



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Termoplastinių kompozicijų su krakmolu gavimas ir savybių tyrimai

Baigiamasis magistro projektas

Karina Palikšienė

Projekto autorė

Doc. dr. Paulius Pavelas Danilovas

Vadovas

Kaunas, 2019



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Termoplastinių kompozicijų su krakmolu gavimas ir savybių tyrimai

Baigiamasis magistro projektas

Pramoninė biotechnologija (6211FX010)

Karina Palikšienė

Projekto autorė

Doc. dr. Paulius Pavelas Danilovas

Vadovas

Lekt. dr. Odeta Baniukaitienė

Recenzentė

Kaunas, 2019



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Karina Palikšienė

Termoplastinių kompozicijų su krakmolu gavimas ir savybių tyrimai

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad mano, Karinos Palikšienės, baigiamasis projektas tema „Termoplastinių kompozicijų su krakmolu gavimas ir savybių tyrimai“ yra parašytas visiškai savarankiškai ir visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

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

(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

(parašas)

Palikšienė, Karina. Termoplastinių kompozicijų su krakmolu gavimas ir savybių tyrimai. Magistro baigiamasis projektas / vadovas doc. dr. Paulius Pavelas Danilovas; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų krypčių grupė): Biotechnologija, Technologijos mokslai.

Reikšminiai žodžiai: termoplastikai, krakmolai, polietilenas, poli(pieno rūgštis), biokompozitai.

Kaunas, 2019. 60 p.

Santrauka

Šio darbo metu ekstruzijos būdu buvo gauti polietileno bei poli(pieno rūgštis) su skirtingais krakmolo priedais kompozitai. Buvo tiriama trijų priedų (gamtinis krakmolai, gamtinio krakmolo ir glicerolio mišinys bei termoplastinis krakmolai), kai jie sudaro 10 %, 20 %, 40 % ir 60 % viso mišinio, įtaka termoplastikų savybėms. Tam, kad ištirti kompozitų savybes jie buvo suformuoti injekcinio liejimo būdu.

Masinio takumo rodiklio tyrimų metu nustatyta, kad poli(pieno rūgštis) kompozitai yra daug takesni už polietileno kompozitus, o priedas labiausiai sumažinantis kompozitų takumo rodiklį yra gamtinis krakmolai. Remiantis FT-IR tyrimais matyti, jog geriausiai priedas susimaišo su plastikais, kai jį sudaro termoplastinis krakmolai. Gauti kompozitai pasižymėjo mažesniu pralaidumu elektromagnetinei spinduliutei ir didesniu jos atspindžiu nei plastikai be priedo. Didžiausias pralaidumo ir atspindžio pokytis gautas naudojant termoplastinį krakmolą. Vilgymo kampo ir kompozitų atsparumo vandens poveikiui tyrimų rezultatai rodo, kad polietileno kompozitai yra hidrofobiškesni už poli(pieno rūgštis) kompozitus. Poli(pieno rūgštis) kompozitai pasižymėjo didesnėmis stiprio tempiant ir tampros modulio reikšmėmis nei polietileno. Tačiau polietileno kompozitų pailgėjimo trūkstant reikšmės didesnės, nei poli(pieno rūgštis) kompozitų. Darbe ištirta, kad poli(pieno rūgštis) kompozitai su krakmolo priedu yra labiau bioskaidūs nei polietileno kompozitai, ypač naudojant termoplastinio krakmolo priedą.

Palikšienė, Karina. Preparation and characterisation of starch-containing thermoplastic compositions. Master's Final Degree Project / Supervisor assoc. prof. Paulius Pavelas Danilovas. The Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Biotechnology, Technological studies.

Keywords: thermoplastic, starch, polyethylene, poly(lactic acid), biocomposites.

Kaunas, 2019. 60 p.

Summary

The composites of polyethylene and poly(lactic acid) with a different starch additives were obtained by extrusion. In this research the influence of three different additives (native starch, native starch and glycerol mixture and thermoplastic starch) with their amount of (10 %, 20 %, 40 % and 60 %) in the mixture were investigated. In order to research the properties of this biocomposites, they were formed by injection molding.

The mass flow rate index showed that composites of poly(lactic acid) are more fluidity than composites of polyethylene and the additive which decreases the mass flow rate index mainly is native starch. According to FT-IR research, the additive is best mixed with plastics when it consists of thermoplastic starch. By increasing the amount of additives, composites transmit the electromagnetic radiation lower. The highest change in transmittance and reflection was obtained using thermoplastic starch. The results of the study of the water drop, contact angle and the water resistance of the composites showed that composites of polyethylene are more hydrophobic than composites of poly(lactic acid). Composites of poly(lactic acid) have higher values of tensile strength and Young's modulus composites of polyethylene. However, composites of polyethylene have bigger elongation break values than composites of poly(lactic acid). In this research was investigated that composites of poly (lactic acid) are more biodegradable than composites of polyethylene, especially when a thermoplastic starch additive was used.

Turinys

Santrumpų ir terminų sąrašas	8
Įvadas.....	9
1. Literatūros apžvalga	10
1.1. Plastikai	10
1.2. Bioplastikai.....	10
1.3. Bioskaidūs polimerai iš atsinaujinančių išteklių	11
1.4. Krakmolas.....	12
1.4.1. Krakmolo sandara	12
1.4.2. Krakmolo tirpumas vandenyje	14
1.4.3. Krakmolo šaltiniai ir panaudojimas	14
1.4.4. Termoplastinis krakmolas	15
1.4.5. Termoplastinio krakmolo gavimui naudojami plastikliai	16
1.4.6. Mišiniai su krakmolu.....	18
1.5. Poli(pieno rūgštis)	19
1.5.1. Poli(pieno rūgšties) gavimas, cheminė struktūra ir panaudojimas	19
1.5.2. Poli(pieno rūgšties) fizikinės savybės.....	20
1.5.3. Mišiniai su poli(pieno rūgštimi).....	21
1.6. Darbo aktualumo pagrindimas	22
2. Medžiagos ir tyrimų metodai	23
2.1. Naudotos medžiagos.....	23
2.2. Tyrimų metodai	24
2.2.1. Termoplastinių mišinių ruošimas.....	24
2.2.2. Masinio takumo rodiklio nustatymas.....	25
2.2.3. Bandinių formavimas injekcinio liejimo būdu.....	26
2.2.4. Infraraudonosios spektroskopijos analizė	27
2.2.5. Pralaidumo ir atspindžio nustatymas	28
2.2.6. Vilgymo kampo nustatymas.....	28
2.2.7. Vandens ir bandinių sąveikos tyrimas	28
2.2.8. Termogravimetrinė analizė	29
2.2.9. Mechaninių savybių tyrimas	29
2.2.10. Bioskaidumo tyrimas	30
2.2.11. Rezultatų tikslumo ir patikimumo įvertinimas	30
3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas.....	32
3.1. Optimalių sąlygų parinkimas polietileno ir poli(pieno rūgšties) kompozitų gavimui ekstruzijos būdu	32
3.2. Polietileno ir poli(pieno rūgšties) kompozitų takumo rodiklio nustatymo tyrimai	33
3.3. Injekcinio liejimo optimalių sąlygų nustatymas.....	34
3.4. Polietileno ir poli(pieno rūgšties) kompozitų infraraudonosios spektroskopijos analizės tyrimai.....	36
3.5. Bandinių atspindžio ir pralaidumo elektromagnetinei spinduliuotei tyrimai	39
3.6. Suformuotų kompozitų paviršiaus hidrofiliškumo/hidrofobiškumo tyrimas	43
3.7. Bandinių atsparumo vandens poveikiui tyrimai	45
3.8. Polietileno ir poli(pieno rūgšties) biokompozitų terminio stabilumo tyrimas.....	48
3.9. Polietileno ir poli(pieno rūgšties) biokompozitų mechaninių savybių tyrimas.....	51

3.10. Polietileno ir poli(pieno rūgštis) kompozitų bioskaidumo dirvožemyje tyrimas	53
4. Rekomendacijų dalis	55
Išvados	57
Literatūros sąrašas	58

Santrumpų ir terminų sąrašas

PLA – poli(pieno rūgštis) ar polilaktidas;

PE – polietilenas;

GK – gamtinis krakmolas;

GK+GL – gamtinio krakmolo ir glicerolio mišinys;

TPS – termoplastinis krakmolas.

Įvadas

Šiomis dienomis žmonės neįsivaizduoja savo kasdienybės be populiariausios medžiagos – plastiko. Jo gamyba sparčiai auga visame pasaulyje. Deja, auga ir tarša, kuri susijusi su plastikų naudojimu ir itin dideliu jų gamybos mastu. Kasmet pasaulyje pagaminama apie 34 mln. tonų plastikinių atliekų, iš jų net 93 proc. Patenka į sąvartynus bei vandenynus [1]. Dauguma kasdienybėje paplitusių plastikų yra pagaminti naftos pagrindu ir nėra bioskaidūs. Todėl jiems reikia tvarių alternatyvų iš atsinaujinančių išteklių.

Šiuo metu siekiama sumažinti naftos produktų naudojimą, nes tai prisideda prie įvairių klimato kaitos problemų, pavyzdžiui, ozono sluoksnio plonėjimas, klimato atšilimas ir kiti. Tuo pačiu norima užkirsti kelią gamtoje neįprastų plastikų naudojimui. Todėl labai išaugo bioplastikų, kurie yra biologiškai skaidūs ir pagaminti iš atsinaujinančių išteklių paklausa. Bioplastikams gali būti priskiriami kopolimerai, polimerų mišiniai ir biokompozitai. Šiuo metu rinkoje yra daug skirtingų bioskaidžių polimerinių medžiagų. Daug dėmesio pritraukiantys yra termoplastikai iš poli(pieno rūgšties), krakmolo ir kitų polimerų mišinių.

Populiari bioskaidžių plastikų sudedamoji dalis yra gamtinis krakmolas ar jo mišinys su plastikliu. Krakmolas yra vienas iš svarbiausių gamtinių polimerų Žemėje. Tai natūrali medžiaga, gaunama iš atsinaujinančių šaltinių bei viena iš labiausiai paplitusių biomasės žaliavų, pasižyminčių žema kaina ir bioskaidumu. Kadangi gamtinis krakmolas nėra termoplastinis, jis gali būti konvertuojamas į termoplastiką, maišant jį su pakankamu kiekiu vandens ir plastiklio (pavyzdžiui., glicerolio).

Tiek gamtinio, tiek ir termoplastinio krakmolo pritaikomumas dėl didelio hidrofiliškumo ir neatsparumo aplinkos poveikiui yra menkas, todėl dėl didesnių vartojimo galimybių gamtinis ar plastifikuotas krakmolas yra maišomas su kitomis polimerinėmis medžiagomis. Krakmolo mišiniai yra plačiai paplitę ir gali būti derinami tiek su biologiškai skaidomais, tiek ir su biologiškai neskaidomais polimerais, pavyzdžiui, poli(pieno rūgštimi) ir polietilenu, atitinkamai. Krakmolas plastikiniuose gaminiuose užtikrina atsinaujinančių žaliavų panaudojimą, gali padidinti bioskaidumą ir sumažinti kainą. Dėl paminėtų priežasčių matyti, kad krakmolas yra itin perspektyvi žaliava tvarių plastikinių gaminių gamybai, todėl jo mišinių su įvairiais plastikais tyrimai yra itin aktualūs.

Darbo tikslas: suformuoti polietileno ir polilaktido biokompozitus su krakmolo priedais bei ištirti jų savybes.

Darbo uždaviniai:

1. rasti optimalias polietileno ir polilaktido biokompozitų su krakmolo priedais formavimo sąlygas;
2. ištirti suformuotų biokompozitų sudėtį, jų optines, termines bei mechanines savybes ir šių savybių priklausomybę nuo priedų tipo ir koncentracijos;
3. atlikti suformuotų biokompozitų hidrofiliškumo ir atsparumo aplinkos poveikiui tyrimus.

1. Literatūros apžvalga

1.1. Plastikai

Plastikai yra labiausiai naudojamos polimerinės medžiagos mūsų kasdieniame gyvenime, ypač pakavimo reikmėms. Plastikų gamyba pasaulyje nuolat didėja. 1950-aisiais metais ji siekė 1,5 mln. tonų, 1976-aisiais metais – 50 mln. tonų, 1989-aisiais metais – 100 mln. tonų, 2002-aisiais metais – 200 mln. tonų, 2006–2008-aisiais metais – 245 mln. tonų plastikų. Pasaulyje plastikų gamyba didėjo žymiai greičiau nei Europoje. Tai lėmė spartus plastikų gamybos plėtojimas Azijoje, kuris 2008-aisiais metais sudarė 93,1 mln. tonų, arba 38 % visos pasaulio produkcijos. Plastikų gamybą sudarė termoplastikai, reaktoplastikai, elastomerai, pluoštai [2]. Metinė naftos pagrindu pagamintų plastikų gamyba pastaraisiais metais gerokai viršijo 300 mln. tonų. Tai itin didelis gamybos mastas. Naftos pagrindu pagamintam plastikui reikia tvarių alternatyvų iš atsinaujinančių išteklių. Be to, neigiamas poveikis aplinkai, įskaitant anglies dioksido (CO₂) išmetimą ir plastiko ilgalaikį kaupimąsi aplinkoje dėl jo biologinio neskaidymo, yra reikšmingas nebioskaidžių plastikų naudojimo trūkumas [3].

Iš tikrųjų kasmet pasaulyje pagaminama apie 34 mln. tonų plastikinių atliekų, iš jų 93 proc. yra šalinamos sąvartynuose ir vandenynuose [1]. Nors kai kurios Europos Sąjungos (ES) narės uždraudė sąvartynus, tačiau reikia paminėti, kad maždaug 50 % plastikinių atliekų vis dar šalinamos į juos [3].

Siekiant sukurti tvarią aplinką ir užkirsti kelią netinkamam nebioskaidžių plastikų patekimui į aplinką, labai išaugo bioplastikų gamyba. Terminas *bioplastinė medžiaga* gali būti vartojamas apibūdinti plastikui, kuris yra biologiškai skaidus ir (ar) pagamintas iš atsinaujinančių išteklių, pavyzdžiui, poli(pieno rūgštis) (PLA), pohidroksialkanoatas (PHA), polibutilensukcinatas (PBS) [4].

1.2. Bioplastikai

Dėl klimato kaitos per pastaruosius 20 metų bioplastikai visame pasaulyje sulaukė nemažai vartotojų, investuotojų ir gamintojų dėmesio. Iš atsinaujinančių šaltinių gaminami bioplastikai gali padėti sumažinti priklausomybę nuo iškastinės žaliavos ir (ar) aplinkos taršos. Biokaidumas ir atsinaujinančių žaliavų naudojimas yra pagrindiniai jų panaudojimo privalumai, tačiau pastaruoju metu populiariau yra gaminti iš atsinaujinančių šaltinių gautus, tačiau nebūtinai bioskaidžius plastikus, nei naudoti bioskaidžias medžiagas, nes bioskaidūs polimerai yra brangesni ir trūksta jiems tinkamų kompostavimo įrenginių [5], [6].

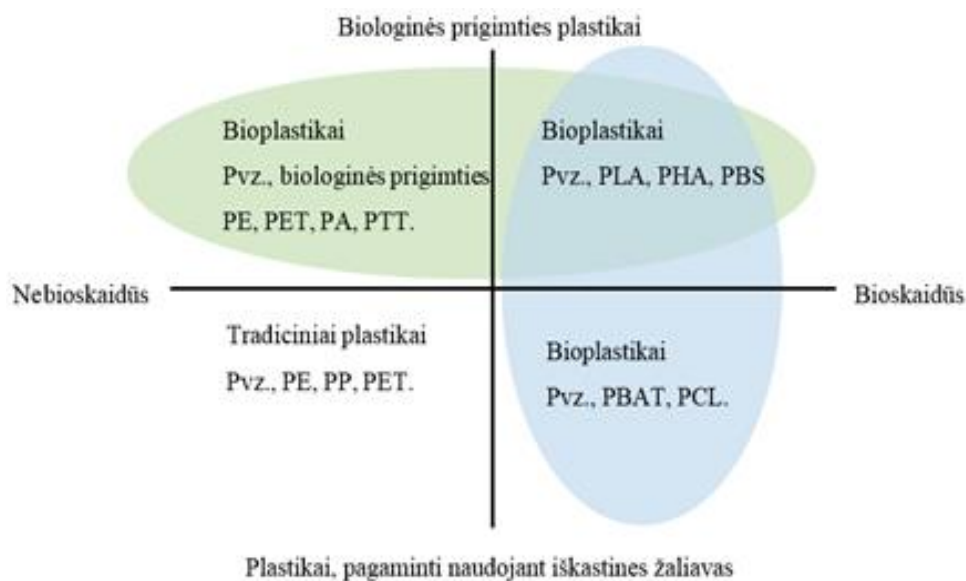
Terminas *biologinės prigimties* yra vartojamas, kai produktas ar jo dalis yra pagaminta iš biomasės, atsinaujinančių šaltinių. Biomasė, kuri naudojama bioplastikams gauti, yra kukurūzai, cukranendrės, celiuliozė [7].

Bioskaidumas yra cheminis procesas, kurio metu aplinkoje esantys mikroorganizmai medžiagą paverčia į natūralius, gamtoje randamus junginius, pvz., vandenį ar anglies dioksidą ir kompostą. Šiam procesui vykti nereikia jokių cheminių priedų. Bioskaidumo procesas priklauso nuo aplinkos, kurioje yra medžiaga, sąlygų (temperatūros, terpės sudėties ir pH, drėgmės ir kt.) [8].

Bioplastikai suskirstyti į tris pagrindines grupes:

- biologinės prigimties ar dalinai biologinės prigimties ir nebioskaidūs;
- biologinės prigimties ir bioskaidūs bioplastikai;
- plastikai, pagaminti naudojant iškastinę žaliavą ir bioskaidūs [8].

Bioplastikų suskirstymas į grupes pateikiamas 1.1 paveiksle.



1.1 pav. Pagrindinis bioplastikų skirstymas: bio-PE – biologinės prigimties polietilenas; bio-PET – biologinės prigimties polietilentereftalatas; bio-PA – biologinės prigimties poliamidas; bio-PTT – biologinės prigimties politrimetilentereftalatas; PLA – polilaktidas; PHA – polihidroksialkanoatai; PBS – poli(butileno sukcinatas); PBAT – polibutiratas; PCL – polikaprolaktonas; PE – polietilenas; PP – polipropilenas; PET – polietilentereftalatas

Bioskaidumas labiau priklauso nuo polimero cheminės struktūros nei nuo kilmės. Tam, kad plastikai būtų priskiriami prie biologinės kilmės pagal JAV žemės ūkio departamentą (angl. *United States Department of Agriculture*), jie turi būti iki visiškai arba didžiąja dalimi sudaryti iš biologinės kilmės žaliavų. Bioplastikams gali būti priskiriami kopolimerai, polimerų mišiniai ir biokompozitai. Žinomiausi bioplastikai rinkoje šiuo metu yra poli(pieno rūgštis), celiuliozės esteriai ir bioplastikai iš krakmolo ar baltymų. Šiuo metu visiškai atstoti vyraujančių naftos pagrindu pagamintų plastikų jie dar negalėtų dėl komercinių apribojimų, aukštos kainos, prastesnių bioplastikų savybių ir nepatikimo žaliavos tiekimo. Tačiau ši sritis yra sparčiai besiplėtojanti, o pagal dabartinius skaičiavimus tikėtinas per artimiausią dešimtmetį bioplastikų produkcijos augimas yra apie 30 % kasmet. Prognozuojama, kad iki 2020-ųjų metų bioplastikų gamyba sieks 3,5 mln. tonų per metus [4].

1.3. Bioskaidūs polimerai iš atsinaujinančių išteklių

Pagrindinės iš atsinaujinančių išteklių gaminamų bioskaidžių plastikų (įskaitant pagamintų cheminės sintezės iš biologinių monomerų metu ir naudojant natūralius ar modifikuotus mikroorganizmus) žaliavų grupės yra šios:

- poli(pieno rūgštis) (PLA);
- termoplastinis krakmolos (TPS), krakmolos sumaišytas su alifatiniais poliesteriais ir kopoliesteriais arba krakmolo esteriais, krakmolos sumaišytas su natūraliomis medžiagomis;
- mikrobiologinės prigimties poliesteriai – polihidroksialkanoatai (PHA), įskaitant valerijono, sviesto ir heksano rūgšties kopolimerus;
- celiuliozės esteriai, regeneruota celiuliozė;
- mediena ir kitos natūralios medžiagos [9].

Šiuo metu rinkoje yra daug skirtingų bioskaidžių polimerinių medžiagų. Daugiausia dėmesio pritraukiantys yra poli(pieno rūgštis), krakmolo ir kitų polimerų kompozitai, polihidroksialkanoatai ir naujos kartos celiuliozės plėvelės. Jie pasižymi gerų savybių visuma, taip pat suderinami su tradiciniais plastikais, todėl jų gamybos apimtys didėja [9].

PLA – alifatinis poliesteris, gaunamas polikondensacijos būdu kondensuojant pieno rūgštį, kuri gaunama iš kukurūzų krakmolo jį fermentuojant ir naudojant bakterijas. PLA gali būti naudojama gaminant:

- lanksčias pakuotes (orientuotas plėveles, užsandarinamas daugiasluoksnes plėveles);
- presuotas, tvirtas ir termiškai suformuotas plėveles;
- laminuotą popierių [9], [10].

Kadangi dėl prastų mechaninių savybių (trapumo) ir hidrofiliinio pobūdžio vieno krakmolo, kaip pakavimo medžiagos, negalima pritaikyti, krakmolo kompozitai gaunami į jų sudėtį įmaišius plastiklių arba kitų polimerinių priedų. Krakmolas gali būti modifikuotas mechaniškai ar chemiškai. Žinoma, kaip bioskaidi ir nebrangi medžiaga krakmolas labai plačiai naudojamas pakuočių gamybos srityje [11].

Polihidroksialkanoatai yra didelė kopolimerų grupė, pasižyminti tiek minkštų, tiek kietų medžiagų savybėmis, priklausomai nuo jų struktūros. PHA gali būti maišomi su kitais bioskaidžiais polimerais suformuojant bioskaidžius mišinius. PHA gali būti naudojami gaminant kalandrinės dangas ir injekciniu būdu išliejamus gaminius [10].

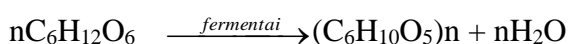
Kompostuotinos celiuliozės plėvelės tampa vis plačiau naudojamos. Svarbiausios šių medžiagų savybės yra šios:

- geros barjerinės savybės deguoniui ir kvapams;
- barjerinės savybės vandens garams;
- terminis ir cheminis atsparumas bei atsparumas riebalams;
- natūralios antistatinės savybės [9].

1.4. Krakmolas

1.4.1. Krakmolo sandara

Krakmolas yra vienas iš svarbiausių gamtinių polimerų Žemėje. Tai polisacharidas, kuris susidaro iš D-gliukozės vienetų – homogliukanų [12]. Krakmolo susidarymo augaluose procesas gali būti aprašomas tokia lygtimi:

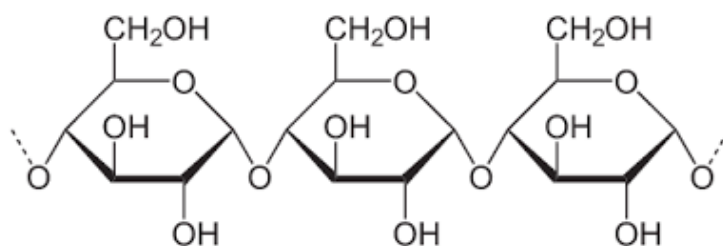


Krakmolą sudaro du polisacharidai: amilozė ir amilopektinas. Skirtingų augalų krakmole randami skirtingi kiekiai šių polisacharidų, tai parodyta 1.1 lentelėje [13].

1.1 lentelė. Amilozės ir amilopektino kiekis skirtingų rūšių krakmole [13]

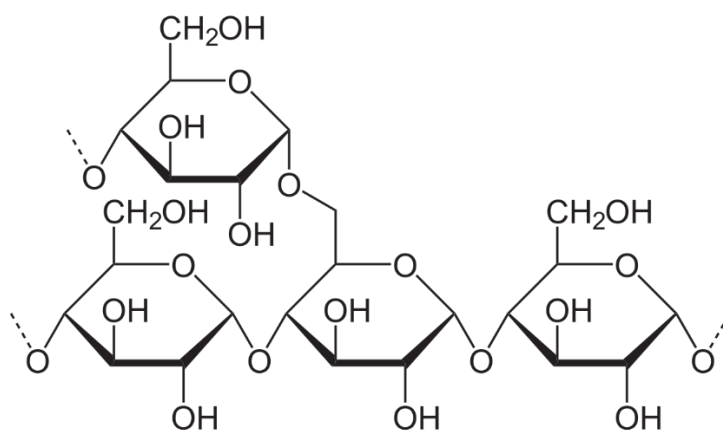
Kraskmolas	Amilozės kiekis, %	Amilopektino kiekis, %
Bulvių	19–22	78–81
Kviečių	24	76
Kukurūzų	21–23	77–79
Ryžių	17	83

Amilozė – linijinis polimeras (žr. 1.2 lentelė), sudarytas iš D-gliukopiranozės anhidridų (200–2000 elementarių grandžių), sujungtų 1,4- α -gliukozidiniais ryšiais. Amilozės grandinės fragmentas pavaizduotas 1.2 paveiksle [13].



