama kaip spindulių atsispindėjimas nuo atominių plokštumų erdvinėje gardelėje ir yra aprašoma Vulfo–Brego lygtimi:

$$n\lambda_B = 2 \times d_{hkl} \times \sin \theta_{hkl}; \quad (2.2)$$

čia λ_B – rentgeno spindulių bangos ilgis, d_{hkl} – atstumas tarp atominių plokštumų, θ_{hkl} – difragavusios bangos kampas, n – difragavusio spindulio eilė.

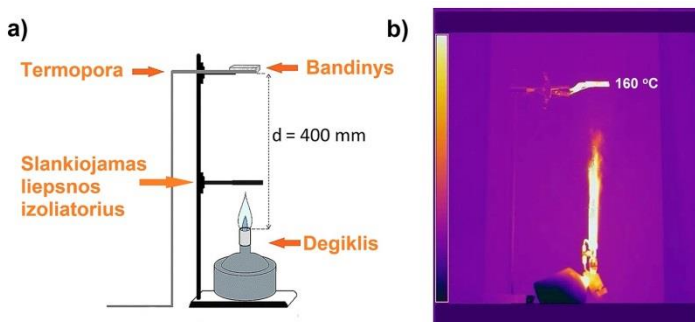
Šio darbo metu naudotas rentgeno spindulių difraktometras „Bruker D8 Discover“. Rentgeno spinduliai, generuojami rentgeno vamzdyje, nukreipiami į bandinį ir difragavę pasiekia detektorių. Keičiant difrakcijos kampą (keičiant vamzdžio arba detektoriaus padėtis) registruojami intensyvumai ir gaunamos difraktogramos. Pagrindiniai rentgeno spindulių difraktometro „Bruker D8 Discover“ sistemos parametrai pateikti 9 lentelėje.

9 lentelė. „Bruker D8 Discover“ difraktometro pagrindiniai parametrai

Parametras	Vertė
Konfigūracija	$\Theta / 2\theta, \theta / \theta$
Mažiausias matavimo žingsnis ($\theta/2\theta$)	0,0001°
Naudojama spinduliuotė	Cu K α
Rentgeno spindulių bangos ilgis	1,54056 Å
Kampinis matavimo diapazonas	-110 ° < 2 θ < 168 °
Atkartojamumas ($\theta/2\theta$)	$\pm 0,0001^\circ$

2.3.6. Atsparumo aukštai temperatūrai tyrimas

Vieni pagrindinių metodų, taikomų atsparumui liepsnai nustatyti, yra ribinio deguonies kiekio (angl. *limiting oxygen index*) ir UL–94 testai (Donmez Cavdar, 2014; Wang et al., 2013). Naudojant šiuos metodus, tarp bandinio ir liepsnos atsiranda tiesioginis kontaktas. Kaip žinoma, polistireninis putplastis, esant tiesioginiam kontaktui su liepsna, akimirksniu pradeda lydytis. Dėl šios priežasties išsami PP degradacijos analizė yra neįmanoma arba labai komplikauta. Taigi, atliekant atsparumo aukštai temperatūrai tyrimus, buvo naudojamosi ne pasaulyje pripažintais metodais, bet laboratorijoje sukurta aukštos temperatūros poveikio bandiniui technologija, kuri yra artima UL–94 testui (2.6 pav.).



2.6 pav. Polistireninio putplasčio atsparumo aukštai temperatūrai eksperimentinė įranga: a) principinė schema, b) termovizoriumi gauta nuotrauka

Pagrindiniai atsparumo aukštai temperatūrai įrangos elementai yra bandinių laikiklis, degiklis (PG 200, Providus technics), naudojantis butano–propano dujų mišinį, slankiojamas liepsnos izoliatorius ir K tipo termopora, įmontuota bandinio zonoje. Degiklis įmontuotas vertikalia kryptimi tam, kad liepsna kiltų statmenai į viršų. Atstumas tarp degiklio ir bandinių laikiklio – 400 mm. Liepsnos temperatūra bandinio paviršiuje – $160 \pm 2,5$ °C. Temperatūra išliko stabili viso eksperimento metu. Eksperimento laikas kito nuo 5 iki 60 s. Matomas liepsnos aukštis eksperimento metu buvo apie 200 mm. Prieš atliekant atsparumo aukštai temperatūrai matavimus, degiklio inicijuota liepsna buvo išlaikoma apie 5 min., atskiriant ją nuo bandinio slankiojamu liepsnos izoliatoriumi, kad būtų užtikrinta stabili liepsnos temperatūra.

160 °C temperatūra pasirinkta dėl to, jog buvo norima įvertinti polistireninio putplasčio degradaciją laike. Polistireninio putplasčio stiklėjimo temperatūra yra apie 95 °C. Esant šiai temperatūrai, PP pradeda minkštėti, keisti savo struktūrą. Tuo pačiu pradeda kisti ir fizikinės PP savybės. Tačiau šis kitimas vyksta gana lėtai. Kita vertus, PP lydymosi temperatūra yra apie 220 °C (atsižvelgiant į PP tipą). Esant šiai temperatūrai, PP lydymasis vyksta akimirksniu. Dėl šios priežasties sudėtinga vertinti PP degradaciją laike. Nuspręsta pasirinkti tarpinę temperatūrą tarp stiklėjimo ir lydymosi temperatūrų, kad būtų galima kokybiškai įvertinti procesus, vykstančius PP paviršiuje, paveikiant jį aukšta temperatūra.

Atsparumo tiesioginei liepsnai matavimas atliktas nepaveiktam polistireniniam putplasčiui, putplasčiui su jau suformuotomis SiO₂ dangomis bei SiO₂ priemaišomis, įterptomis į polistireninio putplasčio tūrį, naudojant tas pačias sąlygas. Bandiniai laikiklio viršuje buvo montuojami taip, kad kiekvieną kartą liepsna kaitintų tą bandinio paviršių, ant kurio buvo suformuotas dangos sluoksnis.

2.3.7. Atsparumo gniuždymui tyrimas

Atsparumo gniuždymui tyrimas buvo atliekamas polistireniniam putplasčiui su įterptomis į tūrį SiO₂ ar TiO₂ priemaišomis bei standartiniam (be priemaišų) polistireniniam putplasčiui. Šis matavimas atliktas naudojant standartinį stiprio gniuždant, kai deformacija 10 %, matavimą pagal EN 826:2013 standartą. Stiprio gniuždant matavimas yra vienas pagrindinių PP mechaninių savybių įvertinimo būdų (žr. 1.2. Pagrindinės fizikinės polistireninio putplasčio charakteristikos).

Eksperimento metu naudota universali testavimo įranga „Zwick / Roel Z050“. Šiam eksperimentui atlikti naudoti 5 kiekvieno PP tipo bandiniai, kurių matmenys 50×50×50 mm. Gniuždymo metu naudotas slėgis $p = 250$ Pa. Pagrindiniai naudotos įrangos parametrai pateikti 10 lentelėje.

10 lentelė. Testavimo įrangos „Zwick / Roel Z050“ pagrindiniai parametrai

Parametras	Vertė
Maksimali gniuždymo jėga	50 kN
Gniuždymo galios parinkimo tikslumas	0,1 N
Pozicionavimo / atkartojamumo tikslumas	$\pm 2 \mu\text{m}$
Matavimo greitis	0,0005–600 mm / min.
Tikslumas	$\pm 0,5 \%$

Šis atsparumo gniuždymui tyrimas buvo atliekamas LEI Medžiagų tyrimų ir bandymų laboratorijoje.

2.3.8. Drėgmės įgerties matavimas

Drėgmės įgerties matavimas, kaip ir atsparumo gniuždymui tyrimas, buvo atliktas standartiniam PP bei polistireniniam putplasčiui su įterptomis SiO_2 ar TiO_2 priemaišomis į tūrį. Prieš atliekant drėgmės įgerties matavimą bandiniai, kurių matmenys 50×50×10 mm, buvo sausinami apie 1 val. 70 °C temperatūroje, esant standartiniam aplinkos slėgiui ($p = 101325$ Pa). Pasirinkta temperatūra mažesnė nei PP stiklėjimo temperatūra $T \approx 95$ °C (bandiniai apsaugojami nuo galimos deformacijos ar fizinių pokyčių), bet pakankamai didelė, jog būtų užtikrintas sąlyginai greitas sausėjimo procesas (Lakatos, 2012; Lakatos et al., 2013a, 2013b). Po sausinimo proceso bandiniai buvo sveriami ir perkelti į klimatinę kamerą (Memmert CTC 256, pagrindiniai parametrai pateikiami 11 lentelėje). Drėgmės įgerties matavimo metu bandiniai buvo išlaikomi 240 min. kambario temperatūroje (apytiksliai 24 °C), esant skirtingai drėgmei ($w_1 = 50 \%$, $w_2 = 70 \%$ ir $w_3 = 90 \%$). Po drėgmės įgerties matavimo bandiniai buvo dar kartą pasveriami, o drėgmės įgertis (w_d) įvertinta pagal formulę:

$$w_d = \frac{m_d - m_s}{m_s} \times 100 \%; \quad (2.3)$$

čia m_d – polistireninio putplasčio bandinio masė po įgerties eksperimento, m_s – polistireninio putplasčio bandinio masė prieš įgerties matavimą. Siekiant įvertinti galimas paklaidas, buvo matuojami 5 kiekvieno tipo bandiniai kiekvienai pasirinktai aplinkos drėgmei, o iš gautų rezultatų apskaičiuojamas vidurkis. Drėgmės įgerties matavimo paklaidos buvo ne didesnės nei $\pm 5 \%$.

11 lentelė. Klimatinės kameros „Memmert CTC 256“ pagrindiniai parametrai (MEMMBERT, 2016)

Parametras	Vertė
Temperatūros ribos (be drėgmės kontrolės)	-42 °C...+190 °C
Temperatūros ribos (su drėgmės kontrole)	+10 °C...+95 °C
Temperatūrinis tikslumas	±0,1 °C, esant -42 °C...+100 °C ±0,5 °C, esant +100 °C...+190 °C
Temperatūros kitimo greitis	6–10 K / min.
Drėgmė	10–98 %
Drėgmės palaikymo tikslumas	±1 %
Oro cirkuliacija	≤1200 m ³ /val.

Drėgmės įgerties matavimas, kaip ir atsparumo gniuždymui tyrimas, buvo atliekamas LEI Medžiagų tyrimų ir bandymų laboratorijoje.

2.3.9. Fotokatalitinių savybių tyrimas

2.3.9.1. Metilo mėlio skaidymas

Titano dioksido, suformuoto ant PP ir įterpto į tūrį, fotokatalitinių savybių tyrimas atliktas tyrinėjant metilo mėlio (MM, pagamintas „Reachem Slovakia s.r.o.“), ištirpinto distiliuotame vandenyje, molekulių skaidymą, apšviečiant ultravioletinės (UV–B) šviesos lempa. Šiems eksperimentams naudotos dvi skirtingo skersmens Petri lėkštelės (40 mm ir 56 mm), o PP bandinys su TiO₂ danga buvo išpjautas apie 1–2 mm didesnio skersmens nei Petri lėkštelė, kad būtų užtikrintas bandinio prispaudimas prie sienelių. Paruoštas bandinys išlaikytas tamsoje 24 val. Pradedant eksperimentą 12,5 ml (naudojant 40 mm Petri lėkštelę) arba 10 ml (naudojant 56 mm Petri lėkštelę) MM 15 mg/l koncentracijos tirpalo (15 mg metilo mėlio ištirpinta 1 l distiliuoto vandens) švelniai užšvirkšta ant bandinio paviršiaus. Tuo pat metu įjungta UV–B spinduliuotės lempa ir pastatyta $\Delta h_{B-L} = 90$ mm arba $\Delta h_{B-L} = 200$ mm atstumu virš bandinio. Petri lėkštelė su bandiniu ir tirpalu uždengiama 500 μ m storio lydyto kvarco disku, kad būtų minimizuotas MM tirpalo garavimas. Pagrindinės MM skaidymo eksperimento sąlygos, naudojant skirtingus bandinius, pateiktos 12 lentelėje.

12 lentelė. MM skaidymo eksperimento pagrindiniai parametrai

Skaidanti medžiaga	Δh_{B-L} (mm)	d (mm)	v (ml)
TiO ₂ danga ant PP	90	40	12,5
	200	56	10
TiO ₂ priemaišos, įterptos į PP tūrį	90	40	12,5
TiO ₂ danga ant PrPG	200	(1 g → 56)*	10

(1 g → 56)* – kituose MM skaidymo eksperimentuose, kurie pateikti lentelėje, buvo naudojami bandiniai, išpjauti iš PP ir įstatyti į 40 mm arba 56 mm skersmens Petri lėkštelę. Naudojant pirminius polistireno grūdelius, buvo pasvertas 1 g grūdelių ir supiltas į 56 mm skersmens Petri lėkštelę.

UV–B šviesai inicijuoti naudota medicininė lempa (Philips PL–S W/01/2p1CT) su aliuminio reflektoriumi. UV–B šviesos bangos ilgis 305–315 nm. Papildomi MM skaidymo eksperimentai atlikti naudojant UV–A (P=15 W, CFL; didžiausias intensyvumas fiksuojamas, esant 365 nm bangos ilgiui) ir dienos šviesos (P = 11 W, Osram Dulux S) lempas.

MM skaidymas buvo stebimas kas valandą, iš Petri lėkštelės švirkštu išsiurbiant apie $v = 3$ ml tirpalo, perpilant tirpalą į specialią kiuvetę ir matuojant šviesos absorbcijos pokytį optiniu spektrofotometru. Šio matavimo trukmė – 150 s. Iš karto po šio matavimo MM tirpalas buvo supilamas atgal į Petri lėkštelę tolesniam fotokatalizės eksperimento vykdymui.

Siekiant MM molekulių skaidymą įvertinti kiekybiškai, išmatuotos absorbcijos vertės perskaičiuotos į koncentracijos vertes, pagal iš anksto išmatuotą kalibracinę kreivę. Fotokatalitinės skaidymo reakcijos įprastai gali būti kiekybiškai išreiškiamos per pirmos eilės reakcijos greičio konstantą k :

$$\ln \frac{c}{c_0} = -kt; \quad (2.4)$$

čia c – tirpalo koncentracija laiko momentu t , c_0 – tirpalo koncentracija pradiniu laiko momentu, t – reakcijos laikas. Matuojant fotokatalitinio skaidymo vertes skaičiuotas vidurkis, o paklaidos matavimo metu buvo ne didesnės nei $\pm 5\%$.

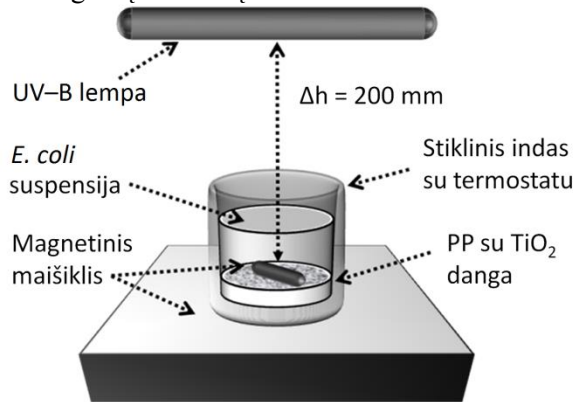
TiO₂, suformuoto ant PP, galimybė kelis kartus būti panaudotam MM skaidymui analizuota atliekant ciklavimo eksperimentus. Šiame eksperimente naudotos tos pačios sąlygos, kaip ir fotokatalitinių savybių tyrimo metu. Tas pats bandinys naudotas penkiuose nuosekliuose eksperimentuose.

Po kiekvieno ciklo PP bandinys su TiO₂ danga buvo švelniai nuplaunamas distiliuotu vandeniu, kad būtų pašalintas likutinis MM tirpalas ant bandinio paviršiaus. Po nuplovimo bandinys buvo laikomas 18 val. tamsoje, kambario temperatūroje (~23 °C) iki kito matavimo.

Metilo mėlio tirpalo koncentracijos pokytis skaidant jį TiO₂ danga įvertintas „JASCO V-650“ spektrofotometru. Optinis spektrofotometras – prietaisas, skirtas matuoti tirpalų ir plonų dangų šviesos pralaidumą ar absorbciją bangos ilgių intervale nuo 190 iki 900 nm. Šio spektrometro veikimo principo esmė yra dviejų spindulių lyginimas tarpusavyje (vienas iš jų etaloninis spindulys, o kitas praėjęs pro analizuojamą bandinį). Šviesos šaltiniai sudaryti iš deuterio lempos (nuo 190 iki 350 nm), naudojamos ultravioletinių spindulių ruože, ir halogeninės lempos (nuo 330 iki 900 nm), naudojamos regimosios šviesos ir artimųjų infraraudonųjų spindulių intervale. Sufokusuoti spinduliai iš šviesos šaltinio patenka į monochromatorių. Monochromatoriaus gardelėje spinduliai išsklaidomi, o išėjimo plyšyje sufokusuojami. Tuomet šviesa yra daloma į du spindulius; vienas iš jų nukreiptas į bandinį, o kitas yra etaloninis (arba gali būti naudojamas etaloninis mėginys). Spinduliai, praėję pro bandinį ir etaloninį mėginį, iš priešingų kryptių patenka į detektorius. Detektorius matuoja ir lygina šviesos srautą, praėjusį pro bandinį, ir etaloninį šviesos srautą. Šių dviejų srautų intensyvumų santykis yra šviesos pralaidumas.

2.3.9.2. Poveikio *Escherichia coli* bakterijoms tyrimas

Kitas fotokatalitinių savybių tyrimas atliktas stebint *Escherichia coli* (*E. coli*) bakterijų gyvybingumą, jas paveikiant TiO_2 , suformuotu ant PP, ir apšviečiant UV–B spinduliuote (2.7 pav.). Panašiai, kaip ir MM skaidymo eksperimento metu, bandiniai (PP su TiO_2 danga) buvo išpjaunami ir įspaudžiami į $d=40$ mm skersmens stiklinį indą su termostatu. *E. coli* DH5 α bakterijos užaugintos įterpiant keletą bakterijų kolonijų į 10 ml mitybinę Luria Bertani (LB) terpę ir paliekant jas augti 18 val. purtyklėje (angl. *Environmental Shaker – Incubator ES-20*). Purtyklės apsisukimų skaičius per minutę – 250, temperatūra 37 °C. Prieš fotokatalitinių savybių tyrimą užaugintos bakterijos analizuotos optiniu spektrometru „Amersham Biosciences Ultrospec 10 spectrometer“ bei atskiestos mitybine LB terpe taip, kad gautos suspensijos optinis tankis būtų 0,1. Toliau buvo auginama 100 ml (optinis tankis – 1) suspensija. Šis kiekis padalytas į tris lygias dalis: viena trečioji suspensijos užpilta ant polistireninio putplasčio su TiO_2 danga bandinio ir paliekama tamsoje (ši dalis naudota siekiant sužinoti etaloninį *E. coli* bakterijų gyvybingumą), kita dalis naudota įvertinti vienos UV–B apšvitos įtaką (be TiO_2) ir paskutinė suspensijos dalis užpilta ant PP su TiO_2 danga bei apšviesta UV–B spinduliuote. Visų trijų tipų eksperimentai buvo atliekami 30 ir 45 min., kad būtų įvertintas *E. coli* bakterijų gyvybingumo pokytis laike. Kiekvieno tipo eksperimentui naudoti du bandiniai ir skaičiuotas gautų rezultatų vidurkis.



2.7 pav. *Escherichia coli* bakterijų poveikio TiO_2 , suformuoto ant PP ir apšviesto UV–B spinduliuote, eksperimentinė schema

Po šių eksperimentų suspensijos perkeltos į Petri lėkštes ir inkubuotos 37 °C temperatūros aplinkoje. *E. coli* bakterijų gyvybingumas buvo įvertinamas, kaip susiformavusių kolonijų kiekis po 18 val. inkubacijos laikotarpio. Jei iš bakterijos pradeda formotis kolonija (bakterija dauginasi), laikoma, kad bakterija gyvybinga, jei iš bakterijos kolonija nesiformuoja – bakterija negyvybinga.

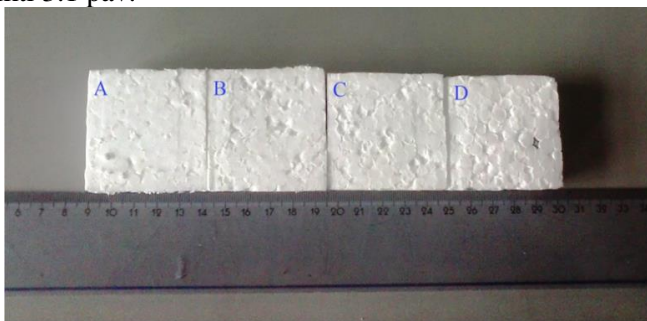
Šis poveikio *E. coli* bakterijoms tyrimas atliktas bendradarbiaujant su Vytauto Didžiojo universiteto Biochemijos ir technologijų katedros mokslininkais.

3. TYRIMO REZULTATAI IR JŲ ANALIZĖ

3.1. Žemo slėgio poveikis polistireniniam putplasčiui

Prieš pradėdant plazminio poveikio, dangų formavimo ir kitus eksperimentus, nuspręsta išsiaiškinti vakuumo poveikį PP struktūrai. Šiuo tikslu pasirinktas vienas lengviausių I tipo PP (tipas nustatomas pagal ASTM C 578–10 standartą (ASTM C578-10, 2010)), bet tuo pačiu ir vienas labiausiai pramonėje naudojamų PP tipų, kurio stipris gniuždant, kai deformacija 10 %, yra 70 kPa, o vidutinis tankis $14,5 \text{ kg/m}^3$ (pramoninis tokio polistireninio putplasčio pavadinimas – EPS 70). Vakuumo poveikio polistireniniam putplasčiui stebėjimas buvo atliekamas dėl to, jog labai didelė dalis šiame darbe atliekamų eksperimentų vyksta vakuumo sąlygomis (plazminis poveikis, dangų formavimas, elementinės sudėties tyrimai, morfologijos tyrimai, cheminių ryšių tyrimai), o norint suformuoti stabilias struktūras, vakuumas negali daryti poveikio PP savybėms.

Vakuumo poveikio eksperimentai buvo atliekami vakuumo kameroje, kurioje ir vyko plazminio poveikio bei dangų formavimo eksperimentai, stebint PP matmenų pokyčius. Šiuo tikslu buvo naudojami trys bandiniai, kurių matmenys: $49 \times 50 \times 25 \text{ mm}$ (tūris – $6,125 \times 10^{-5} \text{ m}^3$). Matavimai buvo atliekami keičiant laiką, o tuo pačiu ir slėgį vakuumo kameroje. Visais atvejais, įdėjus PP bandinį į vakuumo kamerą, pradinis slėgis buvo $P_{pr} = 101325 \text{ Pa}$. Po 10 min. slėgis vakuuminėje kameroje buvo $P_B = 9,8 \text{ Pa}$, po 20 min. $P_C = 6,3 \text{ Pa}$, po 30 min. – $P_D = 5,2 \text{ Pa}$. Gauti rezultatai pateikti 3.1 pav.



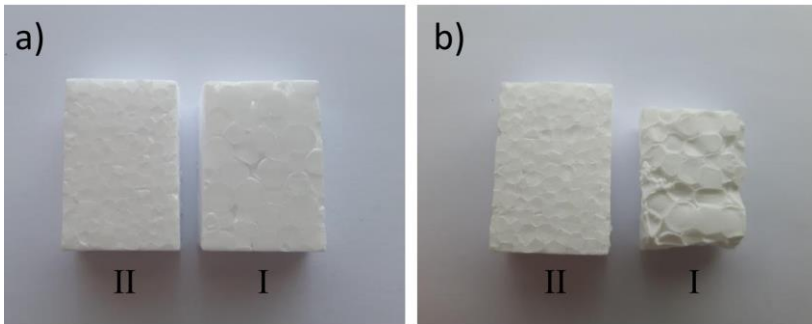
3.1 pav. Vakuumo poveikis PP, kurio stipris gniuždant, kai deformacija 10 %, yra 70 kPa, naudojant rotacinį siurbį: nepaveiktas PP, B – po 10 min. vakuume, C – po 20 min. vakuume, D – po 30 min. vakuume

Gauti rezultatai parodė, jog polistireninio putplasčio, ištraukus jį iš vakuumo kameros, matmenys sumažėja. PP degradacija priklauso nuo laiko, praleisto vakuume. Didėjant laikui, polistirenas susitraukia vis labiau. Po pirmų 10 min. jokio matmenų pokyčio polistireniniame putplastyje praktiškai nepastebėta. Ženklesni susitraukimo požymiai matyti praėjus 20 min. vakuume. PP matmenys po 20 min. vakuume: $48,5 \times 49 \times 24,5 \text{ mm}$ (tūris $5,822 \times 10^{-5} \text{ m}^3$). Tai yra 5 % tūrio sumažėjimas, palyginti su pradiniu tūriu. Dar aiškiau matmenų pokytis pastebėtas praėjus 30 min. po poveikio vakuume (matmenys: $47,5 \times 48 \times 24 \text{ mm}$, tūris $5,472 \times 10^{-5} \text{ m}^3$). O tai yra

beveik 11 % tūrio sumažėjimas, palyginti su nepaveikto polistireninio putplasčio tūriu.

Šiuos gautus rezultatus papildė polistireninio putplasčio elgsenos stebėjimas gyvai, įdėjus jį į skenuojantį elektroninį mikroskopą, stebint oro išsiurbimą ir oro prileidimą į SEM vakuumo kamerą. Šiuo atveju oro išsiurbimas vyko apie 90 s, kol buvo pasiektas $1,5 \times 10^{-3}$ Pa slėgis. PP elgsenos stebėjimas parodė, jog vykstant oro išsiurbimui iš vakuumo kameros bei esant stabiliam vakuumui, PP matmenys išlieka stabilūs. Tačiau pradėdant prileidinėti oro į vakuuminę kamerą, PP staiga subliūkšta, ir jo matmenys sumažėja. Tokį susitraukusį PP dar kartą įdėjus į vakuumo kamerą, iš kurios yra išsiurbiamas oras, jis vėl išsipučia ir atsistato praktiškai iki pradinių matmenų.

