



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

# **Grūdų lukštų panaudojimas polipropileno kompozitų gamybai**

Baigiamasis magistro studijų projektas

---

**Aira Druktienytė**

Projekto autorė

**Doc. dr. Paulius Pavelas Danilovas**

Vadovas

---

**Kaunas, 2019**



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

# **Grūdų lukštų panaudojimas polipropileno kompozitų gamybai**

Baigiamasis magistro studijų projektas

Pramoninė biotechnologija (6211FX010)

---

**Aira Druktienytė**

Projekto autorė

**Doc. dr. Paulius Pavelas Danilovas**

Vadovas

**Doc. dr. Dalia Čižeikienė**

Recenzentė

---

**Kaunas, 2019**



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

Aira Druktienytė

## **Grūdų lukštų panaudojimas polipropileno kompozitų gamybai**

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad mano, Airos Druktienytės, baigiamasis projektas tema „Grūdų lukštų panaudojimas polipropileno kompozitų gamybai“ 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)

Druktienytė, Aira. Grūdų lukštų panaudojimas polipropileno kompozitų gamybai. Magistro baigiamasis projektas / vadovas doc. Paulius Pavelas Danilovas; Kauno technologijos universitetas, cheminės technologijos fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų krypties grupė): technologijos mokslai, biotechnologija.

Reikšminiai žodžiai: polipropilenas, lukštai, medienos miltai, biokompozitai, savybės.

Kaunas, 2019. 77 p.

### **Santrauka**

Grūdų atliekos yra gausios ir kasmet atsinaujinančios, tačiau kol kas iš jų nesukuriama jokios didelės pridėtinės vertės produktų. Vietoje to, kad lukštai būtų deginami, juos būtų galima panaudoti termoplastinių gaminių gamyboje. Šio tyrimo tikslas buvo panaudoti lignoceliuliozines žemės ūkio atliekas (avižų ir speltų luštus) polipropileno kompozitų gamyboje, iširti natūralaus užpildo koncentracijos įtaką kompozitų morfologijai, mechaninėms, terminėms, vandens absorbcijos ir bioskaidumo savybėms.

Šiandieninėje rinkoje labai populiarūs medienos miltų-polipropileno kompozitai, tačiau jų gamybai vykdyti kertami miškai, daroma žala gamtai. Siekiant įvertinti, ar galima rinkoje esančius medienos miltų-polipropileno kompozitus pakeisti speltų ir avižų lukštais sustiprintais, darbe suformuoti skirtingi kompozitai, jų savybės buvo lyginamos tarpusavyje. Tyrimais nustatyta, kad speltų lukštų turintys polipropileno biokompozitai savo savybėmis yra panašūs į medienos miltų-polipropileno kompozitus, todėl gali būti puiki jų alternatyva.



Druktienyte, Aira. The use of grain husks in manufacture of polypropylene biocomposites. Master's Final Degree Project / supervisor assoc. prof. Paulius Pavelas Danilovas; Faculty of Chemical technology, Kaunas University of Technology.

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

Keywords: polypropylene, husks, wood flour, composites, properties.

Kaunas, 2019. 77 p.

### **Summary**

In general, the hulls of Spelt and Oat crops are readily abundant but do not have any market value. Therefore, rather than burning, the utilization of husks as natural fillers in thermoplastic materials will provide a new application route for husks as the useful resource for thermoplastic industry. The present research has been undertaken, with the aim to utilize lignocellulosic by-products as a filler in polypropylene biocomposites, to investigate the effect of filler content to morphology, mechanical, thermal, water absorption properties and biodegradability of Spelt and Oat husks containing polypropylene biocomposites. Moreover, these composites were compared with wood flour-reinforced polypropylene biocomposites as a reference, in order to find out, if it is possible to reduce the forest consumption in cutting trees and to provide benefit to environment by replacing them with husks containing polypropylene biocomposites. It was found, that due to the similar properties, Spelt husks containing polypropylene composites are a good alternative to wood flour-reinforced polypropylene biocomposites.