1.2 pav. Amilozės grandinės fragmentas [13]

Amilopektinas – šakotas polimeras (žr. 1.2 lentelė). Amilopektino pagrindinės grandinės ir šoninių atšakų struktūra tokia pati kaip ir amilozės. Šoninės atšakos prijungtos prie pagrindinės grandinės α -ryšiu 1→6. Amilopektino grandinės fragmentas pavaizduotas 1.3 paveiksle [13].



1.3 pav. Amilopektino grandinės fragmentas [13]

Kraskmolo molekulių hidroksigrupės yra linkusios sudaryti vandenilinius ryšius, dėl kurių makromolekulės susisuka į labai kompaktiškas spirales.

1.2 lentelė. Amilozės ir amilopektino fizikocheminės savybės [14]

Savybė	Amilozė	Amilopektinas
Molekulinė masė	50 00–200 000	Nuo 1 iki kelių milijonų
Glikozidiniai ryšiai	Dažniausiai (1,4)- α -D-	(1,4)- α -D- ir (1,6)- α -D-
Retrogradacija	Didelė	Maža
Produktai susidarantys veikiant β -amilaze	Maltozė	Maltozė, β -limituojantis dekstrinas
Produktai susidarantys veikiant γ -amilaze	D-gliukozė	D-gliukozė
Molekulės forma	Linijinė	Šakota

1.4.2. Krakmolo tirpumas vandenyje

Amilozė ir amilopektinas yra mažai tirpūs šaltame vandenyje. Amilozė sudaro tikrąjį tirpalą, amilopektinas – koloidinį. Amilopektinas ištirpsta tik karštame vandenyje esant slėgiui, o ištirpęs sudaro klampus tirpalus. Amilozės tirpalai yra nestabilūs, po kurio laiko juose iškrenta kristalinės nuosėdos, o amilopektino tirpalai, atvirkščiai, yra labai stabilūs. Krakmolas šaltame vandenyje netirpsta, tačiau brinksta. Šildant krakmolo vandeninę suspensiją susidaro klampus koloidinis tirpalas – kleisteris. Šio proceso metu įvyksta fazių atsiskyrimas tarp amilozės bei amilopektino ir susiformuoja išbrinkusios granulės. Toliau kaitinant krakmolo ir vandens suspensiją prasideda granuliu irimas ir tirpalo klampa ima mažėti, toks procesas vadinamas geliacija. Krakmolo dispersijai atvėsus, amilozės fazė atsiskiria ir susikristalina. Toks procesas užtrunka nuo kelių minučių iki kelių valandų ir taip susiformuoja gelis. Amilopektino rekristalizacija užtrunka daug ilgiau, net iki kelių parų. Tokie procesai vadinami krakmolo retrogradacija [15].

1.4.3. Krakmolo šaltiniai ir panaudojimas

Krakmolas yra pagrindinė kultūrinių augalų: bulvių, rugių, kviečių, kukurūzų, ryžių sėklų sudaromoji dalis. Tai natūrali medžiaga, gaunama iš atsinaujinančių šaltinių bei viena iš labiausiai paplitusių biomasės žaliavų. Minėtųjų augalų sėklose krakmolas sudaro 60–90 % sausų medžiagų kiekio. Krakmolas augaluose atlieka energijos kaupimo funkciją. Jis yra kaupiamas augalų ląstelėse 2–100 μ m skersmens sferinių granuliu pavidalu. Sėklos dygstant, krakmolas skaidomas į maltozę, kuri naudojama kaip energijos šaltinis. Krakmolas skaidomas veikiant fermentui amilazei (daug šio fermento yra sudygusiuose grūduose, seilėse, skrandžio sultyse) [16].

Gamtinis krakmolas (GK) yra plačiai paplitusi ekonomiškai žaliava, tačiau iš prigimties krakmolas netinkamas kai kurių produktų gamybai. Kai krakmolas naudojamas kaip tirštiklis, temperatūros ar pH pokyčiai gali sukelti molekulių nestabilumą dėl kurių pasikeistų klampumas, tekstūra. Siekiant pašalinti esamus defektus ar gauti naujų savybių turi būti pakeistos krakmolo cheminės ar fizikinės savybės. Krakmolas maisto produktuose yra naudojamas kaip tirštiklis, gelinimo agentas. Popieriaus pramonėje modifikuotas krakmolas naudojamas kaip rišiklis. Katijoninių pakaitų turintis krakmolas gali surišti neigiamą krūvį turinčias celiuliozės makromolekules. Krakmolas suteikia popieriui lygų paviršių, didina stiprumą, suriša pigmentų daleles. Iš GK ir jo cheminių reakcijų (oksidinimo, hidrolizės, esterifikavimo) metu gautų produktų gaminami bioiriantys putų plastikai maisto

produktams pakuoti siekiant padidinti jų fragmentaciją ir degradaciją. Termoplastinis krakmolos ir polimeriniai krakmolo kompozitai gali pakeisti ar sumažinti naftos naudojimą [13].

Biopolimerai iš polisacharidų yra perspektyvi alternatyva įprastų, biologiškai neskaidžių plastikų vartojimui, kuri plačiai analizuojama mokslininkų. Šis polisacharidas yra universalus, jo maža kaina, platus prieinamumas ir yra visiškai kompostabilus, suiręs nepalieka jokių toksinių likučių. [12].

Krakmolo pagrindu pagamintoms medžiagoms būdingi tam tikri trūkumai, pavyzdžiui, prastos perdirbimo galimybės ir savybės (silpnos mechaninės savybės, prastas ilgalaikis stabilumas ir didelis jautrumas vandeniui) [17]. Termoplastinis hidrofiliškas krakmolos yra jautrus drėgmės poveikiui, dėl to kinta jo matmenys ir mechaninės savybės. Be to, krakmolo makromolekulių retrogradacija ir kristalizacija sukelia nepageidaujamus jo termomechaninių savybių pokyčius [12].

Esant daugiau nei 50 % krakmolo gaminio masėje, laikoma, jog gaminyje yra pagamintas krakmolo pagrindu. Jei polimero masėje krakmolo yra mažiau nei 50 %, pagamintas jis vadinamas biologiškai skaidžiu polimeru. Krakmolos pagal kiekį masėje skirstomas į kategorijas.

- Krakmolos, kaip plastiko užpildas. Krakmolos naudojamas, kaip bioskaidus užpildas siekiant pagreitinti įprasto plastiko irimą po panaudojimo. Tokia medžiaga nėra visiškai bioskaidi.
- Chemiškai modifikuotas krakmolos. Tam naudojamas riebalų rūgščių chloridas.
- Plastifikuotas termoplastinis krakmolos. Naudojami plastikliai siekiant padidinti polimero lankstumą ir atsparumą smūgiams.
- Krakmolos maišomas su biologiškai skaidžiais polimerais (PLA, PHA ir kt.).
- Taikant biotechnologinius metodus, krakmolos konvertuojamas į žaliavą kitų biopolimerų sintezei (fermentacijos būdu iš krakmolo gaunama pieno rūgštis, o po polikondensacijos proceso gaunamas polilaktidas) [18].

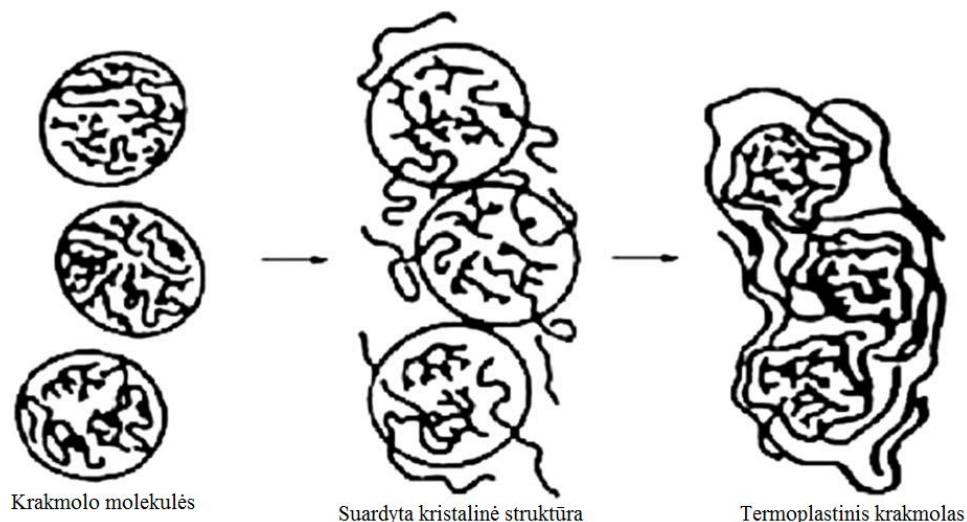
1.4.4. Termoplastinis krakmolos

Bioplastikai iš krakmolo, kaip ir daugelis kitų polimerų, gali būti pagaminti ekstruzijos, liejimo ir termoformavimo būdu. Šis polimeras sukėlė didelį susidomėjimą, gaminant biologiškai skaidomus termoplastinius gaminius. Nors krakmolos ir nėra visiškai termoplastinis, tačiau jis gali būti konvertuojamas į termoplastiką, maišant jį su pakankamu kiekiu vandens ir (ar) plastiklio (paprastai poliolio, pvz., glicerolio, sorbitolio) [19].

Gamtinis krakmolos negali būti išlydytas, todėl negali būti apdorojamas, kaip termoplastikas. Tačiau krakmolo granulės gali būti termiškai plastifikuojamos vykstant geliacijos procesui [20]. Sumaišius krakmolą su ribotu vandens kiekiu ir veikiant karščiu bei šlytimi, vyksta granuliuose destrukūrizacija. Toks homogeninis lydinys, žinomas, kaip termoplastinis krakmolos (TPS), kuris turi termoplastikams būdingas charakteristikas [21].

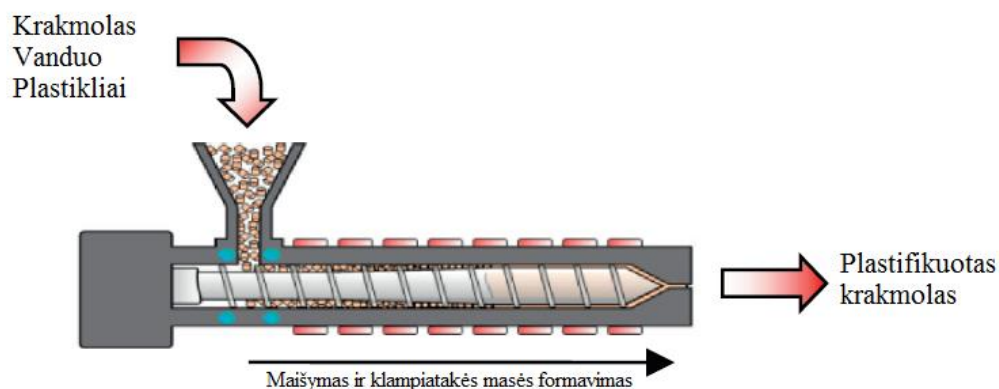
Šiuo metu panaudojant įvairius moksliniais tyrimais paremtus krakmolo modifikavimo metodus, siekiama gauti termoplastines savybes turinčią medžiagą. Tai pasiekama gamtinę krakmolą maišant su plastikliais aukštoje temperatūroje ir veikiant šlyties jėgoms, kad pradinė krakmolo struktūra būtų visiškai arba iš dalies suardyta. Tai atliekama siekiant suardyti kristalines sritis ir sumažinti tarpmolekulinę sąveiką, t.y. vandenilinių jungčių skaičių. Kristalinės sritys suardomos dviem etapais, pirmuoju – krakmolo dalelių brinkimas stebimas esant 60–70 °C temperatūrai. Taip sumažinama makromolekulių orientacija, nepaisant žybaus klampumo didėjimo. Antrasis žingsnis stebimas

temperatūrai esant virš 90 °C, pasireiškiantis dideliu brinkimu ir tirpimu, rodantis krakmolo granulių vientisumo sumažėjimą. Jei šiame etape yra naudojama pakankama šlyties energija, išbrinkusios granulės paprastai suardomos ir taip susidaro termoplastinė medžiaga – termoplastinis krakmolas [22], [23]. Kristalinės struktūros suardymas ir amorfinės termoplastinės medžiagos susidarymas pavaizduotas 1.4 paveiksle [12].



1.4 pav. Krakmolo geliacijos procesas [12]

Paprastai TPS gavimui naudojamas ekstruderis. Vienos pakopos procese dviejų sraigtų ekstruderis yra pildomas gamtiniu krakmolu, pilamas vanduo ir plastiklis. Vandens perteklius dažniausiai pašalinamas vakuuminiu siurbliu, kad būtų išvengta putų susidarymo produkte. Procesas pavaizduotas 1.5 paveiksle [24].



1.5 pav. Termoplastinio krakmolo gavimas naudojant ekstruderį [24]

1.4.5. Termoplastinio krakmolo gavimui naudojami plastikliai

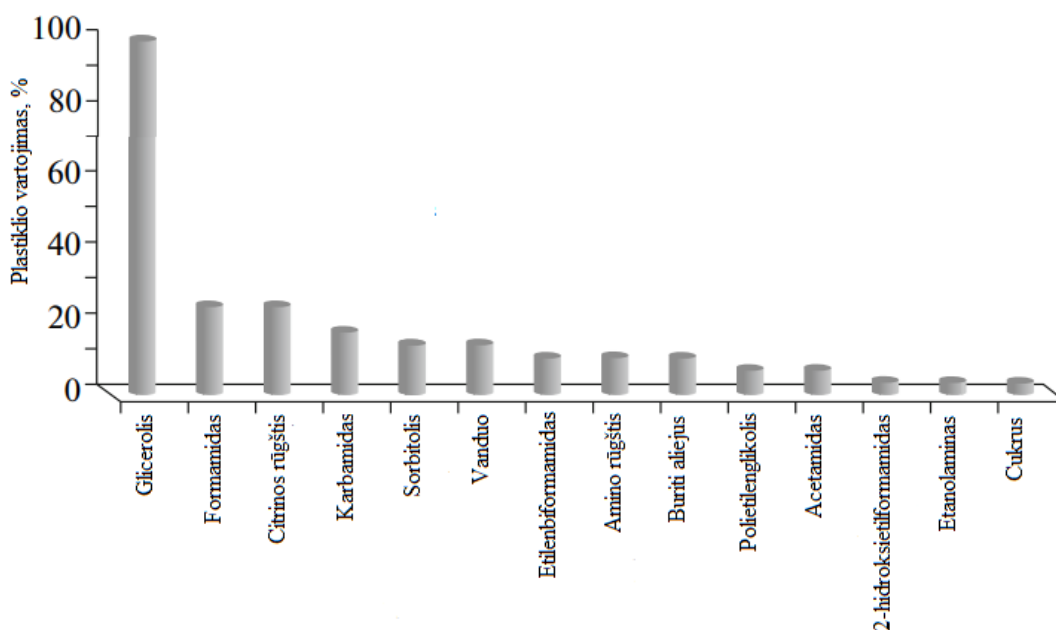
Paruoštų TPS gaminių savybės priklauso nuo krakmolo kilmės ir TPS paruošimo procedūros parametru, taip pat galutinio TPS gaminio savybės labai priklauso nuo mišinyje esančių priedų. Ruošiant termoplastinį krakmolą neišvengiamas žingsnis yra plastiklių pridėjimas. Plastiklio vaidmuo – vandenilinių jungčių tarp makromolekulių sumažinimas ir laisvojo tūrio padidinimas. Plastiklių ir drėgmės kiekis turi tiesioginę įtaką stiklėjimo temperatūrai. Sausojo gamtinio krakmolo stiklėjimo temperatūra yra 242,14 °C, o turinčio 13 % drėgmės ši vertė yra apie 56 °C. Panašus poveikis buvo pastebėtas ir esant kitoms vandens koncentracijoms arba kitos rūšies plastikliams [25].

Nustatyta, kad mechaninės TPS savybės yra glaudžiai susijusios su plastiklių – vandens ir, pavyzdžiui, glicerolio, kiekiu. Galima pastebėti, kad daugelį mechaninių savybių galima pasiekti keičiant plastiklio kiekį. Stiklėjimo temperatūra, stipris tempiant ir tampros modulis mažėja didėjant bendram plastiklių kiekiui. O pailgėjimas tempiant iš pradžių padidėja, bet galiausiai pradeda mažėti didėjant plastifikuojančios medžiagos kiekiui [26].

Stiklėjimo temperatūra (T_g) yra labai svarbi, termoplastikų panaudojimą lemianti savybė. 1.3 lentelėje parodytos plastifikuoto krakmolo T_g vertės, kurios nustatytos naudojantis DSC¹ tyrimu. Nustatyta, jog didesnę glicerolio koncentraciją turintis TPS pasižymi mažesne T_g verte, o krakmolo T_g reikšmės be plastiklio yra didesnės nei krakmolo ir glicerolio mišinių [21]. 1.6 paveiksle pavaizduotas Damasko universiteto mokslininkų tyrimų rezultatais pagrįstas kitų plastiklių vartojimo su populiariausiu – gliceroliu (atskaitos taškas - glicerolis) palyginimas [27].

1.3 lentelė. Krakmolo įvairiais kiekiais sumaišyto su gliceroliu stiklėjimo temperatūros reikšmės

Glicerolio koncentracija sausame krakmole, %	Stiklėjimo temperatūra (T_g), °C
0	242,14
15	229,26
20	217,9
30	187,65
40	177,03



1.6 pav. TPS plastiklių vartojimo palyginimas su gliceroliu [27]

Vanduo yra paprasčiausia sudedamoji dalis TPS paruošimui, tačiau vandeniu plastifikuotas krakmolas pasižymi prastomis mechaninėmis savybėmis, daugiausiai dėl didelio trapumo [12]. Be vandens, kuris visuomet yra pirminis plastiklis, dažniausiai naudojamas plastiklis yra glicerolis (dėl

¹ DSC(angl. *differential scanning calorimetry*) – diferencinė skenuojančioji kalorimetrija.

aukštos virimo temperatūros ir žemos kainos), tačiau yra ir kitų jo rūšių, pavyzdžiui, polioliai, glikoliai, formamidas, karbamidas, acetamidas, citrinų rūgštis arba maleino rūgštis, fosforas ir jo junginiai bei kiti [28], [21].

Plastiklis parenkamas atsižvelgiant į reikiamas TPS gaminio fizikines savybes, kurios yra svarbios visais aspektais, pvz., apdirbimas, stabilumas, atsparumas aplinkai, ypač drėgmei ir biologinis skaidumas. Paprastai galima teigti, kad pagrindinis parametras yra vandenilinės jungties, susidariusios tarp plastiklio ir krakmolo hidroksigrupės, stiprumas, kuris turi būti didesnis lyginant su tarpmolekulinėmis jungtimis tarp krakmolo grandinių [29].

Naudojant plastiklius, kurių sudėtyje yra hidroksigrupių turinčių glikolių arba poliolių (sorbitolio, ksilitolio, maltitolio), jų molekulinė masė yra svarbus veiksnys. TPS, kurio sudėtyje yra didesnę molekulinę masę turinčių plastiklių, yra stipresnis, trapesnis ir pasižymi didesniu stipriu tempiant [23].

Galimas ir neigiamas plastiklių poveikis, nes daugelis medžiagų, naudojamų krakmolo plastifikavimui, pačios yra hidrofiliškos ir gali padidinti plastiko hidrofiliškumą. Mokslininkai nustatė, kad didėjant plastiklio kiekiui, didėja ir medžiagos sugeriamo vandens kiekis, tai yra vandens absorbcija. Esant tam tikram plastifikuojančios medžiagos kiekiui (pavyzdžiui, daugiau, kaip 18 % glicerolio), iš vandenyje patalpinto bandinio, nuo krakmolo atsiskiria plastiklis, todėl bandinio masė pradeda mažėti [26].

Mokslininkai pasiūlė plastifikavimo strategiją, kuri apimtų ekologiško plastiklio, gauto iš augalinių aliejų, pavyzdžiui, saulėgražų išspaudų, linų sėmenų aliejų, naudojimą. Taip produkto sudedamosios dalys įgyja suderinamumą. Taip pat neseniai buvo išnagrinėta galimybė naudoti glicerolio ir sorbitolio mišinį su skirtingu saulėgražų aliejaus kiekiu. Buvo įrodyta, kad aliejaus buvimas ne tik padidina barjerines savybes vandens garams, bet ir pagerina krakmolo plėvelių mechanines savybes [30].

1.4.6. Mišiniai su krakmolu

Dėl didesnių vartojimo galimybių gamtinis ar jau plastifikuotas krakmolai yra maišomas su kitomis medžiagomis. Krakmolo mišiniai yra plačiai paplitę ir tiriami tiek su biologiškai skaidomais, tiek su biologiškai neskaidomais polimerais, tokiais kaip polietilenas (PE), polipropilenas (PP), polistirenas (PS), poliprolaktonas (PCL), polilaktidas (PLA), polibutilensukcinatas (PBS) ir kiti [31].

Sintetinių polimerų mišiniai su krakmolu šiuo metu vis dar tyrinėjami bei tobulinami. Šie mišiniai gali būti paruošti taip, kad jie būtų biologiškai skaidūs. Populiarios yra polimerinės plėvelės, kurios gaminamos iš mažo tankio polietileno (LDPE) ir krakmolo [32].

PE yra vienas iš svarbiausių tradicinių polimerų, jis pasižymi puikiu cheminiu atsparumu rūgštimis, šarmams ar druskomis. Kitos polietileno savybės, dėl kurių plačiai paplitęs jo naudojimas yra žema kaina, paprasta gamyba, puikios elektroizoliacinės savybės, tvirtumas ir lankstumas net esant žemoms temperatūroms, neturi kvapo, netoksiškas bei pasižymi pakankamai mažu pralaidumu vandens garams [32].

Plėtojant plastikų pramonę vis labiau pageidaujama, kad mišinys krakmolai/polietilenas pasižymėtų geru skaidumu ir suderinamumu. Krakmolai yra labai hidrofiliškos medžiagos. Jis dažnai naudojamas, kaip skaidomasis priedas, gaminant polietileno plėvelę. Polietilenas tuo tarpu yra atsparus

mikrobams. Biologinio skaidymo greitis yra susijęs su molekuline mase (kuo didesnė molekulė, tuo mažesnė biologinio skaidymo galimybė). Didelis skirtumas tarp krakmolo ir polietileno savybių lemia prastą krakmolo/polietileno mišinių suderinamumą [32].

Krakmolo įmaišymas į polietileno gaminius buvo išbandytas ir naudojamas, kaip priemonė pagerinti gaminio bioskaidumą, išlaikant geras mišinių savybes. Buvo įrodyta, kad į žemo tankio PE pridėdant krakmolo mišinio biologinio skilimo greitis padidėja iki 65 % po dviejų savaičių biologinio skaidymo [33].

Kita vertus, medžiagos, gautos maišant sintetinius polimerus su natūraliais polimerais, gali potencialiai pakenkti aplinkai, daryti žalą ekonominiams ir socialiniams aspektams. Krakmolo įmaišymas sumažina sintetinių plastikų perdirbamumą [34], [33].

Polilaktidas gaminamas iš atsinaujinančių išteklių. Tai biologiškai skaidus ir kompostuojamas, netoksiškas, bet neturi gerų mechaninių savybių kaip kiti įprasti komerciniai plastikai. PLA yra trapus, o tai trukdo jo naudojimui medicinos reikmėms, pavyzdžiui, ortopedinei ir dantų chirurgijai [32]. Krakmolo/PLA kompozitai sėkmingai naudojami įvairiose srityse, pavyzdžiui, iš jų gaminamos pakuotės, greito maisto dėžutės ir augalų vazonai [35]. Įvairūs PLA mišiniai vis dar tiriami, siekiant pagerinti jų termines ir mechanines savybes [32].