Šis reiškinys (PP susitraukimas ir išsipūtimas) yra susijęs su polistireninio putplasčio elementine sudėtimi ir jo tankiu. Yra žinoma, jog 98 % PP masės sudaro oras. Dėl sąlyginai mažo tankio, patekus šiai medžiagai į vakuumą, vykstant entropijos procesui, oras difunduoja per PP sienelės į vakuumo aplinką. Taip oras yra „ištraukiamas“ iš medžiagos tūrio. Dėl šios priežasties polistireninis putplastis praranda savo tūrinį stabilumą, tačiau esant žemam slėgiui, jo struktūra išlieka nepakitusi. Pradedant įleidinėti orą į vakuumo kamerą, slėgis staiga ima didėti. Dėl šios priežasties didėja ir poveikis PP sienelėms. „Ištrauktas“ oras iš PP negeba difunduoti atgal į medžiagos tūrį, o polistireninis putplastis, dėl prarasto tūrinio stabilumo, neatlaiko poveikio ir pradeda trauktis.



3.2 pav. PP, kurio tankis $14,5 \text{ kg/m}^3$ (I), ir PP, kurio tankis 22 kg/m^3 (II), palyginimas po 9 val. $9,6 \times 10^{-6}$ Pa slėgio poveikio vakuuminėje kameroje

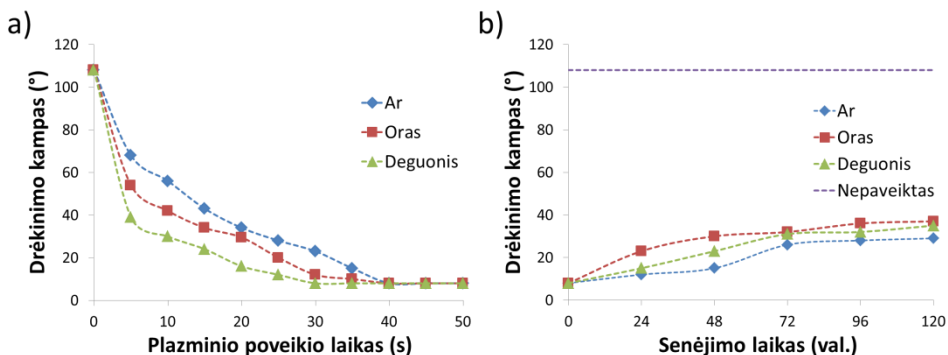
Dar vienas matavimas atliktas lyginant skirtingo tipo PP: I tipo ir II tipo pagal ASTM C 578–10 standartą. Naudoto II tipo PP tankis 22 kg/m^3 (stipris gniuždant, kai deformacija 10 %, $\geq 100 \text{ kPa}$). Šio eksperimento metu abu bandiniai buvo patalpinti į vakuuminę kamerą ir, veikiant rotaciniam bei kriogeniniam siurbliams, palikti 9 val. Šis laikas pasirinktas dėl to, jog ilgiausias dangos formavimo laikas, tuo pačiu ir PP išbuvimo vakuume laikas, viso šio darbo metu buvo 9 val. Giliausias pasiektas vakuumas šio eksperimento metu – $9,6 \times 10^{-6}$ Pa. Pradiniai abiejų bandinių matmenys: $20 \times 30 \times 10 \text{ mm}$ (tūris – $6 \times 10^{-6} \text{ m}^3$). Gauti rezultatai parodė, jog I tipo PP matmenys pakito gana pastebimai: $18 \times 26 \times 9 \text{ mm}$, tūris – $4,2 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ (3.2 pav.), o tai beveik 30 % tūrio sumažėjimas. Pakitę PP matmenys leidžia daryti prielaidą, jog kartu su matmenų pokyčiais galėjo įvykti ir fizikinių PP charakteristikų pokyčiai (stipris gniuždant, šilumos laidumas ir kt.). II tipo PP išliko stabilus viso

eksperimento metu. Matyti tik labai nežymus grūdelių paryškėjimas, tačiau tūriniai matmenys išliko nepakitę.

Atlikus šiuos matavimus padaryta išvada, jog I tipo polistireninis putplastis, kurio tankis $14,5 \text{ kg/m}^3$ ir mažiau, nėra tinkamas eksperimentams, kuriuose būtų naudojamos vakuuminės kameros. Dėl šių priežasčių nuspręsta atsisakyti I tipo polistireninio putplasčio. Didesnį tankį turintis PP išlieka gerokai stabilesnis, esant vakuumo ar plazmos poveikiui, todėl toliau buvo priimtas sprendimas dirbti su kietesniu II tipo polistireninio putplasčiu, kurio tankis 22 kg/m^3 .

3.2. Polistireninio putplasčio paviršiaus savybių keitimas plazminiu poveikiu

Plazminio poveikio eksperimentai atlikti norint pagerinti formuojamų dangų adheziją prie polistireninio putplasčio paviršiaus. Plazminio poveikio pagrindiniai parametrai (slėgis, galia, atstumas) parinkti eksperimentiškai, ieškant optimaliausių sąlygų. Šie parametrai nurodyti skyrelyje 2.2.1. Paviršinės energijos keitimas. Taip pat buvo svarbu įvertinti, kokiomis dujomis paveikiant PP paviršių labiausiai išryškėja hidrofiliinės savybės (paviršiaus energijos padidėjimas). Be to, labai svarbu ir tai, kaip ilgai šios savybės išsilaiko (hidrofiliškumas). Šiuo tikslu plazminio poveikio metu naudotos trys skirtingos dujos: argonas, oras ir deguonis. Šios dujos atrinktos atlikus literatūros analizę ir išsiaiškinus, kokios dujos dažniausiai naudojamos kitų polimerinių medžiagų paviršiaus aktyvacijai. Plazminio poveikio efektyvumas įvertintas matuojant PP paviršiaus drėkinimo kampo pokyčius. Gauti rezultatai pateikti 3.3 pav.



3.3 pav. Paviršiaus drėkinimo kampo matavimai: a) drėkinimo kampo priklausomumas nuo plazminio poveikio laiko, esant skirtingoms dujoms, b) skirtingomis dujomis paveikto PP drėkinimo kampo priklausomumas nuo senėjimo laiko

Iš pateiktų rezultatų matyti, jog plazminis poveikis gerokai pakeičia paviršines PP savybes (3.3 pav. a). Nepaveikto polistireninio putplasčio drėkinimo kampas yra $\theta \approx 108^\circ$, tačiau net ir po keleto sekundžių poveikio plazmoje, drėkinimo kampas drastiškai pasikeičia (apytiksliai 67° ir 39° po 5 s poveikio atitinkamai argono ir deguonies plazmoje). Ilgėjant plazminio poveikio laikui, drėkinimo kampas vis mažėja, kol galiausiai po 40 s poveikio (visomis dujomis) stebimas visiškas lašo išsiliejimas (drėkinimo kampas $< 10^\circ$). Verta paminėti, kad superhidrofilinės savybės (drėkinimo kampas $\leq 15^\circ$), paveikiant oro ar deguonies plazma, stebimos

jau po 30 s Naudojant argono plazmą, superhidrofilinės savybės išryškėja po 35–40 s poveikio.

Hidrofilinių savybių pokytis buvo stebimas matuojant drėkinimo kampo priklausomumą nuo senėjimo laiko. Grafike (3.3 pav. b) matyti, kad hidrofilinės savybės prarandamos ilgėjant senėjimo laikui. Tačiau hidrofilškumo praradimas nuo tam tikro momento pasidaro nežymus (apytiksliai po 72 val.). Tai reiškia, kad hidrofilinių savybių praradimas įgyja dalinį įsisotinimą. Drėkinimo kampas vis dar didėja, tačiau labai nežymiai (pvz., paveikus deguonies plazma, drėkinimo kampas po 72 val. yra 31 °, o po 120 val. – 34 °).

Geriausias hidrofilinių savybių išsilaikymas ilgėjant senėjimo laikui buvo stebimas paveikiant PP paviršių argono plazma. Net ir praėjus 48 val. po poveikio argono plazma, polistireninio putplasčio paviršius vis dar pasižymėjo superhidrofilinėmis savybėmis (drėkinimo kampas 15 °), kai drėkinimo kampas po poveikio oro ar deguonies plazma praėjus 48 val. pakilo iki atitinkamai 30 ° ir 23 °. Superhidrofilinių savybių išsilaikymas standartinės atmosferos aplinkoje yra labai svarbus praktiniam panaudojimui. Tai reiškia, jog paveikus polistireninį putplastį argono plazma, jį galima sandėliuoti iki 2 parų, ir jis vis tiek pasižymės superhidrofilinėmis savybėmis, o tai lemia didelę paviršiaus energiją ir gerą adheziją prie PP paviršiaus. Dėl šios, praktiniam pritaikymui tinkamos, savybės nuspręsta tolesniuose plazminio poveikio eksperimentuose naudoti argono plazmą.

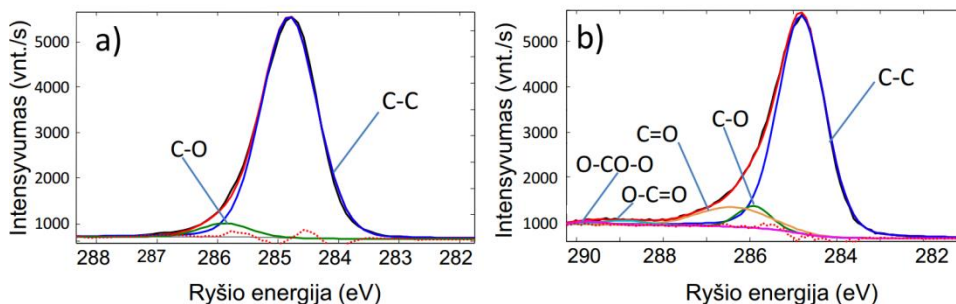
13 lentelė. Elementinės koncentracijos pokytis po plazminio poveikio (rezultatų paklaida: ± 5 %)

Bandinys	C atom. %	O atom. %	N atom. %	Ar atom. %	O / C
PP	98,1	1,9	-	-	0,019
PP+O ₂	78,3	21,7	-	-	0,277
PP+Oras	79,4	18,6	2,0	-	0,234
PP+Ar	81,3	17,8	-	0,9	0,219

Paviršinės PP elementinės sudėties kitimas po 40 s plazminio poveikio skirtingomis dujomis pateiktas 13 lentelėje. Iš gautų rezultatų matyti, jog visais atvejais pagrindinis koncentracijos persiskirstymas vyksta tarp anglies ir deguonies elementų: anglies pradinė koncentracija 98,1 atom. % sumažėja iki apytiksliai 78–81 atom. %, o deguonies (1,9 atom. %) padidėja iki apytiksliai 18–22 atom. %. Didžiausias deguonies kiekis fiksuotas po deguonies dujų plazminio poveikio, mažiausias po argono. Vykstant plazminiam poveikiui oro ar argono dujomis, PP paviršiuje buvo fiksuojami nedideli kiekiai, atitinkamai azoto (2 atom. %) ir argono (0,9 atom. %).

Plazminio poveikio metu polimero paviršiuje vyksta du, vienas kitą papildantys procesai: plazminis valymas ir junginių, atsakingų už medžiagos hidrofilškumą, formavimas. Vykstant plazminiam poveikiui reaktyvioje aplinkoje (deguonies ar oro plazma), paviršiuje gali formuotis poliniai junginiai, kurie skatina hidrofilškumą (C–O, C–N, C=O, O–C=O ir t. t.). Dėl šios priežasties gali padidėti deguonies/azoto kiekis aktyvuotos medžiagos paviršiuje. Laikui bėgant, kai šie bandiniai yra laikomi standartinėje aplinkoje, anksčiau nurodyti junginiai gali

sudaryti jungtis su aplinkoje esančia anglimi, OH molekulėmis ar kitais junginiais. Dėl šių priežasčių hidrofiliškumas gali būti prarandamas. Kai plazminis poveikis vyksta nereaktyvioje (argono) aplinkoje, hidrofiliškumą skatinančių junginių susidaro gana mažai, tačiau vyksta intensyvus paviršiaus nuvalymas bei paviršinių polimero sluoksnių persiorientavimas.



3.4 pav. Cheminių ryšių analizė: a) nepaveiktas PP, b) PP po 40 s plazminio poveikio argono dujose (abiejuose atvejuose – C1s smailė)

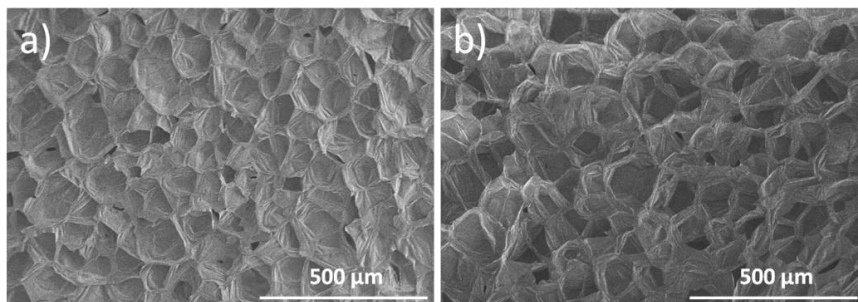
Argono jonai, palyginti su deguonies ar azoto jonais, yra sunkesni. Be to, jie yra nereaktyvūs. Vykstant argono jonų plazminiam poveikiui, dėl minėtų Ar jonų savybių, plazminio pavalymo ir PP paviršinių grandinių persiorientavimo procesai vyksta sparčiau nei deguonies ar oro plazmoje. Kita vertus, naudojant reaktyvių dujų plazmas, vyksta spartesnis polinių junginių formavimas. Šių junginių formavimosi pakanka hidrofilišioms aktyvuojamo paviršiaus savybėms inicijuoti. Tačiau naudojant inertinių dujų plazmą (argonas), polinės grupės pradedamos formuoti ištraukus bandinį po aktyvacijos į standartinę oro aplinką (Davies et al., 2000). Dėl šios priežasties, susiformavusių polinių junginių, tuo pačiu ir O/C santykis, palyginti su plazminiu poveikiu reaktyvioje aplinkoje, yra mažesnis (13 lentelė). Abiem atvejais galutinis rezultatas yra polinių grupių susiformavimas po plazminio poveikio, nulemiantis hidrofilišes aktyvuotos medžiagos savybes. Pagrindinis skirtumas yra tai, jog prieš šių grupių formavimąsi, naudojant argono plazmą, vyksta plazminio pavalymo ir paviršinių grandinių persiorientavimo procesai. Šie papildomi procesai ir lemia ilgesnį hidrofilišų savybių išsilaikymą PP paviršiuje po plazminio poveikio, palyginti su poveikiu deguonies ar oro plazmoje.

3.4 pav. pateikti PP prieš (3.4 pav. a) argono dujų plazminį poveikį ir po jo (3.4 pav. b) cheminių ryšių analizės grafikai. Iš rezultatų matyti, jog prieš plazminį poveikį PP paviršius sudaro du junginiai: C–C (ryšio energija $E_r = 284,8$ eV) ir C–O (ryšio energija 285,9 eV). C–C jungtis yra pagrindinis PP tūrinis ryšys, jis sudaro apie 95,1 % visos C1s smailės ploto. Po plazminio poveikio matyti, jog gerokai padaugėjo anglies–deguonies pagrindo junginių: C=O ($E_r=286,4$ eV), O–C=O ($E_r=288,9$ eV) ir O–CO–O ($E_r = 289,7$ eV). Visi šie junginiai su C–O jungtimi priklauso grupei polinių junginių, kurie didina hidrofiliškumą. J. Lai ir kt. savo darbe (Lai et al., 2006) parodė, jog būtent šis junginys yra atsakingiausias už hidrofiliškumą.

Hidrofilišų savybių praradimas gali vykti dėl kelių procesų. Laisvoji paviršiaus energija mažėja dėl polinių cheminių ryšių persiorientavimo polimerinės

medžiagos paviršiuje. Kitas procesas yra polimerinių grandinių difuzija į medžiagos tūrį. Be to, hidrofiliųjų savybių praradimui gali įtakos turėti ir aplinkos dalelių adsorbcija ant polistireno paviršiaus (Larrieu et al., 2005). Plačiau hidrofiliųjų savybių praradimas aprašomas skyrelyje 1.8.1. Paviršiaus aktyvacija.

Atlikus plazminio poveikio eksperimentus, buvo svarbu išsiaiškinti ar plazma nepadaro poveikio polistireno morfologijai. Gauti morfologinių tyrimų rezultatai pateikti 3.5 pav.



3.5 pav. Polistireninio putplasčio paviršiaus morfologija: a) prieš plazminį poveikį, b) po plazminio poveikio argono dujų plazma

3.5 pav. pavaizduota nepaveikto PP paviršiaus morfologija bei PP po argono dujų plazminio poveikio. Pateiktose nuotraukose matyti, kad polistireninis putplastis porėta medžiaga, kurios šiuurkštumas yra ganėtinai didelis. Be to, poros viena su kita susulydytos sienelėmis, o daugumos porų matmenys kinta apie 50–100 μm. Šių porų matmenys išlieka praktiškai nepakitę po 40 s poveikio argono plazma. Atlikus morfologijos matavimus penkiose skirtingose paveikto ir nepaveikto polistireninio putplasčio paviršiaus vietose, galima teigti, jog plazminis poveikis neturi įtakos PP morfologijos pokyčiams arba jo įtaka labai maža.

3.3. Dangų formavimo ant polistireninio putplasčio tyrimų analizė

3.3.1. Polistireninio putplasčio su SiO₂ dangomis tyrimai

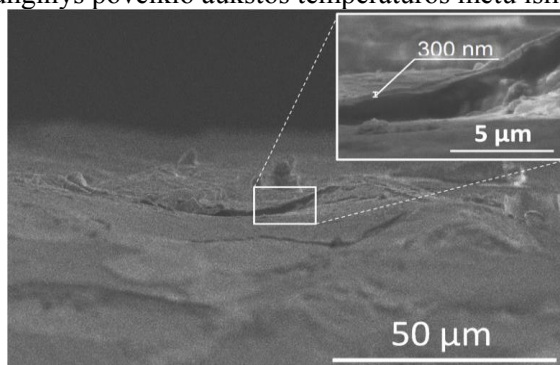
Atlikus plazminio poveikio eksperimentus ant bandinių su aktyvuotu paviršiumi buvo formuojamos dangos. Po plazminio poveikio bandiniai buvo perkeliama tiesiai po magnetronu, neištraukiant bandinių į atmosferinę aplinką. SiO₂ dangos formuotos reaktyvioje (Ar+O₂ mišinio) dujų aplinkoje. PP bandinių matmenys eksperimentų metu buvo 20×30×10 mm. Išsamesnė informacija apie SiO₂ dangų formavimą pateikta skyrelyje 2.2.2. Dangų formavimas polistireninio putplasčio paviršiuje ir ant pirminių polistireno grūdelių. Suformuotos dangos prieš poveikį aukšta temperatūra ir po jo (160± 2,5 °C) buvo tiriamos SEM, EDS, RSFS metodais. Verta paminėti, kad RSD metodas taip pat buvo taikytas šių dangų tyrime, tačiau gauti rezultatai parodė amorfinę bandinio struktūrą tiek prieš poveikį, tiek po poveikio aukšta temperatūra. Dėl šios priežasties RSD metodas šių dangų tolesniam tyrimui nebuvo tinkamas.

Visų pirma, suformavus dangas, buvo svarbu išsiaiškinti jų elementinę sudėtį. Elementinė sudėtis matuota trimis skirtingiems to paties tipo bandiniams, o gautų rezultatų vidurkis pateiktas 14 lentelėje.

14 lentelė. PP su SiO₂ danga ir be jos cheminių elementų koncentracija, esant aukštos temperatūros poveikiui, 160 ± 2,5 °C (rezultatų paklaida: ± 5 %)

Bandinys	Cheminių elementų koncentracija			
	C atom. %	O atom. %	Si atom. %	O/Si santykis
PP	98,1	1,9	-	-
PP su SiO ₂	10,8	61,7	27,5	2,24
30 s	13,8	59,9	26,2	2,29
60 s	29,1	49,5	21,4	2,31

Iš gautų rezultatų matyti, kad nepaveiktas PP susideda iš anglies ir deguonies. Suformavus dangą ant PP paviršiaus, anglies koncentracija sumažėjo iki 10,8 atom. %, deguonies koncentracija padidėjo iki 61,7 atom. %. Silicio koncentracija 27,5 atom. %. Teorinis SiO₂ junginio santykis (O/Si) yra 2. Suformuotos dangos O/Si santykis yra 2,24. Šis santykis beveik idealiai atitinka teorinę vertę, tad galima priimti prielaidą, kad susiformavo SiO₂ junginys, o likutinė dalis (0,24) gali atsirasti dėl junginių, adsorbuotų ant dangos paviršiaus iš aplinkos. Atlikus PP su SiO₂ dangą poveikio aukštoje temperatūroje eksperimentus, cheminių elementų koncentracija perskaičiuota dar kartą. Rezultatai parodė, kad anglies koncentracija didėja eksperimento eigoje (13,8 atom. % po 30 s poveikio ir 29,1 atom. % po 60 s poveikio). Tai gali būti susiję su anglies pagrindo produktų formavimusi dangos paviršiuje, paveikiant PP bandinį aukšta temperatūra. Didėjant anglies koncentracijai, deguonies ir silicio cheminių elementų koncentracijos mažėjimas taip pat buvo stebimas: deguonies koncentracija nukrito nuo 61,7 atom. % iki 49,5 atom. %, o silicio nuo 27,5 atom. % iki 21,4 atom. % po 60 s poveikio. Tai reiškia, jog SiO₂ nežymiai, bet yra „suvartojamas“ aukštos temperatūros poveikio metu. Šis reiškinys gana tikėtinas, kadangi panašiai elgiasi ir kitos, liepsnai atsparios medžiagos, kurių kiekis, kontaktuojant su liepsna, mažėja (plačiau skyrelyje 1.4.1. Liepsnai atsparios medžiagos). Nepaisant SiO₂ mažėjimo, O/Si santykis visais atvejais išliko stabilus (atitinkamai 2,29 atom. % ir 2,31 atom. % po 30 s ir 60 s poveikio). Tai gali reikšti, jog SiO₂ junginys poveikio aukštos temperatūros metu išlieka stabilus.

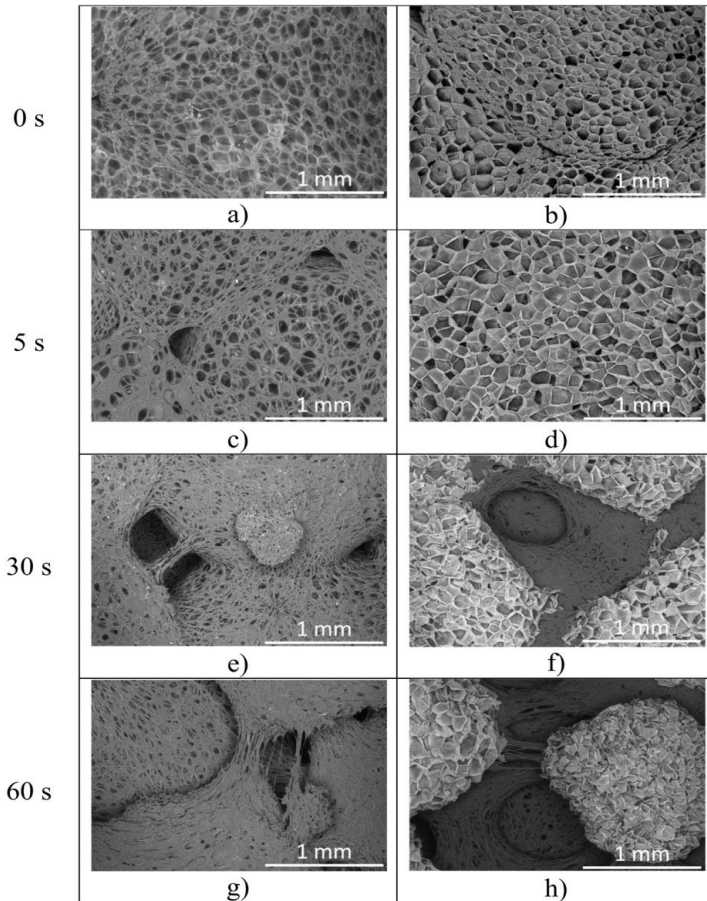


3.6 pav. SiO₂ dangos, suformuotos ant PP, storio įvertinimas SEM metodu

Prieš atliekant aukštos temperatūros poveikio matavimus, suformuotos dangos storis įvertintas SEM metodu (3.6 pav.). Dangos, suformuotos ant PP, storio įvertinimas standartiniu profilometrijos metodu yra netinkamas, kadangi PP yra

porėta, sąlyginai minkšta ir turinti nelygų paviršių medžiaga. Dėl šių PP savybių matuojant profilometrijos metodu gaunami labai iškraipyti dangos storio rezultatai. Iš gautų rezultatų matyti, jog suformuotos dangos storis yra apie 300 nm. Matuojant dangos storį kituose taškuose nustatyta, kad bendras SiO₂ dangos, suformuotos ant PP, storis kinta nuo 300 iki 700 nm, o vidutinis dangos storis yra apytiksliai 500 nm. Taip pat pastebėta, jog daugelyje vietų danga atkartoja bandinio reljefą ir tik kai kuriose vietose (dažniausiai tarpgrūdelinėse ribose) atsiranda įtrūkimai.

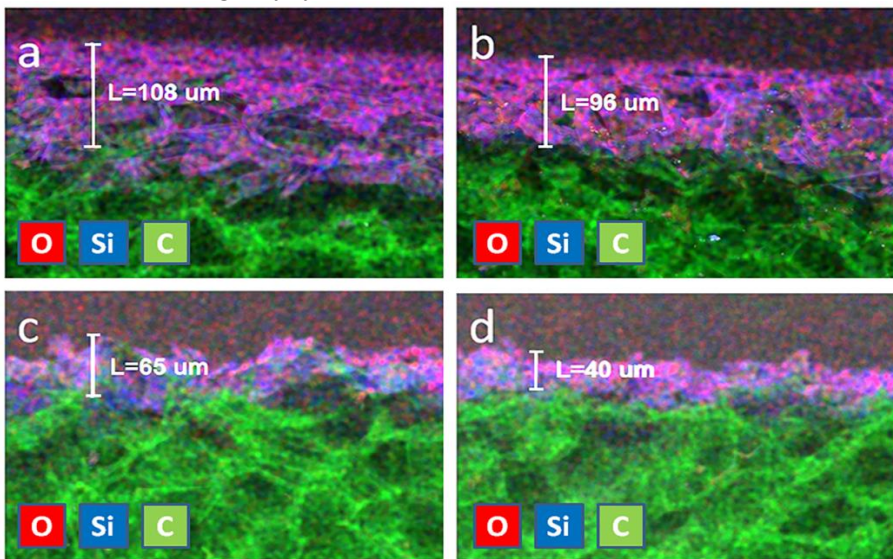
Polistireninio putplasčio su SiO₂ danga morfologijos pokyčiai prieš poveikį aukšta temperatūra ir po jo pateikti 3.7 pav.