## Turinys

<b>Santrumpų ir terminų sąrašas .....</b>	<b>8</b>
<b>Įvadas.....</b>	<b>9</b>
<b>1. Literatūros apžvalga .....</b>	<b>10</b>
1.1. Kompozitai .....	10
1.2. Biokompozitai .....	11
1.2.1. Biokompozitų klasifikacija.....	11
1.3. Biologinės kilmės pluoštu sustiprintų kompozitų kūrimas. ....	11
1.3.1. Pluošto parinkimas .....	11
1.3.2. Lignoceliuliozinių pluoštų struktūra ir sudėtis .....	13
1.4. Matricos parinkimas .....	16
1.5. Matricos ir pluošto suderinamumas.....	17
1.5.1. Suderinamumo medžiagų klasifikacija ir veikimo mechanizmas .....	17
1.5.2. Maleino rūgšties anhidridu modifikuotų termoplastikų įtaka biokompozitų mechaninėms savybėms .....	18
1.6. Biokompozitų formavimas .....	19
1.6.1. Ekstruzija.....	20
1.6.2. Injekcinis liejimas.....	20
1.6.3. Lignoceliuliozinio pluošto neatsparumas mikroorganizmų poveikiui .....	20
1.7. Speltų ir avižų lukštų pritaikymas biokompozitų gamyboje .....	21
1.8. Pritaikymo sritys.....	22
1.9. Žiedinės ekonomikos principai.....	23
<b>2. Medžiagos ir tyrimų metodai .....</b>	<b>26</b>
2.1. Medžiagos.....	26
2.2. Naudoti tyrimų metodai.....	27
2.2.1. Drėgmės kiekio nustatymas mėginiuose .....	27
2.2.2. Mikroskopijos tyrimai .....	27
2.2.3. Infraraudonosios spektroskopijos analizė.....	27
2.2.4. Pelenų kiekio medžiagoje nustatymas.....	28
2.2.5. Ekstrahuojamų medžiagų kiekio nustatymas .....	28
2.2.6. Lignino kiekio nustatymas .....	28
2.2.7. Hemiceliuliozės ir $\alpha$ -celiuliozės kiekių nustatymas .....	29
2.2.8. Azoto kiekio nustatymas Kjeldalio metodu .....	29
2.2.9. Krakmolo kiekio nustatymo metodika .....	30
2.2.10. Termogravimetrinė analizė.....	31
2.2.11. Bioskaidumas .....	32
2.2.12. Lukštų modifikavimas antimikrobiniais agentais.....	33
2.2.13. Ekstruzija.....	34
2.2.14. Masinio takumo rodiklio nustatymas .....	35
2.2.15. Injekcinis liejimas.....	35
2.2.16. Lukštų gebos absorbuoti vandens garus nustatymas .....	36
2.2.17. Bandinių vandens absorbcinės gebos nustatymas .....	36
2.2.18. Bandinių pralaidumo elektromagnetinei spinduliuotei tyrimai .....	36
2.2.19. Vilgymo kampo nustatymas .....	36
2.2.20. Diferencinė skenuojančioji kalorimetrija .....	37