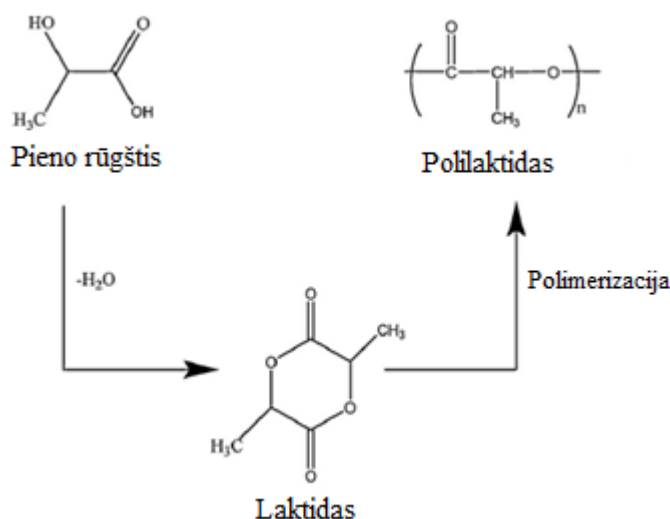
1.5. Poli(pieno rūgštis)

1.5.1. Poli(pieno rūgšties) gavimas, cheminė struktūra ir panaudojimas

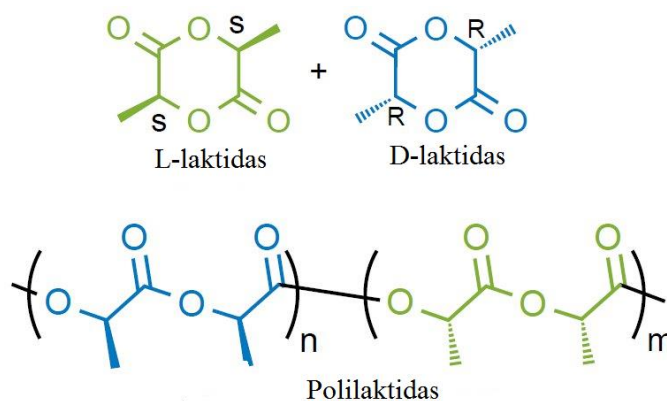
Pieno rūgštis – poli(pieno rūgšties) monomerinis statybinis blokas, gaminamas iš augalinių šaltinių tokių, kaip cukrus (cukranendrių, runkelių ir panašiai) arba krakmolo (pavyzdžiui, kukurūzų, kviečių ar ryžių). Taip pat gali būti gaunama fermentacijos būdu naudojant bakterijas arba taikant cheminės konversijos metodą. Pieno rūgštis egzistuoja dvejose optinių izomerų formose (žr. pav. 1.8), t.y. L- ir D-pieno rūgštis. L-pieno rūgštis suka poliarizuotos šviesos plokštumą pagal laikrodžio rodyklę, o D-pieno rūgštis suka ją prieš laikrodžio rodyklę.

Pieno rūgšties polimerizacija į PLA gali būti pasiekta tiesioginiu kondensacijos procesu, kuris apima tirpiklius esant aukštam vakuumui. Tirpiklio neturinčiame procese iš pradžių sudaromas ciklinis tarpinis junginys, kuris vadinamas laktidu. Tuomet vykdoma polilaktido sintezė ciklinio laktido žiedo atidarymo polimerizacijos būdu. Pastaroji schema pateikta 1.7 paveiksle [36].

Yra daug skirtingų būdų, kaip susintetinti PLA, bet laktido žiedo atidarymo polimerizacija yra paplitusi labiausiai. Laktido polimerizacija lemia pusiau kristalinių PLA polimerų susidarymą. PLA turi tris skirtingas struktūras: poli(L-laktidas) (PLLA), poli(D-laktidas) (PDLA) ir poli(D, L-laktidas). Šios trys struktūros pavaizduotos 1.8 paveiksle. Pakuotėms yra plačiai naudojamas poli(D, L-laktidas) su 90% L-laktido. D-laktido koncentraciją reikia didinti gaminant PLA polimerus su didesniu kristalinių sričių kiekiu ir PLA plėvelės pasižyminčias geresniu terminiu stabilumu, mechaniniu atsparumu ir barjerinėmis savybėmis. Tačiau PLA turinti didelę D-laktido koncentraciją šiandien nėra komerciškai perspektyvi dėl savo didelių kaštų. Be to, PLLA ir PDLA stereokompleksas turi aukštesnę lydymosi temperatūrą ir didesnę mechaninį stiprumą bei cheminį stabilumą [6].



1.7 pav. Polilaktido gavimo schema



1.8 pav. L-laktido, D-laktido ir polilaktido cheminė struktūra

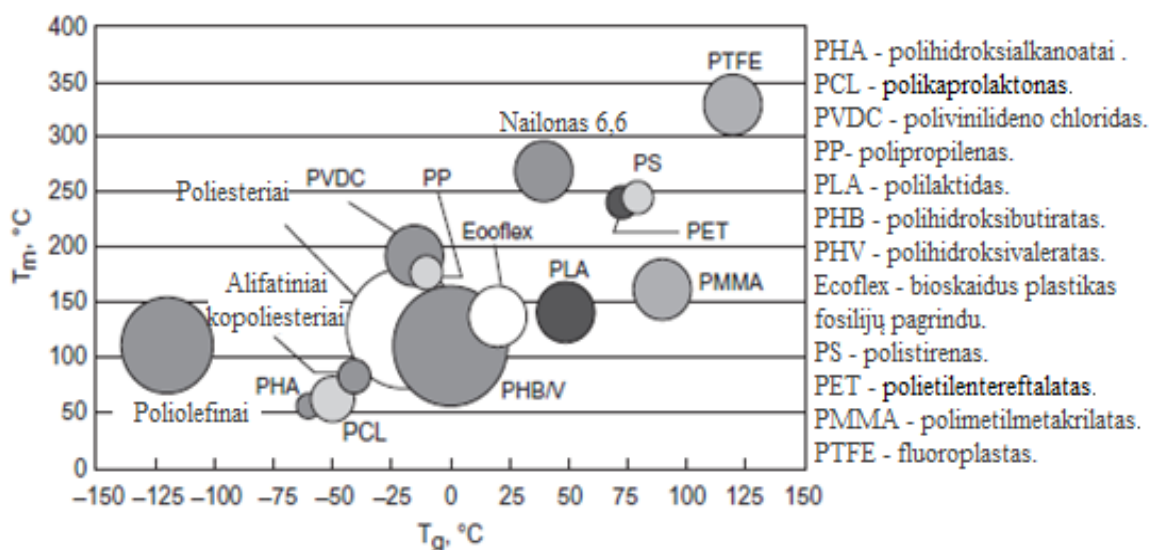
Poli(pieno rūgštis) yra termoplastinis, kompostuotinas ir biologiškai suderinamas polimeras iš atsinaujinančių išteklių, pavyzdžiui, iš kukurūzų, cukrinių runkelių ar bulvių krakmolo. Jis yra naudojamas biomedicinos srityje – žaizdų gydymui, protezavimo implantams, kaulų chirurgijoje. Pasitelkiant naujas technologijas ir didelio masto gamybą, PLA taip pat naudojama ir pakavimo medžiagoms, ypač maisto produktų pakuotėse. Šis polimeras atlieka pagrindinį vaidmenį mažinant neatsinaujinančių ir biologiškai neskaidžių atliekų vartojimą. Maistas PLA pakuotėse yra saugus ir nekelia pavojaus vartotojams [4], [21].

PLA dėl mažų gamybos sąnaudų ir pritaikomumo pluoštams dabar tiriamas, kaip vienas iš perspektyviausių tekstilinių biologinių polimerų. Jis gali būti naudojamas trikotažiniams audiniams, neaustiniams tekstilės gaminiams, galvos atramoms, transporto priemonių sėdynėms, brezentams, neaustinėms servetėlėms, automobilių ir buities reikmėms naudojamoms servetėlėms, rankšluosčiams, vystyklams ir panašiai. PLA taip pat naudojamas namų/biuro baldų sektoriuje, pavyzdžiui, gaminami kilimai, plytelės, užuolaidos, pagalvėlių užvalkalai, čiužiniai ir kiti [21].

1.5.2. Poli(pieno rūgštis) fizikinės savybės

Poli(pieno rūgštis) gaminių formavimui naudojami įvairūs būdai: injekcinis liejimas, ekstruzija, termoforavimas, pluoštų verpimas ir plėvelės liejimas [36]. Ji turi geresnes terminio apdorojimo galimybes, lyginant su kitais bioplastikais, pvz., polihidroksialkanoatais (PHA), polietilenglikoliu

(PEG) arba poli(ϵ -kaprolaktonu) (PCL). 1.9 paveiksle PLA stiklėjimo temperatūros (T_g) ir lydymosi temperatūros (T_m) vertės lyginamos su šiomis kitų polimerų vertėmis. Matyti, jog PLA turi ganėtinai aukštą T_g ir žemą T_m palyginti su kitais termoplastikais. PLA turi panašias savybes, kaip celofanas, polistirenas (PS) ar polipropilenas (PP) [6].



1.9 pav. Plastikų lydymosi (T_m) ir stiklėjimo (T_g) temperatūrų palyginimas [6]

PLA stipris tempiant ir elastingumas yra panašus į polietilentereftalato (PET). PLA butelis yra panašus į įprastą PET butelį. Jo gamybai reikia 44 % mažiau anglies dioksido ir sunaudojama 36 % mažiau energijos lyginant su PET butelio gamyba [6].

PLA yra labai trapi medžiaga, tačiau iki trūkimo pailgėja mažiau nei 10 %. Jo pakankamai maža deformacija trūkimo metu, didelis tampros modulis ir hidrofiliskumas apribojo jo taikymą gaminant pakuotes. Taip pat PLA turi prastesnes barjerines savybes dujoms lyginant su PET. Taip pat mažas PLA lydalo stipris sukuria apribojimus lydymo proceso metu. Kai kurių gaminių gamybai reikalingas didelis lydalo stipris [6].

1.5.3. Mišiniai su poli(pieno rūgštimi)

Vienas iš pagrindinių bioplastikų gamintojų “NatureWorks” teigia, jog PLA pasižymi dideliu blizgumu, skaidrumu, panašiu į poliestireno plastiką. Taip pat šio bioplastiko pakankamai neblogos ir barjerinės savybės. Kaip pagrindinius PLA trūkumus gamintojas įvardija pakuotės iš PLA trapumą ir žemą lydymosi temperatūrą. [38].

Papildomos medžiagos naudojamos siekiant pagerinti PLA gaminių savybes. Geras priedų ar užpildų pasiskirstymas poli(pieno rūgšties) matricoje yra būtinas norint gaminti PLA kompozitines plėveles. Į jos matricą gali būti įmaišytos įvairios medžiagos, pavyzdžiui, plastikliai, kiti polimerai, anglies nanovamzdeliai ir krakmolos. Modifikuotas PLA su 2-metakriloksietilo izocianatu (MOI) pasižymi geresnėmis mechaninėmis ir terminėmis savybėmis. MOI/PLA kompozicija turėjo 20 kartų didesnę pailgėjimo vertę nei gryno PLA bandinys [37].

Vykdam kopolimerizaciją, gali būti gauti PLA ir kitų biopolioesterių kopolimerai. Buvo susintetinti polilaktidas/poliizoprenas/polilaktidas termoplastiniai elastomerai įvairiomis kompozicijomis. Kopolimerai pasižymėjo puikiais elastomerams būdingomis savybėmis. PLA taip pat gali būti

sumaišomas su kitais bioplastikais, pavyzdžiui, PHA, PCL, PBS ir poli(butileno adipato-ko-terftalatu) (PBAT). Gauti polimerų mišiniai pasižymi geresniu lankstumu ir stiprumu [37], [6].

Siekiant pagerinti PLA stiprumą, atsparumą plyšimui, kaip priedas gali būti naudojamos ir nanodalelės. Pastaruoju metu atliekamais bandymais siekiama, kad bioskaidus būtų ne tik pats polimeras, bet ir jame esantys priedai. Remiantis atliekamų kompostavimo tyrimų rezultatais manoma, jog nanodalelės biopolimerų bioskaidumui ir kompostuojamumui neigiamos įtakos nedaro. Tačiau šios srities plėtojimas reikalauja dar daug mokslinių tyrimų [39].

1.6. Darbo aktualumo pagrindimas

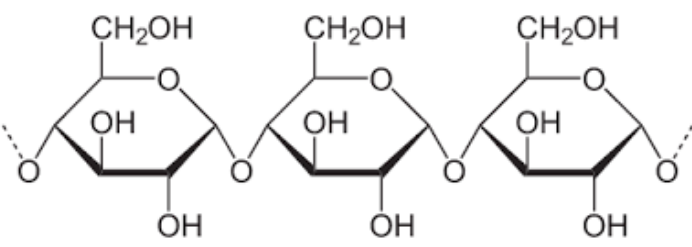
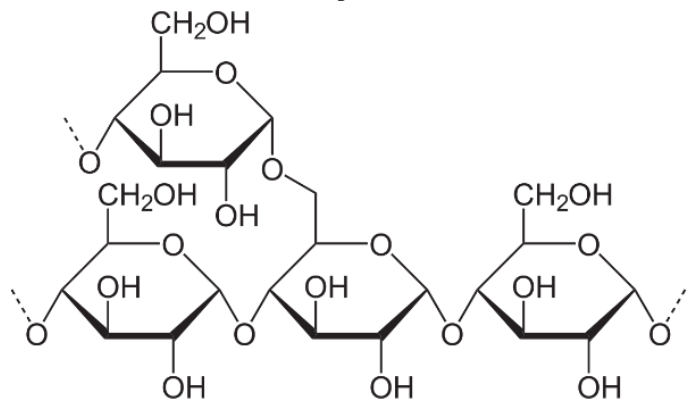
Krakmolo mišiniai yra plačiai paplitę tiek su biologiškai neskaidomais, tiek su biologiškai skaidomais polimerais, tokiais kaip polietilenas (PE) ir polilaktidas (PLA) [31]. PE yra vienas iš svarbiausių tradicinių polimerų, jis pasižymi puikiu cheminiu atsparumu rūgštims, šarmams ar druskomis, žema kaina, paprasta gamyba, puikiomis elektroizoliacinėmis savybėmis, tvirtumu ir lankstumu net esant žemoms temperatūroms, neturi kvapo, netoksiškas bei pasižymi pakankamai mažu pralaidumu vandens garams. Tačiau plėtojant plastikų pramonę vis labiau pageidaujama, kad mišinys krakmolas/polietilenas pasižymėtų geru skaidumu ir suderinamumu, o tai gana sudėtingas uždavinys [32]. Todėl siekiant gauti visiškai bioskaidų plastiką gaminami ir tiriama PLA kompozitai. PLA yra biologiškai skaidus ir kompostuojamas, gaminamas iš atsinaujinančių išteklių, netoksiškas polimeras. Tačiau jis neturi gerų mechaninių savybių, kaip kiti populiarūs plastikai, pavyzdžiui, PE [32]. Todėl yra tikslinga gaminti bei tirti tiek PE, tiek PLA mišinius su priedais, kurių pagrindą sudaro gamtinis krakmolas.

2. Medžiagos ir tyrimų metodai

2.1. Naudotos medžiagos

Tyrimuose naudotos medžiagos yra pateiktos 2.1 lentelėje. Prieš naudojimą medžiagos nebuvo papildomai grynintos.

2.1 lentelė. Tyrimams naudotos medžiagos

Medžiaga, gamintojas, šalis	Cheminė formulė
Kviečių krakmolas, Amilina, Lietuva	<p style="text-align: center;">Amilozė</p>  <p style="text-align: center;">Amilopektinas</p> 
Polietilenas (mažo tankio), Sabic, Olandija	$\left[\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array} \right]_n$
Poli(pieno rūgštis), Nutureplast, Prancūzija	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{O}-\text{CH}-\text{C} \\ \\ \text{O} \end{array} \right]_n$
Glicerolis, Reachem, Slovakija	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{CH}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$

2.2. Tyrimų metodai

2.2.1. Termoplastinių mišinių ruošimas

Mišinių ruošimui buvo naudotas polietilenas, poli(pieno rūgštis), gamtinis krakmolos, glicerolis ir vanduo. Krakmolos prieš ekstrudavimą vieną parą džiovinamas 105 °C temperatūroje, taip gaunamas absoliučiai sausas krakmolos. Termoplastinio krakmolos (TPS) sudėtis pateikta 2.2 lentelėje. Jis gaunamas dozuojant rankiniu būdu absoliučiai sauso gamtinio krakmolos, glicerolio ir vandens mišinį į ekstruderį. TPS ekstruzija buvo vykdoma palaikant 100 °C temperatūrą 2–13 zonose bei 110 °C temperatūrą ekstruderio galvutėje (25-oji zona) ir 50 aps/min sraigčių sukimosi greitį.

2.2 lentelė. Termoplastinio krakmolos (TPS) sudėtis

TPS sudarančių medžiagų kiekiai		
Absoliučiai sausas krakmolos, %	Glicerolis, %	Vanduo, %
70	27	3

2.3 lentelė. Ekstruduočių polietileno ar poli(pieno rūgšties) bandinių su priedais sudėtis

Kompozitai		PE ar PLA kiekis, %	Absoliučiai sauso GK kiekis, %	Glicerolio kiekis, %	TPS kiekis, %
10 % priedo	GK	90	10	-	-
	GK+GL	90	7	3	-
	TPS	90	-	-	10
20 % priedo	GK	80	20	-	-
	GK+GL	80	14	6	-
	TPS	80	-	-	20
40 % priedo	GK	60	40	-	-
	GK+GL	60	28	12	-
	TPS	60	-	-	40
60 % priedo	GK	40	60	-	-
	GK+GL	40	42	18	-
	TPS	40	-	-	60

PE ar PLA kompozitų sudėtis pateikta 2.3 lentelėje. Termoplastinių mišinių ekstrudavimui naudotas dviejų sraigčių reakcinis ekstruderis KraussMaffei (Berstorff, Vokietija). Ekstruderis pavaizduotas 2.1 paveiksle. Optimalių ekstruzijos sąlygų gavimui buvo bandomos skirtingos temperatūros, dozavimo ir sraigčių sukimosi greičiai. Ekstruzijos metu palaikytų kaitinimo zonų, kurios pavaizduotos 2.2 paveiksle, temperatūrų reikšmės pateiktos 2.4 lentelėje. Mišinio masė į ekstruderį dozuota tūriniu dozatoriumi FW40/5-50 (Brabender, Vokietija) nuo 10 iki 25 aps/min greičiu. Sraigčių sukimosi greitis naudotas ekstrudavimo metu – nuo 10 iki 50 aps/min. Ekstruzijos metu gaunamas 3–5 mm skermens cilindro formos mišinys, kuris vėliau susmulkinamas granulatoriumi, taip gaunant vienodo dydžio granules.

2.4 lentelė. Temperatūros tam tikrose ekstruderio zonos

Ekstruderio zonos numeris (pagal gamintojo numeraciją)	25	13	12	8	7	6	5	4	3	2	
Temperatūra, °C	65-180	65-180	65-180	65-180	65-180	65-180	65-180	65-180	65-180	60-180	50-120



2.1 pav. Dviejų sraigtų reakcinio ekstruderio KraussMaffei nuotrauka



2.2 pav. Ekstruderio suskirstymas į kaitinimo zonas (pagal gamintojo numeraciją)

2.2.2. Masinio takumo rodiklio nustatymas

Ekstruduotų ir sugranuliuotų bandinių takumo nustatymui naudotas Cflow (Zwick/Roell, Vokietija) plastomatis (žr. 2.3 pav.). Jo schema pavaizduota 2.4 paveiksle. Galvutės vidinis skersmuo – $2,095 \pm 0,005$ mm, ilgis – $8,000 \pm 0,025$ mm. Išankstinio pašildymo trukmė – 300 sek. Bandymo temperatūra 190 °C. Bandinio apkrova – 5 kg. Plastomačio cilindras užkraunamas termoplastiko granulėmis (5 g). Granulės supresuojamos rankiniu būdu metaline lazdele. Pakrovimas vykdomas ne ilgiau nei 1 min. Pakrovus, į cilindro vidų įstatomas stūmoklis. Laukiama 3 min, kol nusistovės temperatūra. Tuomet uždedami svarmenys, jog susidarytų 5 kg masės apkrova. Leidžiama stūmokliui judėti žemyn tol, kol ekstruduojuamoje gijoje nebefiksuojami oro burbulai. Ekstruduota gija pašalinama nukirtimo mechanizmu. Kuomet apatinė matavimo riba pasiekia cilindro viršų, įjungiamas laikmatis ir tuo pat metu nukertama bei pašalinama ekstruduota gija. Toliau ekstruduojuama gija nukertama kas 10–30 sek (priklausomai nuo bandinio takumo). PE ir visų jo kompozitų gijų nukirtimas buvo vykdomas kas 30 sek. Dėl daug didesnio PLA takumo, šio bandinio gijų nukirtimas buvo vykdomas kas 10 sek, PLA kompozito, kurį sudaro 10 % krakmolo taip pat kas 10 sek. Atitinkamai, kompozito, kurį sudaro 20 % krakmolo – kas 15 sek, 40 % krakmolo – kas 15

sek, o 60 % krakmolo – kas 30 sek. Gauti bandiniai (ne mažiau, kaip 10 tos pačios kompozicijos bandinių) surenkami ir pasveriami analitinėmis svarstyklėmis, išvedami jų masės vidurkiai bei apskaičiuojamas masinio takumo rodiklis pagal 2.1 formulę.

$$MFR(\theta, m_{nom}) = \frac{t_{ref} \cdot m}{t} \quad (2.1)$$

čia: MFR – masinio takumo rodiklis, g/10 min;

θ – bandymo metu palaikyta temperatūra, °C;

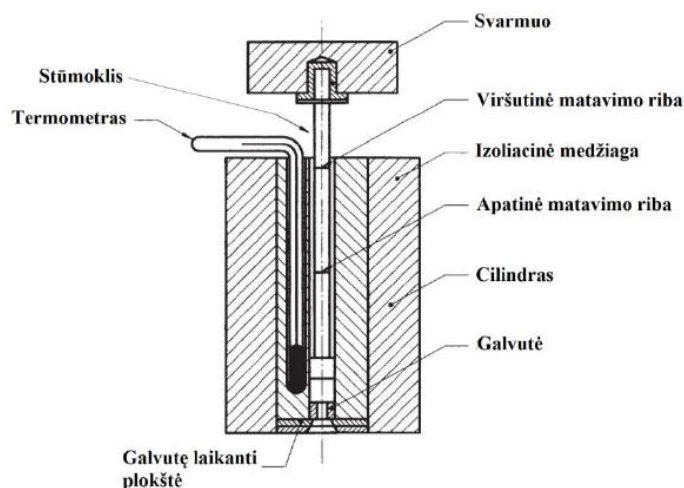
m_{nom} – bandinio apkrova, kg;

t_{ref} – nurodyta temperatūra (10 min, tai yra 600 sek);

t – bandinio atpjovimo intervalas, sek.



2.3 pav. Cflow (Zwick/Roell, Vokietija) plastomačio nuotrauka



2.4 pav. Plastomačio schema

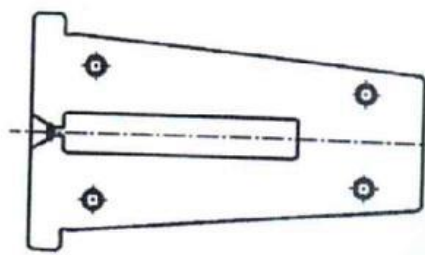
2.2.3. Bandinių formavimas injekcinio liejimo būdu

Termoplastiniai gaminiai buvo formuojami injekcinio liejimo būdu. Termoplastinių gaminių formavimui naudojamas HAAKE MiniJet PRO bandinių liejimo įrenginys, kuris pavaizduotas 2.5 paveiksle. Liejami stačiakampio formos gaminiai, kurių matmenys 60x10x1 mm. Bandinių liejimo forma pavaizduota 2.6 paveiksle. Injekcinio liejimo metu iš pradžių į cilindrą sudozuojamas

formuojamos medžiagos reikiamas granuliu kiekis (6 g). Iš jo tiksli polimero lydalo porcija dideliu greičiu išvirkščiami į uždarytą formą (esant optimaliam slėgiui ir temperatūrai) ir išlaikoma iki sukietėjimo.



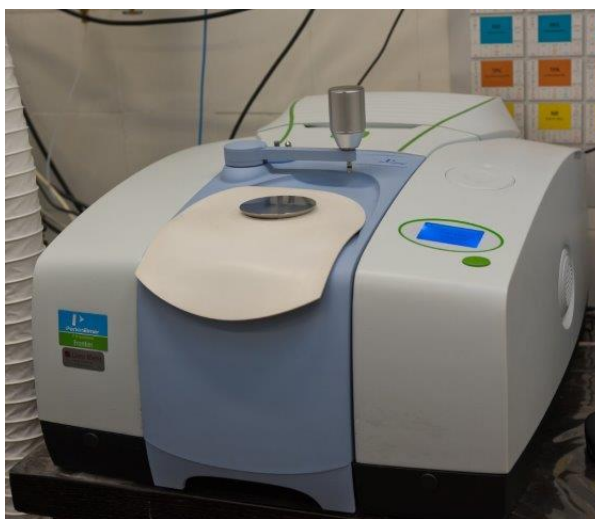
2.5 pav. HAAKE MiniJet PRO bandinių liejimo įrenginio nuotrauka



2.6 pav. Bandinių liejimo forma

2.2.4. Infraraudonosios spektroskopijos analizė

Tiriamieji injekcinio liejimo būdu suformuoti bandiniai charakterizuoti užrašius FT-IR ATR spektrus FT-IR Frontier (Perkin Elmer) prietaisu (žr. 2.7 pav.), naudojant universalųjį visiško atspindžio priedą. Spektrai užrašyti srityje 1 cm^{-1} žingsniu nuo 4000 cm^{-1} iki 600 cm^{-1} .