3.7 pav. Polistireninio putplasčio morfologijos pokyčiai paveikiant jį aukšta temperatūra ($160 \pm 2,5$ °C): pirminis PP ir PP su SiO₂ danga (atitinkamai a ir b), pirminis PP ir PP su SiO₂ danga po 5 s poveikio (atitinkamai c ir d), pirminis PP ir PP su SiO₂ danga po 30 s poveikio (atitinkamai e ir f), pirminis PP ir PP su SiO₂ danga po 60 s poveikio (atitinkamai g ir h)

Polistireninio putplasčio morfologijos vaizdas pateiktas 3.7 pav. a. Galima pastebėti, jog SiO₂ danga idealiai atkartoja PP paviršiaus struktūrą (3.7 pav. b). Suformuota danga nepakeičia PP paviršiaus morfologijos. PP paviršiaus struktūra po 5 s poveikio aukšta temperatūra pavaizduota 3.7 pav. c, kuriame aiškiai matyti PP degradacijos aukštoje temperatūroje požymiai. PP paviršius pradeda lydytis, mažėja

paviršinės struktūros porėtumas. Vietomis, tarp PP grūdelių atsiveria daugiau nei 100 μm skylės. PP su SiO_2 danga jokių degradacijos požymių po 5 s poveikio nepastebėta (3.7 pav. d), o dangos struktūra išlieka nepakitusi. Po 30 s poveikio aukšta temperatūra PP be SiO_2 ir toliau lydosi, porėtą struktūrą galima išvelgti tik atskirose PP paviršiaus vietose (3.7 pav. e). Skylių, kurios atsiranda tarpgrūdelinėse ribose, skaičius ir jų skersmuo didėja. PP su SiO_2 danga po to paties poveikio laiko morfologijos vaizdas pateiktas 3.7 pav. f. Čia išsiskiria dvi skirtingai paveiktos sritys: PP su tolygia SiO_2 danga išlaiko nepakitusią struktūrą su aiškiai išreikštomis poromis. Tačiau vietose, kuriose SiO_2 buvo sutrūkinėjusi ar nevisiškai dengia PP paviršių (paprastai tarpgrūdelinės ribos), stebima labai panaši polistireninio putplasčio medžiagos degradacija, kaip ir PP be SiO_2 dangos: paviršius pradeda lydytis, formuojasi skylės. Toliau paveikus PP aukšta liepsna (60 s poveikis) stebimas dar didesnis ir intensyvesnis lydymasis (3.7 pav. g). Tačiau stebint PP su SiO_2 danga ir toliau matyti dvejopas poveikis. Vietose, kuriose polistireninis putplastis padengtas tolygia SiO_2 danga, struktūra išlieka stabili, lydymosi požymiai nestebimi arba yra minimalūs. Galima teigti, jog esant 60 s poveikiui 160 $^{\circ}\text{C}$ temperatūra, polistireninis putplastis su tolygiai suformuota SiO_2 danga išlieka stabilus ir nepradeda lydytis. Tačiau, jei danga sutrūkinėjusi ar nevisiškai dengia PP paviršių, gali atsirasti polistireninio putplasčio lydymosi židinių, kurie pradeda plisti ir lemia tolesnį medžiagos lydymąsi.

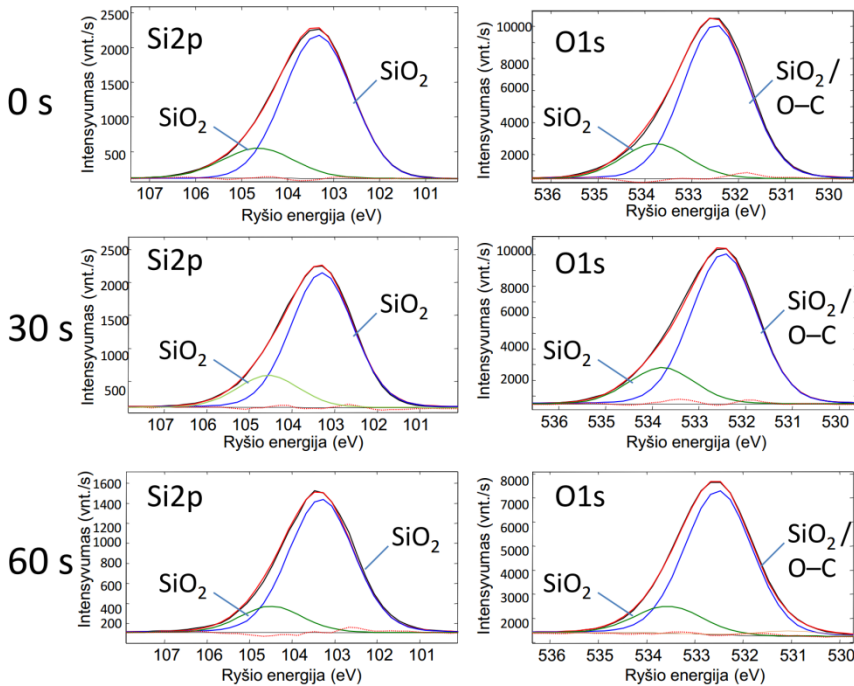


3.8 pav. PP su SiO_2 danga skerspjūvio matavimas naudojant EDS: a) suformuota SiO_2 danga ant PP, b) bandinys po 5 s poveikio aukšta temperatūra, c) bandinys po 30 s poveikio aukšta temperatūra, d) bandinys po 60 s poveikio aukšta temperatūra ($160 \pm 2,5$ $^{\circ}\text{C}$)

3.8 pav. pateiktos PP su SiO_2 danga skerspjūvio elementinio žemėlapio nuotraukos prieš poveikį aukšta temperatūra ir po jo. 3.8 pav. a. matyti, jog PP su SiO_2 danga yra pasiskirstęs 108 μm PP viršutinės zonos srityje. Iš ankstesnių rezultatų žinoma, jog SiO_2 dangos storis PP paviršiuje kinta nuo 300 iki 600 nm. Vis dėlto PP paviršius yra netolygus. Dėl šio netolygumo PP paviršius pasidengia SiO_2

danga, kurios pasiskirstymo aukštis gali siekti apie 100 μm . Esant aukštos temperatūros poveikiui, šis SiO_2 pasiskirstymo aukštis mažėja: po 5 s pasiskirstymo aukštis 96 μm (3.8 pav. b), po 30 s 65 μm (3.8 pav. c), po 60 s 40 μm (3.8 pav. d). Šis rezultatas gali būti siejamas su 14 lentelėje pateiktais elementinės koncentracijos rezultatais, iš kurių matyti, jog esant ilgesniam aukštos temperatūros poveikiui tiek deguonies, tiek silicio kiekis mažėja. Šis paviršinio sluoksnio pakitimas gali būti sietinas ir su pačių medžiagų skirtingomis savybėmis, pasireiškiančiomis esant aukštos temperatūros poveikiui. PP plėtimosi koeficientas yra apie $\alpha_{\text{PP}} = 5\text{--}7 \times 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ (Lampman, 2003), o SiO_2 plėtimosi koeficientas – apie $\alpha_{\text{SiO}_2} = 5 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ (Franssila, 2010), t. y. SiO_2 plėtimosi koeficientas yra apie 100 kartų mažesnis nei PP plėtimosi koeficientas. SiO_2 yra linkęs išlaikyti pradinę padėtį, esant temperatūros poveikiui, tuo tarpu PP linkęs lydysis. Dėl šios priežasties pereinamajame PP– SiO_2 sluoksnyje gali atsirasti įtempiai, kurie taip pat lemia paviršinius PP su SiO_2 dangą pokyčius.

Norint paaiškinti SiO_2 dangos stabilumą ar pokyčius, veikiant aukštai temperatūrai, buvo atliktas RSFS cheminių ryšių tyrimas, kurio rezultatai pateikti 3.9 pav.



3.9 pav. SiO_2 dangos, suformuotos ant PP, cheminių ryšių analizė (Si2p ir O1s grafikai) atlikta RSFS metodu, esant skirtingam poveikio aukšta temperatūra ($160 \pm 2,5 \text{ }^\circ\text{C}$) laikui

Matuojant suformuotos dangos elementinę sudėtį (14 lentelė), priimta prielaida, jog PP paviršiuje susiformavo silicio dioksidas (elementų koncentracijos santykis $\text{O/Si} \approx 2$). Ši prielaida patvirtinta atlikus cheminių ryšių analizę. Išanalizavus Si2p ir O1s smailes nustatyta, jog visos jos susideda iš dviejų

dedamųjų. Si2p smailė turi dedamąsias, kurių ryšio energijos 103,3 eV ir 104,6 eV, o O1s smailės dedamosios – 532,5 eV ir 533,7 eV. Pagrindinės abiejų smailių dedamosios (atitinkamai ~103,3 eV Si2p smailė ir ~532,5 eV O1s smailė) visiškai sutampa su teorinėmis SiO₂ vertėmis. Tai patvirtina SiO₂ junginio susiformavimą PP paviršiuje. Grafike matyti, jog O1s pagrindinė dedamoji pažymėta „SiO₂/O–C“. Taip yra dėl to, jog organinių deguonies–anglies junginių ryšio energija sutampa su teorine SiO₂ junginio ryšio energija (532,5 eV). Prielaida, jog šių junginių yra dangos paviršiuje, paremta 14 lentelės rezultatais: apskaičiuota O/Si santykio vertė šiek tiek viršija teorinę vertę. Kaip minėta, šis deguonies perviršis gali atsirasti dėl adsorbuotų junginių iš oro aplinkos ant SiO₂ dangos paviršiaus. Tačiau šių junginių santykis, palyginti su dangos kiekiu, yra labai mažas ir realios įtakos dangos savybėms neturi.

Aiškinantis šalutinių Si2p ir O1s smailių dedamųjų (ryšio energijos ~104,6 eV ir ~533,7 eV) kilmę pastebėta, jog E_r skirtumas tarp pagrindinės ir šalutinės dedamųjų, esant tam pačiam poveikio laikui, yra panašus abiejose smailėse (15 lentelė). E_r skirtumas tarp dedamųjų, kai PP nepaveiktas aukštos temperatūros, Si2p ir O1s smailėse yra atitinkamai ΔE_{r-Si2p} ≈ 1,48 eV ir ΔE_{r-O1s} ≈ 1,42 eV. Kai aukštos temperatūros poveikio laikas 60 s, RE skirtumas tose pačiose smailėse ΔE_{r-Si2p} ≈ 1,26 eV ir ΔE_{r-O1s} ≈ 1,22 eV. Panašūs atitikimai pastebėti ir įvertinus atskirų dedamųjų plotų santykius (S' _{Si2p} ir S' _{O1s}). Šios koreliacijos tarp atskirų dedamųjų ryšio energijų ir plotų santykių parodo, jog šalutinė dedamoji yra visokeriopa susijusi su pagrindine dedamąja. Dėl šios priežasties priimta prielaida, jog ši, šalutinė dedamoji, priklauso tam pačiam junginiui (SiO₂), tačiau turi kitokį pusiausvyrinės būsenos elektronų išsidėstymą. Šis skirtingas to paties junginio elektronų išsidėstymas gali būti sietinas su skirtingu PP, SiO₂ ir PP–SiO₂ jungiamosios dalies elektriniu laidumu.

15 lentelė. Ryšio energijos skirtumų ir ploto santykių palyginimas tarp Si2p ir O2s smailių dedamųjų (rezultatų paklaida: ± 5 %)

Poveikio laikas s	ΔE _{r-Si2p} eV	ΔE _{r-O1s} eV	S' _{Si2p} (SiO ₂ /(SiO ₂ /O–C))	S' _{O1s} (SiO ₂ /(SiO ₂ /O–C))
0	1,48	1,42	0,15	0,16
30	1,39	1,32	0,19	0,23
60	1,26	1,22	0,13	0,10

Išanalizavus SiO₂ dangos, suformuotos ant PP, cheminius ryšius, priimta išvada, jog SiO₂ junginys išlieka stabilus, nesiskaido į atskirus elementus bei neformuoja kitų junginių, esant aukštos temperatūros poveikiui. Šis SiO₂ junginio stabilumas parodo, jog magnetroniniu dulkinimu suformuotos SiO₂ dangos gali būti tinkamos apsaugoti termiškai jautrias medžiagas nuo aukštos temperatūros poveikio.



3.10 pav. PP nuotraukos po $t = 60$ s poveikio aukšta temperatūra ($160 \pm 2,5$ °C): a) PP su SiO₂ danga, b) PP be SiO₂ dangos

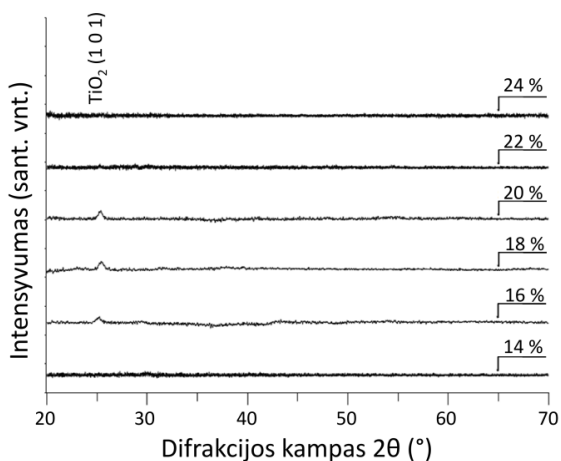
3.10 pav. pateikta PP su SiO₂ danga (3.10 pav. a) ir PP be SiO₂ dangos (3.10 pav. b) nuotraukos po 60 s poveikio aukšta temperatūra. Nuotraukose matyti, jog PP be SiO₂ dangos yra gerokai labiau apsilydęs, palyginus su PP su SiO₂ danga. Bandinio centrinėje dalyje eksperimento metu temperatūra buvo aukščiausia. PP be SiO₂ dangos storis bandinio viduryje yra daugiau nei du kartus mažesnis, palyginus su PP su SiO₂ danga bandinio storiu. Be to, PP su SiO₂ danga bandinio storis visame poveikio plote išliko panašus. Šie rezultatai dar kartą patvirtina, jog PP su SiO₂ danga, esant poveikiui aukšta temperatūra, išlieka gerokai stabilesnis, o jo susilydymas yra kur kas mažesnis, palyginus su standartiniu PP.

3.3.2. Polistireninio putplasčio su TiO₂ dangomis tyrimai

Kadangi PP gali būti taikomas ne tik pastatams šiltinti, kur reikia atsparumo aukštai temperatūrai, bet ir pakavimui, šaldytuvų pramonėje ar medicinoje, kur reikia medžiagų, pasižyminčių antibakterinėmis savybėmis (žr. 1.5. Rinka ir panaudojimas bei 1.6. Titano dioksidas), nuspręsta PP paviršiuje formuoti TiO₂ dangas, pasižyminčias fotokatalitinėmis-antibakterinėmis savybėmis.

Kaip ir SiO₂ dangų formavimo metu, prieš magnetroninio dulkinimo procesą buvo atliktas PP paviršiaus aktyvavimas argono dujų plazmoje. Formuojant TiO₂ dangas svarbu, jog TiO₂ paviršiuje susidarytų kristalinė anatazo fazė. Atliekant literatūros analizę pastebėta, kad tiek amorfiniai TiO₂ milteliai (Ohtani et al., 1997), tiek dangos, suformuotos zolių–gelių metodu (Araiedh et al., 2016), turi mažą fotokatalitinį aktyvumą. Be to, dauguma tyrėjų savo darbuose teigia, jog iš visų TiO₂ fazių didžiausią fotokatalitinį aktyvumą turi anatazo TiO₂ fazė (Yan et al., 2013; Luttrell et al., 2014; Scanlon et al., 2013). Dėl šios priežasties buvo labai svarbu nustatyti, kokioms sąlygoms esant (konkrečiai, argono–deguonies santykis) PP paviršiuje formuojamas anatazo fazės TiO₂ junginys. Atlikus literatūros analizę bei vadovaujantis ankstesne laboratorijoje sukaupta TiO₂ dangų formavimo patirtimi ieškant optimaliausių sąlygų, nuspręsta dangas formuoti keičiant deguonies kiekį nuo 10 iki 30 %, palyginti su bendru dujų kiekiu vakuuminėje kameroje dangos formavimo metu (esant mažesniai nei 10 % deguonies kiekiui formuojamos metalinės dangos, o kai deguonies kiekis didesnis nei 30 %, dangos formavimo greitis pasidaro mažesnis nei 0,5 nm/min. ar net artimas nuliui). Dangos

suformuotos keičiant deguonies kiekį kas 2 % nuo 10 % iki 30 %. Gautos dangos buvo analizuojamos RSD metodu. Rezultatai pateikti 3.11 pav.



3.11 pav. TiO₂ dangos, suformuotos ant PP, naudojant skirtingą deguonies kiekį (nuo 14 % iki 24 %) magnetroninio dulkinimo metu, rentgenogramos gautos RSD metodu

Iš gautų RSD rezultatų matyti, jog grafikams daugiausia yra amorfinės struktūros, išskyrus 16 %, 18 % ir 20 % grafikus, kuriuose buvo fiksuota viena anatazo TiO₂ fazė (kristalinė gardelė – tetragoninė, *I*₄ / *amd*, JCPDS Nr. 21–1272), kurios orientacija – 101, smailė (2θ kampas – 25,3 °). Apskaičiuotas kristalitų dydis $c_s = 16 \pm 2$ nm.

Taigi, atlikta analizė parodė, jog kristalinė TiO₂ anatazo fazė gali būti suformuota, kai deguonies kiekis magnetroninio dulkinimo metu sudaro nuo 16 % iki 20 % bendro dujų kiekio (kita dalis – argonas), priešingu atveju suformuota dangos struktūra yra amorfinė. Dėl šios priežasties tolesniuose fotokatalitinių savybių tyrimuose naudotos tik tos dangos, kurias formuojant panaudota nuo 16 % iki 20 % deguonies. Vis dėlto, dėl mažo fiksuotų smailių kiekio ir intensyvumo, RSFS analizė atlikta, norint patvirtinti TiO₂ fazės susiformavimą.

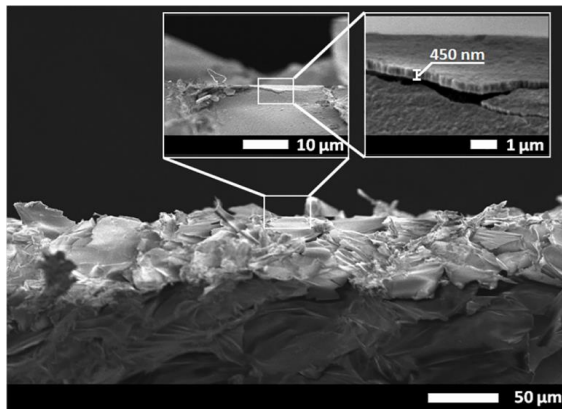
PP su TiO₂ danga elementinės sudėties analizė atlikta RSFS metodu (16 lentelė). Visų pirma gauti rezultatai parodė, jog formuojant dangas jokių priemaišinių elementų neatsiranda.

16 lentelė. PP su TiO₂ danga elementinės sudėties analizė atlikta RSFS metodu (rezultatų paklaida: ± 5 %)

Bandinys	Cheminių elementų koncentracija			
	C atom. %	O atom. %	Ti atom. %	O/Ti
PP	98,1	1,9	-	-
16 % O ₂	26,3	51,6	22,1	2,33
18 % O ₂	24,1	54,3	21,6	2,51
20 % O ₂	24,2	54,7	21,1	2,59

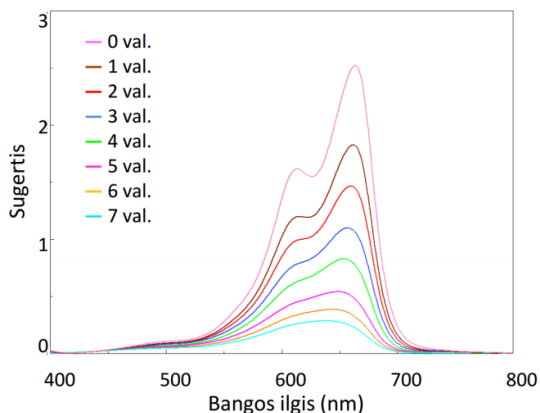
Be to, visų suformuotų dangų cheminių elementų koncentracija yra labai panaši (anglies: ~24–26 atom. %, deguonies: ~52–55 atom. %, titano: ~21–22 atom. %). Kaip ir SiO₂ dangų formavimo atveju, teorinis TiO₂ junginio santykis (O/Ti) yra

2. Kaip matyti iš lentelės rezultatų, išmatuotas O/Ti santykis yra šiek tiek didesnis nei teorinis. Dėl šios priežasties galima priimti prielaidą, jog PP paviršiuje susiformavo TiO_2 junginys, o likutinė deguonies dalis gali atsirasti dėl junginių, adsorbuotų ant dangos paviršiaus iš aplinkos (anglies–deguonies pagrindo junginiai).



3.12 pav. PP su TiO_2 danga: dangos storio nustatymas SEM metodu. Deguonies kiekis dangos formavimo metu – 18 %

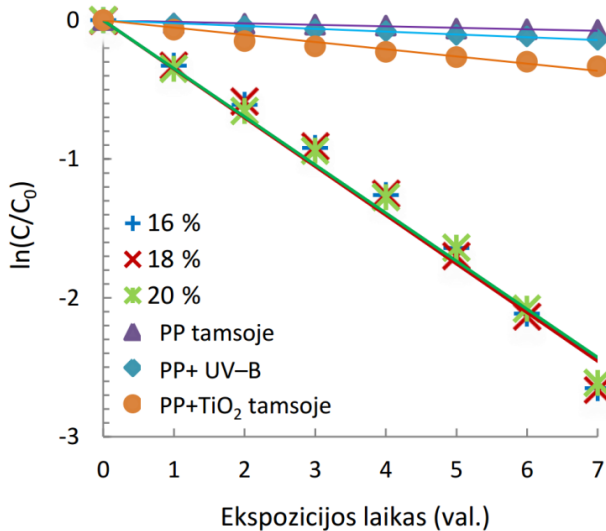
Suformuotos dangos storis, kaip ir SiO_2 dangos atveju, įvertintas analizuojant PP su TiO_2 danga skerspjuvį (3.12 pav.). Išmatuotas vidutinis dangos storis buvo apie 450 nm. Verta paminėti, jog dangos storis kito apytiksliai 400–500 nm ribose. Šis dangos storio kitimas priklauso nuo vietos, kurioje buvo matuojama danga (dangos iškilumai ar įdubimai). Atlikus visų grupių bandinių (deguonies srautas 16 %, 18 % ir 20 %) skerspjuvių matavimus galima teigti, jog dangos storis praktiškai nepriklausė nuo deguonies kiekio dangos formavimo metu (visose bandinių grupėse dangos storis buvo apie 450 nm).



3.13 pav. MM koncentracijos pokyčio absorbcijos kreivės, esant skirtingam poveikio laikui, kai deguonies kiekis dangos formavimo metu – 18 %

Suformuotų TiO_2 dangų fotokatalizės eksperimentai atlikti matuojant šviesos absorbcijos pokyčius, kai MM tirpalas yra skaidomas TiO_2 dangos, apšviestos

UV–B spinduliuote. 3.13 pav. pavaizduota regimosios šviesos spektro absorbcijos kreivė. MM yra sąlyginai „tamsus“ tirpalas, todėl pirminio (0 val.) tirpalo šviesos absorbcija yra didžiausia. Kai šis tirpalas yra užpilamas ant PP su TiO₂ danga ir apšviečiamas UV–B šviesa, MM yra skaidomas ir tirpalas „šviesėja“. Dėl šios priežasties mažėja ir absorbcija. Grafike matyti, jog kuo ilgesnis skaidymo laikas, tuo mažesnė yra absorbcija. 3.13 pav. pateiktas bandinio, kai TiO₂ formavimo metu deguonies kiekis 18 %, inicijuotas MM šviesos absorbcijos grafikas. Panašūs rezultatai gauti ir analizuojant bandinius, kai TiO₂ formavimo metu deguonies kiekis 16 % ir 20 %. Šios absorbcijos vertės buvo perskaičiuotos į MM koncentracijos pokyčius, naudojantis kalibracine kreive ir (10) formule.



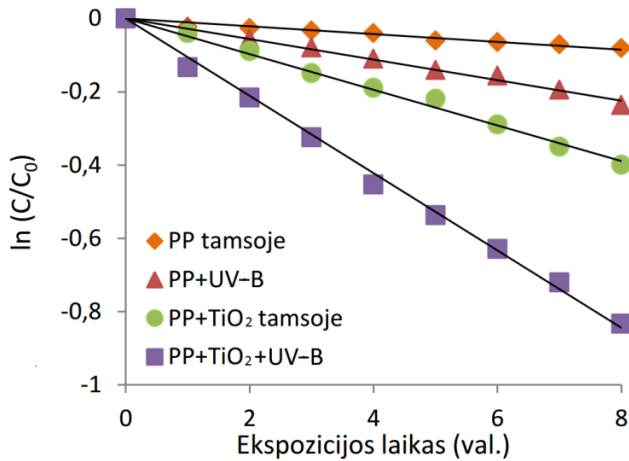
3.14 pav. MM koncentracijos pokytis, kai deguonies kiekis dangos formavimo metu – 16 %, 18 %, 20 %, bei kalibracinės MM koncentracijos pokyčio kreivės (PP tamsoje, PP su UV–B apšvita, PP su TiO₂ danga tamsoje)

MM tirpalo koncentracijos pokyčio kreivės pateiktos 3.14 pav. Šiuo atveju, vykdant MM skaidymo eksperimentus, naudota 40 mm skersmens Petri lėkštelė, į kurią įpilta 12,5 ml MM tirpalo, o UV–B spinduliuotės lempa įmontuota 90 mm virš bandinio. Iš grafiko matyti, jog MM įgertis į PP (PP tamsoje) ir vienos UV–B šviesos įtaka (PP+UV–B) MM tirpalo skaidymui didelės įtakos neturi. Tačiau TiO₂ danga ant PP, apšviesta UV–B spinduliuote, gali gerokai pakeisti MM skaidymo procesą. Kiekybiškai MM tirpalo skaidymas įvertintas pagal apskaičiuotą pirmos eilės reakcijos greičio konstantą ir pateiktas 17 lentelėje. Palyginus šias vertes galima pastebėti, jog suformuotas TiO₂ dangas apšvietus UV–B spinduliuote (16 %, 18 % ir 20 %), k vertės apytiksliai nuo 7 iki 34 kartų didesnės, palyginti su kalibracinių bandinių k vertėmis. Šis rezultatas sutampa su kitų mokslininkų teiginiais, jog naudojant kombinuotą TiO₂ ir UV spinduliuotės sistemą, dalelių skaidymo efektyvumą galima padidinti kelias dešimtis kartų (Casarin et al., 1998; Liu et al., 2010).