2.2.21. Kompozitų bioskaidumo dirvožemyje įvertinimas .....	37
2.2.22. Rezultatų tikslumo įvertinimas .....	38
<b>3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas .....</b>	<b>39</b>
3.1. Speltų ir avižų lukštų charakterizavimas ir morfologija.....	39
3.1.1. Lukštų optinis vaizdas .....	39
3.1.2. Lukštų ir medienos miltų morfologijos analizė, pasitelkiant skenuojančiąją elektronų mikroskopiją .....	40
3.1.3. Lukštų ir medienos miltų infraraudonosios spektroskopijos analizė .....	41
3.1.4. Lukštų komponentinė sudėtis .....	43
3.1.5. Lukštų bei medienos miltų terminio stabilumo tyrimas .....	45
3.1.6. Lukštų vandens garų absorbcijos tyrimas.....	46
3.1.7. Lukštų biologinis skaidumas .....	47
3.2. Lignoceliuliozinės žaliavos modifikavimas antimikrobiniais agentais .....	48
3.3. Speltų, avižų lukštų ir medienos kompozicijų su polipropilenu formavimas .....	51
3.3.1. Ekstruzijos būdu suformuotų kompozicinių medžiagų takumo rodiklio nustatymas .....	51
3.3.2. Kompozicinių medžiagų termogravimetrinė analizė.....	52
3.4. Suformuotų speltų, avižų lukštų ir medienos kompozicijų su polipropilenu savybių tyrimai .	53
3.4.1. Kompozitų FT-IR analizė.....	54
3.4.2. Suformuotų biokompozitų fazinių virsmų tyrimai .....	56
3.4.3. Kompozitų mechaninių charakteristikų nustatymas.....	58
3.4.4. Kompozitų vandens absorbcijos tyrimas.....	60
3.4.5. Biokompozitų morfologijos analizė .....	62
3.4.6. Kompozitų mechaninės charakteristikos po vandens absorbcijos tyrimo .....	64
3.4.7. Kompozitų vilgymo kampo nustatymas.....	66
3.4.8. Kompozitų optinių savybių tyrimas .....	66
3.4.9. Biokompozitų bioskaidumo dirvožemio terpėje įvertinimas .....	68
<b>4. Rekomendacijų dalis .....</b>	<b>71</b>
<b>Išvados .....</b>	<b>72</b>
<b>Literatūros sąrašas .....</b>	<b>74</b>
<b>Priedai.....</b>	<b>78</b>

## Santrumpų ir terminų sąrašas

### Santrumpos:

PP – polipropilenas;

PE – polietilenas;

MAH – maleino rūgšties anhidridas;

MAPP – maleino rūgšties anhidridu modifikuotas polipropilenas;

DNR – deoksiribonukleino rūgštis;

SAL – smulkinti avižų lukštai;

SSL – smulkinti speltų lukštai;

MM – medienos miltai;

SEM – skenuojančioji elektronų mikroskopija (ang. *Scanning Electron Microscopy*)

DSK – diferencinė skenuojančioji kalorimetrija (ang. *Differential Scanning Calorimetry*)

TGA – termogravimetrinė analizė (ang. *Thermogravimetric Analysis*)

$T_m$  – lydymosi temperatūra (ang. *Melting temperature*).

## Įvadas

Kompozicines medžiagas žmogus mokėjo pasigaminti nuo seno. Pirmieji kompozitų naudojimo atvejai žinomi dar 1500 m. prieš Kr., kai ankstyvieji egiptiečiai ir Mesopotamijos gyventojai, naudodami purvo ir šiaudų mišinį, sukūrė pirmąją plytą, tapusia itin tvirtų ir ilgaamžių to meto statinių priežastimi. Šiaudai ir toliau stiprino senovinius kompozicinius produktus, įskaitant keramiką ir laivus. Vėliau, 1200 m. mongolai išrado pirmąjį kompozicinį lanką. Naudojant medienos, kaulų ir „gyvūninių klijų“ derinį lankai buvo presuojami ir vyniojami beržo žieve. Šie lankai buvo galingi ir tikslūs. Būtent jie padėjo užtikrinti Čingischano karinį dominavimą [1].

Žvelgiant retrospektyviai, vienas iš daugelio aspektų, kaip šiandien pasikeitė medžiagų technologija, yra perėjimas nuo minėtųjų natūralių kompozitų prie žmogaus sukurtų – sintetinių [2]. Šiuolaikinė kompozitų era prasidėjo 1900–ųjų pradžioje, kai buvo sukurti plastikai, tokie kaip polivinilchloridas, polistirenas ir poliesteris. Šios naujos, sintetinės medžiagos, savo charakteristikomis gerokai lenkė visas natūralių dervų medžiagas, tačiau pačios savaime negalėjo suteikti pakankamai stiprumo kai kurioms struktūrinėms reikmėms patenkinti, būtent tai ir suteikė impulsą šiuolaikinės kompozitų pramonės atsiradimui [1].