2.7 pav. FT-IR Frontier (Perkin Elmer) prietaiso nuotrauka

2.2.5. Pralaidumo ir atspindžio nustatymas

Injekcinio liejimo būdu suformuotų produktų tyrimui naudotas spektrofotometras UV/VIS Lambda 25 (PerkinElmer Inc., JAV), kuris pavaizduotas 2.8 paveiksle, su integruojančia sfera (labsphere RSA-PE-20). Pralaidumas ir atspindys buvo matuojamas 220–1100 nm intervale fiksuojant reikšmes kas 1 nm 480 nm/min greičiu.



2.8 pav. Spektrofotometro UV/VIS Lambda 25 nuotrauka

2.2.6. Vilgymo kampo nustatymas

Vandens lašo vilgymo kampo nustatymui atlikti naudotas Biolin Scientific ThetaLite 101 analizatorius (žr. 2.9 pav.) . ~20 μ l distiliuoto vandens lašas buvo užlašintas ant tiriamų injekcinio liejimo būdu suformuotų bandinių paviršiaus, tyrimas atliktas kambario temperatūroje. Tyrimo didesniam tikslumui buvo naudoti ne mažiau nei 3 vienos rūšies bandiniai.



2.9 pav. Biolin Scientific ThetaLite 101 analizatoriaus nuotrauka

2.2.7. Vandens ir bandinių sąveikos tyrimas

Prieš tyrimą bandiniai buvo išdžiovinami 105 °C temperatūroje. PE ir jo kompozitai buvo panardinami į verdantį vandenį ir ištraukiami iš vandens, bei nusausinus paviršių sveriami kas 5 min analitinėmis svarstyklėmis kol bandinių masė nebekito. PLA ir PLA kompozitai buvo tiriami juos panardinant į kambario temperatūros vandenį. Jie buvo sveriami iš pradžių po 2 h, 6 h ir 18 h. Tuomet bandiniai buvo sveriami kas 24 h tol, kol jų masė nebekito. Kai tai įvyko bandiniai buvo džiovinami 105 °C temperatūroje tol, kol tirtų kompozitų masė nusistovėjo ir nebekito. Abiem atvejais buvo tiriama po 3 vienos rūšies bandinius. Bandinių masės pokytis buvo skaičiuojamas pagal (2.2) formulę:

$$w = \frac{m_1 - m_0}{m_1} \cdot 100 \% \quad (2.2)$$

čia: w – bandinių masės pokytis, %;

m_0 – bandinio masė prieš panardinimą į vandenį, g;

m_1 – bandinio masė po panardinimo į vandenį/po išdžiovinimo, g.

2.2.8. Termogravimetrinė analizė

Termogravimetrinė analizė atlikta TGA 4000 (Perkin Elmer, JAV) terminiu analizatoriumi (žr. 2.10 pav.). Tyrimai atlikti 10 °C/min temperatūros kėlimo greičiu azoto aplinkoje, 30 – 600 °C temperatūros intervale. Bandinio masė ~20 mg. Azoto dujų srauto debitas – 20 ml/min Bandinių terminės destrukcijos temperatūros nustatytos iš termogramų liestinių metodu.



2.10 pav. TGA 4000 (Perkin Elmer, JAV) terminis analizatoriaus nuotrauka

2.2.9. Mechaninių savybių tyrimas

Suformuotų bandinių (išskyrus PLA bandinius) mechaninių savybių tyrimai atlikti universalia bandymų mašina ZWICK/ROELL BDO-FBO.5TH su instaliuota duomenų kaupimo programa testXpert V11.02. Tyrimams naudoti stačiakampio formos injekcinio liejimo būdu suformuoti bandiniai (plotis 10 mm, ilgis 60 mm, storis ~1 mm). Jų storis, ne mažiau kaip trijose vietose, išmatuotas 0,01 mm tikslumu mikrometru ir išvestas storio vidurkis. Bandiniai tempiami tam tikra jėga, kuri matuojama jutikliu, pritvirtintu prie bandinio laikiklio. Kompiuterio ekrane stebima tempimo jėgos priklausomybė nuo judančios dalies poslinkio. Tempimo greitis 1 mm/min. Pasirinktas naudoti atstumas tarp spaustuvų $L=50$ mm. Nubraižomos įtempimų priklausomybės nuo deformacijos diagramos, iš jų nustatomos šios bandinių charakteristikos: stipris (MPa), santykinis pailgėjimas nutrūkimo momentu (%) ir tampros modulis (N/mm^2). Kiekvienos rūšies bandinio tam tikrai mechaninei savybei nustatyti tyrimas buvo pakartojamas ne mažiau, kaip 10 kartų.

PLA mechaninių savybių nustatymui naudota kita tempimo mašina – TESTOMETRIC DBBMTCL-5000kg-1.5-000 (Rochdale, Anglija), kuri pavaizduota 2.11 paveiksle. Tempimo greitis 1 mm/min. Pasirinktas naudoti atstumas tarp spaustuvų $L=20$ mm.



2.11 pav. Aparatūros TESTOMETRIC DBBMTCL-5000kg-1.5-000 naudoto mechaninėms savybėms nustatyti nuotrauka

2.2.10. Bioskaidumo tyrimas

Dirvožemis. Dirvožemio paruošimui naudojamas biohumuso (EKOSITUS, Lietuva) ir kvarcinio smėlio (Anykščių kvarcas, Lietuva) mišinys. Visų pirma, humusas sijojamas pro sietą, kurio akučių skersmuo 5 mm. Mišinyje turi būti 30 % drėgmės. Kadangi naudoto biohumuso drėgmė yra apie 56 %, naudojant kvarcinį smėlį ji sumažinama iki 30 %. Dirvožemio pH turi būti 6,5–7,5. Gautas dirvožemis pilamas į indą ir jo gylis turi būti ne mažesnis nei 13 cm.

Bandiniai. Bandiniai prieš patalpinimą į dirvožemį 12 h džiovinami 60 °C temperatūroje. Po džiovinimo pasveriami analitinėmis svarstyklėmis. Tyrimui naudojama po 2 to pačios kompozicijos bandinius, kurie yra suformuoti injekcinio liejimo būdu (jų dydis 60x10x1 mm).

Sąlygos. Bandiniai patalpinami į paruoštą indą su dirvožemiu, kuris laikomas kondicionavimo kameroje. Tyrimo metu palaikoma 30 °C temperatūra ir 90 % drėgmė. Tyrimo trukmė – 20 dienų.

Praėjus 20-čiai dienų po bandinių patalpinimo į dirvožemį jie ištraukiami, kruopčiai nuplaunami vandeniu ir džiovinami 24 h 60 °C temperatūroje. Tuomet bandiniai pasveriami ir skaičiuojamas jų masės pokytis (2.3 formulė) bei standartinis nuokrypis (2.5 formulė).

$$C = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \cdot 100 \% \quad (2.3)$$

čia: C – bandinių masės pokytis, %;

m_0 – bandinio masė prieš patalpinimą į dirvožemį, g;

m_1 – bandinio masė išėmus jį iš dirvožemio, g.

2.2.11. Rezultatų tikslumo ir patikimumo įvertinimas

Gautų rezultatų aritmetiniai vidurkiai skaičiuojami pagal (2.4) formulę, o standartiniai nuokrypiai pagal (2.5) formulę:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \times 100\% \quad (2.4)$$

čia: x_i – tiriamasis atsitiktinis dydis.

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

čia: $x_i - \bar{x}$ – atsitiktinio rezultato nuokrypis nuo aritmetinio vidurkio; n – rezultatų skaičius.

3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

3.1. Optimalių sąlygų parinkimas polietileno ir poli(pieno rūgšties) kompozitų gavimui ekstruzijos būdu

Siekiant nustatyti optimalų PE ir PLA kompozicijų ekstruzijos režimą, atlikti išsamūs ekstrudavimo bandymai esant skirtingam sraigtų sukimosi greičiui ir skirtingai ekstruderio zonų temperatūrai. Bandymų rezultatai su PE nurodyti 3.1 lentelėje.

3.1 lentelė. PE kompozitų ekstrudavimo parametrų parinkimo rezultatai

Bandymo Nr.	25-3-1 zonų temperatūra, °C	Sraigtų sukimosi greitis, aps/min	Dozavimo greitis, aps/min	Fizinis produkto pavidalas, išvaizda
1.	120-100-20	10	25	Bandinys nesihomogenizuoja.
2.	130-100-20	10	25	Netolygi tėkmė, nehomogeniška masė.
3.	155-135-20	10	25	Skaidrus, be burbuliukų, vietomis ne homogeniškas.
4.	170-135-20	10	25	Baltos spalvos, storas, be burbulų.
5.	170-135-20	20	25	Vidutinio storio, baltos spalvos, be burbulų.
6.	170-135-20	30	25	Balkšvas, be burbulų, homogeniškas.
7.	170-135-20	50	25	Balkšvas, be burbulų, homogeniškas.
8.	180-135-20	10	25	Svylanti masė, gelsvos spalvos, yra burbulų.

Iš gautų rezultatų matyti, kad ekstrudero gale esančios galvutės (25-osios zonos) temperatūrai esant 155 °C ir žemesnei (bandymas nr. 1–3) gaunamas produktas yra nehomogeniškos struktūros, jo tėkmė netolygi. Taip yra todėl, kad tokios temperatūros nepakanka išlydyti PE (bandymas nr. 1–2) arba gaunamas per mažas jo takumas (3-as bandymas). Remiantis ankstesniais mokslininkų gautais tyrimų rezultatais, šio PE lydymosi temperatūra yra apie 130 °C, tačiau ekstruduojant šio plastiko kompozitus su krakmolu dviejų sraigtų ekstruderyje, temperatūra, kuri yra reikalinga pasiekti klapiatakę būseną ir homogenišką produktą yra aukštesnė [40]. Esant per aukštai (aukštesnei nei 170 °C temperatūrai (8 bandymas), produktas ima svilti, tampa gelsvos spalvos, dėl PE terminės destrukcijos atsiranda burbulų. Tokie produktai netinkami tolimesniems bandymams ir tyrimams. Iš visų pavaizduotų lentelėje bandymų tinkamiausias yra bandymas nr. 7. Būtent šio bandymo parametrai yra optimalūs ir efektyviai gaunamas geriausias kokybės produktas.

Bandymų rezultatai su PLA nurodyti 3.2 lentelėje. Gauti rezultatai rodo, kad esant žemesnei ekstrudero gale esančios galvutės (25-osios zonos) temperatūrai nei 170 °C (bandymas nr. 1–3) gaunamas produktas yra nehomogeniškos struktūros, neteka arba teka netolygiai. Tokios temperatūros nepakanka išlydyti PLA (1-as bandymas) ar nepakanka polimero takumo (bandymas nr. 2–3). PLA lydymosi temperatūra, yra apie 150 °C, tačiau remiantis mokslininkų tyrimais norint gauti homogenišką produktą ekstruderyje reikia palaikyti aukštesnę temperatūrą [30]. Esant aukštesnei paskutinės ekstruderio zonos (25-osios) temperatūrai nei 170 °C (7 bandymas) produktas ima svilti, tampa gelsvos spalvos, dėl PLA terminės destrukcijos atsiranda burbulų, pradeda greit ir

netolygiai tekėti. Taip pat matyti, kad esant per dideliam sraigtų sukimosi ar dozavimo greičiui kompozitai gaunami nehomogeniški bei masė teka greit ir netolygiai. Tokie produktai netinkami tolimesniems bandymams ir tyrimams. Iš visų pavaizduotų lentelėje bandymų tinkamiausias yra bandymas nr. 6. Šio bandymo parametrai yra optimalūs, gaunamas geriausios kokybės produktas.

Parinkti režimai tinka tiek PE ir PLA ekstrudavimui, tiek ir visiems jų kompozitams.

3.2 lentelė. PLA kompozitų ekstrudavimo parametrų parinkimo rezultatai

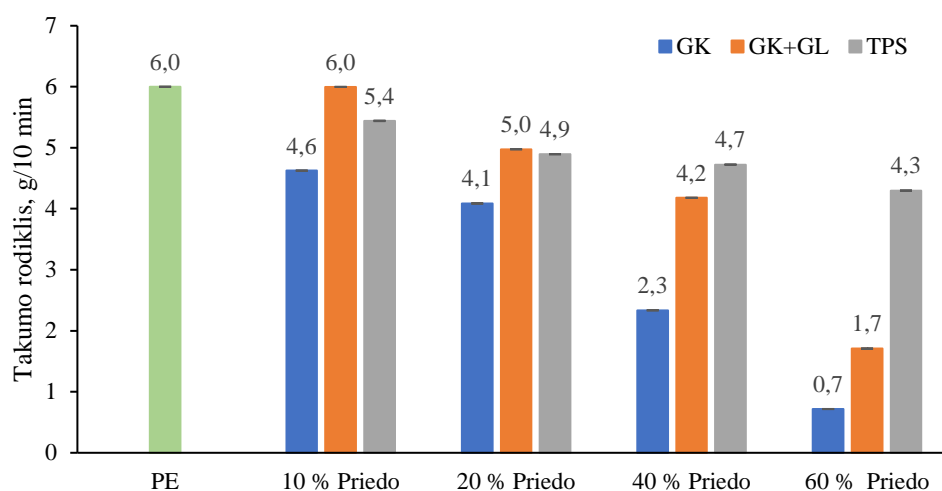
Bandymo Nr.	25-3-1 zonų temperatūra, °C	Sraigtų sukimosi greitis, aps/min	Dozavimo greitis, aps/min	Fizinis produkto pavidalas, išvaizda
1.	140-100-20	25	10	Netolygi tėkmė, nehomogeniškas.
2.	150-135-20	25	10	Netolygi tėkmė, vietomis ne homogeniškas.
3.	160-135-20	25	10	Balkšvas, be burbulų, homogeniškas, greit sukietėja.
4.	170-135-20	20	25	Balkšvas, be burbulų, netolygiai tekanti masė, greit sukietėja.
5.	170-150-20	30	20	Balkšvas, be burbulų, netolygiai tekanti masė.
6.	170-150-20	25	10	Balkšvas, be burbulų, homogeniškas, tolygiai tekanti masė.
7.	180-150-20	10	25	Svylanti masė, gelsvos spalvos, greit ir netolygiai tekanti masė.

3.2. Polietileno ir poli(pieno rūgšties) kompozitų takumo rodiklio nustatymo tyrimai

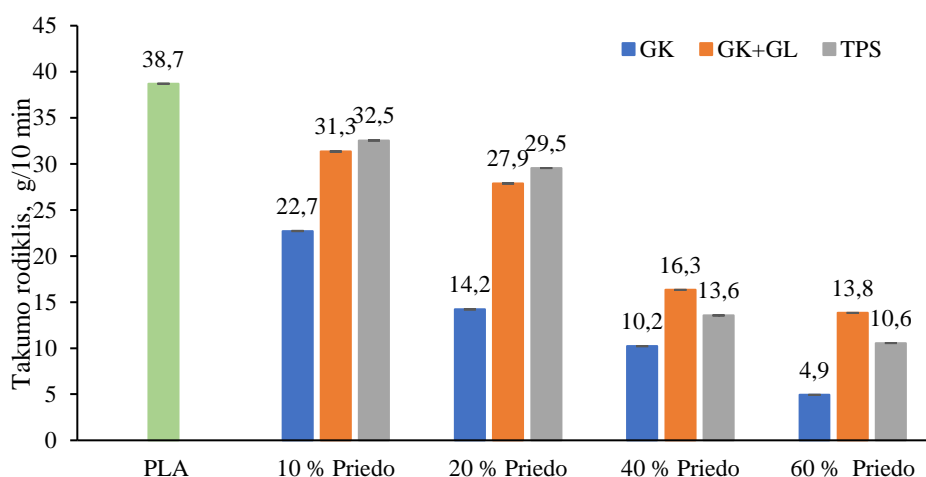
Siekiant įvertinti priedų poveikio įtaką PE ir PLA takumui, šiam buvo nustatytas ekstruzijos būdu gautų kompozicijų masinis takumo rodiklis. Šis rodiklis buvo nustatomas vienodomis sąlygomis visų kompozitų atveju.

Nustatyta, jog takumo rodiklis priklauso nuo kompoziciją sudarančių medžiagų kiekio. 3.1 ir 3.2 paveiksluose esantys rezultatai parodo, kad kuo didesnę dalį bandinio sudaro priedas, tuo mažesnė yra jo takumo rodiklio reikšmė. Aiškiai matyti, kad PLA (žr. 3.2 pav.) kompozitai yra daug takesni (apie 5 kartus) nei PE kompozitai (žr. 3.1 pav.). Lyginant gryną PE ir PLA polimerų ir ir 60 % priedo turinčius kompozitus matyti, kad įdėjus priedo, PE masinio takumo rodiklio reikšmė sumažėjo 1,5–8 kartus (priklausomai nuo priedo), o PLA atveju – 2,8–7,8 kartus. Taip pat matomas glicerolio poveikis bandinio takumui – ekstruzijos metu naudojant neplastifikuotą krakmolo ir plastiklio mišinį arba jau plastifikuotą krakmolą, abiem atvejais masinio takumo rodiklio reikšmės tapo didesnės (1,3–6 kartus), nei kaip priedą naudojant tik krakmolą. Todėl siekiant labai nesumažinti kompozitų takumo, mišiniuose prasmingiau kartu su krakmolu naudoti ir glicerolį.

Masinio takumo reikšmės yra ypatingai svarbios formuojant gaminius injekcinio liejimo būdu, nes injektavimas dažniausiai vyksta pro labai nedidelių matmenų ertmes. Todėl, jei bandinio masinio takumo rodiklio reikšmė per maža – injekcinio liejimo formavimas neįmanomas, nes net ir esant dideliame injektavimo slėgiui, formos ertmės nėra pilnai užpildomos.



3.1 pav. Skirtingų PE kompozicijų masinio takumo rodiklio reikšmės



3.2 pav. Skirtingų PLA kompozicijų masinio takumo rodiklio reikšmės

3.3. Injekcinio liejimo optimalių sąlygų nustatymas

Norint gauti kokybiškus bandinius būtina parinkti optimalias injekcinio liejimo sąlygas. Optimalių injekcinio liejimo sąlygų radimui, bandiniai buvo liejami skirtingomis sąlygomis (formos ir cilindro temperatūra, slėgis) ir vertinant bandinių kokybinius rodiklius, parenkamas optimalus režimas. Bandinių gavimui naudota forma, su kuria gauti stačiakampio formos bandiniai (ilgis – 60 mm, plotis – 10 mm, storis – 1 mm). Į cilindrą, iš kurio yra vykdomas injektavimas, rankiniu būdu buvo dozuojuama po 6 gramus ekstruzijos būdu suformuotų kompozicijų granulių. Iš cilindro, veikiant tam tikru slėgiu stūmoklis stumia lydalą į formą, iš kurios pasibaigus injektavimui ir lydalui ataušus, ištraukiami suformuoti bandiniai.

Iš gautų rezultatų, kurie pavaizduoti 3.3 lentelėje, matyti, kad abiem atvejais optimaliausi injekcinio liejimo parametrai gauti 4-tojo bandymo metu. Parinkus žemesnę injektavimo cilindro temperatūrą nei 190 °C PE kompozitų atveju ar 195 °C PLA kompozitų atveju bandinys nebuvo gautas, nes kompozicijos yra nepakankamai tokios ir forma nėra pilnai užpildoma. Optimali formos temperatūra pirmuoju atveju yra 80 °C, o antruoju – 95 °C. Viršijus šias temperatūras bandinys prilimpa prie formos ir išimti jį tampa sudėtinga. Tuo tarpu palaikant mažesnę už nurodytą optimalią formos

temperatūrą, bandinys pilnai neužpildo formos, nes vos pasiekęs formą sustingsta ir tampa netakus. Taip pat ne mažiau svarbus parametras formuojant bandinį yra injektavimo slėgis. PE ir jo kompozitams buvo nustatytas optimalus 800 barų slėgis, o PLA ir jo kompozitams – 600 barų. Naudojant mažesnę slėgį, injektavimas tinkamai neįvyksta, nes stūmoklis per silpnai stumia injektuojamą masę.

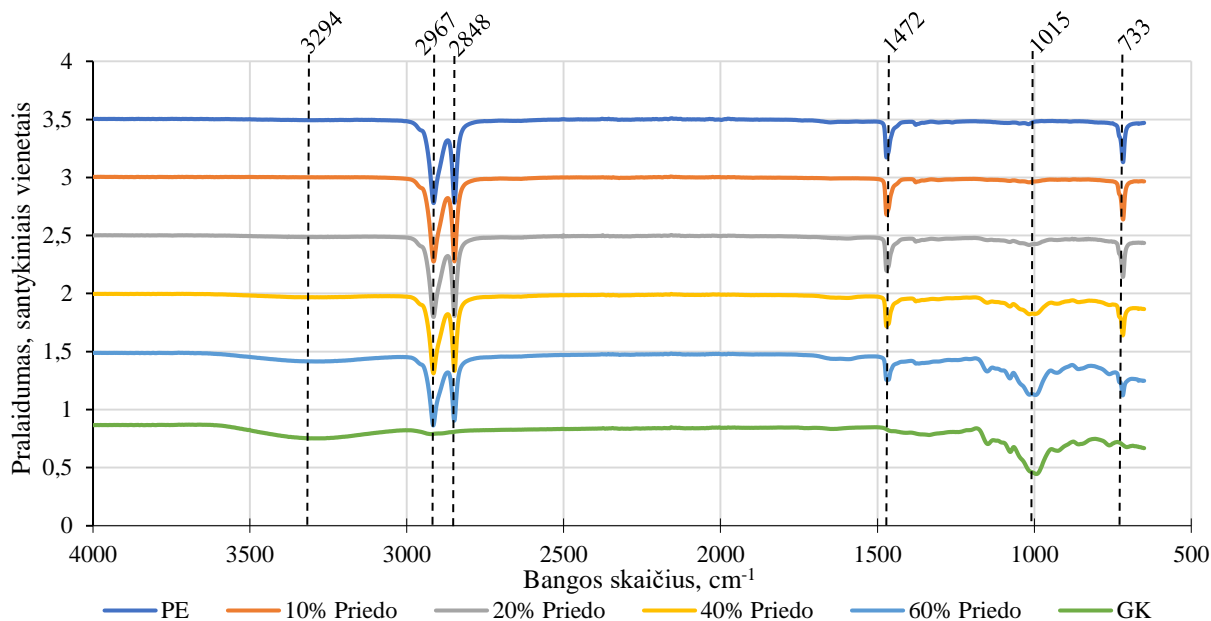
Nustatytos optimalios injekcinio liejimo sąlygos PE kompozitams yra: cilindro temperatūra 190 °C, formos temperatūra 80 °C ir 800 barų slėgis. PLA kompozitams – cilindro temperatūra 195 °C, formos temperatūra 95 °C ir 600 barų slėgis.

3.3 lentelė. PE ir PLA kompozitų injekcinio liejimo parametrų parinkimo bandymai

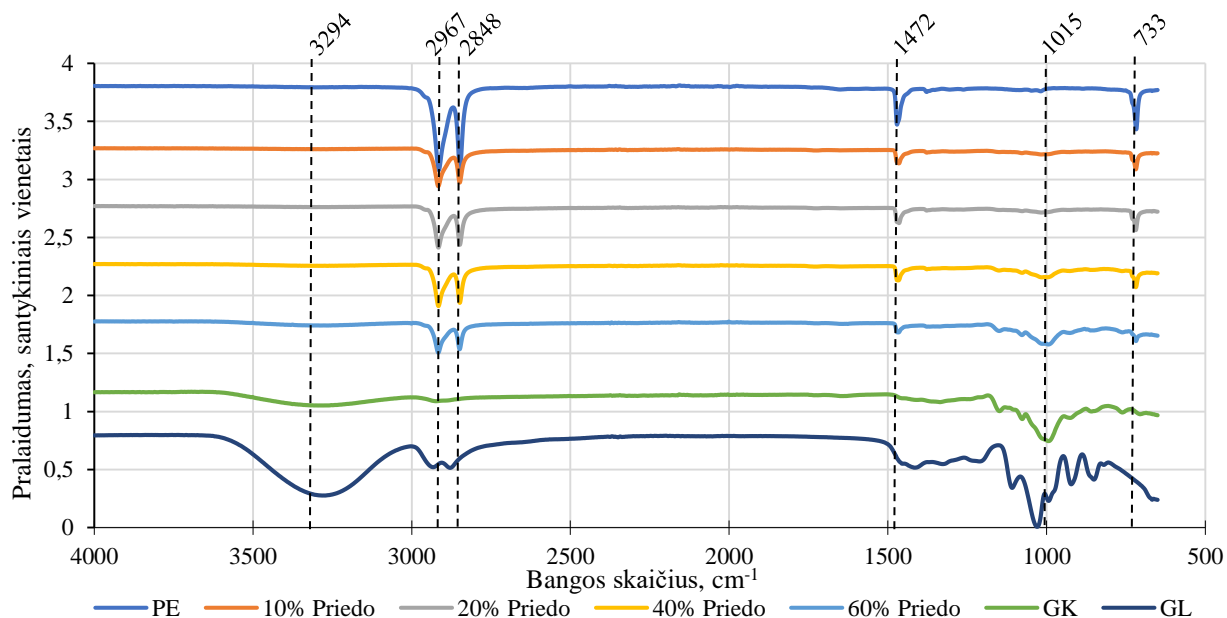
Bandymo Nr.	Cilindro temperatūra, °C	Formos temperatūra, °C	Injektavimo slėgis, bar	Rezultatas – bandinio išvaizda
PE kompozitai				
1.	170	30	700	Sunkiai teka iš cilindro, todėl formos nepripildo.
2.	180	30	750	Sunkiai teka iš cilindro, todėl formos nepripildo.
3.	190	50	800	Forma nepripildo iki galo, negaunamas reikiamo dydžio.
4.	190	80	800	Lygus paviršius, pastovaus storio, lengvai išimami iš formos.
5.	200	80	800	Greit teka iš cilindro, masė ima svilti.
PLA kompozitai				
1.	170	30	500	Sunkiai teka iš cilindro, todėl formos nepripildo.
2.	180	30	500	Sunkiai teka iš cilindro, todėl formos nepripildo.
3.	190	50	550	Forma nepripildo iki galo, negaunamas reikiamo dydžio.
4.	195	95	600	Lygus paviršius, pastovaus storio, lengvai išimami iš formos.
5.	205	95	600	Greit teka iš cilindro, masė ima svilti.