17 lentelė. Pirmos eilės reakcijos greičio konstantos

Bandinys	16 % O ₂	18 % O ₂	20 % O ₂	PP tamsoje	PP+UV	PP+TiO ₂ tamsoje
$k, \times 10^{-3} \text{ min.}^{-1}$	5,81	5,85	5,78	0,17	0,33	0,86

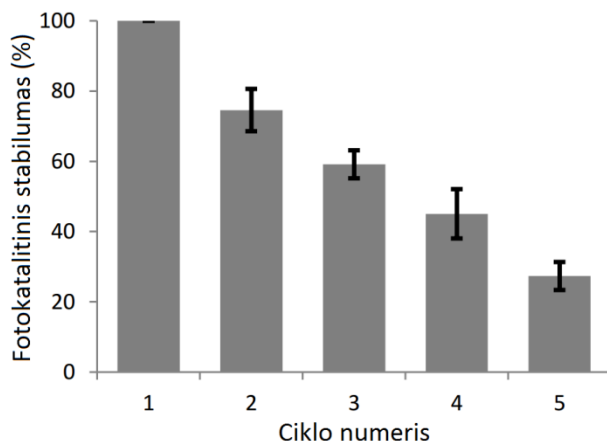
Lyginant suformuotų TiO₂ dangų, apšvietus UV–B spinduliuote, greičio konstantas, didelio skirtumo tarp jų išvelgta nebuvo. Visgi, didžiausia k vertė buvo fiksuojama, kai deguonies srautas dangos formavimo metu buvo 18 %. Iš RSD rezultatų (3.11 pav.) matyti, jog vienintelis dangos formavimo taškas, kuris gali turėti deguonies srauto pokytį ± 2 % ir nevirsti amorfiniu junginiu, yra 18 % deguonies srautas. Atsižvelgus į šias išvadas, nuspręsta tolesniuose matavimuose naudoti tik tuos bandinius, kuriuos formuojant naudotas 18 % deguonies srautas.



3.15 pav. MM skaidymo, naudojant didesnę atstumą (20 mm) tarp bandinio ir UV–B lempos, rezultatai

Papildomas MM skaidymo eksperimentas atliktas padidinus atstumą tarp bandinio ir lempos iki 200 mm, norint nustatyti, ar šis procesas vyksta ir koks jo intensyvumas esant didesniam atstumui ir didesniam Petri lėkštelės plotui (56 mm). Verta paminėti, jog tolesni *E. coli* gyvybingumo eksperimentai taip pat yra atliekami esant 200 mm atstumui tarp lempos ir bandinio. Gauti rezultatai pateikti 3.15 pav.

Papildomi MM skaidymo rezultatai parodė, jog esant didesniam atstumui, MM skaidymo intensyvumas gerokai sumažėja (pirmos eilės reakcijos greičio konstanta $k = 1,76 \times 10^{-3} \text{ min.}^{-1}$). Šiuo atveju (sumažėjus MM skaidymo greičiui) MM absorbcija į PP (PP tamsoje) turi santykinai didesnės įtakos viso proceso eigiai. Šis tirpalas gali būti absorbuojamas tarpgrūdelinėse PP ribose. Šis efektas po MM skaidymo eksperimento buvo matyti ir vizualiai (numelsvėjusios tarpgrūdelinės bandinio ribos). Nors reakcijos greičio konstanta yra sumažėjusi, rezultatai parodė, kad esant tokioms sąlygoms, MM skaidymas vis dar vyksta pakankamai intensyviai, ir šios sąlygos gali būti tinkamos *E. coli* bakterijoms skaidyti.



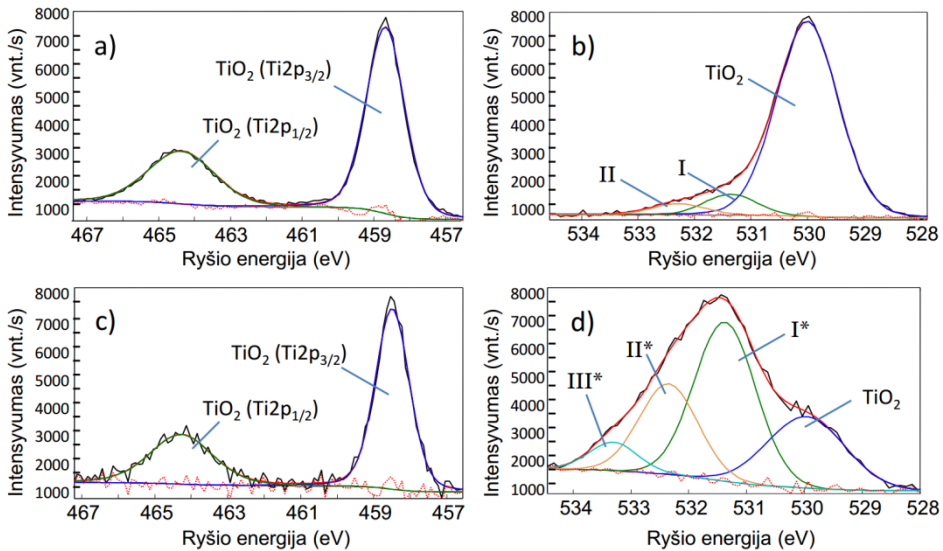
3.16 pav. Fotokatalitinio stabilumo rezultatai gauti atlikus ciklavimo eksperimentus, kiekvienam ciklui panaudojus vis tą patį bandinį

Fotokatalitinis stabilumas yra labai svarbus veiksnys praktiniam dangų panaudojimui. Šiame matavime naudotas tas pats bandinys penkiuose vienas po kito sekančiuose cikluose. Iš viso buvo naudoti du bandiniai, kurie parodė panašius rezultatus. Iš 3.16 pav. grafiko matyti, jog fotokatalitinis aktyvumas, naudojant TiO_2 dangas, suformuotas ant PP, mažėja su kiekvienu papildomu ciklu. Šis reiškinys gali būti sietinas su keletu procesų, vykstančių MM skaidymo metu. Visų pirma MM tirpalo absorbcija ant PP paviršiaus gali turėti įtakos fotokatalitinio stabilumo sumažėjimui. Nors ankstesni rezultatai parodė, jog MM tirpalo absorbcija į PP yra labai nedidelė (3.15 pav.), ištraukus bandinį iš šio tirpalo buvo aiškiai matyti MM tirpalo likutinės dalys PP su TiO_2 danga paviršiuje ir ypač tarpgrūdelinėje riboje. Šis metilo mėlio likutinių dalių kaupimasis ir nusėdimas tarpgrūdelinėje riboje gali sukurti barjerą, kuris mažina fotokatalitinį dangų aktyvumą (Elsayed et al., 2016; Li et al., 2008; Lv et al., 2011; Saggioro et al., 2015). Be to, iš gautų morfologijos rezultatų matyti, jog ne visame PP paviršiuje danga atkartoja padėklo reljefą. Pasitaiko ir smulkių vietų, kur danga yra įtrūkusi ar silpnai sukibusi su PP paviršiumi. Šiam sukibimui gali turėti įtakos PP paviršiaus netolygumas. Atitrūkinėjusi ar silpnus sąryšius turinti TiO_2 danga gali atsiskirti nuo PP paviršiaus, kai bandinio paviršius buvo švelniai nuplaunamas distiliuotu vandeniu, kad būtų pašalintas likutinis MM tirpalas, esantis bandinio paviršiuje. Be to, TiO_2 fotokatalitinis aktyvumas gali būti veikiamas paties PP bei TiO_2 dangos fotodegradacijos, juos apšvietus UV–B spinduliuote. Šis anglies pagrindo medžiagos fotodegradacijos procesas, apšvietus UV–B spinduliuote, kai ji yra padengta TiO_2 danga, aprašomas O. Akhavan ir kt. darbuose (Akhavan et al., 2010, 2009). Tačiau I. Altin ir M. Sokmen (Altin et al., 2014), savo darbe formuodami dangas ant pirminių polistireno grūdelių, šio proceso nepastebėjo. Norint įvertinti PP su TiO_2 danga fotodegradacijos veiksnį, PP su TiO_2 danga buvo panardintas į distiliuotą vandenį ir apšvietas UV–B spinduliuote. Bandinys paliktas 6 valandoms, imituojuojant vieną ciklą, kaip ir fotokatalitinio stabilumo eksperimento metu. Po šio bandymo atlikta RSFS elementinė ir cheminių ryšių analizė, kuri parodė, jog tiek elementinė sudėtis,

tiesioginiai ryšiai išliko stabilūs. Šie rezultatai parodė, jog paties PP su TiO₂ danga fotodegradacija nevyksta arba ji yra minimali, o pagrindiniai procesai, lemiantys fotokatalitinio stabilumo sumažėjimą, yra MM tirpalo absorbcija į PP bei silpną sąryšį turinčių TiO₂ dalelių atsiskyrimas nuo PP paviršiaus.

Praktiniam TiO₂ dangų panaudojimui gali būti svarbus fotokatalitinių savybių inicijavimas, esant standartinei mus supančiai apšvita. Tuo tikslu buvo naudojamos dvi papildomos UV–A ir dienos šviesos lempos (išsami jų charakteristika pateikta skyrelyje 2.3.9.1. Metilo mėlio skaidymas). Gauti rezultatai parodė, jog esant toms pačioms sąlygoms (lempos atstumas iki bandinio, tirpalo kiekis ir PP su TiO₂ dangos skersmuo), kaip ir naudojant UV–B spinduliuotę, MM skaidymo intensyvumas sumažėja apie 2,5 karto, naudojant UV–A spinduliuotę, ir apie 3,4 karto, naudojant dienos šviesos lempą, palyginti su UV–B inicijuotu MM skaidymo intensyvumu. Tačiau tai yra tik kokybinis palyginimas, kadangi pačios lempos turi skirtingas galias, o jų apšvita ploto vienetui bei UV–B spindulių dedamosios kiekis taip pat skirtingas. Taigi, šis rezultatas parodo, jog tokios suformuotos dangos yra potencialiai tinkamos, naudojant jas su UV–A ar dienos šviesos lempomis.

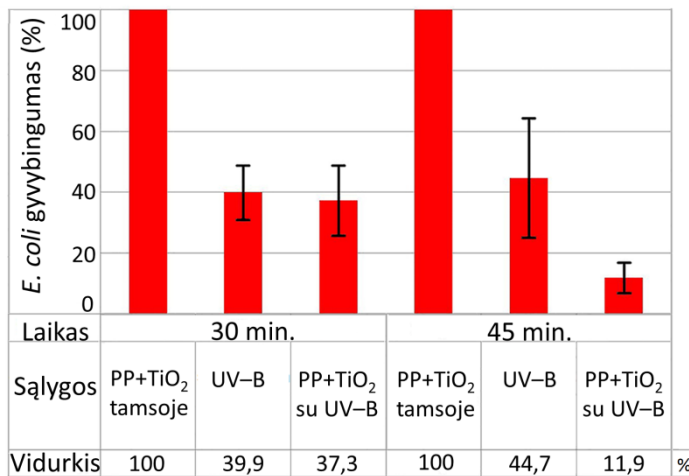
Atlikus fotokatalitinių savybių matavimus, nuspręsta patikrinti, ar tokios dangos yra tinkamos praktiniam pritaikymui, t. y. ar šios dangos gali būti taikomos parazitinėms struktūroms skaidyti. Vienos tokių struktūrų – *E. coli* bakterijos.



3.17 pav. Ti2p ir O1s spektrų cheminių ryšių analizė atlikta RSFS metodu: a), b) – suformuotos TiO₂ dangos ant PP spektrai, c), d) – spektrai, panaudojus PP su TiO₂ dangomis *E. coli* bakterijoms skaidyti

RSFS cheminė analizė atlikta TiO₂ dangoms, suformuotoms ant PP, prieš poveikį *E. coli* bakterijoms ir po jo (3.17 pav.). Gauti rezultatai parodė, jog TiO₂ dangos, suformuotos ant polistireninio putplasčio, Ti2p spektras (Ti2p 3/2 ir Ti2p 1/2) susideda iš dviejų dedamųjų (3.17a pav.). Pirmoji dedamoji visiškai užpildo Ti2p 3/2 smaile (ryšio energija 458,7 eV), antroji – Ti2p 1/2 smaile (ryšio energija 464,4 eV). Be to, skirtumas tarp šių dviejų dedamųjų – 5,7 eV. Šie rezultatai (ryšio

energijos ir skirtumas tarp dedamųjų) visiškai atitinka teorines TiO₂ junginio vertes. Teorinis TiO₂ anatazo ir rutilo fazės skirtumas yra 0,1 eV. Dėl šios priežasties RSFS metodu praktiškai neįmanoma atskirti, kokios fazės TiO₂ junginys yra nagrinėjamas. Tačiau pagal RSD rezultatus (3.11 pav.), galima teigti, jog PP paviršiuje susiformavo anatazo fazės TiO₂ junginys. O1s smailė (3.17 pav. b) susideda iš trijų komponentių, kurių ryšio energijos 530,0 eV, 531,4 eV ir 532,3 eV. Pirmoji komponentė atitinka teorinę TiO₂ ryšio energiją ir visiškai sutampa su grafiko (3.17 pav. a) rezultatais. Antroji ir trečioji komponentės priskiriamos atitinkamai C–O/C–OH ir adsorbuotai drėgmei iš aplinkos. Abi šias komponentes sudarantys junginiai galėjo būti adsorbuoti iš aplinkos, kai bandiniai buvo laikomi ore, išėmus juos iš vakuuminės kameros, po dangos formavimo proceso. Kita vertus, šios dvi komponentės, net ir kartu sudėjus, sudaro tik apie 7 % visos O1s smailės, tad šis nepageidaujimų junginių kiekis dangos paviršiuje yra sąlyginai nedidelis.



3.18 pav. *E. coli* bakterijų gyvybingumas po 30 ir 45 min. poveikio UV–B bei PP su TiO₂ danga, apšviesto UV–B spinduliuote, poveikio

E. coli bakterijų gyvybingumo eksperimentai buvo atliekami naudojant keletą skirtingų sąlygų (poveikio laikas, fotokatalizės iniciatorius). Gauti kiekybiniai rezultatai buvo suvidurkinti ir pateikti 3.18 pav. Visų pirma verta paminėti, jog tiesioginis kiekybinių rezultatų palyginimas su kitų autorių rezultatais yra gana kompliktuotas, kadangi skirtingi mokslininkai naudoja skirtingas gyvybingumo tyrimo metodologijas, įrangą, *E. coli* bakterijų suspensijos koncentraciją ir kt. Šiame darbe *E. coli* bakterijų gyvybingumui tirti buvo naudojama mažo intensyvumo UV–B šviesos spinduliuotė (0,2–0,3 mW/cm²) ir santykinai mažas amorfinės nanokristalinės TiO₂ dangos (dangos storis apie 500 nm, kristalitų dydis 16 nm), suformuotos ant PP, kiekis. *E. coli* bakterijų gyvybingumas buvo vertinamas po 18 val. inkubacinio laikotarpio, vertinant *E. coli* bakterijų dauginimąsi. 3.18 pav. matyti, jog naudojant TiO₂ dangas, suformuotas ant PP, ir jas apšvietus UV–B spinduliuote, *E. coli* bakterijų gyvybingumas sumažėja per 62,7 %, esant 30 min. poveikiui, ir 88,1 %, esant 45 min. poveikiui. Mažo intensyvumo UV spinduliuotė taip pat naudojo I. Altin ir M. Sokmen, kurie savo darbe pademonstravo apie 89 %

E. coli bakterijų gyvybingumo sumažėjimą po 60 min. poveikio, naudojant TiO₂ nanodaleles, suformuotas ant polistireno grūdelių. Be to, jie teigia, jog tokia sistema (TiO₂ ant polistireno grūdelių apšviestas UV spinduliuote) gali būti panaudota aplinkosauginiams prietaikymams, dėl savo savybių plūduriuoti vandens paviršiuje. Taip naudojant suformuotas struktūras, būtų pakankamai paprasta jas atskirti iš vandens, nenaudojant sudėtingų nanodalelių filtravimo sistemų (Altin et al., 2014). J. A. Rengifo–Herrera ir C. Pulgarin tyrė *E. coli* bakterijų gyvybingumą, naudodami skirtingus komercinius TiO₂ nanomiltelius (be priemaišų, su N, S ir jų mišinio priemaišomis). Siekiant inicijuoti fotokatalizės procesą, buvo naudojama dienos šviesos lempa, kurios intensyvumas 55 mW/cm² (joje dalis UV šviesos: 2–3 mW/cm²). Naudojant tokią sistemą, mokslininkai gebėjo *E. coli* bakterijų gyvybingumą sumažinti 50–80 %, atitinkamai po 30–60 min. poveikio.

Vertinant *E. coli* bakterijų gebėjimą auginti kolonijas po 30 min. poveikio galima pastebėti, jog skirtumas tarp vienos UV–B spinduliuotės poveikio ir UV–B su TiO₂ danga yra tik 2,6 % (3.18 pav.). Be to, šios vertės, palyginti su gautomis bakterijų gyvybingumo sumažėjimo vertėmis, po 45 min. poveikio tik UV–B spinduliuote taip pat yra labai panašios. Tačiau esant 45 min. UV–B šviesos poveikiui kartu su TiO₂ danga, stebimas apie keturis kartus mažesnis bakterijų gyvybingumas, palyginti su anksčiau minėtomis vertėmis. Tokie gauti rezultatai leidžia daryti prielaidą, jog bakterijų skaidymo procesas vyksta dviem etapais.

Sinerginis kombinuotas TiO₂ dangos ir UV apšvitos poveikis bei atskirų jų poveikių palyginimas *E. coli* bakterijų skaidymui buvo atliktas P. Liu ir kt. bei L. Rizzo ir kt. (Liu et al., 2010; Rizzo et al., 2014) darbuose. Tačiau atlikus literatūros analizę, paaiškinimo apie tokį ženklų *E. coli* gyvybingumo sumažėjimą nerasta.

E. coli bakterijos išorinis sluoksnis susideda iš vidinės membranos, išorinės membranos (lipopolisacharido – LPS) ir peptidoglikano (PPG) – sluoksnio, esančio tarp šių dviejų membranų (Raetz, 1990). Liu ir kt. savo darbe parodė, jog UV spinduliuotė ar TiO₂, apšviestas dienos šviesos spinduliuote, gali suardyti LPS sluoksnio vientisumą, bet negali paveikti PPG. Dėl šios priežasties *E. coli* bakterijos toliau gali išlaikyti savo vientisumą bei dalinį gyvybingumą (Liu et al., 2010). Stebint gautus rezultatus galima daryti prielaidą, jog pagrindinis veiksnys, lemiantis *E. coli* bakterijų gyvybingumo sumažėjimą po 30 min., yra LPS sluoksnio suardymas, inicijuotas UV–B spinduliuotės. Be to, tolesnį *E. coli* bakterijų skaidymą stabdo tai, jog UV–B spinduliuotė yra nepajėgi suardyti peptidoglikano sluoksnio. Dėl šios priežasties, praėjus net ir 45 min. UV–B poveikio, *E. coli* bakterijų gyvybingumo rezultatas matyti labai panašus, kaip ir po 30 min.

Kitoks *E. coli* bakterijų skaidymo mechanizmas inicijuojamas vykstant kombinuotam TiO₂ ir UV–B spinduliuotės poveikiui. Kai TiO₂ apšviečiamas UV spinduliuote, prasideda vakansijų ir elektronų porų generavimas. Elektronai bei vakansijos reaguoja atitinkamai su deguonies bei vandens ar hidrokso molekulemis, sukurdamos labai reaktyvios deguonies formos (plačiau: 1.6. Titano dioksidas) (Altin et al., 2014; Hu et al., 2010; Karunakaran et al., 2011). Šios deguonies formos inicijuoja organinių molekulių (*E. coli* bakterijų) peroksidaciją, taip suardydamos ne tik LPS sluoksnį, bet ir PPG. Dėl šios priežasties po 45 min. stebimas ~88 % *E. coli* bakterijų gyvybingumo sumažėjimas. Po 30 min. poveikio

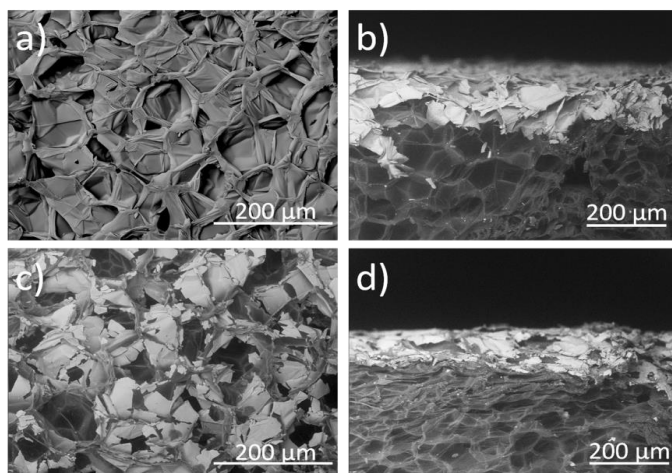
TiO₂ kartu su UV–B spinduliuote *E. coli* bakterijų gyvybingumas siekia apie 38 %, dėl to, kad 30 min. poveikio laikas yra per trumpas peptidoglikano sluoksniui suardyti.

18 lentelė. Elementinė TiO₂ dangos koncentracija po 45 min. *E. coli* bakterijų gyvybingumo eksperimentų (rezultatų paklaida: ± 5 %)

	Elementinė koncentracija atom. %						
	O	C	Ti	N	Na	Cl	P, K
TiO ₂ po <i>E. coli</i> bakterijų gyvybingumo eksperimentų	17,7	63,6	1,3	10,3	3,8	2,7	0,6

Šias prielaidas (reaktyvių deguonies formų inicijuotą peroksidaciją) patvirtina ir gauti elementinės analizės (18 lentelė) ir cheminių ryšių tiriant TiO₂ dangas, suformuotas ant PP, po *E. coli* bakterijų gyvybingumo matavimų rezultatai. Titano ir deguonies koncentracijos gerokai sumažėjo, palyginti su šių elementų koncentracija prieš *E. coli* bakterijų gyvybingumo eksperimentus (atitinkamai nuo 21,5 atom. % iki 1,3 atom. % ir nuo 54,3 atom. % iki 17,7 atom. %). Kita vertus, anglies koncentracijos padidėjimas beveik tris kartus taip pat buvo fiksuojamas (nuo 24,1 atom. % iki 63,6 atom. %). Šie koncentracijų pasikeitimai yra susiję su anglies pagrindo junginių formavimusi (O–(C=O)–C, C–O–C ir kt.) TiO₂ dangos paviršiuje. Padidėjęs anglies kiekis bei azoto fiksavimas dangos paviršiuje gali būti susiję su *E. coli* bakterijų peroksidacijos procesu. Kiti papildomi elementai (Na, Cl, K ir P) gali būti fiksuojami dėl likutinių *E. coli* tirpalo dalelių adsorbcijos ant TiO₂ paviršiaus.

Palyginus grafikus (3.17 pav. a ir c) matyti, jog Ti2p spektras išliko nepakitęs, o tai reiškia, jog TiO₂ junginys *E. coli* bakterijų skaidymo metu išliko stabilus ir neformavo kitų junginių. Tačiau O1s spektras pasikeitė drastiškai (iš 3.17 pav. b į 3.17 pav. d): TiO₂ komponentė, kurios ryšio energija 530,0 eV, buvo fiksuojama ir po *E. coli* gyvybingumo eksperimentų, tačiau ji jau nebėra vyraujanti komponentė. Komponentės I* ir II* buvo fiksuojamos tose pačiose energijose, kaip ir I bei II (ryšio energijos atitinkamai 531,4 eV ir 532,3 eV), tačiau jų intensyvumas gerokai didesnis, nei 3.17 pav. b grafike. Taip pat buvo fiksuojama dar viena papildoma komponentė, kurios energija 533,3 eV. Pagal elementinės sudėties rezultatus (18 lentelė), galima teigti, jog I* komponentė susideda ne tik iš C–O / C–OH junginių, bet ir iš O=N–C bei C=O junginių. Komponentė II* yra gerokai intensyvesnė, palyginti su II komponente, prieš *E. coli* bakterijų skaidymo eksperimentus dėl to, jog vandens molekulės iš *E. coli* tirpalo galėjo būti adsorbuotos TiO₂ dangos paviršiuje. Be to, dalį šios komponentės gali sudaryti ir C–O–C junginys, kurio energija sutampa su II* komponentės energija. Komponentė III* priklauso O–(C=O)–C funkcinei grupei, kurios teorinė ryšio energija visiškai sutampa su III* komponentės fiksuota ryšio energija (NIST, 2017).



3.19 pav. TiO₂ dangos, suformuotos ant PP, morfologijos nuotraukos: a) paviršiaus ir b) skerspjūvio nuotraukos prieš *E. coli* bakterijų gyvybingumo eksperimentus, c) paviršiaus ir d) skerspjūvio nuotraukos po *E. coli* bakterijų gyvybingumo eksperimentų (45 min.)