Polimerinių dervų ir stiklo pluoštų tobulinimas 1930–aisiais, kartu su anglies pluošto plėtra 1960–aisiais, padėjo pagrindą šiuolaikinėms medžiagoms, naudojamoms pluoštu sustiprintų polimerinių medžiagų gamyboje. Nuo to laiko pramonė sukaupe specializuotų formavimo procesų patirtį, leidžiančią gamintojams pritaikyti unikalias kompozitų savybes [2]. Daugybėje pramonės sričių yra gaminami bei naudojami kompozitai, kurie be savo teikiamos naudos kartu sąlygoja ir milžiniškas ekologines problemas, tokias kaip didelio masto iškastinio kuro naudojimas, su tuo susijusi aplinkos oro tarša, sudėtingi medžiagų utlizavimo ir perdirbimo klausimai. Pastaruoju metu siekiama pereiti prie tvarios ekonomikos modelio, taikyti žiedinės ekonomikos principus, ir kiek tai yra įmanoma – sumažinti neigiamą poveikį gamtai. Kaip viena iš alternatyvų šiai problemai spręsti galėtų būti lignoceliuliozinių žemės ūkio kilmės atliekų panaudojimas kompozitų gamyboje, kaip armuojančiosios dalies pakaitalas [3].

**Darbo tikslas** – Suformuoti polipropileno biokompozitus su smulkintais grūdų lukštais bei medienos miltais ir palyginti jų savybes.

**Darbo uždaviniai:**

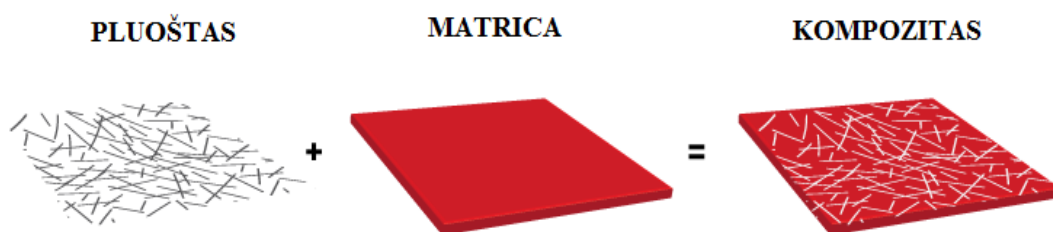
1. nustatyti speltų bei avižų lukštų komponentinę sudėtį ir ištirti jų morfologiją;
2. ištirti smulkintų grūdų lukštų ir medienos miltų fizikines ir chemines savybes, bei atsparumą mikroorganizmų poveikiui;
3. atlikti smulkintų grūdų lukštų apdorojimo antimikrobiniais priedais tyrimus;
4. nustatyti polipropileno biokompozitų su smulkintais grūdų lukštais ir medienos miltais formavimo sąlygas;
5. ištirti ir tarpusavyje palyginti suformuotų biokompozitų savybes.

## 1. Literatūros apžvalga

### 1.1. Kompozitai

Žodis „kompozitas“ (lot. *compositus* – sudėtinis, susidedantis iš keleto elementų) technikoje pradėtas vartoti XIX a. pabaigoje, kai imtos tyrinėti sudėtinės medžiagos, siekiant sukurti lengvesnes ir stipresnes konstrukcijas. Taigi, bendras „kompozito“ apibrėžimas būtų toks: tai vienalytė medžiaga, sudaryta iš dviejų ar daugiau visiškai skirtingų medžiagų, kurios būdamos atskirai negalėtų atlikti funkcijų, kurias gali atlikti būdamos kartu [4]. Tam, kad dviejų, skirtingų medžiagų mišinį būtų galima vadinti kompozitu, jis turi atitikti tam tikrus kriterijus. Kompozito viduje, tarp komponentų, turi egzistuoti aiški paviršius, jie negali tirpti vienas kitame, taip pat privalo pasižymėti gera adhezija. Būtina paminėti, kad kompozitais įprasta vadinti medžiagas, kuriose komponento koncentracija yra ne mažesnė nei 5%, kompozitais negali būti laikomos medžiagos, kurios pakeitus aplinkos sąlygas sudaro homogeninius tirpalus [5].