3.4. Polietileno ir poli(pieno rūgšties) kompozitų infraraudonosios spektroskopijos analizės tyrimai

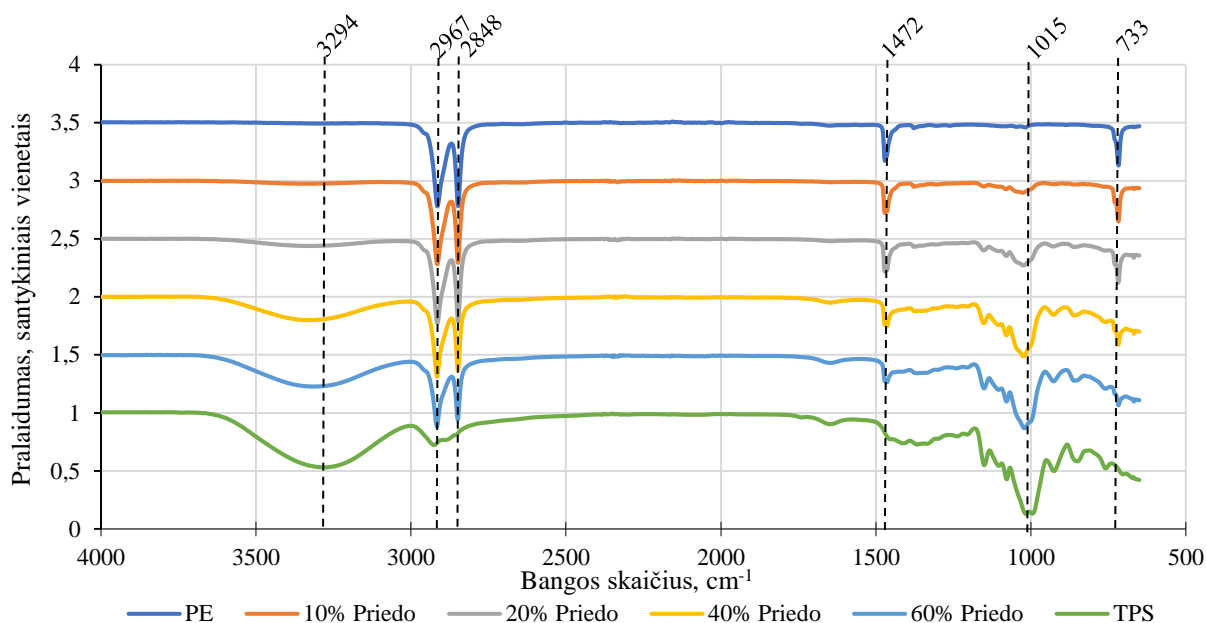
IR spektroskopijos tyrimas buvo atliktas visiems gautiems kompozitams bei jų sudedamosioms dalims: PE, PLA, krakmolui, gliceroliui ir termoplastiniam krakmolui. Kompozitų IR spektras, kai priedą sudaro tik krakmolas nurodytas 3.3 ir 3.6 paveiksluose, kai priedą sudaro krakmolo ir glicerolio mišinys – 3.4 ir 3.7 paveiksluose, o kai TPS – 3.5 ir 3.8 paveiksluose. Identifikuotos PE ir PLA kompozitų funkcinės grupės ir jiems priskirti virpesiai pateikti 3.4 ir 3.5 lentelėse.



3.3 pav. PE kompozitų IR spektrai, kai priedas yra gamtinis krakmolas



3.4 pav. PE kompozitų IR spektrai, kai priedas yra krakmolo ir glicerolio mišinys



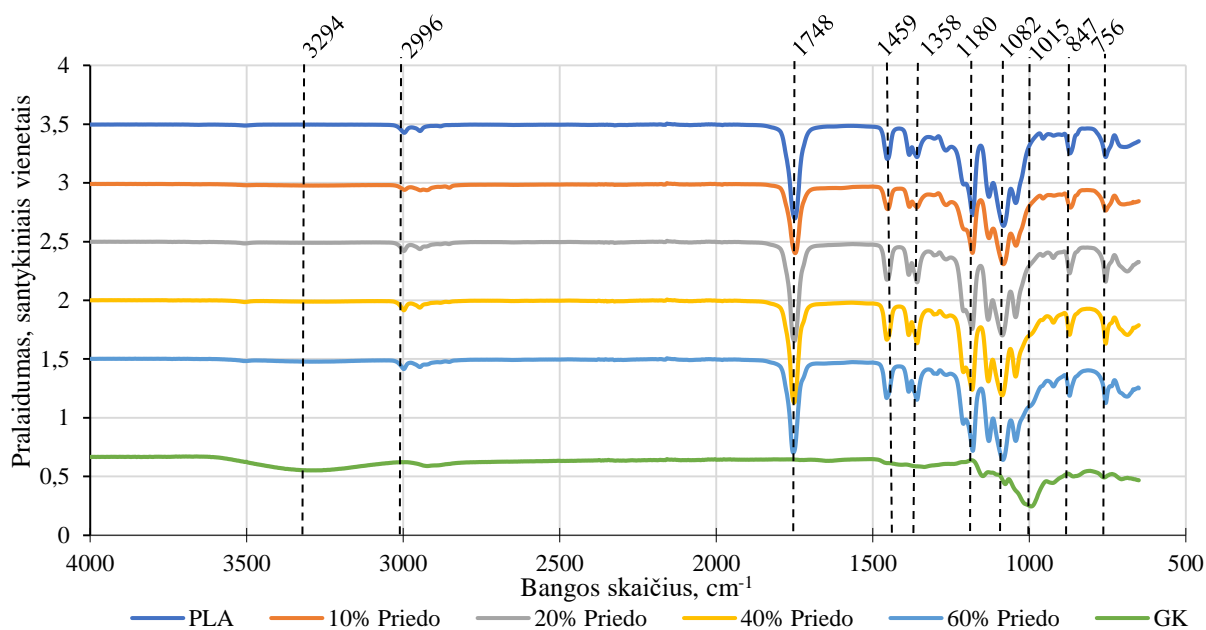
3.5 pav. PE kompozitų IR spektrai, kai priedas yra TPS

3.4 lentelė PE kompozitų ir jų žaliavų FT-IR spektre identifikuotos funkcinės grupės

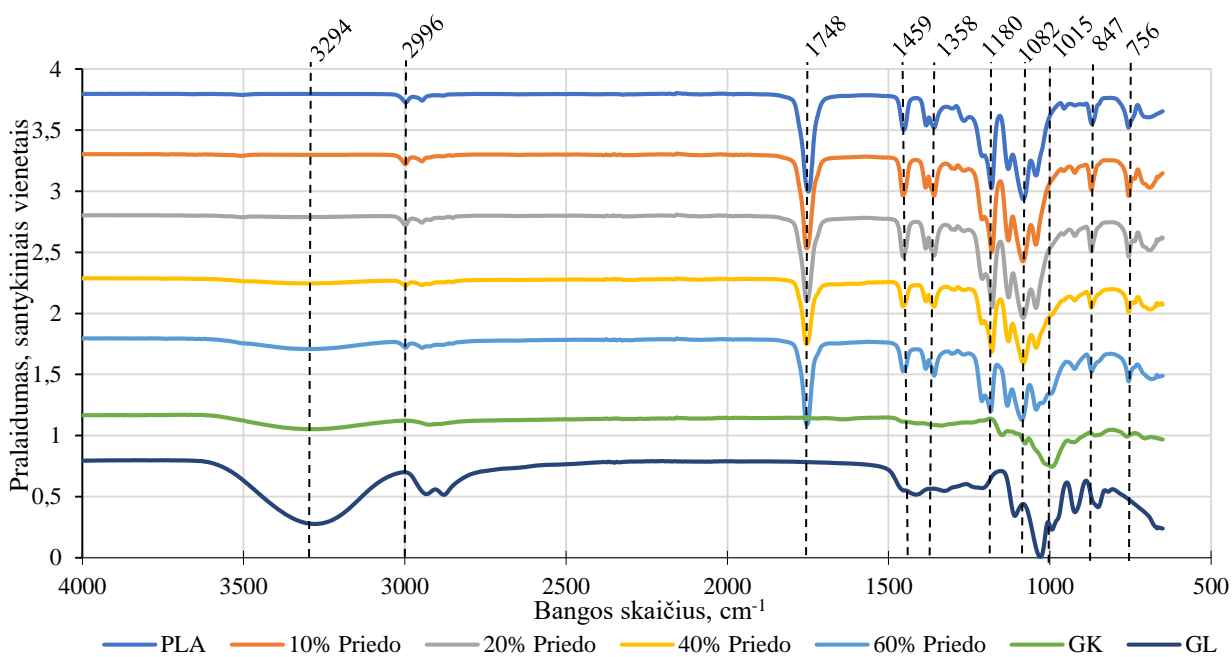
Bangos skaičius, cm^{-1}	Virpesių žymima funkcinė grupė	Virpesių tipas	Medžiagai, kuriai priskiriama funkcinė grupė
3294	O-H	valentiniai	krakmolai, glicerolis
2967, 2848	C-H	valentiniai	PE
1472	C-H	deformaciniai	PE
1015	C-O-C	valentiniai	krakmolai
733	C-H	deformaciniai	PE

Tiek PE, tiek PLA kompozitų atveju, krakmolą galime identifikuoti iš dviejų aiškiai matomų ir jam priskiriamų smailių, kurios buvo identifikuotos remiantis jau žinomais jo IR spektrais [41]. Plati juosta, į kurią patenka į 3294 cm^{-1} bangos skaičiai nurodo -OH grupės valentinius virpesius, o 1015 cm^{-1} ir 1082 cm^{-1} nurodo C-O-C valentinius virpesius.

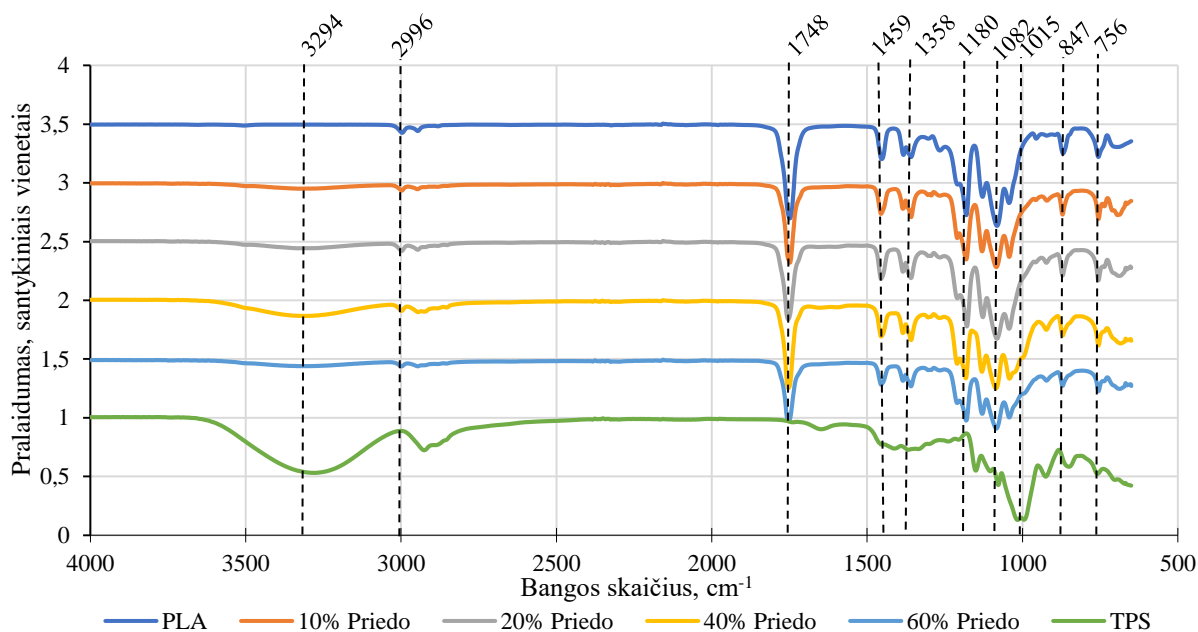
Remiantis literatūroje išnagrinėtu polietileno IR spektru, PE kompozitų spektre matyti polietilenui būdingos smailės [42]. Ties 2967 cm^{-1} ir 2848 cm^{-1} bangos skaičiaus vertėmis esančios smailės nurodo C-H valentinius virpesius, o ties 1472 cm^{-1} bei 733 cm^{-1} esančios smailės nurodo C-H deformacinius virpesius. Remiantis literatūros šaltinyje aprašytu PLA FT-IR spektru, jam būdingos smailės yra ties 2996 cm^{-1} , 1748 cm^{-1} , 1459 cm^{-1} , 1358 cm^{-1} , 1180 cm^{-1} bei 756 cm^{-1} bangos skaičiaus vertėmis [43]. 2996 cm^{-1} nurodo C-H valentinius, 1459 cm^{-1} , 1358 cm^{-1} bei 756 cm^{-1} nurodo deformacinius C-H virpesius, 1748 cm^{-1} C=O – valentinius virpesius, o 1180 cm^{-1} – C-O valentinius virpesius,



3.6 pav. PLA kompozitų IR spektrai, kai priedas yra gamtinis krakmolas



3.7 pav. PLA kompozitų IR spektrai, kai priedas yra krakmolo ir gliucerolio mišinys



3.8 pav. PLA kompozitų IR spektrai, kai priedas yra TPS

3.5 lentelė. PLA kompozitų ir jų žaliavų FT-IR spektre identifikuotos funkcinės grupės

Bangos skaičius, cm^{-1}	Virpesių žymima funkcinė grupė	Virpesių tipas	Medžiagai, kuriai priskiriama funkcinė grupė
3294	O-H	valentiniai	krakmolai, glicerolis
2996	C-H	valentiniai	PLA
1748	C=O	valentiniai	PLA
1459, 1358	C-H	deformaciniai	PLA
1180	C-O	valentiniai	PLA
1082, 1015	C-O-C	valentiniai	krakmolai
847	C-C	deformaciniai	PLA
756	C-H	valentiniai	PLA

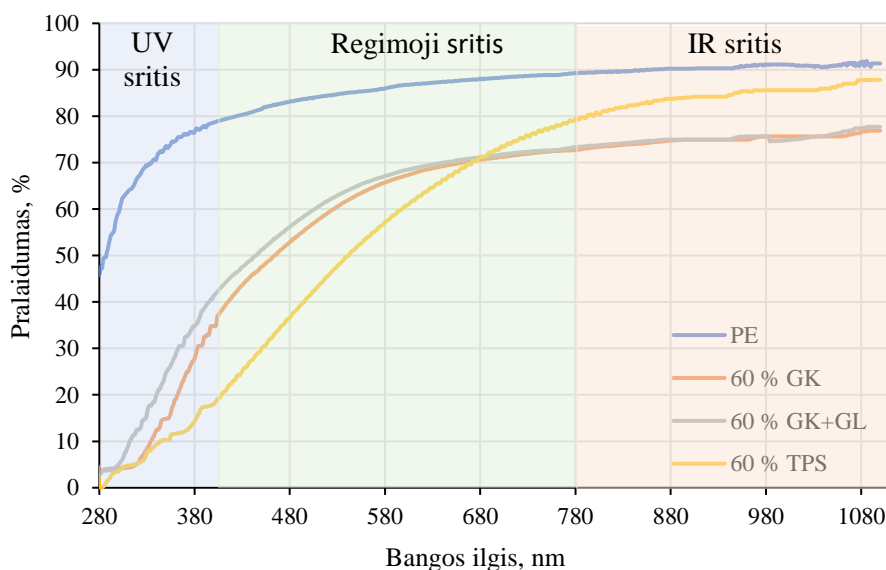
Iš gautų rezultatų aiškiai matoma, kad didėjant priedo kiekiui, didėja krakmolui būdingų virpesių intensyvumas. Atitinkamai PE ar PLA virpesių intensyvumas mažėja, kai didinamas priedo, kuris sudaro bandinį, kiekis. Taip pat matyti, jog geriausiai priedas susimaišo su PE ar PLA ir pasiskirsto matricoje, kai jį sudaro TPS, o ne vien tik gamtinis krakmolai. Tai įrodo IR spektrai, kuriuose pavaizduoti bandinių spektrai, kurių priedas yra TPS. Juose matyti, kad smailių priskiriamų krakmolui intensyvumas didesnis nei smailių, kai priedas yra krakmolai.

3.5. Bandinių atspindžio ir pralaidumo elektromagnetinei spinduliutei tyrimai

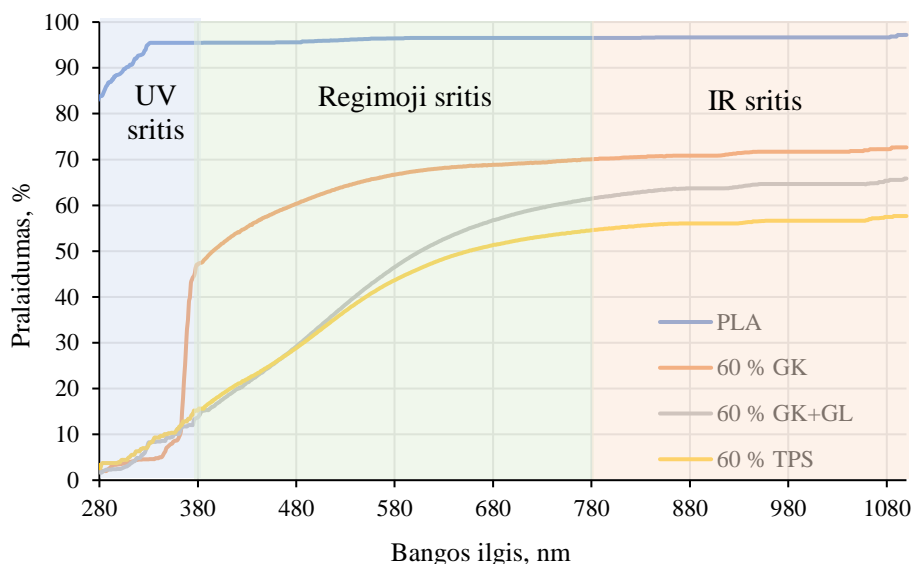
Pagrindinis Žemę pasiekiančios elektromagnetinės spinduliuotės šaltinis yra Saulė. Saulės trumpabangės spinduliuotės, pasiekiančios Žemę, bangos ilgių diapazonas yra nuo 100 nm iki 4000 nm ir apima ultravioletinę (UV) (100–380) nm, regimąją (380–780) nm ir infraraudonąją (IR) (nuo 780 nm) spektro sritis [44]. Ozono sluoksnis sugeria didelę dalį ultravioletinių spindulių, todėl jam yrant, didžiausią pavojų kelia ši spinduliuotė.

Pralaidumas elektromagnetinei spinduliutei ir atspindys yra svarbūs parametrai gaminant plastikinius gaminius. Jeigu plastiko plastikinė pakuotė į kurią bus talpinami produktai yra neatspari tam tikrai spinduliutei, reikėtų atsižvelgti į šiuos parametrus, nes tai nulemia pakuotės panaudojimo sritis.

Tyrimo metu buvo išmatuotas PE, PLA bei jų mišinių su 60 % priedo pralaidumas UV, VIS ir IR srityse. Remiantis tyrimo rezultatais, kurie pateikti 3.9 ir 3.10 paveiksle, galima teigti, kad abiejų polimerinių matricių atvejais mažiausias bandinių pralaidumas gaunamas UV srityje, o didžiausias IR srityje. Taip pat aiškiai matyti, kokį poveikį bandinio pralaidumui turi priedas. PE pralaidumas ties 380 nm bangos ilgiu yra apie 80 %, o PE su 60 % termoplastinio krakmolo – apie 20 %. PLA pralaidumas ties 380 nm bangos ilgiu yra 95 %, o PLA su 60 % termoplastinio krakmolo – apie 13 %. Taigi, krakmolai, o ypač jo mišinys su gliceroliu daro didelę įtaką bandinio pralaidumui, pridėdamas jo į gaminamas pakuotes – padidėja pakuotės viduje esančių produktų apsauga nuo UV spindulių. Tokia pati tendencija matoma ir kitose bangos ilgių srityse – sumaišius PLA ar PE su 60 % priedo kompozitų pralaidumas mažesnis nei tik PE ar PLA pralaidumas. Taip pat paveiksluose matyti, kad didžiausias bandinių pralaidumas yra IR srityje. PE bandiniai ties 880 nm praleidžia apie 90 % IR spinduliutei, o PE ir TPS mišinio bandiniai – 85 %. PLA praleidžia apie 97 % IR spinduliutei, o PLA ir TPS mišinio bandiniai – 70 %. Tai rodo, kad norint bent iš dalies apsaugoti produktą, kuris bus įdėtas į tam tikrą pakuotę, nuo šiluminės spinduliutei reikėtų plastikus maišyti su priedais.