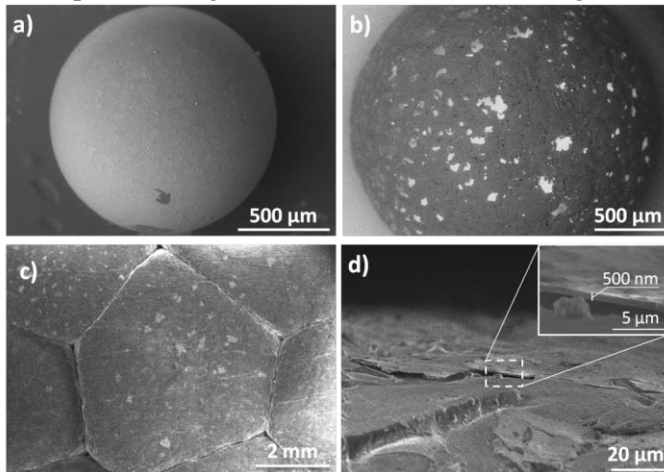
3.19 pav. pateiktos TiO₂ dangų morfologijos nuotraukos prieš *E. coli* bakterijų gyvybingumo eksperimentus ir po jų. Nuotraukose matyti, jog pirminės suformuotos TiO₂ dangos yra tolygios ir nesutrūkinėjusios. Jos visiškai atkartoja PP reljefą (3.19 pav. a). Po *E. coli* bakterijų gyvybingumo eksperimentų matyti, jog TiO₂ danga sutrūkinėjusi, dalis jos visiškai atsiskyrusi nuo PP paviršiaus (3.19 pav. c). Šios morfologijos nuotraukos patvirtina elementinės sudėties pokyčius (Ti ir O elementų koncentracijos sumažėjimą) po *E. coli* bakterijų gyvybingumo eksperimentų. Šis TiO₂ dangos atsilupinėjimas gali būti susietas su paties eksperimento sąlygomis. Šio eksperimento metu *E. coli* bakterijų suspensija, užpilta ant PP su TiO₂ danga, buvo nuolat maišoma magnetiniu maišikliu (2.7 pav.). Šis maišiklis galėjo mechaniškai paveikti TiO₂ dangą, kuri pradėjo atsilupinėti nuo PP paviršiaus. Šį mechaninį poveikį patvirtina ir skerspjūvio nuotraukos, atliktos prieš (3.19 pav. b) *E. coli* bakterijų gyvybingumo eksperimentus ir po jų (3.19 pav. d). Nuotraukose matyti, jog paviršiniai PP sluoksniai yra šiek tiek susiploję. Šį susiplojimą taip pat galėjo inicijuoti suspensijos maišymas magnetiniu maišikliu. Nors eksperimento metu maišiklis ir darė neigiamą poveikį TiO₂ dangoms, verta paminėti ir tai, jog net ir po 45 min. poveikio didelė dalis TiO₂ dangos išliko stabili ir neatitrūkinėjusi nuo PP paviršiaus. Tai parodo gerą sukibimą ir adheziją tarp PP ir TiO₂ dangos.

3.4. Polistireninio putplasčio su įterptomis į tūrį priemaišomis tyrimų analizė

3.4.1. Polistireninio putplasčio su įterptomis į tūrį SiO₂ priemaišomis tyrimai

Atlikus tyrimus, susijusius su TiO₂ ar SiO₂ dangų formavimu ant PP paviršiaus, buvo pradėti eksperimentai, norint suformuoti PP, į kurio tūrį būtų įterptos TiO₂ ar SiO₂ priemaišos. Šiuo tikslu dangos buvo formuojamos ant pirminių neišpūstų polistireno grūdelių. Šie grūdeliai su suformuotomis dangomis buvo išpučiami ir sulydomi į vieną PP plokštę. Dėl to, kad suformuotos TiO₂ ar SiO₂ dangos nėra tamprios, grūdelių pūtimo metu jos sutrūkinėjo į mažesnes frakcijas,

tačiau liko prikibusios prie jau išpūstų PP grūdelių. Vėliau šie grūdeliai buvo sujungiami į vieną plokštę, taip paskirstant priemaišas (TiO_2 ar SiO_2) po visą PP tūrį. Plačiau šis eksperimentas aprašomas skyrelyje 2.2.3. Polistireninio putplasčio gamyba iš pirminių polistireno grūdelių su suformuotomis dangomis.

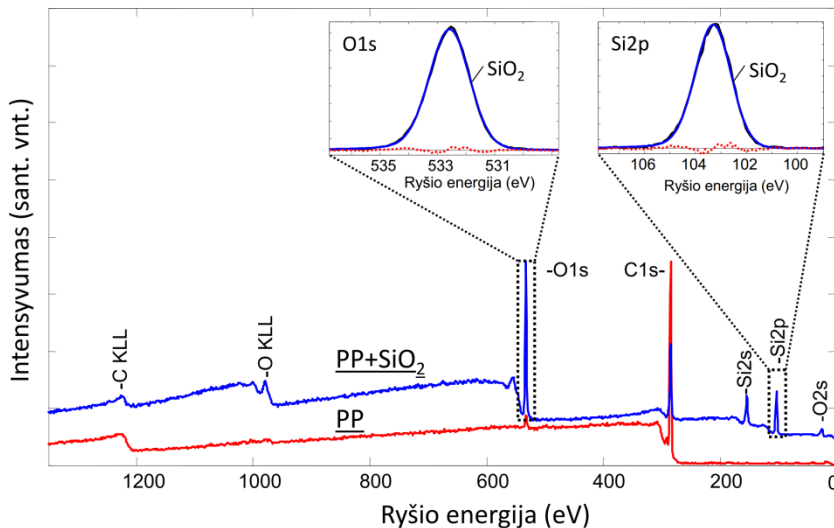


3.20 pav. Polistireninis putplastis su įterptomis į tūrį SiO_2 priemaišomis: a) PrPG su suformuota SiO_2 danga, b) išpūstas grūdelis su SiO_2 priemaišomis, c) polistireninis putplastis su SiO_2 priemaišomis, d) SiO_2 priemaišos ant polistireninio putplasčio skerspjūvio nuotrauka

Pirminių polistireno grūdelių su SiO_2 danga nuotrauka 3.20 pav. a. Nuotraukoje matyti, jog praktiškai visas grūdelio paviršius padengtas SiO_2 danga. Smulkios dalys be SiO_2 dangos galėjo atsirasti dėl keletu priežasčių. Visų pirma formuojant SiO_2 dangas dalis grūdelių yra susilietę šonais. Dėl šios priežasties galėjo atsirasti tam tikros vietos, kurios nevisiškai pasidengė SiO_2 danga. Ši problema buvo sprendžiama permaišant grūdelius dangos formavimo metu (plačiau: 2.2.2. Dangų formavimas polistireninio putplasčio paviršiuje ir ant pirminių polistireno grūdelių). Be to, smulkios ir netaisyklingos formos atplaišos galėjo atsirasti dėl pačių grūdelių trinties tarpusavyje, kai grūdeliai po dangų formavimo buvo perpilami į maišelius ir saugomi iki tolesnių eksperimentų pradžios. Tačiau verta pažymėti, jog atplaišų kiekis, fiksuotas po dangų formavimo ar po grūdelių išlaikymo proceso, buvo labai mažas. Dauguma grūdelių pasižymėjo tolygia SiO_2 danga.

Atlikus SiO_2 dangų formavimą, grūdeliai buvo perkelti į stendą, kuriame buvo gaminamos PP plokštės. Šiame stende pirmiausiai yra atliekamas pirminis grūdelių išpūtimas. Išpūstų grūdelių skersmuo gali padidėti daugiau nei 4 kartus. Dėl šios priežasties grūdelio tūris, lyginant jį su pirminio grūdelio tūriu, gali padidėti daugiau nei 64 kartus (tūris tiesiogiai priklauso nuo grūdelio spindulio, $V \sim R^3$). Kadangi suformuotos dangos nėra elastingos, grūdelių pūtimo metu tarp atskirų dangos dalelių susidaro per dideli įtempiai ir danga ima trūkinėti, taip suformuodama atskiras SiO_2 frakcijas išpūsto grūdelio paviršiuje (3.20 pav. b). Iš išpūstų grūdelių su SiO_2 frakcijomis morfologijos nuotraukų galima spręsti, jog SiO_2 frakcijos po sutrūkinėjimo pasiskirstė sąlyginai tolygiai viso grūdelio paviršiuje. Tai

leidžia priimti prielaidą, jog po išpūtimo SiO_2 priemaišos pasiskirstys tolygiai visame PP tūryje. Polistireninio putplasčio su įterptomis SiO_2 priemaišomis nuotrauka pateikta 3.20 pav. c. Nuotraukoje matyti, jog SiO_2 priemaišos neatsilupinėjo grūdelių lydymo į plokštę proceso metu ir buvo fiksuotos ant išpūsto PP. Atlikus SiO_2 priemaišų matmenų analizę galima teigti, jog aiškių tendencijų, apibūdinančių jų matmenis po grūdelių pūtimo ir formavimo į vieną plokštę, nebuvo. SiO_2 priemaišų matmenys skyrėsi labai įvairiai neatsižvelgiant į jų padėtį. Mažiausios SiO_2 priemaišos buvo vos kelių dešimčių nanometrų dydžio, tuo tarpu didžiausios siekė 300–400 μm . Norint įvertinti, kokio storio priemaišos buvo suformuotos grūdelių paviršiuje bei įterptos į PP tūrį, SiO_2 priemaišų skerspjūvio matavimai atlikti SEM metodu (3.20 pav. d). Rezultatai parodė, jog vidutinis SiO_2 priemaišų storis buvo apie 500 nm. Verta paminėti ir tai, jog matuojant SiO_2 priemaišų skerspjūvį, jų storis kito labai įvairiai, nuo apytiksliai 100 nm iki 1 μm . Toks didelis storio skirtumas galėjo atsirasti dėl dangos formavimo proceso: permaišant grūdelius yra tikimybė, kad jie „atsistos“ ta pačia padėtimi, o dangos formavimas vyks ant tos pačios grūdelio pusės. Nepaisant to, dauguma grūdelių pasidengė vidutinio storio SiO_2 danga, kurios apytikslė vertė – 500 nm. Norint sumažinti dangų storio amplitudės kitimą, galima naudoti ar sukonstruoti vibracinį padėklą, ant kurio būtų suberiami pirminiai polistireno grūdeliai, o dangos formavimo metu padėklas visą laiką vibruotų, taip sukeldamas grūdelių vartymąsi ir sumažindamas tikimybę suformuoti labai skirtingo storio dangas.



3.21 pav. Polistireninio putplasčio be priemaišų (PP) ir su SiO_2 priemaišomis (PP+ SiO_2), įterptomis į tūrį, elementinės analizės bei cheminių ryšių (O1s ir Si2p) grafikai

Suformavus PP su įterptomis SiO_2 priemaišomis į tūrį, atlikta elementinė bei cheminių ryšių analizė. Gauti rezultatai pateikti 3.21 pav. Šio matavimo metu naudotas rentgeno spindulys, kurio skersmuo apie 100 μm . Norint kokybiškai išmatuoti įterptų priemaišų cheminę sudėtį ir cheminius ryšius, buvo analizuojamos priemaišos, kurių skersmuo apytiksliai daugiau nei 200 μm . Palyginus elementinės

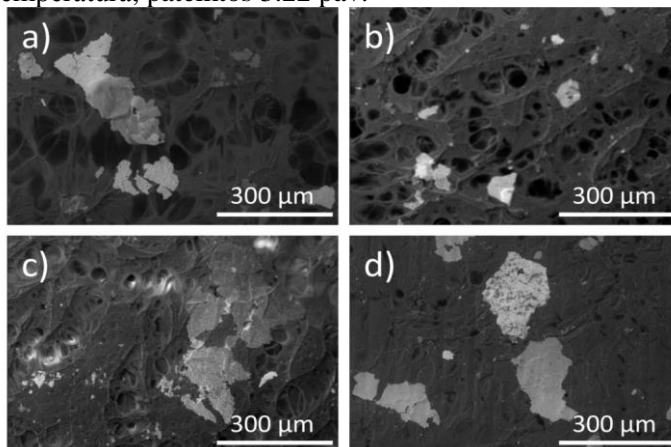
analizės grafikus tarp PP ir PP su SiO₂ priemaišomis matyti, jog po SiO₂ priemaišų įterpimo atsiranda dvi papildomos smailės, priklausančios siliciui. Be to, gerokai išauga ir deguonies smailės intensyvumas. Atitinkamai, po SiO₂ priemaišų įterpimo anglies smailės intensyvumas sumažėja. Atlikus Si2p ir O1s smailių cheminių ryšių analizę buvo patvirtinta, jog priemaišos, įterptos į PP tūrį, priklauso SiO₂ junginiui. Papildomų smailių, atitinkančių kitus cheminius elementus, rasta nebuvo. Kiekybinė cheminių elementų analizė pateikta 19 lentelėje.

19 lentelė. PP su įterptomis SiO₂ priemaišomis cheminių elementų koncentracija, esant aukštos temperatūros ($160 \pm 2,5$ °C) poveikiui (rezultatų paklaida: ± 5 %)

Bandinys	C atom. %	O atom. %	Si atom. %	O/Si
PP	96,5	3,5	-	-
PP+SiO ₂	46,4	36,5	17,1	2,13
5 s	48,7	34,7	16,6	2,09
20 s	55,3	30,3	14,1	2,15
40 s	59,8	27,7	12,5	2,21
60 s	62,6	25,4	12,0	2,12

Cheminių elementų koncentracijos analizės rezultatai parodė, jog SiO₂ priemaišų paviršiuje yra 46,4 atom. % anglies, 36,5 atom. % deguonies ir 17,1 atom. % silicio. O/Si santykis atitinka teorinį SiO₂ junginio santykį, o tai dar kartą patvirtina šio junginio formavimąsi. Fiksuota anglis SiO₂ priemaišų paviršiuje gali iš dalies priklausyti PP medžiagos anglies junginiams bei anglies pagrindo junginiams, adsorbuotiems iš aplinkos.

Atlikus elementinę bei paviršiaus morfologijos analizę, PP su įterptomis priemaišomis naudotas atsparumo aukštai temperatūrai matavimuose. PP su įterptomis priemaišomis morfologijos nuotraukos, paveikiant bandinius skirtingu laiku aukšta temperatūra, pateiktos 3.22 pav.



3.22 pav. PP su įterptomis SiO₂ priemaišomis į tūrį morfologijos nuotraukos, paveikiant bandinius aukšta temperatūra ($160 \pm 2,5$ °C): a) 5 s, b) 20 s, c) 40 s, d) 60 s

Iš ankstesnių PP tyrimų žinoma, jog nepaveiktas PP yra porėtos struktūros. Vykdam aukštos temperatūros (160 °C) poveikio eksperimentus, naudojant PP su

įterptomis SiO₂ priemaišomis gauti rezultatai parodė, jog tokio PP lydymasis prasideda jau po 5 s poveikio (3.22 pav. a). PP struktūra pradeda lydytis, bet porėta struktūra išlieka. Elementinės analizės rezultatai parodė, jog silicio ir deguonies kiekio sumažėjimas yra labai nedidelis (apytiksliai 3 % silicio ir 5 % deguonies sumažėjimas). Atitinkamai buvo stebimas ir anglies kiekio padidėjimas. Ilginant aukštos temperatūros poveikio laiką iki 20 s matyti, jog PP poros pradeda trauktis (3.22 pav. b), didėja anglies kiekis, tačiau santykinai mažėja ir silicio bei deguonies kiekis. Dar didinant poveikio laiką iki 40 s (3.22 pav. c), PP poros pradeda lydytis tarpusavyje, matyti tik nedaug išlikusių nesusilydžiusių porų, o po 60 s poveikio PP poros praktiškai išnyksta (3.22 pav. d). Polistireninis putplastis sparčiai lydosi. Be to, po 60 s poveikio išauga ir anglies kiekis SiO₂ priemaišų paviršiuje (nuo 46,4 iki 62,6 atom. %). Tai rodo degimo produktų formavimąsi. Per visą eksperimento laiką (60 s) bendras silicio kiekis sumažėjo apie 30 % (nuo 17,1 iki 12,0 atom. %), o bendras deguonies kiekis apie 40 % (nuo 36,5 iki 25,4 atom. %). Pažymėtina, jog viso proceso metu O/Si santykis išliko praktiškai nepakitęs (~2,1). Tai reiškia, jog SiO₂ junginys išliko stabilus, nepradėjo skaidytis ar formuoti kitų junginių eksperimento metu. Nors aukšta temperatūra praktiškai nepaveikė SiO₂ junginio, tačiau PP lydymasis buvo akivaizdus. Tai reiškia, jog įterptos SiO₂ priemaišos į PP tūrį neapsaugo jo nuo aukštos temperatūros poveikio ir neturi praktiškai jokios įtakos mažinant PP lydymosi procesą.

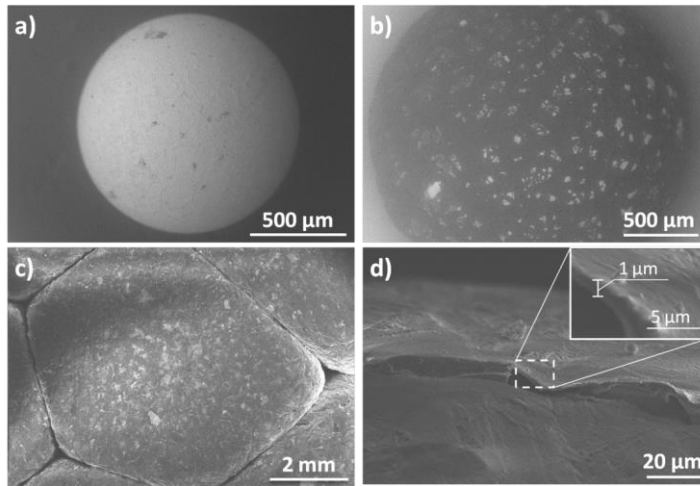


3.23 pav. PP nuotraukos po 40 s aukštos temperatūros poveikio eksperimento ($160 \pm 2,5$ °C): a) PP su SiO₂ priemaišomis, įterptomis į tūrį, b) PP be priemaišų

3.23 pav. pateikta nuotrauka, kurioje matyti PP su įterptomis į tūrį SiO₂ priemaišomis (3.23 pav. a) ir PP be priemaišų (3.23 pav. b) po 40 s aukštos temperatūros poveikio eksperimento. Nuotraukose matyti, jog abiem atvejais PP susilydymas yra labai panašus.

3.4.2. Polistireninio putplasčio su įterptomis į tūrį TiO₂ priemaišomis tyrimai

TiO₂ priemaišų įterpimas į PP tūrį vykdytas ta pačia seka, kaip ir SiO₂ priemaišų atveju: formuojamos dangos ant pirminių polistireno grūdelių, tada šie grūdeliai išpučiami ir sujungiami į vieną plokštę. Šios sekos grūdelių morfologijos nuotraukos pateiktos 3.24 pav.

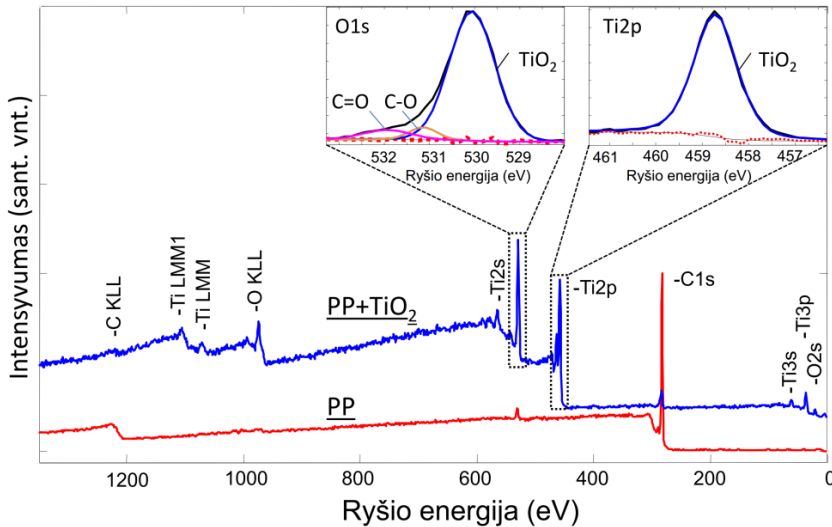


3.24 pav. PP su įterptomis į tūrį TiO_2 priemaišomis: a) PrPG su suformuota TiO_2 danga, b) išpūstas grūdelis su TiO_2 priemaišomis, c) polistireninis putplastis su TiO_2 priemaišomis, d) TiO_2 priemaišos ant polistireninio putplasčio skerspjūvio nuotrauka

Iš gautų rezultatų matyti, jog suformuotos TiO_2 dangos ant PrPG, kaip ir SiO_2 dangos atveju, yra sąlyginai tolygios, be didelių defektų ar sutrūkinėjimų (3.24 pav. a). Tačiau keletas mažų erdvių be TiO_2 dangos taip pat buvo fiksuota. Šių vietų atsiradimo galimos priežastys yra tokios pačios, kaip ir SiO_2 dangos atveju: trintis tarp grūdelių jų išlaikymo metu ir grūdelių šonų susilietimai dangos formavimo metu. Atlikus grūdelių pirminio pūtimo eksperimentą, TiO_2 danga suskilinėjo į mažas frakcijas. Atlikus morfologijos tyrimus su išpūstais grūdeliais nustatyta, jog suskilinęjusi TiO_2 danga visų grūdelių paviršiuose pasiskirstė labai tolygiai (3.24 pav. b). Tai leidžia daryti prielaidą, kad suformuota danga pirminių grūdelių paviršiuje yra homogeniška, vienos fazės ir turinti vienodus arba panašius įtempius visoje dangos struktūroje. Tačiau palyginus išpūstų grūdelių matmenis tarp grūdelių su SiO_2 priemaišomis ir su TiO_2 priemaišomis nustatyta, jog pastarųjų išpūstų grūdelių matmenys kito gerokai platesnėse ribose, nei išpūstų grūdelių su SiO_2 priemaišomis. Išpūstų grūdelių su TiO_2 priemaišomis matmenys kito nuo 4 iki 12 mm, nors pirminio pūtimo metu sąlygos abiem atvejais buvo vienodos. Šis procesas gali būti siejamas su keletu priežasčių. Visų pirma, matuojant TiO_2 priemaišų storį, nustatyta, kad jis kito dar platesnėse ribose nei SiO_2 priemaišų atveju: nuo apytiksliai 100 nm iki 1,1 μm (TiO_2 priemaišos storio matavimo metu nuotrauka pateikta 3.24 pav. d). Įvertinus vidutinį susiformavusių priemaišų storį nustatyta, kad jis yra apytiksliai 500–600 nm. Toks platus TiO_2 dangos storio diapazonas gali turėti įtakos ir skirtingam polistireno grūdelių plėtimosi greičiui. TiO_2 yra neelastinė medžiaga, todėl grūdeliai su storesne danga (pvz., 1 μm) gali pradėti pūstis šiek tiek vėliau, nei grūdeliai su 200 nm storio danga. Kita vertus, vidutinis grūdelių skersmuo po pirminio pūtimo buvo labai panašus abiem atvejais.

Suformuotos polistireninio putplasčio plokštės su įterptomis TiO_2 priemaišomis į tūrį paviršiaus morfologijos nuotrauka pateikta 3.24 pav. c.

Nuotraukoje matyti, kad TiO_2 priemaišos, kaip ir išpūsto grūdelio atveju, pasiskirstė santykinai tolygiai visame plote.



3.25 pav. Polistireninio putplasčio be priemaišų (PP) ir su TiO_2 priemaišomis (PP+ TiO_2), įterptomis į tūrį, elementinės analizės bei cheminių ryšių (O1s ir Ti2p) grafikai

Norint išsiaiškinti suformuotų priemaišų PP tūryje elementinę sudėtį ir junginius, buvo atlikta elementinė bei cheminių ryšių analizė (3.25 pav.). Kokybiniai elementinės analizės grafikai parodė, jog įterptos priemaišos susideda iš anglies, titano bei deguonies. Papildomų elementų fiksuota nebuvo, o tai reiškia, jog grūdelių pūtimo bei lydymo į vieną plokštę metu papildomų priemaišų PP tūryje ar paviršiuje neatsirado. Cheminių ryšių analizė parodė, jog Ti2p smailė, kuri buvo fiksuota esant 458,7 eV, visiškai atitinka teorinę TiO_2 ryšio energiją. Tai reiškia, jog visas titanas, esantis įterptose priemaišose, yra oksidavęs ir suformavęs TiO_2 junginį. O1s smailės analizė parodė, jog nedideli kiekiai organinių junginių (C–O ir C=O) taip pat buvo fiksuoti suformuotų priemaišų paviršiuje. Kiekybiniai elementinės analizės rezultatai pateikti 20 lentelėje.

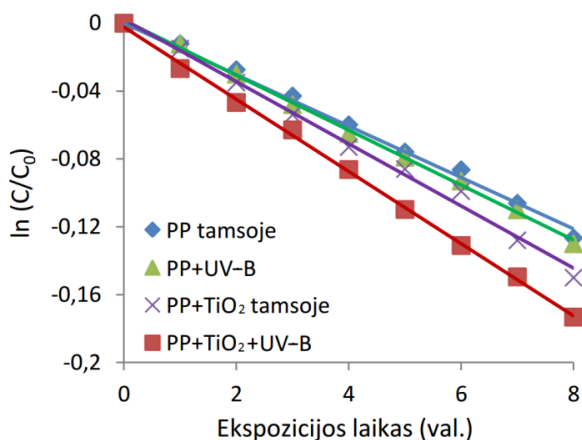
20 lentelė. PP su įterptomis TiO_2 priemaišomis cheminių elementų koncentracija prieš MM skaidymo eksperimentą ir po jo (rezultatų paklaida: $\pm 5\%$)

Bandinys	C atom. %	O atom. %	Ti atom. %	N atom. %	O/Ti
PP	96,5	3,5	-	-	-
PP+ TiO_2	31,9	46,8	21,3	-	2,20
PP+ TiO_2 po MM	33,4	49,6	16,9	0,1	2,94

Iš lentelės duomenų matyti, jog suformuotų TiO_2 priemaišų paviršiuje fiksuota 31,9 atom. % anglies, 46,8 atom. % deguonies bei 21,3 atom. % titano. Toks santykinai didelis anglies kiekis galėjo būti fiksuojamas dėl to, jog dalis anglies galėjo būti gaunama ne tik iš suformuotos dalelės, bet ir iš paties PP, o tai lemia anglies kiekio išaugimą. Išmatuotas teorinis O/Ti santykis yra 2,2. Šis santykis sutampa su rezultatais, pateiktais 3.25 pav., jog visas titanas, fiksuotas dalelėje, yra

oksidavęs, o atsiradęs deguonies paviršius (0,2 bendro O/Ti santykio) sudaro organinius junginius.

Po cheminių ryšių bei elementinės analizės PP su įterptomis TiO_2 priemaišomis bandiniai naudoti MM skaidymo eksperimentuose. Pagrindinės sąlygos šio eksperimento metu nurodytos 12 lentelėje. Gauti rezultatai pateikti 3.26 pav.