Kompozicinės medžiagos yra sudarytos iš dviejų pagrindinių dalių, tai armuojančiosios (stiprinančiosios) medžiagos ir matricos, kurioje yra pasiskirsčiusi armuojanti medžiaga (1.1 pav.).



1.1 pav. Kompozicinės medžiagos ir jos sudedamųjų dalių iliustracija [6]

Dažniausiai, armuojančios fazės vaidmeniui atlikti yra pasirenkamas pluoštas, todėl būtent jis ir pateiktas iliustracijoje. Matrica suteikia formą, apsaugo pluoštus nuo žalingo aplinkos poveikio, mechaninių pažeidimų ir paskirsto apkrovą tarp pluoštų. Pluoštas kompozicinei medžiagai suteikia tvirtumą ir standumą, stiprindamas matricą jis padidina atsparumą įtrūkimams bei lūžiams. Be šių pagrindinių dalių, kompozicijose taip pat gali būti įvairių užpildų bei priedų, skirtų pagerinti galutinio produkto gamybos procesą, išvaizdą ir efektyvumą.

Skiriamos dvi pagrindinės kompozitų klasifikavimo sistemos – pagal rišančiąją ir pagal armuojančiąją medžiagą. Atsižvelgiant į matricos medžiagos prigimtį, kompozitai skirstomi į tris grupes: metalinius, keraminius ir polimerinius. Pagal naudojamą armuojančią medžiagą – į dalelinius ir pluoštinius [5].

Yra daugybė kompozitų klasifikavimo kriterijų, tačiau vienas svarbiausių ir šiuo metu aktualiausių, yra poveikis gamtai. Priklausomai nuo to, ar kompozito formavimui naudojamos iš atsinaujinančių šaltinių gaunamos medžiagos, ar naftos produktai, jie skirstomi į natūralius ir sintetinius [7]. Šiandien žinoma daugybė sintetinių kompozitų rūšių, bene labiausiai paplitę yra stiklo pluošto kompozitai. Jie pasižymi anizotropinėmis savybėmis, yra gana pigūs ir atsparūs korozijai, todėl nenuostabu, kad yra itin populiarūs aviacijos ir automobilių pramonėje. Taip pat plačiai naudojami yra kietumu, lengvumu ir pigumu pasižymintys anglies pluoštai, tačiau daugiausiai dėmesio pastarąjį dešimtmetį yra skiriama natūraliesiems kompozitams [5].

## **1.2. Biokompozitai**

Biokompozitai yra kompozicinės medžiagos, turinčios vieną ar daugiau biologinės kilmės fazių. Armuojančia medžiaga gali būti augaliniai pluoštai: medvilnė, linai, kanapės arba perdirbtos medienos, popieriaus bei grūdinių kultūrų atliekų pluoštai. Į šį apibrėžimą taip pat įtraukti iš atsinaujinančių išteklių gauti, regeneruoti celiuliozės pluoštai (viskozė). Matricos vaidmenį biokompozituose atlieka polimerai, idealu, jei jie gaunami iš atsinaujinančių šaltinių, tokių kaip augaliniai aliejai arba krakmolai, tačiau šiuo metu dažniausiai vyrauja sintetiniai, iš iškastinio kuro gaunami, „neapdoroti“ arba jau panaudoti bei perdirbti termoplastikai, pvz.: polietilenas, polipropilenas, polistirenas ir polivinilchloridas [8].

### **1.2.1. Biokompozitų klasifikacija**

Priklausomai nuo to, kokią dalį biokompozite užima biologinės kilmės medžiaga, jie skirstomi į tris pagrindines kategorijas: žaliuosius, hibridinius ir augaliniams pluoštams sustiprintus plastikų kompozitus.