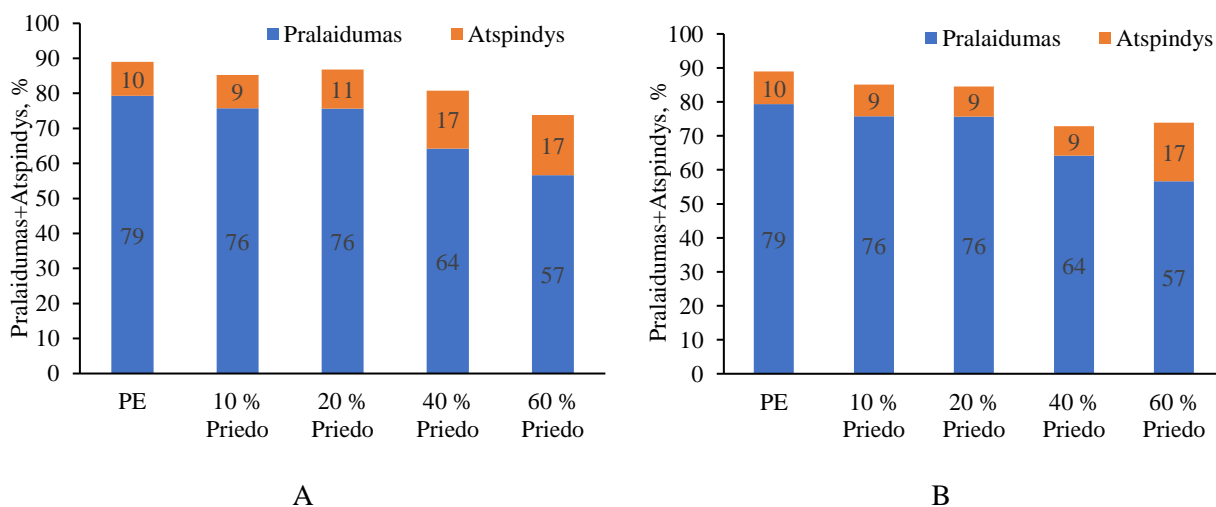


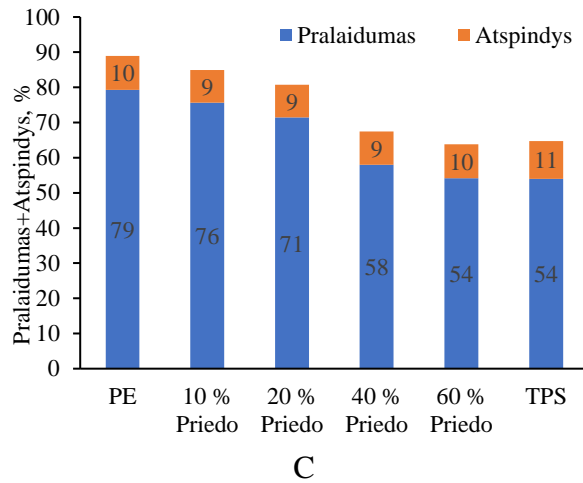
3.9 pav. PE kompozitų pralaidumo 280–1100 nm elektromagnetinei spinduliutei spektrai



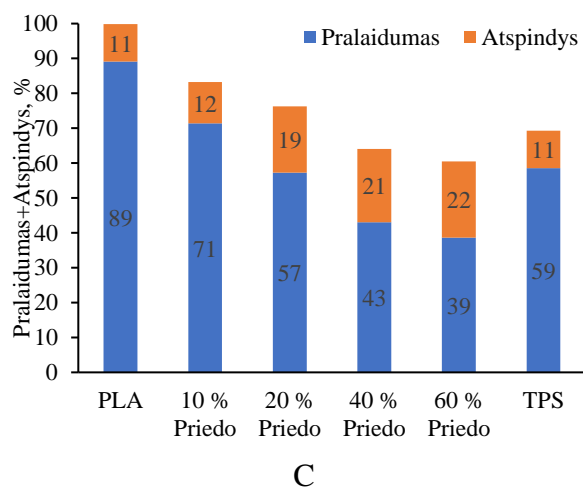
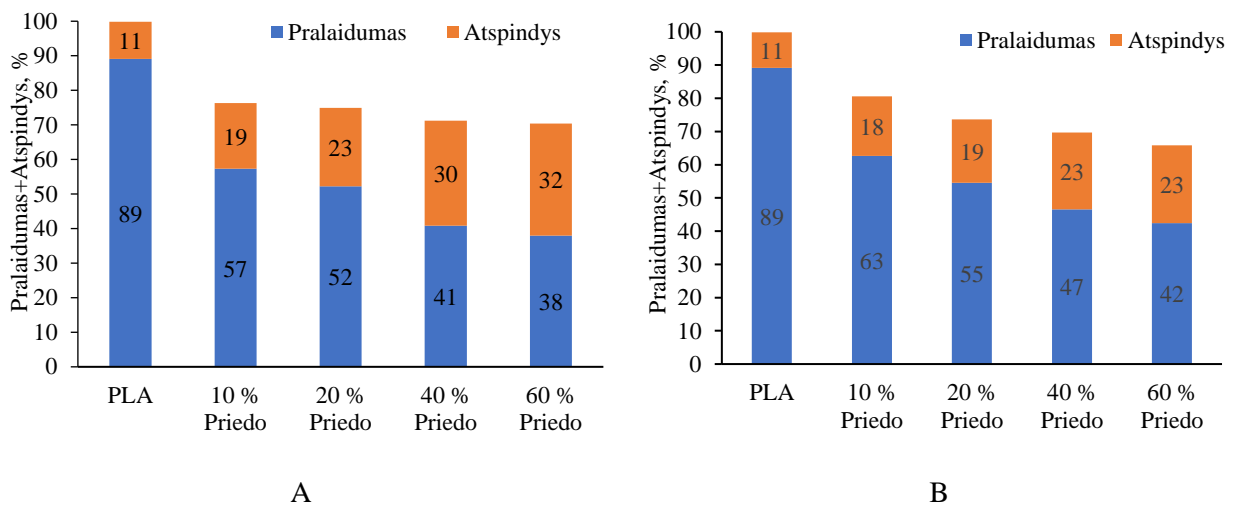
3.10 pav. PLA kompozitų pralaidumo 280–1100 nm elektromagnetinei spinduliotei spektrai

Taip pat, suintegravus pralaidumo ir atspindžio spektrų duomenis 220–1100 nm intervale, gautos pralaidumo ir atspindžių vertės pateiktos 3.11 ir 3.12 paveiksluose. Iš šių duomenų galima teigti, kad į PE ar PLA pridėjus priedo, pralaidumo vertės sumažėja. Lyginant PE ir PLA bei PE ar PLA su 60 % priedo bandinius matyti, jog PE kompozitų atveju pralaidumas sumažėja nuo 79 % iki 54–57 %, o PLA – nuo 89 % iki 38–42 %. Tuo tarpu atspindžio reikšmės PE kompozitų atveju, kai priedas yra krakmolos ar krakmolo ir glicerolio mišinys padidėja apie 60 % (nuo 10 % iki 17 %), o kai priedas yra termoplastinis krakmolos – beveik nekinta. PLA kompozitų atveju didinant priedo (visų priedų atveju) kiekį, pralaidumas sumažėja beveik dvigubai. Yra žinoma, jog kuo mažiau bandinys praleidžia ir atspindi elektromagnetinės spinduliuotės, tuo daugiau jos absorbuoja. Iš gautų duomenų matyti, jog visais atvejais, didėjant priedo kiekiui, bandiniai absorbuoja vis daugiau elektromagnetinės spinduliuotės. Apibendrinant, PE yra mažiau pralaidus elektromagnetinei spinduliotei, nei PLA. Tačiau PLA kompozitai yra mažiau pralaidūs, nei PE kompozitai.





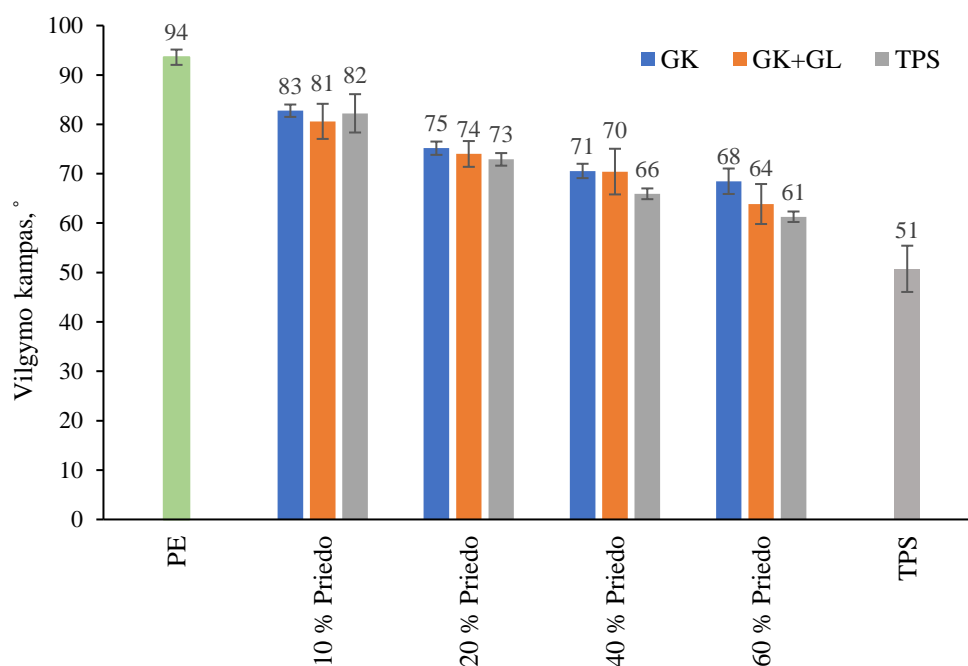
3.11 pav. PE/priedo kompozicijų pralaidumas elektromagnetinei spinduliutei ir jos atspindys, kai priedas GK (A), GK+GL (B) ir TPS (C) esant suintegruotiems duomenims 220–1100 nm ribose



3.12 pav. PLA/priedo kompozicijų pralaidumas elektromagnetinei spinduliutei ir jos atspindys, kai priedas GK (A), GK+GL (B) ir TPS (C) esant suintegruotiems duomenims 220–1100 nm ribose

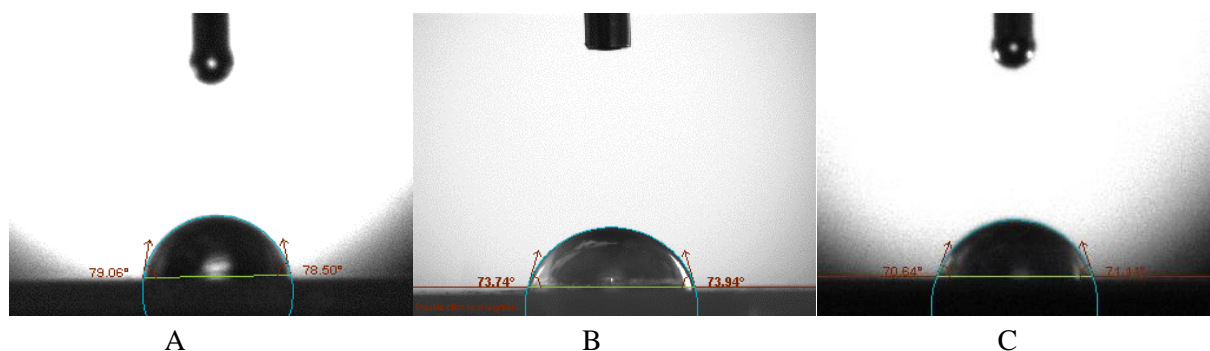
3.6. Suformuotų kompozitų paviršiaus hidrofiliškumo/hidrofobiškumo tyrimas

Yra ištirta, kad priedai, kurie yra dedami į plastikus (šiuo atveju gamtinis krakmolos, glicerolis) gali pakeisti injekcinio liejimo būdu suformuotų bandinių paviršiaus energiją, o tuo pačiu hidrofiliškumą ar hidrofobiškumą. Remiantis moksliniais tyrimais priimta, kad kai vilgymo kampas yra didesnis nei 90° , medžiaga yra hidrofobinė, o kai mažesnis už 90° – hidrofiliinė [45]. Tam, kad sužinoti, kokią įtaką šiai savybei daro tiriami priedai buvo išmatuoti visų tiriamų kompozicijų bandinių vandens lašo vilgymo kampai.

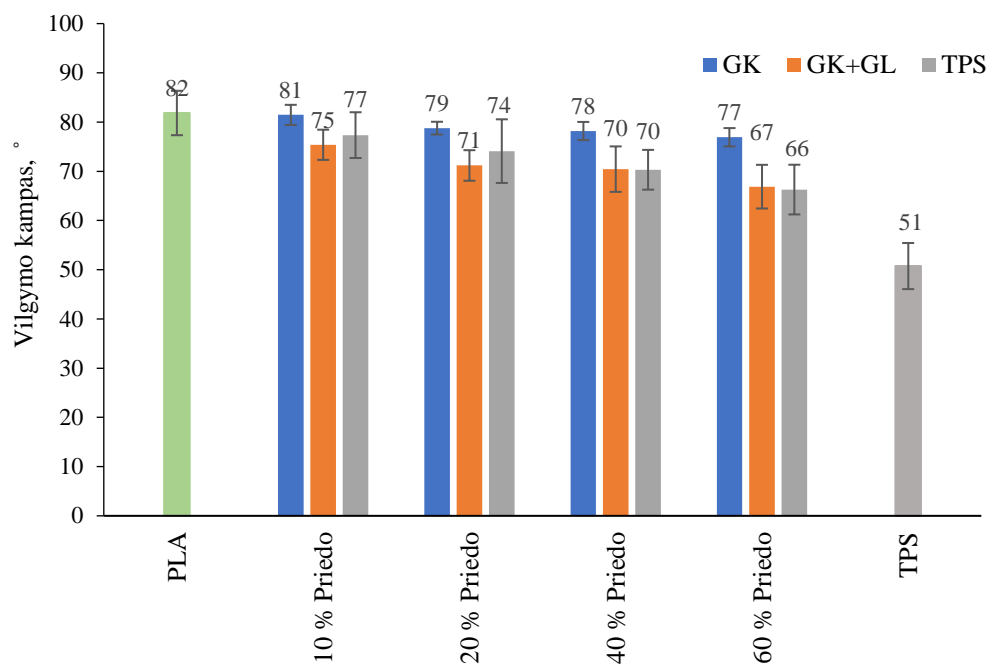


3.13 pav. PE, TPS ir skirtingų PE kompozicijų vilgymo kampo reikšmės

3.13 paveiksle pavaizduotos tirtų PE kompozitų su skirtingais kiekiais priedo nustatytos vilgymo kampo reikšmės. Matyti, kad kuo didesnis kiekis priedo įdedamas į PE, tuo mažesnės tampa vilgymo kampo reikšmės. Taip pat galima pastebėti, kad didžiausios vertės yra tada, kai polietilenas maišomas su GK, o didžiausios – su TPS. Taigi, bandiniai, kurių priedas GK yra hidrofobiškesni už bandinius, kurių priedas yra TPS. Tai pavaizduota 3.14 paveiksle.

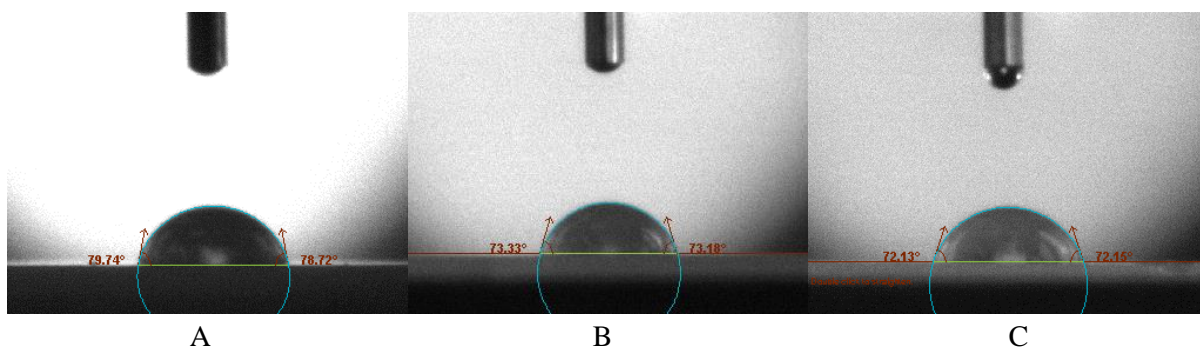


3.14 pav. Vandens lašo ant A – PE + 20 % priedo (krakmolos), B – PE + 20 % priedo (krakmolos ir glicerolis), C – PE + 20 % priedo (termoplastinis krakmolos) bandinio vaizdas pro Thetal.ite 101 analizatorių



3.15 pav. PLA, TPS ir skirtingų PLA kompozicijų vilgymo kampo reikšmės

3.15 paveiksle pavaizduotos tirtų PLA kompozitų išmatuotos vilgymo kampo reikšmės. Rezultatai rodo, kad kuo didesnis kiekis priedo įmaišomas į PLA, tuo mažesnės tampa vilgymo kampo reikšmės. Matyti, kad sumaišius PLA su GK – reikšmės yra didesnės, tai yra, bandiniai hidrofobiškesni nei tada, kai priedą sudaro GK+GL ar TPS. Antruoju atveju, bandiniai yra hidrofiliškesni, tai yra bandinio sąveika su vandeniu yra didesnė nei pirmuoju atveju. Tai matyti ir 3.16 paveiksle.



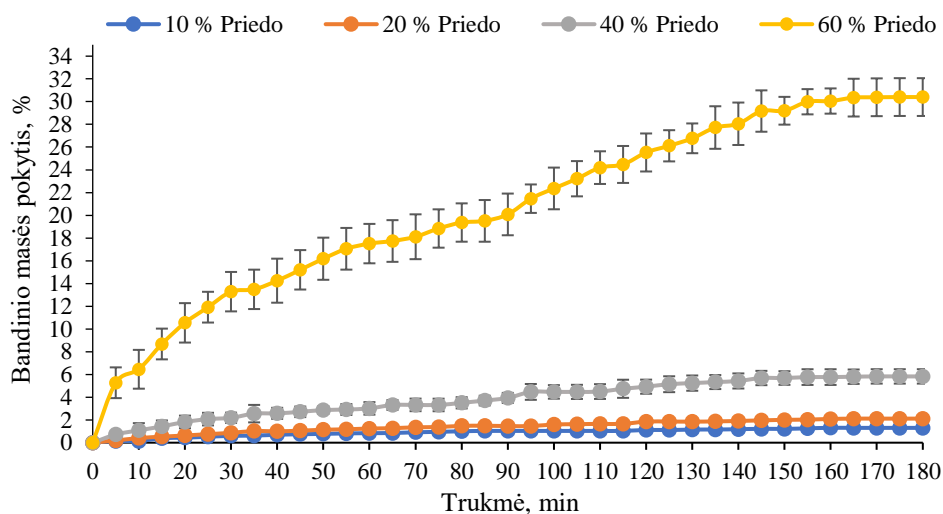
3.16 pav. Vandens lašo ant A – PLA + 20 % priedo (krakmolos), B – PE + 20 % priedo (krakmolos ir glicerolis), C – PE + 20 % priedo (termoplastinis krakmolos) bandinio vaizdas pro Thetal.ite 101 analizatorių

Palyginus PE ir PLA kompozitų vilgymo kampo reikšmes matyti, kad PLA kompozitų vilgymo kampo reikšmės yra šiek tiek mažesnės nei PE kompozitų. Taip yra todėl, kad skiriasi ir kontrolinių bandinių – PE ir PLA vilgymo kampo reikšmės. Gautos reikšmės sutampa su nurodytomis mokslinių tyrimų gautomis vertėmis – PE yra $\sim 93^\circ$, o PLA reikšmė lygi $\sim 82^\circ$ [46], [36]. Remiantis gautais rezultatais galime teigti, kad į PE ir PLA įdėti priedai (krakmolos, krakmolos ir glicerolio mišinys bei termoplastinis krakmolos) turi įtakos bandinių paviršiaus hidrofiliškumui. Kuo daugiau priedo dedame, tuo hidrofiliškesnis gaunamas kompozitas.

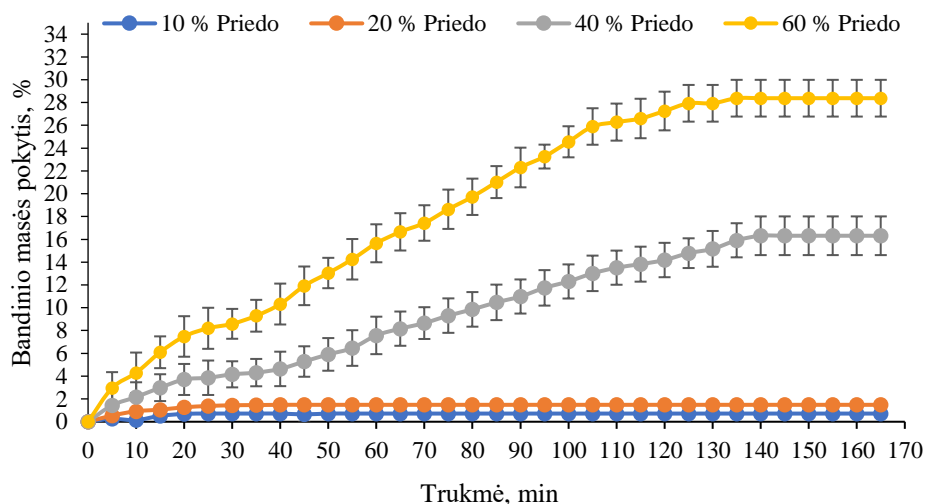
3.7. Bandinių atsparumo vandens poveikiui tyrimai

Dar viena svarbi polimerų iš kurių gaminami įvairūs produktai savybė – sąveika su vandeniu. Plastikų veikiant vandeniu gali būti stebimi skirtingi jų savybių pokyčiai, pavyzdžiui, matmenų pakitimai, kuriuos sukelia vandens absorbcija ar vandenyje tirpių medžiagų išsiskyrimas. Tačiau vandens poveikis priklauso ir nuo jo temperatūros. Priklausomai nuo to ar jis kambario temperatūros, ar yra verdantis, poveikis gali skirtis. Atlikti vilgymo kampo matavimai įrodo, kad PE yra hidrofobiškas ir vandens neabsorbuoja, (vilgymo kampas 94°), o PLA yra mažiau hidrofobiškas (vilgymo kampas 82°). Tuo tarpu krakmolai yra hidrofilinė medžiaga ir vandenį absorbuoja itin gerai. Tam, kad pamatyti, kaip vandenį absorbuoja hidrofobinės ir hidrofilinės medžiagos mišinys buvo atlikti tyrimai – PE ir jo kompozitai buvo tiriami juos įmerkus į verdantį vandenį, o PLA ir jo kompozitus – į kambario temperatūros vandenį.

3.17 ir 3.18 paveiksluose pateikti rezultatai rodo PE ir jo kompozitų, kai priedas yra krakmolai ir atitinkamai, kai priedas yra TPS reikšmes. Lyginant TPS ir GK kompozicijas matyti, jog daugelio kompozicijų atveju bandinio masės pokytis yra labai panašus (kai priedas sudaro 10 % kompozito – ~1 %, kai 20 % – ~2 %, kai 60 % – ~30 %), išskyrus atvejį, kai priedas sudaro 40 % kompozito – GK atveju masės pokytis yra apie 6 %, o kai priedas yra TPS – jau net 16 %. Didesnei masės pokyčio reikšmei įtakos galėjo turėti tai, jog krakmolai geriausiai išsimašo ir pasiskirsto visame bandinyje, kai naudojamos TPS. Tai liudija ir 3.4 poskyriuje aprašyti kompozitų infraraudonosios spektroskopijos analizės rezultatai,

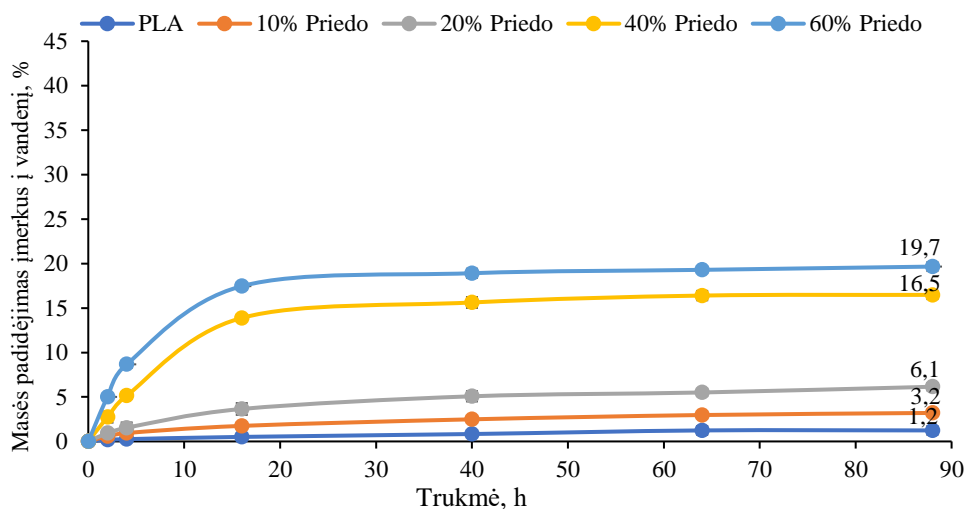


3.17 pav. PE kompozitų su GK priedu bandinių masės pokyčio priklausomybė nuo mirkymo verdančiame vandenyje trukmės

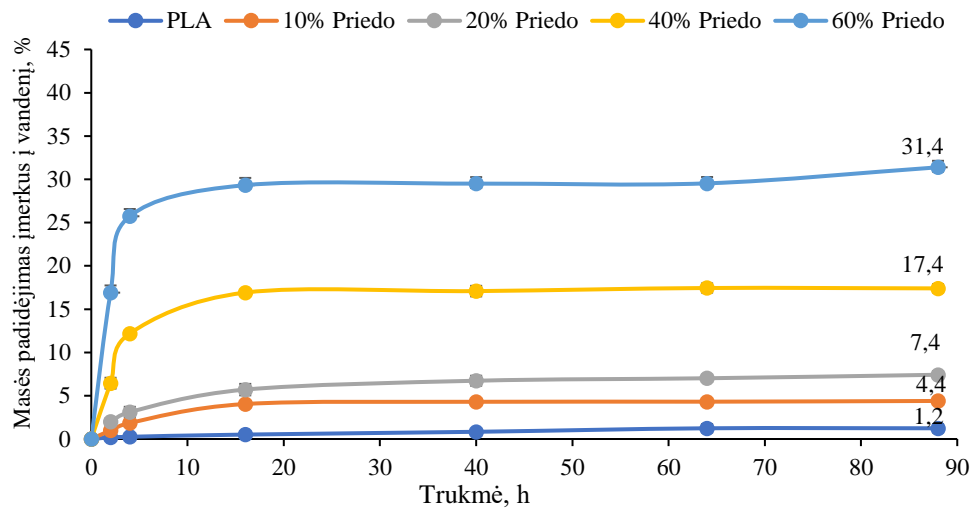


3.18 pav. PE kompozitų su TPS priedu bandinių masės pokyčio priklausomybė nuo mirkymo verdančiame vandenyje trukmės

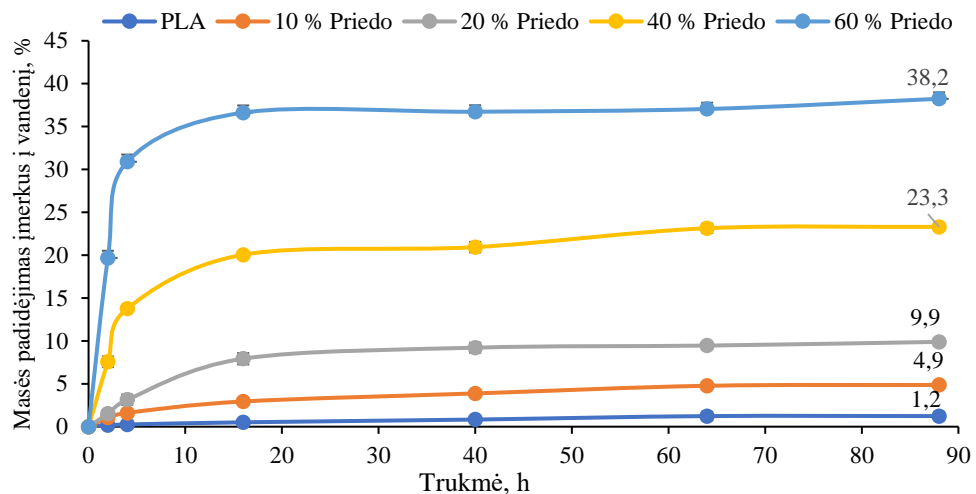
PLA ir PLA kompozitų sąveika su vandeniu, šiuo atveju bandinių masės pokyčio įmerkus juos į kambario temperatūros vandenį priklausomybė nuo įmerkimo trukmės pavaizduota 3.19–3.21 paveiksluose. Matoma, kad didžiausias masės pokytis visais atvejais buvo gautas maždaug po 20-ies valandų. Staigus masės prieaugis pirmosiomis valandomis įmerkus PLA ir jos kompozitus su priedais į kambario temperatūros siejamas su difuzija kompozituose [47]. Vėliau masės didėjimas tampa nežymus. Palyginus tris naudojamus priedus matyti, kad didžiausias masės prieaugis gaunamas, tuomet, kai priedas yra TPS ir sudaro 60 % bandinio. Šiuo atveju gautas masės pokytis net 38,24 %. Mažiausias prieaugis, kaip ir buvo tikėtasi, kai priedas yra krakmolai ir jis sudaro 10 % kompozito – 3,20 %.