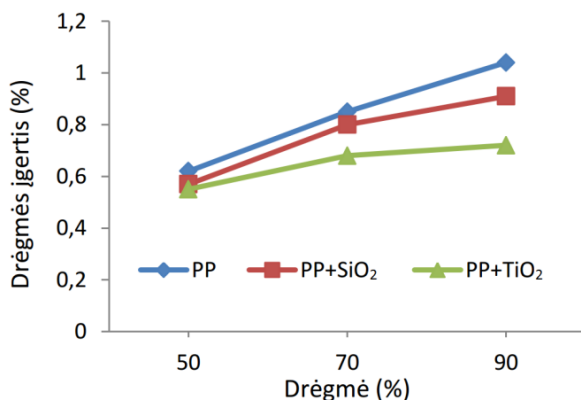


3.26 pav. MM skaidymo, naudojant PP (PP tamsoje), PP, apšviestą UV-B spinduliuote (PP+UV-B), PP su įterptomis TiO_2 priemaišomis (PP+ TiO_2 tamsoje) ir PP su įterptomis TiO_2 priemaišomis, apšviestą UV-B spinduliuote (PP+ TiO_2 +UV-B), rezultatai

Atlikus MM skaidymo eksperimentus, naudojant PP su įterptomis TiO_2 priemaišomis, gauti rezultatai parodė, jog naudojant tokius bandinius MM skaidymas vyksta itin lėtai (pirmos eilės reakcijos greičio konstanta $0,36 \times 10^{-3} \text{ min.}^{-1}$), o dažniausiai MM nušviesėjimas vyksta ne dėl fotokatalizės proceso, bet dėl natūralios MM adsorbcijos ant PP paviršiaus (PP tamsoje lyginant su PP+ TiO_2 +UVB). MM adsorbciją ant paviršiaus patvirtina elementinės analizės gauti rezultatai po MM skaidymo eksperimento (20 lentelė). Iš šių rezultatų matyti, jog dalelių paviršiuje padaugėja ne tik anglies, bet ir deguonies. Be to, stebimas santykinis titano kiekio sumažėjimas ir labai mažas (0,1 atom. %) azoto kiekis. Šis azoto kiekis yra RSFS paklaidų ribose, tad, viena vertus, šio azoto kiekio galima nepaisyti, tačiau, kita vertus, jis gali patvirtinti MM tirpalo adsorbciją ant PP. MM cheminė formulė yra $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$ (Fabiyi et al., 2000). Nors šioje formulėje azoto kiekis yra labai nedidelis, jis vis dėlto gali būti vienas rodiklių, parodančių MM tirpalo adsorbciją ant PP. Be to, cheminės analizės metu nustatyta, jog išaugo ir O/Ti santykis (2,94). Šis išaugęs santykis daugiausia yra susijęs su vandens molekulių adsorbcija MM skaidymo metu. Adsorbuojant vandens molekules didėja deguonies kiekis PP paviršiuje, todėl santykinai mažėja ir titano kiekis. Dėl sąlyginai mažo MM skaidymo intensyvumo nuspręsta tolesnių fotokatalitinių savybių analizės eksperimentų (MM skaidymas esant didesniai atstumui, ciklavimas ir *E. coli* bakterijų gyvybingumo mažinimas), naudojant PP su įterptomis TiO_2 priemaišomis, nebetęsti.

3.4.3. Polistireninio putplasčio su įterptomis priemaišomis tūrinių savybių palyginimas

Iš ankstesnių PP su įterptomis priemaišomis tyrimų galima daryti išvadą, kad toks metodas nėra arba mažai tinkamas PP apsaugai nuo aukštos temperatūros ar fotokatalitinėms savybėms inicijuoti. Šios savybės daugiausia priklauso nuo papildomų medžiagų (SiO_2 ar TiO_2) kiekio PP paviršiuje, kurios šio darbo metu buvo suformuotos kaip dangos. Tačiau įterpus SiO_2 ar TiO_2 priemaišas į PP tūrį, galėjo kisti ir kitos tūrinės PP savybės. Analizuojant polistireninio putplasčio su įterptomis priemaišomis tūrinių savybių pokytį buvo atlikti drėgmės įgerties ir stiprio gniuždant testai.



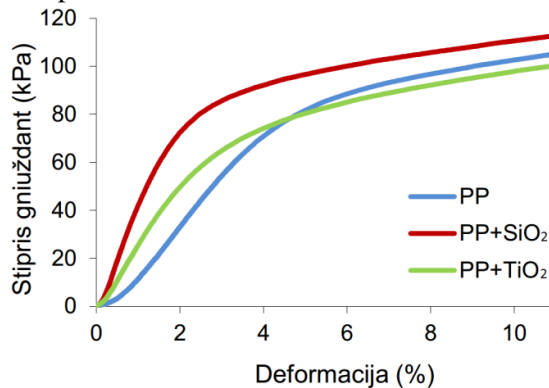
3.27 pav. Drėgmės įgerties matavimų po 4 val. eksperimento, esant skirtingai aplinkos drėgmei, rezultatai

Polistireninis putplastis gali būti apibūdinamas kaip dviejų tipų struktūra. Visų pirma tai yra išpūstų polistireno granulių tarpusavio lydinys. Tačiau sulydžius tokį putplastį ir nupjovus vieną jo kraštą, atsiveria porėta grūdelių vidaus struktūra (Gnip et al., 2006). Ši struktūra yra gana tanki, todėl vykstant drėgmės absorbcijai į PP vidų, vyrauja absorbcija tarpgrūdelinėse PP ribose, kur atsiveria didžiausi tarpai į PP tūrį. Norint sumažinti drėgmės absorbciją į tūrį, galima tiesiog pagaminti didesnio tankio PP. Natūraliai tarpgrūdelinės PP ribos taps siauresnės, o drėgmės bus įgerta mažiau. Tačiau tokiu atveju padidėja PP masė, gamybos kaštai bei sumažėja PP elastingumas. Alternatyvus būdas padidinti PP atsparumą drėgmei gali būti hidrofobinėmis savybėmis pasižyminčių priemaišų įterpimas į PP tūrį. E. M. Baba savo darbe (Baba et al., 2016) parodė, jog padengus polistireną nanostruktūrine SiO_2 danga, jis tampa superhidrofobinis, o tai padidina atsparumą drėgmės įgerčiai.

3.27 pav. pateikti drėgmės įgerties matavimų po 4 val. eksperimento, kai drėgmės kiekis aplinkoje buvo 50 %, 70 % ir 90 %, rezultatai. Iš grafikų matyti, jog didėjant aplinkos drėgmei, didėja ir drėgmės įgertis. Didžiausia drėgmės įgertis buvo stebima PP be jokių priemaišų (1,04 % esant 90 % santykinei drėgmei). Tuo tarpu PP su įterptomis SiO_2 priemaišomis drėgmės įgertis, esant tai pačiai santykinei drėgmei – 0,91 %. Mažiausia drėgmės įgertis fiksuota naudojant PP su įterptomis TiO_2 priemaišomis į tūrį (0,72 %). Iš šių rezultatų galima daryti prielaidą, jog įterpus

hidrofobinėmis savybėmis pasižyminčių priemaišų (pvz., SiO_2 , TiO_2 junginiai) į PP tūrį, galima padidinti jo atsparumą drėgmės įgerčiai. Mažesnė drėgmės įgertis naudojant PP su įterptomis TiO_2 priemaišomis gali būti siejama su tuo, jog grūdelių pūtimo metu TiO_2 priemaišos pasiskirstė sąlyginai tolygiau ant viso grūdelių paviršiaus, palyginti su SiO_2 priemaišomis. Dėl to atsparumas drėgmės įgerčiai taip pat gali būti tolygesnis visame PP tūryje. Be to, pastebėta, jog susiformavusios TiO_2 priemaišos buvo apytiksliai 100 nm storesnės nei SiO_2 priemaišos, tai taip pat gali turėti įtakos mažesnei drėgmės įgerčiai, lyginant PP su įterptomis TiO_2 ir SiO_2 priemaišomis.

Kitas tūrinių savybių matavimas buvo atliekamas stebint, kaip keičiasi PP savybės, jį gniuždant. Eksperimentas atliktas pagal EN 826:2013 standartą. Gauti rezultatai pateikti 3.28 pav.



3.28 pav. PP stiprio gniuždant matavimas, esant skirtingai deformacijai

Gauti rezultatai parodė, jog PP su įterptomis SiO_2 priemaišomis pasižymi didesniu stipriu gniuždant visame deformacijos kitimo ruože, palyginti su PP be priemaišų ar su įterptomis TiO_2 priemaišomis. Esant mažai deformacijai (apytiksliai iki $\sigma=3$ % deformacijos) PP su įterptomis SiO_2 priemaišomis pasižymi apie 1,5 karto didesniu stipriu gniuždant nei standartinis PP. Esant 10 % deformacijai, PP stipris gniuždant yra 104,2 kPa, o PP su įterptomis SiO_2 priemaišomis – 113,7 kPa. Tai reiškia, jog įterpus SiO_2 priemaišas į PP, galima padidinti jo atsparumą gniuždymui apytiksliai 8,4 %. Šie stiprio gniuždant pokyčiai, įterpiant SiO_2 ar TiO_2 priemaišas, gali būti siejami su pačių įterpiamų medžiagų mechaninėmis (stiprio gniuždant) savybėmis. SiO_2 junginio stipris gniuždant gali kisti nuo 1100 iki 1600 MPa (AZOM, 2017a), o TiO_2 nuo 660 iki 3675 MPa (AZOM, 2017b). Natūralu, jog maksimalios šių junginių stiprio gniuždant vertės įgyjamos tada, kai šie junginiai yra kristalinės formos, atkaitinti, o atomai junginiuose užima energetiškai optimalias būsenas (TiO_2 atveju suformuojama rutilo fazė). Šiuo atveju suformuotos priemaišos nepasižymi kristališkumu (SiO_2) arba turi labai silpnai orientuotas kristalines fazes (TiO_2). Dėl šios priežasties reikėtų vertinti minimalias šių junginių stiprio gniuždant vertes (SiO_2 – 1100 MPa, TiO_2 – 660 MPa). Iš šių verčių matyti, jog SiO_2 junginys pasižymi beveik dvigubai didesniu atsparumu gniuždymui nei TiO_2 junginys. Tai gali būti viena priežasčių, lemianti bendrą PP su įterptomis SiO_2 priemaišomis stiprio gniuždant padidėjimą.

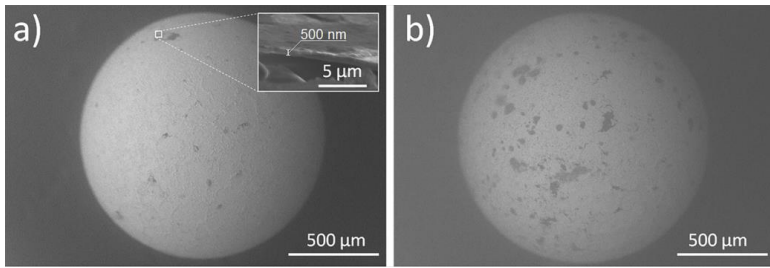
Lyginant standartinį PP ir PP su įterptomis TiO_2 priemaišomis matyti, jog pirminėje eksperimento stadijoje (iki apytiksliai 5 % deformacijos) PP su įterptomis TiO_2 priemaišomis pasižymi didesniu atsparumu gniuždymui, tačiau esant didesnei deformacijai atsparumas gniuždymui tampa netgi mažesnis už standartinio PP. Šis reiškinys gali būti siejamas su galimai blogesne išpūstų PP grūdelių tarpusavio adhezija, kai jų paviršiuje egzistuoja TiO_2 dalelės. Dėl šios priežasties, esant mažai deformacijai, TiO_2 priemaišos gali padidinti stiprų gniuždant, lyginant su standartiniu PP, tačiau padidėjus deformacijai, blogesnis sukibimas tarp PP grūdelių su TiO_2 priemaišomis gali lemti atsparumo gniuždymui sumažėjimą.

Apibendrinant galima teigti, jog PP drėgmės įgerties ir atsparumo gniuždymui savybes galima keisti įterpianč TiO_2 arba SiO_2 priemaišų į PP tūrį. PP su įterptomis SiO_2 priemaišomis pagerina tiek atsparumą drėgmės įgerčiai (0,9 % po 4 val. esant 90 % santykinei drėgmei, kai PP įgertis ~1 %), tiek stiprų gniuždant (113,7 kPa, kai deformacija 10 %, tuo tarpu PP stipris gniuždant 104,2 kPa), o PP su įterptomis TiO_2 priemaišomis yra tinkamas atsparumui drėgmės įgerčiai padidinti (0,64 % po 4 val. esant 90 % santykinei drėgmei).

3.5. Pirminių polistireno grūdelių panaudojimas bakterijų gyvybingumui mažinti

Ankstesniuose skyreliuose buvo kalbama apie polistireninio putplasčio, ant kurio suformuotos TiO_2 dangos ar TiO_2 priemaišos įterptos į tūrį, panaudojimą fotokatalitiniais tikslais ar bakterijų gyvybingumui mažinti. Abiem atvejais buvo naudoti bandiniai, išpjauti iš PP plokštės. Šio darbo metu nustatyta, jog kaip alternatyva PP plokštei, fotokatalitiniais tikslais gali būti naudojami pirminiai polistireno grūdeliai. PrPG yra pigūs, lengvi, neskestantys bei lengvai pagaminami. Be to, palyginus su dangomis, PrPG turi didesnę paviršiaus plotą: grūdelių matmenys kinta nuo 1 iki 3 mm, o vieno grūdelio paviršiaus plotas – nuo $S = 12,5 \text{ mm}^2$ iki $S = 113 \text{ mm}^2$. M. E. Fabiyi (Fabiyi et al., 2000) savo darbe formavo titano dioksido dangas ant pirminių polistireno grūdelių, juos apipurškiant TiO_2 nanomiltelių pagrindo tirpalu ir pašildant iki 74 °C. Tačiau toks metodas neužtikrina gero sukibimo tarp TiO_2 miltelių ir polistireno grūdelių. I. Altin ir M. Sokmen (Altin et al., 2015) formavo cinko oksido (ZnO) struktūras, skirtas fotokataliniam panaudojimui ir bakterijų skaidymui ant pirminių polistireno grūdelių. Formuodami ZnO ant grūdelių, jie sumaišė 10 g ZnO su 1 g PrPG, patalpino juos į tigli ir pakaitino iki 162 °C. Tokia temperatūra yra aukštesnė nei polistireno stiklėjimo temperatūra, todėl ZnO formavimo metu grūdeliai patyrė terminį poveikį. Kaip teigia autoriai, ZnO susilydė su grūdeliais ir tapo viena struktūra. Tačiau formuojant fotokatalitiškai aktyvius polistireno grūdelius tokiu metodu yra neišvengiamas pačių grūdelių savybių pokytis ir faziniai virsmai. Nors gauti rezultatai parodė, jog tokios struktūros gali būti tinkamos fotokataliniam poveikiui bei bakterijoms skaidyti, autoriai grūdelių fizikinių savybių pokyčių netyrinėjo.

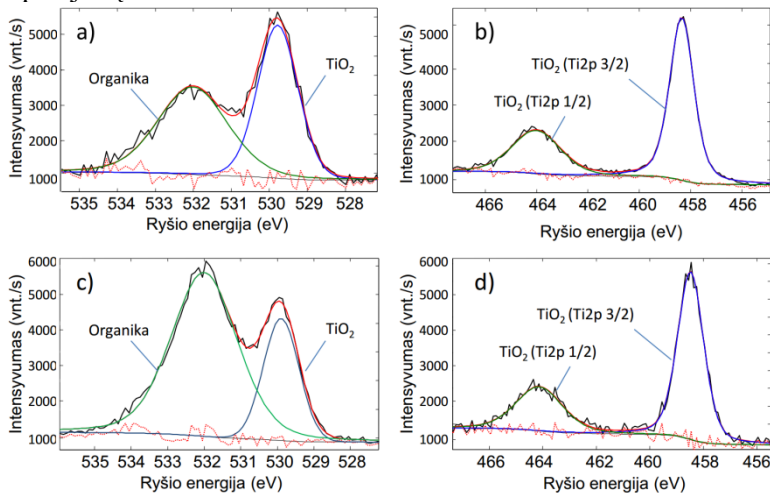
Pirminių polistireno grūdelių fotokatalitinių savybių tyrimo metu buvo naudoti grūdeliai, ant kurių suformuotos TiO_2 dangos tokiu pačiu būdu, kaip ir gaminant polistireninį putplastį su įterptomis TiO_2 priemaišomis.



3.29 pav. Pirminių polistireno grūdelių morfologijos nuotraukos: a) grūdelis su suformuota TiO₂ danga, b) grūdelis po MM skaidymo eksperimentų

3.29 pav. pateiktos pirminių polistireno grūdelių morfologijos nuotraukos po TiO₂ dangos formavimo ir po MM skaidymo eksperimentų. 3.29 pav. a. matyti, jog grūdelių paviršiuje suformuota gana tolygi danga. Matuojant suformuotos dangos storį, skirtinguose grūdeliuose bei skirtingose vietose storis skyrėsi nuo apytiksliai 150 nm iki 1,1 μm.

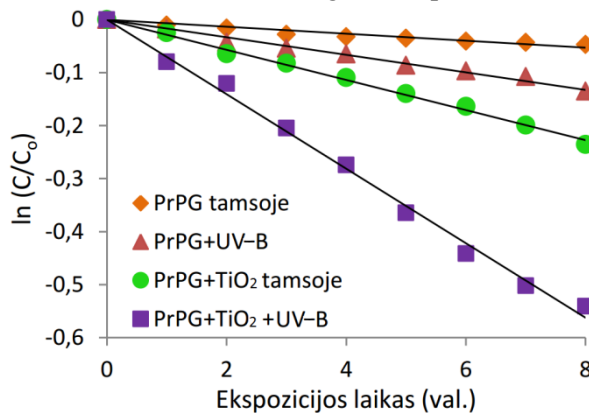
3.29 pav. b. matyti grūdelio su TiO₂ danga morfologijos nuotrauka po MM skaidymo eksperimentų. Kaip matyti iš nuotraukos, PrPG paviršiuje po MM skaidymo eksperimentų atsirado daugiau vietų, kur TiO₂ danga yra atšokusi nuo grūdelio paviršiaus. Šis procesas gali būti siejamas su keletu procesų, vykstančių šio eksperimento metu. Visų pirma trintis tarp grūdelių sienelių gali būti TiO₂ dangos dalių, silpnai susietų su grūdelio paviršiumi, atsilupinėjimo priežastis. Be to, metilo mėlio likutinių dalių kaupimasis ir nusėdimas gali taip pat inicijuoti silpnai susietų dalių atsilupinėjimą.



3.30 pav. Ti2p ir O1s spektrų cheminių ryšių analizė atlikta RSFS metodu: a) suformuotos TiO₂ dangos ant PrPG spektras (O1s), b) suformuotos TiO₂ dangos ant PrPG spektras (Ti2p), c) O1s spektras, panaudojus PrPG su TiO₂ dangomis MM skaidyti, d) Ti2p spektras, panaudojus PrPG su TiO₂ dangomis MM skaidyti

Pirminių polistireno grūdelių su TiO₂ danga cheminės analizės prieš metilo mėlio skaidymo eksperimentus ir po jų rezultatai pateikti 3.30 pav. Iš gautų rezultatų

matyti, jog Ti2p 3/2 smailė susideda iš vienos komponentės, kurios ryšio energija 458,7 eV, o skirtumas tarp Ti2p 3/2 ir Ti2p 1/2 yra 5,7 eV (3.30 pav. b). Šie du rezultatai visiškai sutampa su teorinėmis TiO₂ ryšio energijomis ir patvirtina šio junginio susiformavimą pirminių polistireno grūdelių paviršiuje. O1s smailė (3.30 pav. a) susideda iš dviejų komponentių: TiO₂ junginio ir organinių junginių, kuriems bendrai atstovauja viena komponentė (organika). Ši komponentė apima įvairius junginius, kurie gali būti adsorbuojami iš aplinkos (C–O, C–OH, H₂O ir kt.). Cheminių ryšių analizė taip pat parodė, jog 51,1 % O1s smailės ploto užima TiO₂ komponentė, o likusi dalis – 48,9 % priklauso organikai. Ti2p smailės analizė po MM skaidymo eksperimento parodė, jog TiO₂ junginys viso eksperimento metu išlieka stabilus ir neformuoja kitų junginių (3.30 pav. d). Tačiau Ti2p smailės intensyvumas po MM skaidymo eksperimento šiek tiek sumažėjo. Šis sumažėjimas gali būti siejamas su prieš tai minėtais procesais, vykstančiais šio eksperimento metu: silpnai susietų TiO₂ dalelių atsilupinėjimas ir MM tirpalo dalelių nusėdimas grūdelių paviršiuje. Šis MM tirpalo nusėdimas taip pat gali inicijuoti organinės dedamosios išaugimą po MM skaidymo eksperimentų (3.30 pav. c) (Elsayed et al., 2016; Saggiaro et al., 2015). Išmatavus O1s smailės plotą buvo gauta, jog TiO₂ komponentė sudaro 26,4 % viso O1s smailės ploto, o organika 73,6 %. Šis organinės dedamosios padidėjimas reiškia, jog papildomas kiekis drėgmės, palyginti su pirminiais grūdeliais, buvo adsorbuotas ant grūdelių paviršiaus.

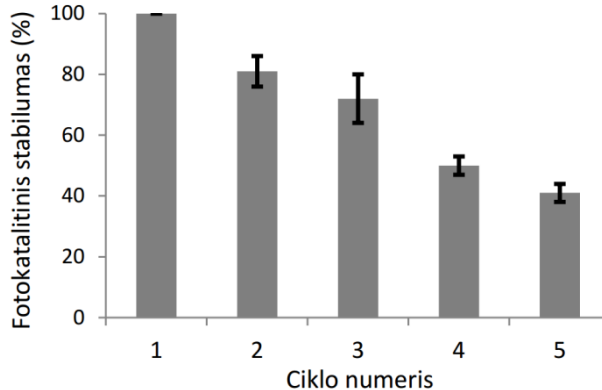


3.31 pav. MM skaidymo eksperimento, naudojant pirminius polistireno grūdelius su TiO₂ danga tamsoje (PrPG+TiO₂ tamsoje), pirminius polistireno grūdelius, apšviestus UV–B spinduliuote (PrPG+UV–B), pirminius polistireno grūdelius, padengtus TiO₂ danga ir apšviestus UV–B spinduliuote, rezultatai

MM tirpalo skaidymo eksperimento rezultatai pateikti 3.31 pav. Šio eksperimento metu parinktos pagrindinės sąlygos nurodytos 12 lentelėje. Visų pirma, absorbcija į grūdelius su TiO₂ danga buvo išmatuota MM tirpalą užpylus ant grūdelių ir paliekant juos tamsoje. Iš grafiko matyti, jog absorbcija sąlyginai maža, bet ji vyksta viso matavimo metu ir kiekvieną valandą vis didėja. UV–B spinduliuotės įtaka MM skaidyti buvo vertinama apšviečiant nepadengtus grūdelius UV–B spinduliuote. Iš gautų rezultatų matyti, jog UV–B spinduliuotės skaidymo intensyvumas yra didesnis nei PrPG, padengtų TiO₂ danga. PrPG, padengtų TiO₂

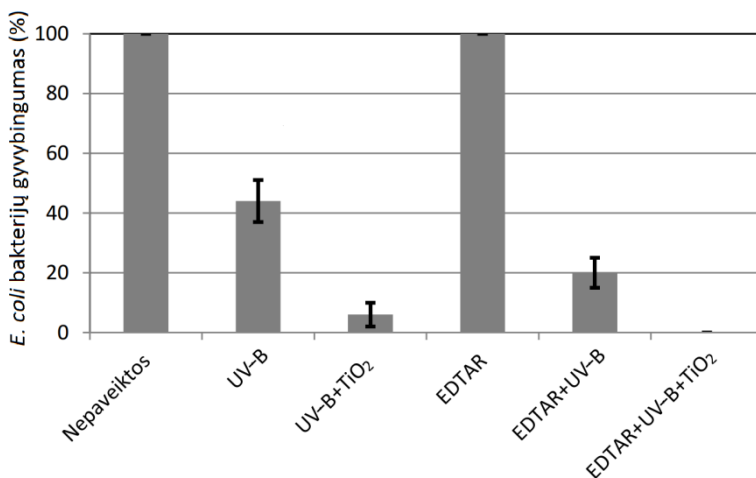
danga ir apšviestų UV–B spinduliuote MM skaidymo intensyvumas yra daugiau nei tris kartus didesnis, palyginti su vienos UV–B spinduliuotės inicijuotu MM skaidymu (reakcijų greičio konstantos atitinkamai $1,17 \times 10^{-3} \text{ min.}^{-1}$ ir $2,76 \times 10^{-4} \text{ min.}^{-1}$).

Norint įvertinti PrPG, padengtų TiO_2 dangomis, fotokatalitinį stabilumą, buvo atlikti ciklavimo eksperimentai. Gauti rezultatai pateikti 3.32 pav.



3.32 pav. Fotokatalitinis stabilumas, naudojant PrPG, padengtus TiO_2 dangomis

Fotokatalitinio stabilumo rezultatai parodė, jog PrPG, padengtų TiO_2 danga, fotokatalitinis aktyvumas su kiekvienu ciklu yra mažėjantis. Šį mažėjimą, kaip ir TiO_2 dangų ant PP atveju, gali lemti MM tirpalo absorbcijos ir silpnai sukibusių dalelių atsilupinėjimo procesai. Vis dėlto, palyginus PrPG ir PP su TiO_2 dangomis fotokatalitinį stabilumą, galima teigti, jog geresni rezultatai gauti naudojant grūdelius. Bendras fotokatalitinis stabilumas po 5 ciklų naudojant grūdelius yra 41 %, kai naudojant polistireninį putplastį stabilumas siekia 28 %. Šis skirtumas gali atsirasti dėl to, jog grūdeliai vienas su kitu nėra susieti jokiais ryšiais ir neturi neužpildytų erdvių, į kurias galėtų būti absorbuojamas MM tirpalas. PP yra sudarytas iš grūdelių struktūra, kur viena pagrindinių dedamųjų – tarpgrūdulinės ribos. Absorbcija į šias ribas gali būti vienas pagrindinių veiksnių, lemiančių mažesnę PP su TiO_2 dangomis fotokatalitinį stabilumą. Atlikus literatūros apžvalgą paaiškėjo, jog fotokatalitinio stabilumo mažėjimas gali būti siejamas su dviem veiksniais, kuriuos ir kiti autoriai išskiria, kaip pagrindinius, fotokatalitinį stabilumą mažinančius procesus: TiO_2 dangos ar dalelių praradimas vykdant ciklavimo procesus ir skaidomos medžiagos absorbcija į padėklą, ant kurio suformuota TiO_2 danga (Elsayed et al., 2016; Li et al., 2008; Lv et al., 2011; Saggioro et al., 2015).