Žalieji kompozitai klasifikuojami kaip biokompozitai, gauti iš biologiškai skaidžios medžiagos dervos ir natūralaus pluošto armuojančiosios fazės. „Žaliaisiais“ jie vadinami dėl savo tvarumo, visiško bioskaidumo, draugiškumo aplinkai. Dėl šių priežasčių ir didelės vandens absorbcijos gebos, žalieji kompozitai dažniausiai naudojami trumpalaikių, vienkartinų produktų gamyboje [9].

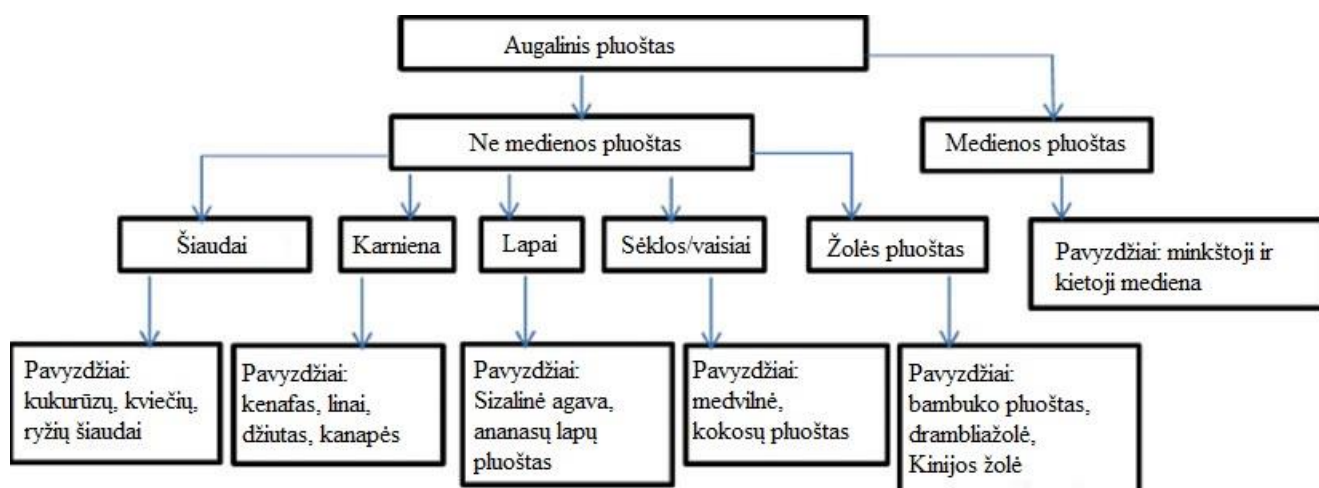
Kita biokompozitų klasė vadinama „hibridiniais biokompozitais“. Šie kompozitai sudaryti iš įvairių tipų pluoštų, apjungtų viena matrica. Pats pavadinimas nurodo, kad jų sudėtis gali būti labai įvairi. Pluoštai gali būti sintetiniai arba natūralūs, arba jų mišiniai. Tokių biokompozitų funkcionalumas tiesiogiai priklauso nuo kiekvienos naudojamos medžiagos savybių pusiausvyros: pluošto sudėties, ilgio, išsidėstymo, susijungimo su matrica. Hibridinio kompozito stiprumas ypač priklauso nuo atskirų pluoštų kokybės [9, 10].

Trečioji biokompozitų kategorija – tai biologinės kilmės pluoštams sustiprinti sintetinių polimerų plastikai [9].