3.19 pav. PLA ir PLA kompozitų (kai priedas GK) bandinių masės padidėjimas po 88 valandų įmerkus į kambario temperatūros vandenį

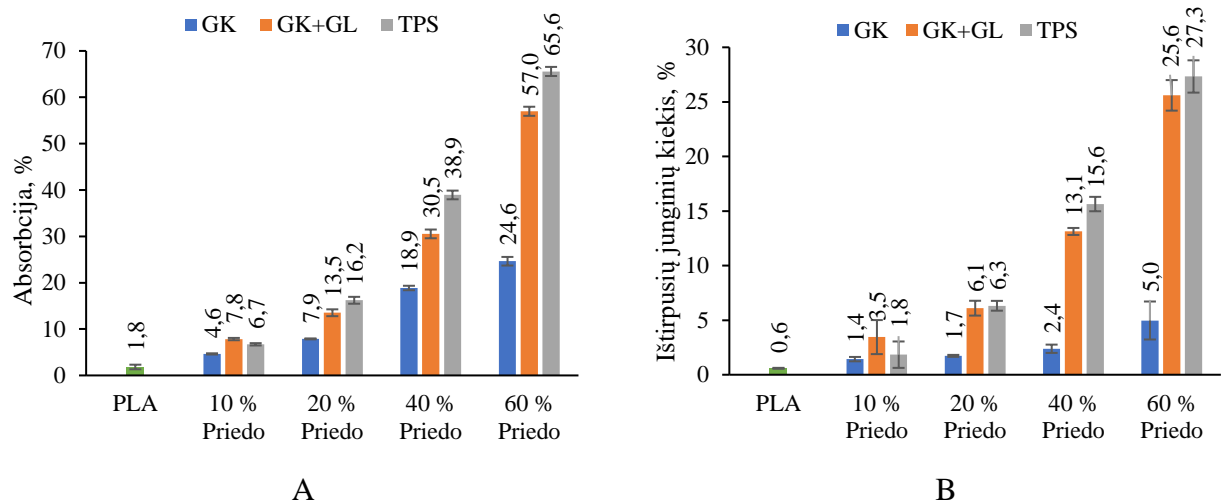


3.20 pav. PLA ir PLA kompozitų (kai priedas GK+GL) bandinių masės padidėjimas po 88 valandų įmerkus į kambario temperatūros vandenį



3.21 pav. PLA ir PLA kompozitų (kai priedas TPS) bandinių masės pokytis po 88 valandų įmerkus į kambario temperatūros vandenį

Kai bandinių masės prieaugis nebekito, jie buvo džiovinami 105 °C temperatūroje, kol jų masė pasiekė pusiausvyrą ir nustojo mažėti. Pasvėrus bandinius paaiškėjo, kad iš bandinių buvo išplautos sudedamosios priedo medžiagos – glicerolis ir (ar) krakmolos. 3.22 paveiksle (B) nurodytos reikšmės rodo kiek procentų sumažėjo bandinio masė lyginant su pradine jų mase prieš įmerkiant į vandenį. Daugiausiai masės visais atvejais neteko bandiniai, kurių priedas sudaro 60 % kompozito (kai priedas GK – 5,0 %, kai GK+GL – 25,6 %, kai TPS – 27,3 %). O mažiausiai masės neteko kompozitai, kai priedas sudaro 10 % bandinio (atitinkamai 1,4 %, 3,9 % ir 1,8 %). Buvo iširta, jog priedai daro didelę įtaką kompozitų vandens absorbcijai – kuo didesnis kiekis priedo bandinyje, tuo didesni kiekį vandens bandinys absorbuoja. Taip pat matyti, kad daugeliu atveju geriausiai vandenį absorbuoja bandiniai, kurių priedas yra TPS, o prasčiausiai – GK (žr. 3.22 pav. A).



3.22 pav. PLA ir PLA kompozitų absorbcija (A) ir ištirpusių junginių kiekis (B) bandiniuose po 88 valandų įmerkus juos į kambario temperatūros vandenį

3.8. Polietileno ir poli(pieno rūgšties) biokompozitų terminio stabilumo tyrimas

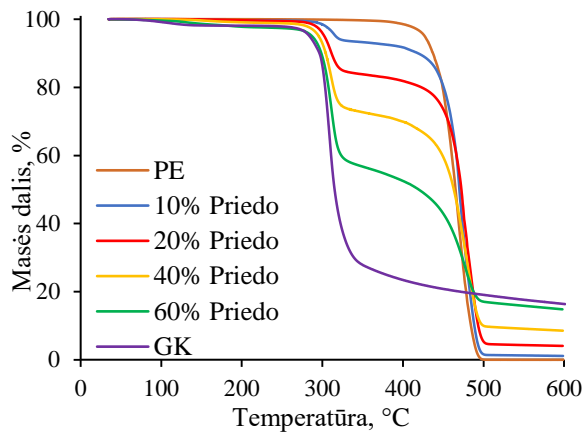
Darbe atlikta PE, PLA ir jų kompozicijų termogravimetrinė analizė azoto atmosferoje. Gauti rezultatai pavaizduoti 3.23 ir 3.24 paveiksluose. Visais atvejais masės pokyčiai iki 100 °C nevyksta arba jie yra labai minimalūs ir siejami su drėgmės praradimu. Nustatyta, jog polisacharidų terminės destrukcijos temperatūros gamtinio krakmolo ir termoplastinio krakmolo atveju yra panašios ir siekia 297 ir 301 °C. Nustatyta temperatūra sutampa su nurodyta terminio skilimo temperatūra moksliniuose straipsniuose [48]. PE terminės destrukcijos temperatūra yra didesnė, nei PLA. PE ji siekia beveik 440 °C, o PLA – 347 °C (3.6 ir 3.7 lentelė). Taip pat matyti, kad didėjant krakmolo kiekiui, didėja anglinio likučio kiekis. Sumaišius PE ar PLA su priedu matyti, jog terminis skilimas vyksta dviejomis stadijomis: pirmoji stadija, kurios temperatūra žemiausia – krakmolo terminis skilimas (~300 °C), o antroji atitinkamai PE (~440–450 °C) ar PLA (~345 °C) destrukcija. Rezultatai rodo, kad mišinių atveju PE ir PLA skilimo temperatūra beveik nekinta, o tai patvirtina, kad skildamas krakmolai neinicijuoja PE ar PLA skilimo.

3.6 lentelė. PE ir jo kompozitų su nurodytais priedais destrukcijos temperatūra bei likutinė masė

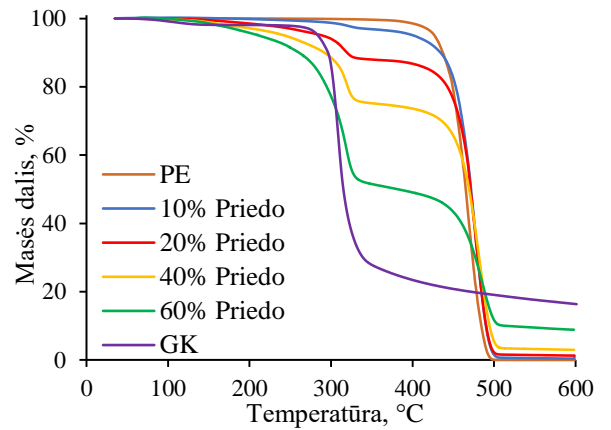
Eil. Nr.	Bandinio pavadinimas	Kraskmolo destrukcijos temperatūra, °C	PE destrukcijos temperatūra, °C	Likutinė masė, % (T=550 °C)
1	PE	-	439,7	0
2	GK	297,2	-	17,6
3	10 % GK	302,9	448,1	1,1
4	20 % GK	295,8	449,5	4,3
5	40 % GK	294,8	451,5	9,1
6	60 % GK	295,0	447,3	15,8
7	10 % GK+GL	302,8	445,3	0,5
8	20 % GK+GL	299,1	446,1	1,4
9	40 % GK+GL	303,7	442,8	3,2
10	60 % GK+GL	299,8	455,9	9,5
11	10 % TPS	303,4	452,6	0,7
12	20 % TPS	303,1	447,0	2,0
13	40 % TPS	304,4	447,2	4,0
14	60 % TPS	303,9	451,0	8,8
15	TPS	300,7	-	10,4

3.7 lentelė. PLA ir jo kompozitų su nurodytais priedais destrukcijos temperatūra bei likutinė masė

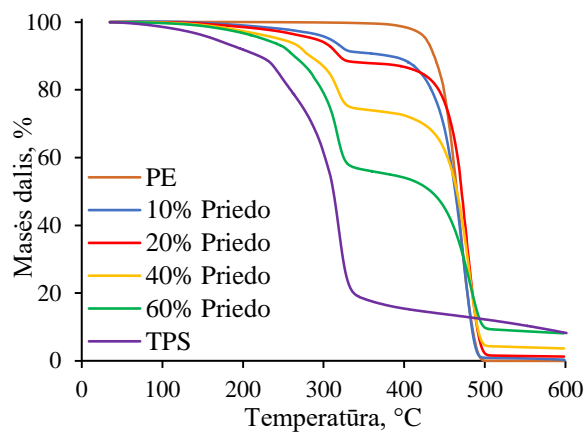
Eil. Nr.	Bandinio pavadinimas	Kraskmolo destrukcijos temperatūra, °C	PLA destrukcijos temperatūra, °C	Likutinė masė, % (T=550 °C)
1	PLA	-	346,7	0,6
2	GK	297,2	-	17,6
3	10 % GK	298,7	344,4	3,8
4	20 % GK	296,6	340,5	3,7
5	40 % GK	295,5	339,9	7,4
6	60 % GK	298,5	347,1	10,4
7	10 % GK+GL	294,8	340,8	2,3
8	20 % GK+GL	296,5	342,8	3,3
9	40 % GK+GL	301,1	345,0	6,0
10	60 % GK+GL	301,7	341,2	10,0
11	10 % TPS	294,5	342,5	1,1
12	20 % TPS	298,5	345,7	3,4
13	40 % TPS	301,0	340,4	6,8
14	60 % TPS	297,9	344,4	10,2
15	TPS	300,7	-	10,4



A

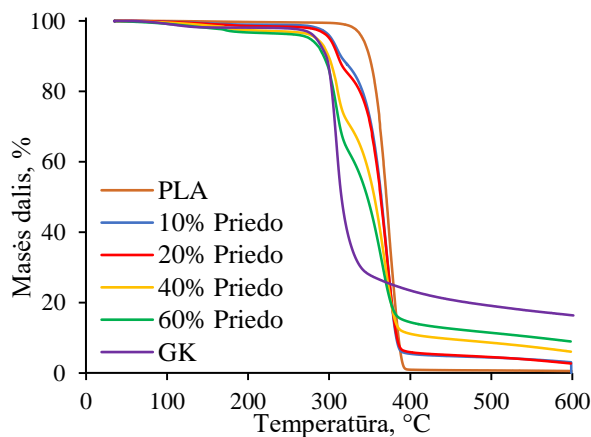


B

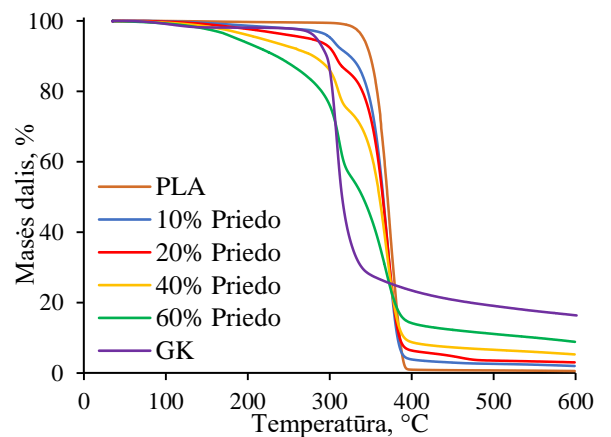


C

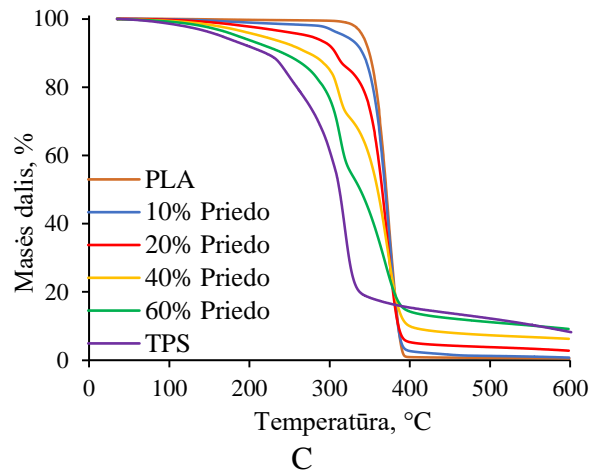
3.23 pav. PE ir priedų (A – GK, B – GK+GL, C – TPS) kompozicijų termogramos



A



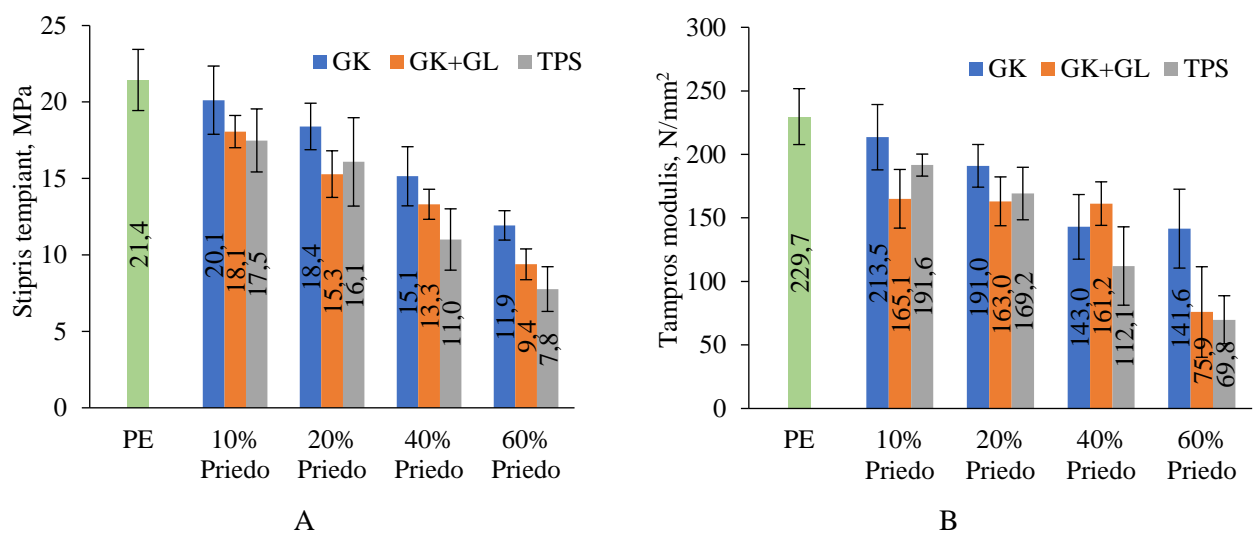
B

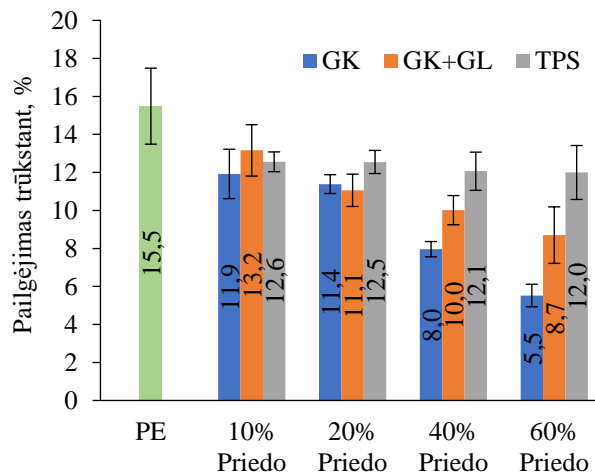


3.24 pav. PLA ir priedų (A – GK, B – GK+GL, C – TPS) kompozicijų termogramos

3.9. Polietileno ir poli(pieno rūgšties) biokompozitų mechaninių savybių tyrimas

Tam, kad apibūdinti polimerą ir žinoti kur galima jį pritaikyti, yra svarbu iširti jo mechanines savybes. Mechaninių savybių nustatymui buvo parinkti trys jas apibūdinantys parametrai – stipris tempiant, tampros modulis ir pailgėjimas trūkstant. PE ir PE kompozitų šių parametų reikšmės pateiktos 3.25 paveiksle. Gautos PE parametų vertės yra artimos įmonės Vinidex, gaminančioms produktus iš PE pateiktoms mechaninių charakteristikų reikšmėms [49]. Gauti rezultatai rodo, jog didinant priedo kiekį, kurio pagrindą sudaro gamtinis krakmolos mažėja minėtų parametų vertės. PE stipris tempiant yra 21,4 MPa, o PE ir 60 % priedo mišinio, priklausomai nuo priedo sudėties – 11,9 Mpa (priedas – GK), 9,4 Mpa (priedas – GK+GL) ir 7,8 Mpa (priedas – TPS). Tai rodo, jog polietileno kompozitų su 60 % priedo stipris mažesnis už polietileno 2–3 kartus. PE tampros modulis yra 229,7 N/mm², tuo tarpu PE ir 60 % priedo mišinio 141,6 N/mm² (priedas – krakmolos), 75,9 N/mm² (priedas – GK+GL), bei 69,8 N/mm² (priedas – TPS), Tai reiškia, jog tampros modulis taip pat sumažėja 2–3 kartus. Paskutinio nagrinėto parametro – pailgėjimo tempiant reikšmė PE atveju yra 15,5 %, o PE ir 60 % priedo mišinio, priklausomai nuo priedo sudėties – 5,5 %, 8,7 % ir 12 %. Gauti duomenys rodo, jog stipris tempiant ir tampros modulis labiausiai sumažėja, kai priedą sudaro TPS, o pailgėjimas tempiant – kai priedą sudaro tik gamtinis krakmolos.

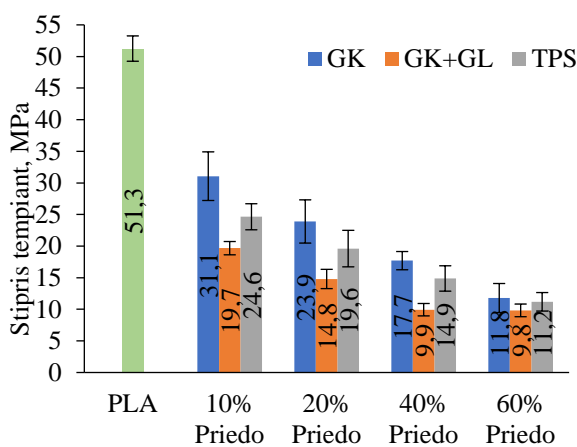




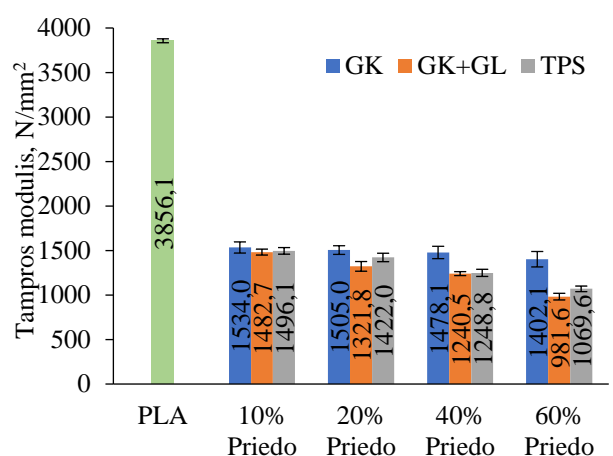
C

3.25 pav. PE ir PE su skirtingais priedais kompozicijų grafikai vaizduojantys A – stiprį tempiant, B – tampros modulį, C – pailgėjimą trūkstant

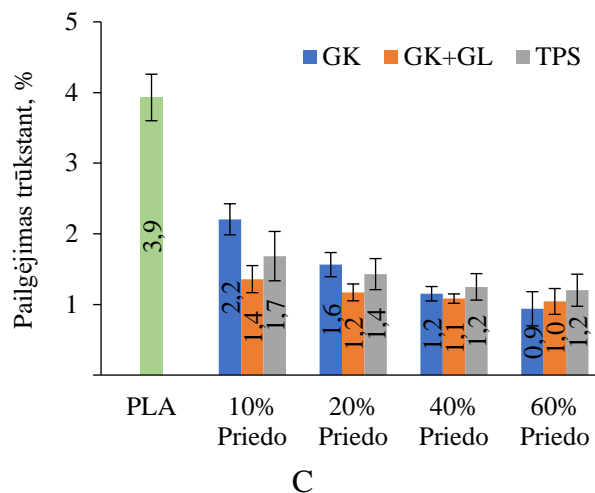
3.26 paveiksle pavaizduoti gauti PLA ir PLA kompozitų mechaninių savybių tyrimo rezultatai. Jie rodo, jog didinant priedo kiekį mišinyje mažėja visų trijų tirtų mechaninių savybių (stiprio tempiant, tampros modulio ir pailgėjimo trūkstant) vertės. PLA stipris tempiant (51,3 MPa) sumaišius jį su 60 % priedo sumažėja apie 5 kartus (priklausomai nuo priedo iki 11,8 MPa, 9,8 MPa ar 11,2 MPa). Mažiausios reikšmės gautos, kai priedas yra krakmolo ir glicerolio mišinys, o didžiausios – kai priedas yra tik gamtinis krakmolas. Gautas PLA tampros modulis 3856,1 N/mm². Lyginant PLA tampros modulio reikšmę su mišiniu, turinčiu didžiausią priedo kiekį (60 %), matyti, kad ji sumažėja beveik 4 kartus. Taip pat galime pastebėti, kad skirtingi priedai keičia bandinio standumą (tampros modulį) panašiai. Trečioji tirta mechaninė savybė – pailgėjimas trūkstant – PLA atveju buvo 3,9 %. Didinant priedo kiekį mišinyje, šio rodiklio reikšmės mažėja. Kompozito, kurį sudaro 60 % priedo pailgėjimas trūkstant sumažėja maždaug 4 kartus lyginant su PLA reikšme. Visi trys priedai bandinio pailgėjimą trūkstant mažina.