3.33 pav. *E. coli* bakterijų gyvybingumas matuojant nepaveiktų ir EDTAR paveiktų bakterijų gyvybingumą po 45 min. poveikio UV–B spinduliuote ir PrPG su TiO₂ danga, apšviestais UV–B spinduliuote

E. coli bakterijų gyvybingumas matuotas nepaveiktų ir etilendiamintetraacto rūgštimi paveiktų bakterijų (EDTAR), inicijuojant skaidymą viena UV–B spinduliuote ir naudojant PrPG su TiO₂ danga, apšviestus UV–B spinduliuote (3.33 pav.). EDTAR paveiktos ląstelės turi pralaidžią membraną ir yra naudojamos fotokatalitiniams medžiagų aktyvumui matuoti (Gsponer et al., 2015). EDTAR – tai chelatas, surišantis divalenčius kalcio ir magnio jonus, esančius ląstelių lipopolisacharidiniame (LPS) sluoksnyje. Natūraliai LPS yra įsikrovęs neigiamai, o šį neigiamą krūvį stabilizuoja kalcio jonai, todėl membrana būna tanki. Kai taikomas EDTA metodas, kalcio jonai yra surišami, o LPS neigiami krūviai ima stumti vienas kitą, ir taip pralaidi tampa bakterijų išorinė membrana (Gsponer et al., 2015; Hamoud et al., 2014).

Gauti rezultatai parodė, jog viena UV–B apšvita gali inicijuoti *E. coli* bakterijų gyvybingumo sumažėjimą po 45 min. poveikio (intaktinių bakterijų gyvybingumas 44 %, EDTAR paveiktų bakterijų – 20 %). Tačiau naudojant PrPG su TiO₂ danga ir apšviečiant juos UV–B spinduliuote, pasiekiamas daugiau nei 7 kartus didesnis *E. coli* bakterijų gyvybingumo sumažėjimas (intaktinių bakterijų gyvybingumas 6 %, EDTAR paveiktų bakterijų – 0 %). Toks ženklus gyvybingumo sumažėjimas gali būti siejamas su dviejų etapų bakterijų skaidymu, kai UV–B spinduliuotė gali suardyti LPS sluoksnio vientisumą, bet negali paveikti PrPG, o kombinuotas TiO₂ ir UV–B spinduliuotės poveikis inicijuoja ne tik LPS, bet ir peptidoglikano sluoksnio skaidymą (plačiau šis mechanizmas aprašomas skyrelyje 3.2.2. Polistireninio putplasčio su TiO₂ dangomis tyrimai). Didesnis *E. coli* bakterijų gyvybingumo sumažėjimas, naudojant EDTAR paveiktas bakterijas, siejamas su membranų pralaidinimu. Dėl šios priežasties, vykstant fotokatalitiniams procesams, *E. coli* bakterijos membranos paviršiuje reaktyvios deguonies formos kur kas lengviau pasiekia skirtingus membranos sluoksnius, taip sparčiau inicijuodamos jų skaidymą.

3.6. Darbe naudotos technologijos pritaikymo praktikoje galimybių – rekomendacijų aptarimas

Šiame darbe SiO₂ bei TiO₂ dangos buvo formuojamos ant pirminių polistireno grūdelių ar polistireninio putplasčio plokštės naudojant žematemperatūrės plazmos technologijas (plazminis poveikis ir magnetroninis dulkinimas). Norint pritaikyti šią technologiją praktikoje, būtina atkreipti dėmesį į keletą parametrų. Visų pirma formuojant dangas polistireninio putplasčio paviršiuje žemo slėgio aplinkoje (mažesnio nei atmosferos slėgis) svarbu pasirinkti tinkamą polistireninio putplasčio tipą. I tipo polistireninis putplastis, kurio tankis 14,5 kg/m³ ir mažiau, nėra tinkamas naudojimui žemo slėgio aplinkoje. Polistireninis putplastis, patekęs į vakuumą, dėl sąlyginai mažo tankio, praranda stabilumą (vykstant entropijos procesui, oras difunduoja per PP sieneles į vakuumo aplinką). Dėl šios priežasties, vykdant darbus su PP žemo slėgio aplinkoje, yra rekomenduojama naudoti kietesnę II tipo polistireninį putplastį, kurio tankis paprastai yra apie 22 kg/m³.

Formuojant dangas polistireninio putplasčio ar polimerų paviršiuje svarbu atsižvelgti į dangos formavimo parametrus ir juos parinkti taip, kad nebūtų viršyta stiklėjimo temperatūra polimero paviršiuje. SiO₂ formavimas vyksta ženkliai paprasčiau nei TiO₂, kuriam suformuoti (anatazo fazę) yra gana siauras „parametrų langas“ (žiūrėti: 2.2.2. Dangų formavimas polistireninio putplasčio paviršiuje ir ant pirminių polistireno grūdelių ir 3.3.2. Polistireninio putplasčio su TiO₂ dangomis tyrimai). Norint parinkti parametrus taip, jog būtų formuojamas anatazo fazės TiO₂ junginys, rekomenduojama darbinį slėgį, atstumą nuo bandinio iki katodo bei magnetrono galią palikti nekintamus, tačiau keičiant argono–deguonies santykį matuoti gautos dangos kristališkumą. Formuojant dangas ant pirminių polistireno grūdelių yra rekomenduojama naudoti vibracinį padėklą tam, kad grūdeliai viso dangos formavimo metu galėtų „vartytis“, o danga tolygiau pasidengtų visame grūdelių paviršiuje. Visais atvejais prieš dangų formavimą yra rekomenduojama atlikti plazminį poveikį. Tai ženkliai pagerins dangų adheziją prie medžiagų paviršiaus.

Ekonominiu požiūriu, ši technologija gali būti aktuali, tačiau reikia naudoti praktiniam pritaikymui skirtas žematemperatūrės plazmos dangų formavimo sistemas, kuriose būtų sumažintas suvartojamos elektros kiekis (pvz., atsisakyta kriogeninio siurblio), ženkliai padidintas katodo plotas ir kt. Atitikmuo šiai technologijai galėtų būti selektyvinių stiklų dangų formavimo procesas, kuriame naudojamas magnetroninis dulkinimas (PYVAC, 2017), kuris turi svarbų ir aiškų pritaikymą.

IŠVADOS

Šiame darbe atlikti polistireninio putplasčio, naudojamo pastatams šiltinti, pakavimui ir kt., paviršinių ir tūrinių savybių modifikavimo eksperimentai formuojant SiO₂ ir TiO₂ dangas ant pirminių polistireno grūdelių ar išpūsto polistireninio putplasčio plokščių. Dangos buvo formuojamos naudojant žematemperatūros plazmos technologijas. Šio darbo metu ištirtos paviršinės bei tūrinės modifikuoto PP savybės, atsparumas aukštai temperatūrai, antibakterinės, atsparumo gniuždymui bei drėgmės įgerties savybės.

1. Polistireninio putplasčio paviršiaus energijos didinimas atliktas plazminių technologijų metodu. Po plazminio poveikio argono dujomis, plazmą inicijuojant impulsiniu srovės šaltiniu (dažnis – 20 kHz), kai įtampa 400 V, atstumas tarp bandinio ir elektrodo – 40 mm, o poveikio laikas 40 s, polistireninio putplasčio paviršius iš hidrofobinio (drėkinimo kampas ~105°) virsta superhidrofiliniu (drėkinimo kampas ~8°). Superhidrofilinės savybės (drėkinimo kampas ≤15°) išsilaiko apie 48 val.
2. SiO₂ ir TiO₂ dangos suformuotos polistireninio putplasčio bei pirminių grūdelių paviršiuje magnetroninio dulkinimo metodu, naudojant impulsinį srovės šaltinį. Šis metodas tinka dangoms formuoti ant termiškai jautrių padėklų, tačiau būtina atsižvelgti į proceso parametrus ir juos parinkti taip, kad nebūtų viršyta stiklėjimo temperatūra bandinio paviršiuje.
3. Suformuotos SiO₂ dangos polistireninio putplasčio paviršiuje didina atsparumą aukštai temperatūrai. Srityse su tolygia SiO₂ danga, kurios storis ~500 nm, polistireninis putplastis išlaiko nepakitusių struktūrą apie 60 s, esant 160 ± 2,5 °C poveikiui. Polistireninio putplasčio be SiO₂ dangos lydymasis stebimas jau po 5 s.
4. Suformuotos TiO₂ dangos polistireninio putplasčio paviršiuje pasižymi fotokatalitinėmis-antibakterinėmis savybėmis. Metilo mėlio skaidymo rezultatai parodė, kad dangos tampa fotokatalitiškai aktyvios, jas apšvietus UV–B, UV–A ar dienos šviesos lempomis. Antibakterinių savybių tyrimai parodė, kad polistireninis putplastis su TiO₂ dangomis po 45 min. poveikio, apšvietus UV–B spinduliuote, sunaikina beveik 4 kartus daugiau bakterijų, palyginti su vienos UV–B spinduliuotės poveikiu.
5. SiO₂ dangos suformuotos ant pirminių polistireno grūdelių. Šie grūdeliai buvo išpūsti ir sujungti į vieną plokštę. Atlikti atsparumo aukštai temperatūrai tyrimai parodė, kad įterptos priemonės išlieka nepakitusios, tačiau jos neapsaugo polistireninio putplasčio nuo aukštos temperatūros poveikio. Esant aukštos temperatūros poveikiui (160 ± 2,5 °C), polistireninis putplastis su įterptomis SiO₂ priemonėmis jau po 5 s pradeda lydytis visame poveikio plote, nepriklausomai nuo įterptų priemonių padėties.
6. Polistireninis putplastis su įterptomis SiO₂ priemonėmis pasižymi geresnėmis atsparumo įgerčiai (0,9 % įgertis po 2 val., kai drėgmė 90 %) ir atsparumo gniuždymui (113,7 kPa, kai deformacija gniuždant 10 %) savybėmis, palyginti su standartiniu polistireniniu putplasčiu (atitinkamai

1 % įgertis ir 102,4 kPa deformacija gniuždant). Tuo tarpu polistireninis putplastis su įterptomis TiO_2 priemaišomis yra gerokai atsparesnis drėgmės įgerčiai (0,64 % įgertis), bet pasižymi blogesniu atsparumu gniuždant (98,7 kPa), palyginti su standartiniu polistireniniu putplasčiu.

LITERATŪRA

1. AKHAVAN, O. Lasting antibacterial activities of Ag-TiO₂/Ag/a-TiO₂ nanocomposite thin film photocatalysts under solar light irradiation. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2009, 336(1), 117–124. ISSN 0021-9797.
2. AKHAVAN, O. et al. Photodegradation of graphene oxide sheets by TiO₂ nanoparticles after a photocatalytic reduction. *Society*. 2010, 114(30), 12955–12959. ISSN 1936-4725.
3. AKHAVAN, O., GHADERI, E. Photocatalytic reduction of graphene oxide nanosheets on TiO₂ thin film for photoinactivation of bacteria in solar light irradiation. *Journal of Physical Chemistry C*. 2009, 113(47), 20214–20220. ISSN 1932-7447.
4. ALTIN, I., SÖKMEN, M. Preparation of TiO₂-polystyrene photocatalyst from waste material and its usability for removal of various pollutants. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2014, 144, 694–701. ISSN 0926-3373.
5. ALTIN, I., SÖKMEN, M. Buoyant photocatalyst based on ZnO immobilized on polystyrene beads for pollutants treatment. *CLEAN - Soil, Air, Water*. 2015, 43(7), 1025–1030. ISSN 1863-0650.
6. ANBINDER, P. S., PERUZZO, P. J., AMALVY, J. I. Effect of food additives on the microstructure, mechanical and water transport properties of polyurethane films. *Progress in Organic Coatings*. 2016, 101, 207–215. ISSN 0300-9440.
7. ARAIEDH, F. et al. Photodegradation mode of stearic acid crystal on heterogeneous anatase/amorphous titania films observed by differential interference contrast microscopy. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2016, 187, 350–356. ISSN 0926-3373.
8. ASTM C578-10. Standard Specification for Rigid, Cellular Polystyrene Thermal Insulation. *West Conshohocken, PA*. 2010.
9. ATTIA, N. F., AFIFI, H. A., HASSAN, M. A. Synergistic study of carbon nanotubes, rice husk ash and flame retardant materials on the flammability of polystyrene nanocomposites. *Materials Today: Proceedings*. 2015, 2(7), 3998–4005. ISSN 2214-7853.
10. AZOM. Silicon Dioxide-Silica. Prieiga internete: <<http://www.azom.com/properties.aspx?ArticleID=1114>>. [žiūrėta 2017-a-07-03].
11. AZOM. Titanium Dioxide-Titania. Prieiga internete: <<http://www.azom.com/properties.aspx?ArticleID=1179>>. [žiūrėta 2017-b-07-03].
12. BA, O. M. et al. Surface composition XPS analysis of a plasma treated polystyrene: Evolution over long storage periods. *Colloids and Surfaces B:*

- Biointerfaces*. 2016, 145, 1–7. ISSN 1873-4367.
13. BABA, E. M., CANSOY, C. E., ZAYIM, E. O. Investigation of wettability and optical properties of superhydrophobic polystyrene-SiO₂ composite surfaces. *Progress in Organic Coatings*. 2016, 99, 378–385. ISSN 0300-9440.
 14. BAKHTIYARI, S., TAGHI-AKBARI, L., BARIKANI, M. The effective parameters for reaction-to-fire properties of expanded polystyrene foams in bench scale. *Iranian Polymer Journal*. 2010, 19(1), 27–37. ISSN 1026-1265.
 15. BASF. BASF to invest €200 million on expansion of plastics additives business. *Additives for Polymers*. 2017, 2017(1), 1–6. ISSN 0306-3747.
 16. BENABBOU, A. K. et al. Photocatalytic inactivation of *Escherichia coli*. Effect of concentration of TiO₂ and microorganism, nature, and intensity of UV irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2007, 76(3–4), 257–263. ISSN 0926-3373.
 17. BLOCK, C. Expanded polystyrene (EPS). Prieiga internete: <<http://www.plasticseurope.org/what-is-plastic/types-of-plastics-11148/expanded-polystyrene.aspx>>. [žiūrėta 2017-06-26].
 18. BOEING, H. V. *Fundamentals of Plasma Chemistry and Technology*. Lancaster: Technomic Publishing Company, 1988.
 19. BOONKRAI, S., AHT-ONG, D. Effect of 3-aminopropyltrimethoxysilane-g-rice husk silica on flame retardant of ABS/organomontmorillonite nanocomposites. *Advanced Materials Research*. 2010, 93–94, 91–94. ISSN 1662-8985.
 20. BORMASHENKO, E. et al. Physical mechanisms of interaction of cold plasma with polymer surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2015, 448, 175–179. ISSN 1095-7103.
 21. BRYDSON, J. *Plastics materials*. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1999.
 22. BRUKER AXS MICROANALYSIS GMBH. *Quantax. Microanalysis system based on energy-dispersive spectrometry. User manual*. GMBH, 2008.
 23. BS EN 12089:2013. Thermal insulating products for building applications. Determination of bending behaviour. *BSI*. 2013, 16.
 24. BS EN 12667:2001. Thermal performance of building materials and products. Determination of thermal resistance by means of guarded hot plate and heat flow meter methods. Products of high and medium thermal resistance. *BSI*. 2001, 58.
 25. BS EN 12939:2001. Thermal performance of building materials and products. Determination of thermal resistance by means of guarded hot plate and heat flow meter methods. Thick products of high and medium thermal resistance. *BSI*. 2001, 58.

26. BS EN 1603:2013. Thermal insulating products for building applications. Determination of dimensional stability under constant normal laboratory conditions (23°C/50% relative humidity). *BSI*. 2013, 16.
27. BS EN 826:2013. Thermal insulating products for building applications. Determination of compression behaviour. *BSI*. 2013, 18.
28. CARTER, D. Arc reduction in magnetron sputtering of metallic materials. *Whitepaper*. 2007, 1–4.
29. CASARIN, M., MACCATO, C., VITTADINI, A. Molecular chemisorption on TiO₂ (110): a local point of view. *The Journal of Physical Chemistry B*. 1998, 102(52), 10745–10752. ISSN 1520-6106.
30. CHANG, H., SUN, S.-Q. Silicon nanoparticles: preparation, properties, and applications. *Chinese Physics B*. 2014, 23(8), 88–102. ISSN 1674-1056.
31. CHAPMAN, B. *Glow Discharge Process Sputtering and Plasma Etching*. New York: Wiley Interscience, 1980.
32. CHAUKURA, N. et al. Potential uses and value-added products derived from waste polystyrene in developing countries: a review. *Resources, Conservation and Recycling*. 2016, 107, 157–165. ISSN 1879-0658.
33. CHEN, Y. et al. Surface modification and biocompatible improvement of polystyrene film by Ar, O₂ and Ar+O₂ plasma. *Applied Surface Science*. 2013, 265, 452–457. ISSN 0169-4332.
34. CHRISTIE, D. J., SPROUL, W. D., CARTER, D. Mid-frequency dual magnetron reactive co-sputtering for deposition customized index optical films. *Society of Vacuum Coaters*. 2003, 505, 393–398. ISSN 0737-5921.
35. CORBION. Corbion presents additives for EPS applications to Middle East market. *Additives for Polymers*. 2017, (3), 5–6. ISSN 0306-3747.
36. DASARI, A. et al. Recent developments in the fire retardancy of polymeric materials. *Progress in Polymer Science*. 2013, 38(9), 1357–1387. ISSN 0079-6700.
37. DAVIES, J. et al. Argon plasma treatment of polystyrene microtiter wells. Chemical and physical characterisation by contact angle ToF-SIMS, XPS and STM. *Colloids and Surfaces: A*. 2000, 174, 287–295. ISSN 0927-7757.
38. DHAYAL, M., ALEXANDER, M. R., BRADLEY, J. W. The surface chemistry resulting from low-pressure plasma treatment of polystyrene: The effect of residual vessel bound oxygen. *Applied Surface Science*. 2006, 252(22), 7957–7963. ISSN 0169-4332.
39. DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports*. 2003, 48(5), 53–229. ISSN 0167-5729.
40. DOBROSZ-GÓMEZ, I. et al. Transition metal loaded TiO₂ for phenol photo-

- degradation. *Comptes Rendus Chimie*. 2015, 18(10), 1170–1182. ISSN 1631-0748.
41. DONG, Y. et al. The influence of titanate nanotube on the improved thermal properties and the smoke suppression in poly(methyl methacrylate). *Journal of Hazardous Materials*. 2012, 209–210, 34–39. ISSN 0304-3894.
 42. DONMEZ CAVDAR, A. Effect of various wood preservatives on limiting oxygen index levels of fir wood. *Measurement: Journal of the International Measurement Confederation*. 2014, 50(1), 279–284. ISSN 0263-2241.
 43. DOROUDIANI, S., KORTSCHOT, M. T. Polystyrene Foams. Processing-Structure Relationships. *Journal of Applied Polymer Science*. 2003, 90, 1412-1420. ISSN 1097-4628.
 44. DOROUDIANI, S., OMIDIAN, H. Environmental, health and safety concerns of decorative mouldings made of expanded polystyrene in buildings. *Building and Environment*. 2010, 45(3), 647–654. ISSN 0360-1323.
 45. EDSER, C. Additives for Polymers. Prieiga internete: <<https://www.journals.elsevier.com/additives-for-polymers>>. [žiūrėta 2017-08-02].
 46. EHIASARIAN, A. P. Fundamentals and applications of HIPIMS. *Plasma Surface Engineering Research and Its Practical Applications*. 2008, 35–87.
 47. ELSAYED, M. A., GOBARA, M. Enhancement removal of tartrazine dye using HCl-doped polyaniline and TiO₂-decorated PANI particles. *Materials Research Express*. 2016, 3(8), 1–16. ISSN 2053-1591.
 48. EN 13163:2012+A1:2015. Thermal insulation products for buildings - factory made expanded polystyrene (EPS) products - specification. *European Committee for Standardisation*. 2015, 55.
 49. EPA. Flame Retardant Alternatives for HBCD. Prieiga internete: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2014-06/documents/hbcd_report.pdf>. [žiūrėta 2017-05-11].
 50. EUMEPS. Background Information on standardization of EPS. *EPS White book*. 2016, 74.
 51. EUMEPS. EPS behaviour. Prieiga internete: <<https://eumeps.construction/downloads>>. [žiūrėta 2017-07-27].
 52. EUROPEAN MANUFACTURERS OF EPS. Behaviour of EPS in case of fire. *EUMEPS*. 2002, 10.
 53. EUROSTAT. Polystyrene waste reuse in EU. Prieiga internete: <www.eurostat.lt>. [žiūrėta 2017-05-21].
 54. FABIYI, M., SKELTON, R. Photocatalytic mineralisation of methylene blue using buoyant TiO₂-coated polystyrene beads. *Journal of Photochemistry and*

- Photobiology A: Chemistry*. 2000, 132(1–2), 121–128. ISSN 1010-6030.
55. FANG, G. et al. Preparation and properties of palmitic acid/SiO₂ composites with flame retardant as thermal energy storage materials. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2011, 95(7), 1875–1881. ISSN 0927-0248.
 56. FARAG, Z. R. et al. Deposition of thick polymer or inorganic layers with flame-retardant properties by combination of plasma and spray processes. *Surface and Coatings Technology*. 2013, 228, 266–274. ISSN 0257-8972.
 57. FRANSSILA, S. *Introduction to Microfabrication*. New Jersey: A JohnWiley and Son Publication, 2010.
 58. FU, Z. et al. Transforming waste expanded polystyrene foam into hyper-crosslinked polymers for carbon dioxide capture and separation. *Chemical Engineering Journal*. 2017, 323, 557–564. ISSN 1385-8947.
 59. FUJISHIMA, A., HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*. 1972, 238(5358), 37–38. ISSN 0028-0836.
 60. FUJIWARA, R. et al. Styrene production from a biomass-derived carbon source using a coculture system of phenylalanine ammonia lyase and phenylacrylic acid decarboxylase-expressing *Streptomyces lividans* transformants. *Journal of Bioscience and Bioengineering*. 2016, 122(6), 730–735. ISSN 1389-1723.
 61. GINDL, M. et al. A comparison of different methods to calculate the surface free energy of wood using contact angle measurements. *Colloids and Surfaces: A*. 2001, 181, 279–287. ISSN 0927-7757.
 62. GLOBAL BUSINESS INTELLIGENCE. Polystyrene (PS) and expandable polystyrene (EPS) global market to 2020 – continued development in the construction (EPS) and packaging (PS). End-use segments to accelerate future demand. Prieiga internete: <<http://www.marketresearchstore.com/news/polystyrene-ps-expandable-polystyrene-eps-market-set-for-93>>. [žiūrėta 2017-06-02].
 63. GNIP, I. et al. Long-Term Water Absorption of Expanded Polystyrene Boards. *Polymer testing*. 2006, 25, 635–641. ISSN 0142-9418.
 64. GNIP, I. et al. *Polistireninis putplastis: fizikinių ir mechaninių savybių įvertinimas*. Vilnius, 2014.
 65. GNIP, I., VĖJELIS, S., VAITKUS, S. Thermal conductivity of expanded polystyrene (EPS) at 10°C and its conversion to temperatures within interval from 0 to 50°C. *Energy and Buildings*. 2012, 52, 107–111. ISSN 0378-7788.
 66. GSPONER, N. S., SPESIA, M. B., DURANTINI, E. N. Effects of divalent cations, EDTA and chitosan on the uptake and photoinactivation of *Escherichia coli* mediated by cationic and anionic porphyrins. *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy*. 2015, 12(1), 67–75. ISSN 1572-1000.

67. GUO, B. et al. Plasma-treated polystyrene film that enhances binding efficiency for sensitive and label-free protein biosensing. *Applied Surface Science*. 2015, 345, 379–386. ISSN 0169-4332.
68. HAMDANI, S. et al. Flame retardancy of silicone-based materials. *Polymer Degradation and Stability*. 2009, 94(4), 465–495. ISSN 0141-3910.
69. HAMOUD, R. et al. Synergistic interactions in two-drug and three-drug combinations (thymol, EDTA and vancomycin) against multi drug resistant bacteria including *E. coli*. *Phytomedicine*. 2014, 21(4), 443–447. ISSN 1618-095X.
70. HANSEN, A. P., DA SILVA, G. A., KULAY, L. Evaluation of the environmental performance of alternatives for polystyrene production in Brazil. *Science of the Total Environment*. 2015, 532, 655–668. ISSN 1879-1026.
71. HEGEMANN, D. Plasma polymer deposition and coatings on polymers. *Comprehensive Materials Processing*. 2014, 4, 201–228.
72. HENGERER, R. et al. Structure and stability of the anatase TiO₂ (101) and (001) surfaces. *Surface Science*. 2000, 460(1–3), 162–169. ISSN 0039-6028.
73. HITACHI. Instruction manual for Model S-3400N scanning electron microscope. *Hitachi High-Technologies Corporation, 20th Edition*. 2012.
74. HORIE, Y. et al. Enhancement of photocurrent by columnar Nb-doped TiO₂ compact layer in dye sensitized solar cells with low temperature process of dc sputtering. *Electrochimica Acta*. 2016, 187, 348–357. ISSN 0013-4686.
75. HRIBERNIK, S. et al. Flame retardant activity of SiO₂-coated regenerated cellulose fibres. *Polymer Degradation and Stability*. 2007, 92(11), 1957–1965. ISSN 0141-3910.
76. HU, X., LI, G., YU, J. C. Design, fabrication, and modification of nanostructured semiconductor materials for environmental and energy applications. *Langmuir*. 2010, 26(5), 3031–3039. ISSN 0743-7463.
77. HUANG, J. et al. Solid protonic acids and luminescent carbon dots derived from waste expanded polystyrene. *Materials Letters*. 2014, 117, 112–115. ISSN 0167-577X.
78. YAN, H. et al. Band structure design of semiconductors for enhanced photocatalytic activity: The case of TiO₂. *Progress in Natural Science: Materials International*. 2013, 23(4), 402–407. ISSN 1002-0071.
79. YAN, Y.-L. et al. Drag reduction in reservoir rock surface: Hydrophobic modification by SiO₂ nanofluids. *Applied Surface Science*. 2017, 396, 1556–1561. ISSN 0169-4332.
80. YAN, Y. W. et al. Intumescence: An effect way to flame retardance and smoke suppression for polystyrene. *Polymer Degradation and Stability*. 2012,

81. YANG, Y. et al. Biodegradation and mineralization of polystyrene by plastic-eating mealworms: Part 1. Chemical and physical characterization and isotopic tests. *Environmental Science and Technology*. 2015a, 49(20), 12080–12086. ISSN 1520-5851.
82. YANG, Y. et al. Biodegradation and mineralization of polystyrene by plastic-eating mealworms: Part 2. Role of gut microorganisms. *Environmental Science and Technology*. 2015b, 49(20), 12087–12093. ISSN 1520-5851.
83. YANG, J. H., HAN, Y. S., CHOY, J. H. TiO₂ thin-films on polymer substrates and their photocatalytic activity. *Thin Solid Films*. 2006, 495(1–2), 266–271. ISSN 0040-6090.
84. YU, X., SHEN, Z., CAI, C. Millimeter wave electromagnetic interference shielding by coating expanded polystyrene particles with a copper film using magnetron sputtering. *Vacuum*. 2009, 83(12), 1438–1441. ISSN 0042-207X.
85. JEANNERAT, D. et al. Discrimination of hexabromocyclododecane from new polymeric brominated flame retardant in polystyrene foam by nuclear magnetic resonance. *Chemosphere*. 2016, 144, 1391–1397. ISSN 1879-1298.
86. JOHN, J. Polystyrene (PS) & expandable polystyrene (EPS) market set for rapid growth, To reach around USD 42.0 billion, globally by 2020. Prieiga internete: <<http://www.marketresearchstore.com/news/polystyrene-ps-expandable-polystyrene-eps-market-set-for-93>>. [žiūrėta 2017-07-27].
87. KAYA, A., KAR, F. Properties of concrete containing waste expanded polystyrene and natural resin. *Construction and Building Materials*. 2016, 105, 572–578. ISSN 0950-0618.
88. KANNAN, P. et al. Kinetics of thermal decomposition of expandable polystyrene in different gaseous environments. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2009, 84(2), 139–144. ISSN 0165-2370.
89. KANNAN, P., BIERNACKI, J. J., VISCO, D. P. A review of physical and kinetic models of thermal degradation of expanded polystyrene foam and their application to the lost foam casting process. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2007, 78(1), 162–171. ISSN 0165-2370.
90. KARUNAKARAN, C., RAJESWARI, V., GOMATHISANKAR, P. Optical, electrical, photocatalytic, and bactericidal properties of microwave synthesized nanocrystalline Ag-ZnO and ZnO. *Solid State Sciences*. 2011, 13(5), 923–928. ISSN 1293-2558.
91. KATANČIĆ, Z., TRAVAŠ-SEJDIĆ, J., HRNJAK-MURGIĆ, Z. Study of flammability and thermal properties of high-impact polystyrene nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*. 2011, 96(12), 2104–2111. ISSN 0141-3910.