## **1.3. Biologinės kilmės pluoštu sustiprintų kompozitų kūrimas.**

### **1.3.1. Pluošto parinkimas**

Pluošto tipas dažniausiai kategorizuojamas pagal jo kilmę: augalinė, gyvūninė arba mineralinė. Visi augalinės kilmės pluoštai sudaryti daugiausia iš celiuliozės, gyvūniniai – iš baltymų. Mineralinės kilmės pluoštai, tokie kaip asbesto grupės mineralai, buvo plačiai naudojami kompozituose, tačiau dėl savo kancerogeninio poveikio (įkvepiant ar nurijus) yra vengtini ir uždrausti daugelyje šalių. Lyginant gyvūninės kilmės pluoštų kompozitus su augaliniams, pastarieji pasižymi gerokai didesne rišančiąja jėga bei tvirtumu, išimtis iš šios taisyklės yra šilkas, pasižymintis ypač dideliu stipriu, tačiau jis sąlyginai brangus, jo tvirtumas kaip ir prieinamumas yra mažesni, todėl augaliniai pluoštai yra tinkamiausi biokompozitams gaminti [11]. Augaliniai pluoštai yra skirstomi į dvi dideles kategorijas – medienos ir ne medienos pluoštus. Pastarieji dar skirstomi į smulkesnes grupeles, priklausomai nuo augalo dalies, iš kurios pluoštas išgaunamas. 1.2 pav. pateikta išsami augalinio pluošto klasifikacija su pavyzdžiais.



1.2 pav. Augalinio pluošto klasifikacija

Norint geriau suprasti augalinio pluošto mechaninių charakteristikų priklausomybę nuo augalo rūšies, reikalinga palyginti juos tarpusavyje, 1.1 lentelėje pateiktos kai kurių natūralių pluoštų ir stiklo pluošto savybės.

1.1 lentelė . Įvairių rūšių pluoštų mechaninių charakteristikų palyginimas [11]

Pluošto rūšis	Tankis, g/cm <sup>3</sup>	Ilgis, mm	Specifinis stipris tempiant, MPa/(g/cm <sup>3</sup> )	Specifinis Jungo modulis, GPa/(g/cm <sup>3</sup> )
Kinijos žolė	1,5	900–1200	270–620	29–85
Linai	1,5	5–900	230–1220	18–53
Kanapės	1,5	5–55	370–740	39–47
Džiutas	1,3–1,5	1,5–120	300–610	7,1–39
Pluoštinis zelandlinis	1,3	4–5	338–761	11–25
Sizalinė agava	1,3–1,5	900	362–610	6,7–20
Medvilnė	1,5–1,6	10–60	190–530	3,7–8,4
Šilkas	1,3	–	100–1500	4–20
Vilna	1,3	38–152	38–242	1,8–3,8
Stiklo pluoštas	2,5	–	800–1400	29

Reikia paminėti, kad daug celiuliozės savyje turintys linų (71–78 %), kanapių (70–74 %) bei Kinijos žolės (68–76 %) pluoštai pasižymi didžiausiu specifiniu Jungo moduliui ir stiprumu tempiant, nors skirtinguose literatūros šaltiniuose šios vertės šiek tiek skiriasi. Taip yra todėl, kad ne visada nurodomos tyrimo sąlygos, kurios turi reikšmingos įtakos rezultatams, pavyzdžiui: bandinio tempimo greitis, pluošto ilgis, drėgmės kiekis ar temperatūra [12]. Įprastai, pluošto stiprumas didėja, didėjant drėgmės kiekiui ir mažėja didėjant temperatūrai. Jungo modulis mažėja didėjant drėgmės kiekiui. Dažniausiai augalinio pluošto rūšies pasirinkimą lemia jo prieinamumas, kuris tiesiogiai susijęs su geografine zona. Europoje didžiausias dėmesys yra skiriamas linų pluoštui, Azijoje jaučiamas susidomėjimas kanapių, džiuato, agavos pluoštais. Dėl gerų mechaninių savybių ir paplitimo, Naujojoje Zelandijoje plačiai taikomas pluoštinis zelandlinis. Reikia paminėti, kad geresnėmis mechaninėmis savybėmis pasižymi pluoštai turintys didesnę celiuliozės, kurios mikrofibrilės yra orientuotos pluošto kryptimi. Celiuliozės Jungo modulis yra apie 140 GPa, hemiceliuliozės – vos 8 GPa, tai puikiai iliustruoja celiuliozės kiekio įtaką pluošto mechaninėms charakteristikoms [11, 13]. Ypatinga mikrostruktūra ir mažas tankis yra vieni pagrindinių faktorių, lemiančių sąlyginai geras



natūralaus pluošto mechanines ir fizikines savybes. Augalinio pluošto savitasis stipris tempiant yra 1600–2950 MPa inervale, tampros modulis varijuoja nuo 10 iki 130 GPa [13]. Natūralaus pluošto naudojimo kompozituose privalumai ir trūkumai yra pateikti 1.2 lentelėje.