A



B

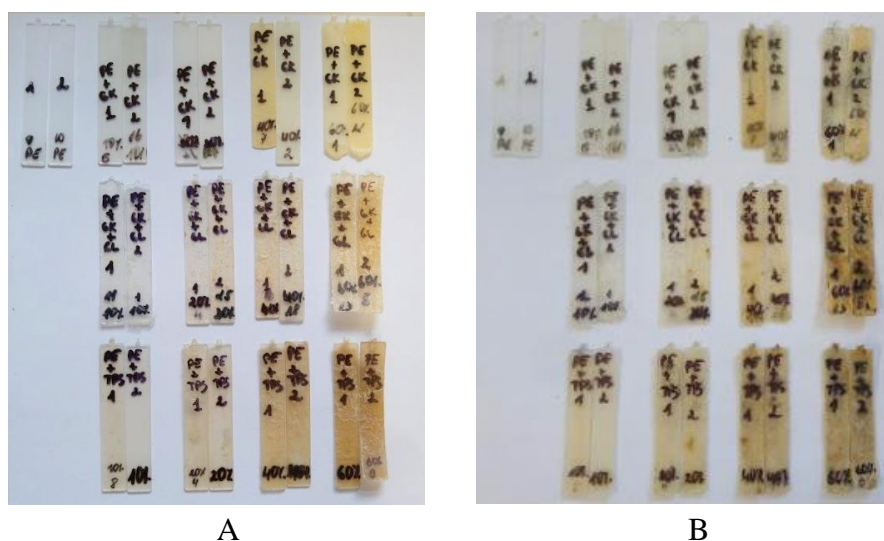


3.26 pav. PLA ir PLA su skirtingais priedais kompozicijų grafikai vaizduojantys A – stiprį tempiant, B – tampros modulį, C – pailgėjimą trūkstant

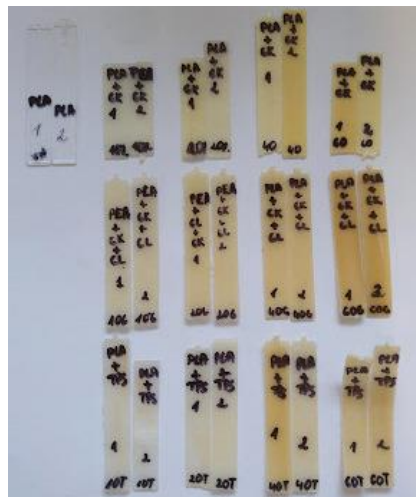
Palyginus PE bei PLA ir jų kompozitų su priedais mechanines savybes matyti, kad tiek stiprio tempiant, tiek tampros modulio reikšmės yra mažesnės polietileno ir jo kompozitų. O pailgėjimo trūkstant reikšmės PE ir jo kompozitų atveju yra didesnės, nei PLA atveju. PLA stiprio tempiant gauta reikšmė (51,3 MPa) yra daugiau, nei du kartus didesnė už PE (21,4 MPa) reikšmę. Tampros modulio PLA reikšmė (3856,1 N/mm²) didesnė net beveik 17 kartų, nei PE reikšmė (229,7 N/mm²). PLA pailgėjimo trūkstant reikšmė (3,9 %) mažesnė 4 kartus, nei PE (15,5 %) reikšmė.

3.10. Polietileno ir poli(pieno rūgštis) kompozitų bioskaidumo dirvožemyje tyrimas

PE, PLA ir jų kompozitai su priedais buvo patalpinti į dirvožemį 20-čiai dienų. Bandiniai prieš ir po patalpavimo į dirvožemį pavaizduoti 3.27 ir 3.28 paveiksluose. Buvo stebimas jų masės pokytis (sumažėjimas), kuris pavaizduotas 3.29 paveiksle, kur matomas akivaizdus skirtumas tarp PE ir PLA kompozitų bioskaidumo – PLA kompozitai pasižymi geresniu bioskaidumu. Taip pat matyti, kad skiriantis priedui skiriasi ir bandinių masės pokytis. Didžiausias masės pokytis gautas naudojant TPS priedą, o mažiausias – GK. Vizualus PE kompozitų pokytis yra mažas, beveik nepastebimas, o PLA kompozitų – aiškiai matomas.



3.27 pav. PE kompozitų nuotraukos prieš (A) ir po (B) patalpavimo į dirvožemį 20-čiai dienų

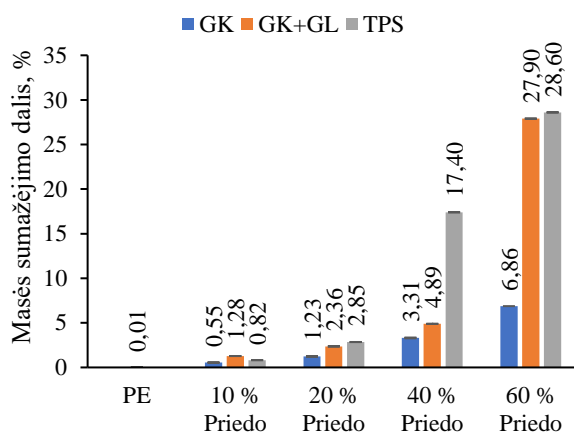


A

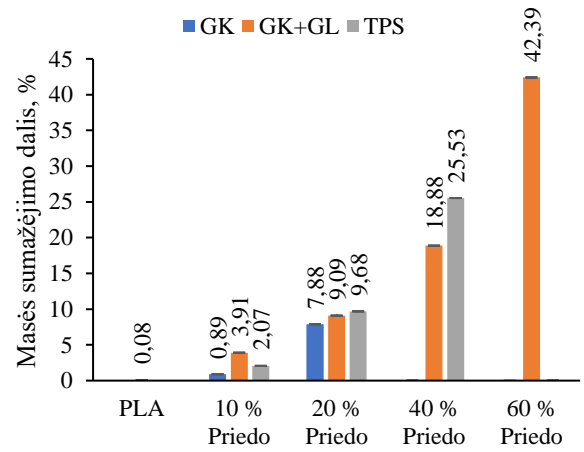


B

3.28 pav. PLA kompozitų nuotraukos prieš (A) ir po (B) patalpinimo į dirvožemį 20-čiai dienų



A



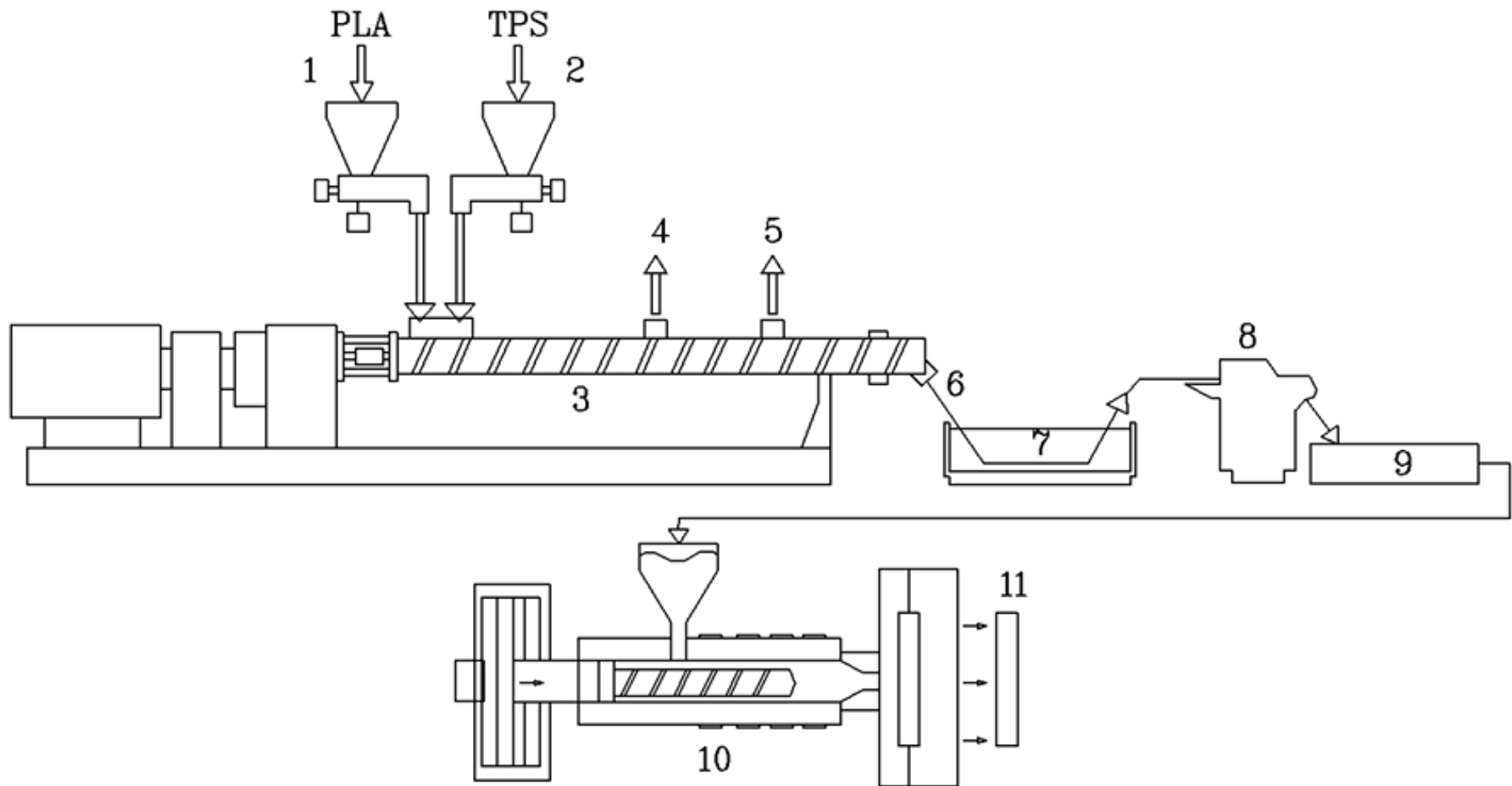
B

3.29 pav. PE (A) ir PLA (B) kompozitų masės pokytis po patalpinimo į dirvožemį 20-čiai dienų

4. Rekomendacijų dalis

Remiantis gautais tyrimų rezultatais matyti, kad PLA kompozitai yra hidrofiliškesni, geriau absorbuoja vandenį, pasižymi didesniu bioskaidumu, nei PE kompozitai. Siekiant pagaminti aplinkai draugiškus bioskaidžius produktus, kurie yra gauti iš atsinaujinančių išteklių, rekomenduojama termoplastikų gamybai naudoti PLA. Remiantis darbe tirtomis kompozitų savybėmis matyti, kad bandiniai pasižymi geresnėmis charakteristikomis tuomet, kai yra naudojamas termoplastinis krakmolos, tai yra krakmolos ekstruderyje plastifikuojamas su gliceroliu ir vandeniu bei gaunamos granulės, kurios vėliau maišomos su PLA. Todėl rekomenduojama PLA kompozitus gaminti naudojant TPS granules. Kuo didesnis kiekis priedo dedamas, tuo didesniu bioskaidumu pasižymi produktas. Pastebėta, kad mechaninės charakteristikos prastėja didėjant TPS kiekiui, bet tarp 40 % ir 60 % kompozicijų matomas nežymus skirtumas. Todėl optimalu naudoti 60 % TPS priedą.

Rekomenduojama aparatūrinė schema pateikiama 4.1 paveiksle. Iš pradžių į ekstrudero pirmąjį dozatorių (1) tiekiamos PLA granulės, o į antrąjį (2) – TPS granulės. Automatiniais dozatoriais medžiagos patenka į dviejų sraigtų ekstruderį (3). Ekstruzijos metu susidarę lakūs junginiai pašalinami degazatoriais (4, 5). Ekstruzijos metu gautos kompozicijos (6) atvėsina vandenyje (7). Tuomet kompozicijos granuluojamos (8) ir iš gautų granuliu (9) formuojami bandiniai naudojant injekcinio liejimo mašiną (10). Injekcinio liejimo metu gaunamas produktas – norimos formos kompozitas (11).



4.1 pav. Kompozitų gavimo rekomenduojama aparatūrinė schema. 1 – PLA dozatorius, 2 – TPS dozatorius, 3 – dviejų sraigtų ekstruderis, 4, 5 – degazatorius, 6- ekstruzijos būdu gauta kompozicija, 7 – kompozicijų vėsinimo talpa, 8 – granulatorius, 9 – kompozitų granulės, 10 – injekcinio liejimo mašina, 11 – gautas produktas

Išvados

1. Atlikus biokompozitų formavimo tyrimus nustatyta, jog polilaktido ir polietileno kompozicijų su krakmolo priedais gavimui ekstruzijos būdu, optimali temperatūra yra ne didesnė nei 170 °C, o gaminių formavimui injekcinio liejimo būdu reikiama 190–195 °C cilindro ir 80–95 °C formos temperatūra bei 600–800 bar slėgis.
2. Atlikus biokompozitų charakterizavimo tyrimus nustatyta, jog:
 - 2.1. biokompozitus sudarantys komponentai terminio formavimo metu išlieka stabilūs, biokompozitų FT-IR spektruose randamos tik žaliavų sudėtyje esančių junginių absorbcijos smailės;
 - 2.2. didėjant gamtinio krakmolo, krakmolo ir glicerolio mišinio bei termoplastinio krakmolo priedų koncentracijai, polietileno ir polilaktido kompozicijų pralaidumas elektromagnetinei spinduliutei 220–1100 nm intervale mažėja; priedai labiausiai sumažina pralaidumą UV srityje, mažiausiai – IR;
 - 2.3. polilaktido masinio takumo rodiklio vertės yra virš 6 kartų didesnės, nei polietileno; šių termoplastikų takumas mažėja, didinant krakmolo priedų koncentraciją, o labiausiai kompozitų takumą mažina gamtinio krakmolo priedas.
 - 2.4. polietileno terminės destrukcijos temperatūra yra didesnė, nei polilaktido; gamtinio krakmolo ir termoplastinio krakmolo atveju, polisacharidų terminės destrukcijos temperatūros yra panašios; didėjant krakmolo kiekiui bandinyje didėja anglinio likučio 550 °C temperatūroje kiekis; mišinių atveju polietileno ir polilaktido skilimo temperatūra beveik nekinta, o tai parodo, kad skildamas krakmolai neinicijuoja šių polimerų skilimo;
 - 2.5. palyginus polietileno bei polilaktido ir jų kompozitų su krakmolo priedais mechanines savybes matyti, kad polietileno ir jo kompozitų stiprio tempiant, tiek ir tampros modulio reikšmės yra mažesnės, o pailgėjimo trūkstant reikšmės yra mažesnės polilaktido ir jo kompozitų atveju; didinant visų krakmolo priedų koncentraciją, mažėja visų šių prametrų vertės; polietileno kompozitų atveju stipris tempiant ir tampros modulis labiausiai sumažėja, kai priedą sudaro termoplastinis krakmolai, o pailgėjimas tempiant – kai priedą sudaro gamtinis krakmolai.
3. Polilaktido biokompozitai yra hidrofiliškesni, jų vandens lašo vilgymo kampo reikšmės yra mažesnės nei polietileno kompozitų. Didėjant priedo koncentracijai, kompozito hidrofiliškumas didėja. Tiek polilaktido, tiek polietileno kompozitai labiausiai vandenį absorbuoja, kuomet kaip priedas naudojamas termoplastinis krakmolai. Polilaktido biokompozitai yra labiau bioskaidūs nei polietileno biokompozitai. Didėjant krakmolo priedo koncentracijai, biologinio skaidymo greitis dirvožemyje didėja. Biokompozitai, kurių priedą sudaro termoplastinis krakmolai, pasižymi geriausiu bioskaidumu.

Literatūros sąrašas

1. PATHAK, S., SNEHA, C. L. R., MATHEW, B. B. Bioplastics: its timeline based scenario & challenges. *Journal of Polymer and Biopolymer Physics Chemistry*. 2014, 2, 84–90.
2. DOLLEY, P., SHIELDS, L. Plastic waste in the environment. *Institute for European Environmental Policy, Revised final report*. 2011.
3. EMADIAN, S. M., ONAY, T. T., DEMIREL, B. Biodegradation of bioplastics in natural environments. *Waste management*. 2017, 59, 526–536. ISSN 1879-2456.
4. MEKONNEN, T., MUSSONE, P., KHALIL, H., BRESSLER, D. Progress in bio-based plastics and plasticizing modifications. *Journal of Materials Chemistry A*. 2013, 1, 13379–13398. ISSN 2050-7496.
5. SOROUDI, A., JAKUBOWICZ, I. Recycling of bioplastics, their blends and biocomposites: A review. *European Polymer Journal*. 2013, 49, 2839–2858. ISSN 0014-3057.
6. BYUN, Y., KIM, Y. T. *Chapter 14 – Bioplastics for Food Packaging: Chemistry and Physics*. INNOVATIONS IN FOOD PACKAGING, 2014, second edition, 353–368. ISBN 9780123948359.
7. MITTAL, V. *Renewable Polymers*. Polymers from Renewable Resources. 2012, 1–22. ISBN 9780470938775.
8. European bioplastics. What are bioplastics? Material types, terminology, and labels—an introduction. [Žiūrėta 2019-04-10]. Available from http://docs.european-bioplastics.org/2016/publications/fs/EUBP_fs_what_are_bioplastics.pdf.
9. 3rd International PLASTiCE Conference. COBRO – Packaging Research Institute. Future of Bioplastics. Poland, 2014.
10. PEELMAN, N., RAGAERT, P., MEULENAER, B. *et al.* Application of bioplastics for food packaging. *Trends in Food Science & Technology*. 2013, 32, 128–141. ISSN 0924-2244.
11. SIRACUSA, V., DALLA, M. Biodegradable polymers for food packaging: a review. *Trends in Food Science & Technology*. 2008, 19, 634–643. ISSN 0924-2244.
12. VISAKH, P. M., YU, L. (ed.). *Starch-based blends: composites and nanocomposites*. The Royal Society of Chemistry, 2015. ISBN 9781849739795.
13. BEMILLER, J., WHISTLER, R. *Starch: chemistry and technology*. 3rd ed. London, 2009. ISBN 9780127462752.
14. WILEY. *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2007. ISBN 9783527316021.
15. TOMASIK, P. (ed.). *Chemical and functional properties of food saccharides* [interaktyvus]. CRC Press, 2003 [žiūrėta 2019-02-26]. 91-94 Prieiga per: books.google.lt Llc, C.R.C.P. ISBN 0849314860.
16. BASTIOLI, Catia. *Handbook of biodegradable polymers*. [interaktyvus]. Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, U.K, Smither Rapra Technology, 2014 [žiūrėta 2019-01-18]. ISBN: 9781847350442 Prieiga per: ebookcentral.
17. PIYADA, K., WARANYOU, S., THAWIEN, W. *Mechanical, thermal and structural properties of rice starch films reinforced with rice starch nanocrystals*. International Food Research Journal, vol. 20, no. 1, 439–449, 2013.
18. DAVIS, G., SONG, J. H. *Biodegradable packaging based on raw materials from crops and their impact on waste management*. 2006, 23, 147–161. doi: 10.1016/j.indcrop.2005.05.004.
19. GARCÍA, N. L., RIBBA, L., DUFRESNE, A. *Carbohydrated Polymers*. 2011, 83, 203–210.

20. JIANG, L., ZHANG, J. Biodegradable and biobased polymers. *Applied plastics engineering handbook*. William Andrew Publishing. 2017, 127-143. doi: 10.1016/B978-0-323-39040-8.00007-9.
21. NAFCHI, A. M., MORADPOUR, M., SAEIDI, M., ALIAS, A. K. Thermoplastic starches : Properties , challenges , and prospects. 2013, 61–72. doi: 10.1002/star.201200201.
22. MAZEROLLES, T.; HEUZEY, M.C.; SOLIMAN, M.; MARTENS, H.; KLEPPINGER, R.; HUNEAULT, M.A. Development of co-continuous morphology in blends of thermoplastic starch and low-density polyethylene. *Carbohydrate Polymers*. 2019, 206, 757–766. ISSN 0144-8617.
23. JOCHEC-MO, D., JANIGOVÁ, I., CHODÁK, I. Physical properties of starch plasticized by a mixture of plasticizers. *European Polymer Journal*. 2017, 843–849. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2017.04.006.
24. AVEROUS, L., POLLET, E. Nanobiocomposites Based on Plasticized Starch. 2014, 211–218. doi: 10.1016/B978-0-444-53730-0.00028-2.
25. KOŁODYŃSKA, D., KOZIOŁ, M., ŁODYGA, A. *Green Polymer Composites Technology: Properties and Applications*. Taylor & Francis Group, CRC Press, Boca Raton, 2017. doi: 10.1201/9781315371184.
26. HALLEY, P. J., TRUSS, R. W., CHALE, C. Mechanical properties of starch-based plastics. *Starch polymers*. 2014, 187–204. doi: 10.1016/B978-0-444-53730-0.00023-3.
27. KASEEM, M.; HAMAD, K.; DERI, F. Thermoplastic Starch Blends : A Review of Recent Works 1. *Polymer science*. 2012, 54, 165–176. doi: 10.1134/S0965545X1202006X.
28. VOLPE, V., FEO, G. De., MARCO, I. De., PANTANI, R. Use of sunflower seed fried oil as an ecofriendly plasticizer for starch and application of this thermoplastic starch as a filler for PLA. *Industrial Crops & Products*. 2018, 122, 545–552. ISSN 0926-6690.
29. ISMAIL, S., MANSOR, N., MAN, Z. A Study on Thermal Behaviour of Thermoplastic Starch Plasticized by [Emim] Ac and by [Emim] Cl. *Procedia Engineering*. 2017, 184, 567–572. ISSN 1877-7058.
30. MÜLLER, P., BERE, J., FEKETE, E., NAGY, B. Interactions , structure and properties in PLA / plasticized starch blends. *Polymer*. 2016, 103, 9–18. doi: 10.1016/j.polymer.2016.09.031.
31. Belopolskaya, T. V., Tsereteli, G. I., Grunina, N. A., Smirnova, O. I. *Comparative study of thermoinduced transitions in differently hydrated starches, proteins and DNA (Chapter 1)*. Starch Science Progress / Ed. by L.A.Wasserman, G.E.Zaikov, P. Tomasik, R.G. Gilbert (Biotechnology in Agriculture, Industry and Medicine). Nova Science Publishers, Inc., 2011, 1–15. ISBN 9781617616006.
32. LEJA, K.; LEWANDOWICZ, G. Polymer Biodegradation and Biodegradable Polymers – a Review. *Polish Journal of Environment Studies*. 2010, 19, 255–266.
33. PERES, A. M., PIRES, R. R., ORÉFICE, R. L. Evaluation of the effect of reprocessing on the structure and properties of low density polyethylene / thermoplastic starch blends. *Carbohydrate Polymers*. 2016, 136, 210–215. ISSN 0144-8617.
34. SOROUDI, A., JAKUBOWICZ, I. Recycling of bioplastics , their blends and biocomposites: A review. *European Polymer Journal*. 2013, 49, 2839–2858. ISSN 0014-3057.
35. SHANSHAN, L., YANHUA, Z., JIYOU, G., HAIYAN, T. K. Physicochemical evolutions of starch / poly (lactic acid) composite biodegraded in real soil. *Journal of Environmental Management*. 2018, 228, 223–231. ISSN 0301-4797.
36. RASAL, R. M., JANORKAR, A. V., HIRT, D. E. Progress in Polymer Science Poly(lactic acid

-) modifications. *Progress in Polymer Science*. 2010, 35, 338–356. ISSN 0079-6700.
37. MOZUMDER, S. I. Polyhydroxyalkanoate and Polylactic Acid Composite. 2019, 1–13. ISBN 9780128035818.
 38. MARKARIAN, J. Biopolymers present new market opportunities for additives in packaging. *Plastics Additives & Compounding*. 2008, 22–25. doi: 10.1016/S1464-391X(08)70091-6.
 39. DUNCAN, T. V. Journal of Colloid and Interface Science Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: Barrier materials, antimicrobials and sensors. *Journal of Colloid And Interface Science*. 2014, 363, 1–24. ISSN 0021-9797.
 40. FORMELA, K.; KOROL, J., LEN, J. Manufacture and research of TPS / PE biocomposites properties. *Composites: Part B*. 2015, 68, 310–316. doi: 10.1016/j.compositesb.2014.08.045.
 41. NAGY, M. E., TODICA, M., CIOICA, N., COTA, C., NICULAESCU, C. IR Investigation of Some Degraded Starch Based Biopolymers. *Materials Today Proceedings*. 2018, 5, 15902–15908. ISSN 2214-7853.
 42. NICOLAE, F., CLUJ-NAPOCA, U. T., MOLEA, A., CLUJ-NAPOCA, U. T., POPESCU, V., CLUJ-NAPOCA, U. T. The effect of using pyrolysis oils from polyethylene and diesel on the pollutant emissions from a single cylinder diesel engine. *Studia ubb chemia*. **2015**, 273–288.
 43. MOFOKENG, J.P., LUYT, A.S., KOVACS, J.G. Comparison of injection moulded, natural fibre-reinforced composites with PP and PLA as matrices. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*. 2011. 25(8), 927–948. doi: 10.1177/0892705711423291.
 44. *Oftalmologinė optika. Neapipjauti užbaigti akinių lęšiai. 3 dalis. Techniniai praleidimo faktoriaus reikalavimai ir bandymo metodai (ISO 8980-3:2003)*. Vilnius: Lietuvos standartizacijos departamentas, 2006.
 45. FÖRCH, R., SCHÖNHERR, H., JENKINS, A. TOBIAS, A. *Surface Design : Applications in Bioscience and Nanotechnology*. Contact Angle Goniometry. 2009, 471 ISBN 9783527404131.
 46. RAZMKHAH, K., CHMEL, N.P., GIBSON, M.I., RODGER, A. Oxidized polyethylene films for orienting polar molecules for linear dichroism spectroscopy. 2014, 1372–1382. doi: 10.1039/c3an02322b.
 47. YEW, G. H., YUSOF, A. M. M., ISHAK, Z. A. M., ISHIAKU, U. S. Water absorption and enzymatic degradation of poly(lactic acid) / rice starch composites. *Polymer Degradation and Stability*. 2005, 90, 488–500. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.04.006.
 48. MUSA, M. B., YOO, M. J., KANG, T., KOLAWOLE, E. G., ISHIAKU, U. S., YAKUBU, M. K., WHANG, D.J. Characterization and Thermomechanical Properties of Thermoplastic Potato Starch. *Research and Reviews : Journal of Engineering and Technology*. 2013, 2, 9–16. ISSN 2319-9873.
 49. Polyethylene properties. [Žiūrėta 2019-04-25]. Available from <https://www.vinidex.com.au/technical/material-properties/polyethylene-properties/>