92. KAWETEERAWAT, C. et al. Toxicity of metal oxide nanoparticles in *Escherichia coli* correlates with conduction band and hydration energies. *Environmental Science and Technology*. 2015, 49(2), 1105–1112. ISSN 1520-5851.
93. KELLY, P. J., BRADLEY, J. W. Pulsed magnetron sputtering – process overview and. *Journal of optoelectronics and advanced materials*. 2009, 11(9), 1101–1107. ISSN 1454-4164.
94. KHAN, U. et al. UV and solar TiO₂ photocatalysis of brevetoxins (PbTx_s). *Toxicon*. 2010, 55(5), 1008–1016. ISSN 0041-0101.
95. KIM, H., KWON, T., YUN, I. Flame-retardant bead composition for producing flame-retardant expanded polystyrene foam and method of producing flame-retardant beads using the same. *Patent*. 2009, 11.
96. KISCHKAT, J. et al. Mid-infrared optical properties of thin films of aluminum oxide, titanium dioxide, silicon dioxide, aluminum nitride, and silicon nitride. *Appl. Opt.* 2012, 51(28), 6789–6798. ISSN 0003-6935.
97. KONDYURIN, A. et al. Argon plasma immersion ion implantation of polystyrene films. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2008, 266(7), 1074–1084. ISSN 0168-583X.
98. KRISHNADEVI, K., SELVARAJ, V. Development of halogen-free flame retardant phosphazene and rice husk ash incorporated benzoxazine blended epoxy composites for microelectronic applications. *New J. Chem.* 2015, 39(8), 6555–6567. ISSN 1144-0546.
99. KRUEGER, M. C. et al. Degradation of polystyrene and selected analogues by biological Fenton chemistry approaches: opportunities and limitations. *Chemosphere*. 2017, 173, 520–528. ISSN 1879-1298.
100. KUO, C. G. et al. Photocatalytic characteristics of TiO₂ films deposited by magnetron sputtering on polycarbonate at room temperature. *Applied Surface Science*. 2012, 258(18), 6952–6957. ISSN 0169-4332.
101. LAI, J. et al. Study on hydrophilicity of polymer surfaces improved by plasma treatment. *Applied Surface Science*. 2006, 252(10), 3375–3379. ISSN 0169-4332.
102. LAKATOS, A. Investigation of water sorption properties of different insulating materials. *Advanced Research in Scientific Areas*. 2012, 6, 1827–1831. ISSN 1338-9831.
103. LAKATOS, Á., KALMÁR, F. Analysis of water sorption and thermal conductivity of expanded polystyrene insulation materials. *Building services engineering research and technology*. 2013a, 34, 407–416. ISSN 1359-5997.
104. LAKATOS, A., VARGA, S., KALMÁR, F. The influence of the moisture

- content in the thermal conductivity of Expanded Polystyrene insulation materials. *Contributions to Building Physics*. 2013b, 653–656. ISSN 1744-2591.
105. LAMPMAN, S. *Characterization and failure analysis of plastics*. Oxford: ASM International USA, 2003.
106. LAOUTID, F. et al. New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites. *Materials Science and Engineering R: Reports*. 2009, 63(3), 100–125. ISSN 0927-796X.
107. LARRIEU, J. et al. Ageing of atactic and isotactic polystyrene thin films treated by oxygen DC pulsed plasma. *Surface and Coatings Technology*. 2005, 200(7), 2310–2316. ISSN 0257-8972.
108. LAUR, E., KIRILLOV, E., CARPENTIER, J.-F. Engineering of syndiotactic and isotactic polystyrene-based copolymers via stereoselective catalytic polymerization. *Molecules*. 2017, 22(4), 594. ISSN 1420-3049.
109. LEE, E. K. Novel manufacturing processes for polymer bead foams. *PhD thesis, University of Toronto*. 2010, 215.
110. LI, C. et al. Preparation and characterization of buoyant nitrogen-doped TiO₂ composites supported by fly ash cenospheres for photocatalytic applications. *Journal of Materials Science and Technology*. 2013, 29(9), 835–840. ISSN 1005-0302.
111. LI, X. et al. Preparation of polyaniline-modified TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic activity under visible light illumination. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2008, 81(3–4), 267–273. ISSN 0926-3373.
112. LI, Z., CONG, S., XU, Y. Brookite vs anatase TiO₂ in the photocatalytic activity for organic degradation in water. *ACS Catalysis*. 2014, 4(9), 3273–3280. ISSN 2155-5435.
113. LIANG, S., NEISIUS, N. M., GAAN, S. Recent developments in flame retardant polymeric coatings. *Progress in Organic Coatings*. 2013, 76(11), 1642–1665. ISSN 0300-9440.
114. LIM, K. S. et al. A review of application of ammonium polyphosphate as intumescent flame retardant in thermoplastic composites. *Composites Part B: Engineering*. 2016, 84, 155–174. ISSN 1359-8368.
115. LIU, J. et al. Influence of microencapsulated red phosphorus on the flame retardancy of high impact polystyrene/magnesium hydroxide composite and its mode of action. *Polymer Degradation and Stability*. 2015, 121, 208–221. ISSN 0141-3910.
116. LIU, P. et al. The damage of outer membrane of Escherichia coli in the presence of TiO₂ combined with UV light. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2010, 78(2), 171–176. ISSN 0927-7765.

117. LODDO, V. et al. Extruded expanded polystyrene sheets coated by TiO₂ as new photocatalytic materials for foodstuffs packaging. *Applied Surface Science*. 2012, 261, 783–788. ISSN 0169-4332.
118. LUTTRELL, T. et al. Why is anatase a better photocatalyst than rutile? Model studies on epitaxial TiO₂ films. *Scientific reports*. 2014, 4, 4043. ISSN 2045-2322.
119. LV, Y. et al. P-doped TiO₂ nanoparticles film coated on ground glass substrate and the repeated photodegradation of dye under solar light irradiation. *Applied Surface Science*. 2011, 257(13), 5715–5719. ISSN 0169-4332.
120. MATTOX, D. M. *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. New Jersey: Noyes Publications, 1998.
121. MEDNE, O. *Research on Expanded Polystyrene Product Manufacturing Process*. PhD thesis, Riga Technical University. 2011, 127.
122. MEMMBERT. *Operating manual. Climatic test chamber CTC 256. Temperature test chamber TTC 256*. Memmbert GmbH. 2016,
123. MOR, R., SIVAN, A. Biofilm formation and partial biodegradation of polystyrene by the actinomycete *Rhodococcus ruber*: biodegradation of polystyrene. *Biodegradation*. 2008, 19(6), 851–858. ISSN 0923-9820.
124. MORTAZAVI, M., NOSONOVSKY, M. A model for diffusion-driven hydrophobic recovery in plasma treated polymers. *Applied Surface Science*. 2012, 258(18), 6876–6883. ISSN 0169-4332.
125. MOSIER, B. Method of manufacturing fire retardant polystyrene insulating board. *Patent US4596682*. 1986, 12.
126. NAKATA, K., FUJISHIMA, A. TiO₂ photocatalysis: design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2012, 13(3), 169–189. ISSN 1389-5567.
127. NIST. NIST X-ray photoelectron spectroscopy database, NIST standard reference database 20, Version 4.1. Prieiga internetē: <<http://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx>>. [žiūrēta 2017-05-20].
128. OHRING, M. *The Materials Science of Thin Films*. Boston: Academic Press, 1992.
129. OHTANI, B., OGAWA, Y., NISHIMOTO, S. Photocatalytic activity of amorphous-anatase mixture of titanium (IV) oxide particles suspended in aqueous solutions. *J. Phys. Chem. B*. 1997, 5647(Iv), 3746–3752. ISSN 1520-6106.
130. OLA, O., MAROTO-VALER, M. M. Review of material design and reactor engineering on TiO₂ photocatalysis for CO₂ reduction. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2015, 24, 16–

42. ISSN 1389-5567.
131. PAKKALA, T. A., LAHDENSIVU, J. Long-term water absorption tests for frost insulation materials taking into account frost attack. *Case Studies in Construction Materials*. 2014, 1, 40–45. ISSN 2214-5095.
132. PAN, M. et al. Synergistic effect of nano silicon dioxide and ammonium polyphosphate on flame retardancy of wood fiber-polyethylene composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2014, 66, 128–134. ISSN 1359-835X.
133. PATEL, B. H., PATEL, P. N. Synthesis and application of nano-sized SiO₂ to textiles: a review. *International Dyer*. 2012, 35–39. ISSN 0020-658X.
134. PHILLIPS, W., GRIFFEN, D. *Optical mineralogy*. W. H. Freeman. 1981, 677.
135. PYVAC. Selective glass coating. Prieiga internete: <<http://www.pyvac.com/sale-9274356-solar-glass-tube-machine-selective-coating-three-target-vacuum-tube-sputtering-vacuum-coating-machin.html>>. [žiūrėta 2017-04-22].
136. RAETZ, C. Biochemistry of endotoxins. *Annual Review of Biochemistry*. 1990, 59(1), 129–170. ISSN 0066-4154.
137. RAHMAN, I. A., PADAVETTAN, V. Synthesis of Silica nanoparticles by Sol-Gel: Size-dependent properties, surface modification, and applications in silica-polymer nanocomposites-a review. *Journal of Nanomaterials*. 2012, 15. ISSN 1687-4110.
138. RAJAEIFAR, M. A., ABDI, R., TABATABAEI, M. Expanded polystyrene waste application for improving biodiesel environmental performance parameters from life cycle assessment point of view. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017, 74, 278–298. ISSN 1879-0690.
139. RAPS, D. et al. Past and present developments in polymer bead foams and bead foaming technology. *Polymer*. 2015, 56, 5–19. ISSN 0032-3861.
140. RENGIFO-HERRERA, J. A., PULGARIN, C. Photocatalytic activity of N, S co-doped and N-doped commercial anatase TiO₂ powders towards phenol oxidation and E. coli inactivation under simulated solar light irradiation. *Solar Energy*. 2010, 84(1), 37–43. ISSN 0038-092X.
141. RIZZO, L. et al. Disinfection of urban wastewater by solar driven and UV lamp - TiO₂ photocatalysis: Effect on a multi drug resistant Escherichia coli strain. *Water Research*. 2014, 53(0), 145–152. ISSN 0043-1354.
142. ROBERT, D., MALATO, S. Solar photocatalysis: A clean process for water detoxification. *Science of the Total Environment*. 2002, 291(1–3), 85–97. ISSN 0048-9697.
143. ROHAN, M. Global styrenic polymers market likely to grow at a CAGR of

- 4.81% from 2013 to 2018. Prieiga internete: <<http://www.marketsandmarkets.com/ResearchInsight/styrenic-polymers-market.asp>>. [žiūrėta 2017-06-12].
144. ROSSACCI, J., SHIVKUMAR, S. Bead fusion in polystyrene foams. *Journal of Materials Science*. 2003, 38(2), 201–206. ISSN 0022-2461.
 145. RTIMI, S. et al. Accelerated Escherichia coli inactivation in the dark on uniform copper flexible surfaces. *Biointerphases*. 2014, 9(2), 29012. ISSN 1559-4106
 146. SAGGIORO, E. M. et al. Solar CPC pilot plant photocatalytic degradation of indigo carmine dye in waters and wastewaters using supported-TiO₂: Influence of photodegradation parameters. *International Journal of Photoenergy*. 2015, 1-12. ISSN 1687-529X.
 147. SALEEM, H., HABIB, A. Study of band gap reduction of TiO₂ thin films with variation in GO contents and use of TiO₂/Graphene composite in hybrid solar cell. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016, 679, 177–183. ISSN 0925-8388.
 148. SASAI, Y. et al. Introduction of carboxyl group onto polystyrene surface using plasma techniques. *Surface and Coatings Technology*. 2008, 202(22–23), 5724–5727. ISSN 0257-8972.
 149. SATTERTHWAITTE, K. Plastics Based on Styrene. In: *Brydson's Plastics Materials* (Eighth Edition). Oxford: Butterworth-Heinemann, 2017, 311–328.
 150. SAVOLDELLI, J., TOMBACK, D., SAVOLDELLI, H. Breaking down polystyrene through the application of a two-step thermal degradation and bacterial method to produce usable byproducts. *Waste Management*. 2015, 60, 123–126. ISSN 1879-2456.
 151. SCANLON, D. O. et al. Band alignment of rutile and anatase TiO₂. *Nature Materials*. 2013, 12(9), 798–801. ISSN 1476-1122.
 152. SCHNEIDER, J. et al. Understanding TiO₂ Photocatalysis : Mechanisms and Materials. *Chem. Rev.* 2014, 114, 9919–9986. ISSN 0009-2665.
 153. SESHAN, K. *Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques*. New York: Noyes Publications / William Andrew Publishing, 2002.
 154. SYROMOTINA, D. S. et al. Surface wettability and energy effects on the biological performance of poly-3-hydroxybutyrate films treated with RF plasma. *Materials Science and Engineering C*. 2016, 62, 450–457. ISSN 0928-4931.
 155. THE EUROPEAN COMMISSION. Commission Directive 2008/128/EC of 22 December 2008 laying down specific purity criteria concerning colours for use in foodstuffs. *Official Journal of the European Union*. 2009, 20–63.
 156. THURSTON, R. M., CLAY, J. D., SCHULTE, M. D. Effect of atmospheric

- plasma treatment on polymer surface energy and adhesion. *Journal of Plastic Film and Sheeting*. 2007, 23(1), 63–78. ISSN 8756-0879.
157. TOTOLIN, V. et al. Atmospheric pressure plasma enhanced synthesis of flame retardant cellulosic materials. *Journal of Applied Polymer Science*. 2010, 117, 281–289. ISSN 0021-8995.
158. ULVAC-PHI. *Technician's PHI5000 System Hardware Manual*. ULVAC-PHI Inc. 2007.
159. VAITKUS, S. *Trumpalaikėmis ir ilgalaikėmis apkrovomis gniuždomo polistireninio putplasčio stipruminių ir deformacinių savybių eksperimentiniai tyrimai*. Daktaro disertacija, Vilniaus Gedimino Technikos Universitetas. 2007, 134.
160. VANDENCASTEELE, N., RENIERS, F. Plasma-modified polymer surfaces: Characterization using XPS. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 2010, 178–179(C), 394–408. ISSN 0368-2048.
161. VESEL, A. Modification of polystyrene with a highly reactive cold oxygen plasma. *Surface and Coatings Technology*. 2010, 205(2), 490–497. ISSN 0257-8972.
162. WANG, C., LI, J., DING, P. Roles of supermolecule structure of melamine phosphomolybdate in intumescent flame retardant polypropylene composites. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2016, 119, 139–146. ISSN 0165-2370.
163. WANG, Y., ZHANG, J. Thermal stabilities of drops of burning thermoplastics under the UL 94 vertical test conditions. *Journal of Hazardous Materials*. 2013, 246–247, 103–109. ISSN 0304-3894.
164. WANG, L. et al. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of TiO₂ film/Bi₂O₃ microgrid heterojunction. *Journal of Materials Science & Technology*. 2011, 27(1), 59–63. ISSN 1005-0302.
165. WANG, S. et al. Ignition of low-density expandable polystyrene foam by a hot particle. *Combustion and Flame*. 2015a, 162(11), 4112–4118. ISSN 0010-2180.
166. WANG, S., CHEN, H., LIU, N. Ignition of expandable polystyrene foam by a hot particle: An experimental and numerical study. *Journal of Hazardous Materials*. 2015b, 283, 536–543. ISSN 1873-3336.
167. WUNSCH, J. R. Polystyrene: synthesis, production and applications. *Rapra Technology Ltd*. 2000, 10(4), 171.
168. XIA, Y. et al. Synthesis of 1-hydroxy ethylidene-1,1-diphosphonic ammonium and the promise of this ammonium salt as an intumescent flame retardant in polystyrene. *Polymer Degradation and Stability*. 2014, 102(1), 186–194. ISSN 0141-3910.

169. XU, Q. et al. Fire safety evaluation of expanded polystyrene foam by multi-scale methods. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2014, 115(2), 1651–1660. ISSN 1388-6150.
170. ZEDLER, Ł. et al. Processing, physico-mechanical and thermal properties of reclaimed GTR and NBR/reclaimed GTR blends as function of various additives. *Polymer Degradation and Stability*. 2017, 143, 186–195. ISSN 0141-3910.
171. ŻENKIEWICZ, M. Methods for the calculation of surface free energy of solids. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. 2007, 24(1), 137–145. ISSN 1734-8412.
172. ZHAI, W. et al. Steam-chest molding of expanded polypropylene foams. 2. Mechanism of interbead bonding. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2011, 50(9), 5523–5531. ISSN 0888-5885.
173. ZHANG, M. et al. Lotus effect in wetting and self-cleaning. *Biotribology*. 2016, 5, 31–43. ISSN 2352-5738.
174. ZHAO, Q. et al. Flame retardancy of rice husk-filled high-density polyethylene ecocomposites. *Composites Science and Technology*. 2009, 69(15–16), 2675–2681. ISSN 0266-3538.
175. ZHOU, J. et al. Preparation of transparent fluorocarbon/TiO₂-SiO₂ composite coating with improved self-cleaning performance and anti-aging property. *Applied Surface Science*. 2017, 396, 161–168. ISSN 0169-4332.
176. ZHOU, K., GUI, Z., HU, Y. The influence of graphene based smoke suppression agents on reduced fire hazards of polystyrene composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2016, 80, 217–227. ISSN 1359-835X.
177. ZHOU, R. et al. Inactivation of Escherichia coli cells in aqueous solution by atmospheric-pressure N₂, He, Air and O₂ microplasmas. *Applied and Environmental Microbiology*. 2015, 81, 5257–5265.
178. ŽEMAITIS, A. *Polimerų fizika ir chemija*. Technologija, 2001, 567.

MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS

STRAIPSNIAI

„Clarivate Analytics“ duomenų bazėje „Web of Science Core Collection“ referuojamuose leidiniuose

1. Varnagiris Šarūnas, Sakalauskaitė Sandra, Tučkutė Simona, Lelis Martynas, Daugėlavičius Rimantas, Milčius Darius. Investigation of E. coli bacteria inactivation by photocatalytic activity of TiO₂ coated expanded polystyrene foam. *Materials Research Express*. 2017, 4(3). ISSN 2053-1591.
2. Varnagiris Šarūnas, Urbonavičius Marius, Tučkutė Simona, Lelis Martynas, Milčius Darius. Development of photocatalytically active TiO₂ thin films on expanded polystyrene foam using magnetron sputtering. *Vacuum*. 2017, 143, 28–35. ISSN 0042-207X.
3. Varnagiris Šarūnas, Tučkutė Simona, Lelis Martynas, Milčius Darius. SiO₂ films as heat resistant layers for protection of expandable polystyrene foam from flame. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*. 2017, 1–11. ISSN 1530-7980.
4. Varnagiris Šarūnas, Donelienė Jolanta, Tučkutė Simona, Česnienė Jūratė, Lelis Martynas, Milčius Darius. Expanded polystyrene foam formed from polystyrene beads coated with nanocrystalline SiO₂ film and the analysis of its moisture adsorption and resistance to mechanical stress. *Polymer Plastics Technology and Engineering*. 2017, 1–7. ISSN 1525-6111.

Kituose tarptautinėse duomenų bazėse referuojamuose leidiniuose

1. Varnagiris Šarūnas, Milčius Darius. Polystyrene surface activation using plasma technologies. *Radiation interaction with materials: fundamentals and applications 2014*. Tarptautinės konferencijos pranešimų medžiaga. Kaunas: Technologija, 2014, 440–443. ISSN 2351-583X.
2. Varnagiris Šarūnas, Donelienė Jolanta, Tučkutė Simona, Vonžodas Tomas, Lelis Martynas, Milčius Darius. Incorporation of particles into the bulk of expanded polystyrene foam using physical vapour deposition technologies. *Energetika*. 2016, 62(1–2), 28–36. ISSN 1822-8836.
3. Varnagiris Šarūnas, Girdzevičius Dalius, Urbonavičius Marius, Milčius Darius. Incorporation of SiO₂ and TiO₂ additives into expanded polystyrene foam using physical vapour deposition technique. *Energy Procedia*. 2017, 128, 525–532. ISSN 1876-6102.

Straipsniai tarptautinių konferencijų medžiagoje

1. Varnagiris Šarūnas, Milčius Darius. Ageing and surface characteristics investigation of expanded polystyrene treated in air and argon plasma. *12th International Conference of Young Scientists on Energy Issues CYSENI 2014*. Kaunas, Lithuania, May 29–30, 2014, 333–338. ISSN 1822-7554.
2. Varnagiris Šarūnas, Brazys Edgaras, Milčius Darius. Formation of SiO₂ layer on the surface of expanded polystyrene foam. *12th International Conference of*

Young Scientists on Energy Issues, CYSENI 2015. Kaunas, Lithuania, May 27–28, 2015, 323–328. ISSN 1822-7554.

3. Varnagiris Šarūnas, Girdzevičius Dalius, Urbonavičius Marius, Sakalauskaitė Sandra, Milčius Darius. Photocatalytic properties of TiO₂ deposited on non-expanded polystyrene beads. *14th International Conference of Young Scientists on Energy Issues, CYSENI 2017*. Kaunas, Lithuania, May 25–26, 2017, 180–187. ISSN 1822-7554.

Pranešimai tarptautinėse konferencijose

1. Varnagiris Šarūnas, Milčius Darius. Ageing and surface characteristics investigation of expanded polystyrene treated in air and argon plasma. *12th International Conference of Young Scientists on Energy Issues CYSENI 2014*. Kaunas, Lithuania, May 29–30, 2014, 333–338. ISSN 1822-7554.
2. Varnagiris Šarūnas, Milčius Darius. Polystyrene surface activation using plasma technologies. *Radiation interaction with materials: fundamentals and applications*. Kaunas, Lithuania, May 12–15, 2014, 440–443. ISSN 2351-583X.
3. Varnagiris Šarūnas, Milčius Darius. Formation of nanoclusters on pre-expanded polystyrene beads. *The vital nature sign: 9th International Scientific Conference*. Kaunas, Lithuania, May 14–16, 2015, 100. ISSN 2335-8653.
4. Varnagiris Šarūnas, Brazys Edgaras, Milčius Darius. Formation of SiO₂ layer on the surface of expanded polystyrene foam. *12th International Conference of Young Scientists on Energy Issues, CYSENI 2015*. Kaunas, Lithuania, May 27–28, 2015, 323–328. ISSN 1822-7554.
5. Varnagiris Šarūnas, Milčius Darius. Incorporation of nanoparticles into the bulk of EPS foam using PVD system. *13th International Conference of Young Scientists on Energy Issues, CYSENI 2016*. Kaunas, Lithuania, May 26–27, 2016, 219. ISSN 1822-7554.
6. Varnagiris Šarūnas, Girdzevičius Dalius, Urbonavičius Marius, Sakalauskaitė Sandra, Milčius Darius. Photocatalytic properties of TiO₂ deposited on non-expanded polystyrene beads. *14th International Conference of Young Scientists on Energy Issues, CYSENI 2017*. Kaunas, Lithuania, May 25–26, 2017, 180–187. ISSN 1822-7554.
7. Varnagiris Šarūnas, Girdzevičius Dalius, Urbonavičius Marius, Milčius Darius. Incorporation of SiO₂ and TiO₂ additives into expanded polystyrene foam using physical vapour deposition technique. *International Conference of Environmental and Climate Technologies, CONECT 2017*. Riga, Latvia, May 10–12, 2017. ISSN 1876-6102.

Patentai

1. Milčius Darius, Lelis Martynas, Tučkutė Simona, Varnagiris Šarūnas. Polimerinių medžiagų paviršiaus apsaugos, panaudojant nanokristalinių oksidų dangas, būdas. 2016. Patento numeris: LT6291.
2. Milčius Darius, Lelis Martynas, Tučkutė Simona, Varnagiris Šarūnas. Polistireninio putplasčio (EPS) tūrinių savybių pagerinimo būdas, panaudojant oksidų pagrindo nanodarinius. 2017. Patento numeris: LT6383.

SL344. 2017-12-06, 14,25 leidyb. apsk. I. Tiražas 12 egz. Užsakymas 0377.
Išleido Kauno technologijos universitetas, K. Donelaičio g. 73, 44249 Kaunas
Spausdino leidyklos „Technologija“ spaustuvė, Studentų g. 54, 51424 Kaunas