**1.2 lentelė.** Natūralaus pluošto naudojimo kompozituose privalumai ir trūkumai [11]

Privalumai	Trūkumai
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mažas tankis bei didelė savitoji jėga ir standumas.</li> <li>• Šie pluoštai yra iš atsinaujinančių šaltinių, kurių auginimas nereikalauja daug energijos, proceso metu absorbuojamas CO<sub>2</sub>, į aplinką išskiriamas deguonis.</li> <li>• Šių pluoštų gamybos sąnaudos mažesnės nei sintetinių.</li> <li>• Mažiau pavojingas gamybinis procesas.</li> <li>• Maža nuodingų smalkių emisija kaitinimo bei deginimo procesų metu.</li> <li>• Mažiau abrazyvinių pažeidimų įrangoje, lyginant su sintetinio pluošto kompozitų gamyba.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mažesnis nei sintetinių kompozitų patvarumas.</li> <li>• Biologinis skaidumas.</li> <li>• Didelė drėgmės absorbcija, pasireiškianti brinkimu.</li> <li>• Mažas terminis stabilumas.</li> <li>• Sudėtingas suderinamumas su hidrofobinėmis polimerų matricomis.</li> </ul>

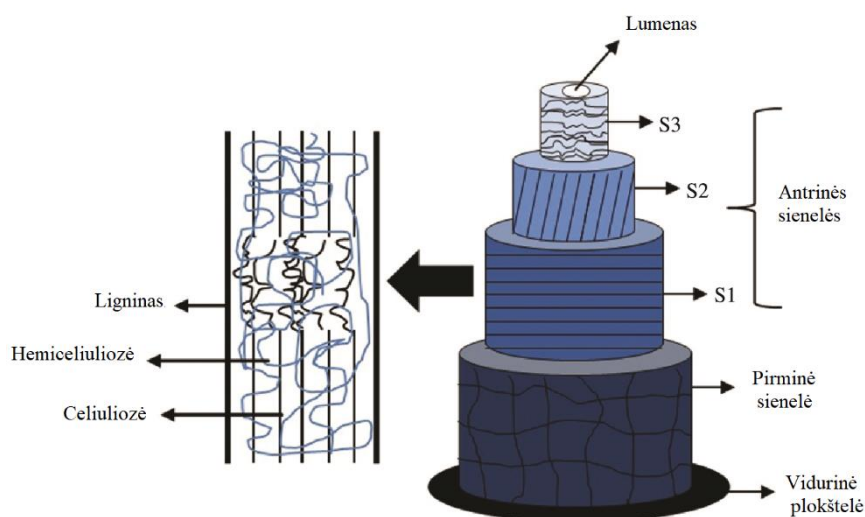
Natūralaus pluošto savybes lemia cheminė sudėtis ir struktūra, taip pat auginimo sąlygos, auginimo laikas, pluošto išgavimo būdas, apdorojimas bei laikymo sąlygos. Nustatyta, kad praėjus 5 dienoms nuo optimalaus derliaus nuėmimo laiko, linų pluošto stipris buvo 15 % mažesnis nei to, kuris buvo nuimtas laiku. Kitas tyrimas parodė, kad išgaunant linų pluoštą rankiniu, o ne automatizuotu būdu, jo stipris buvo 20 % didesnis [14].

Lignoceliuliozės pluošto kompozicijos ir konstrukcijos labai priklauso nuo augalų rūšies, amžiaus, klimato ir dirvožemio sąlygų. Išsiaiškinti norimos naudoti lignoceliuliozinės medžiagos cheminę sudėtį yra labai svarbu, nes nuo jos priklauso pluošto savybės bei galimas jo panaudojimas pramonėje [13].

### 1.3.2. Lignoceliuliozinių pluoštų struktūra ir sudėtis

Lignoceliuliozinė žaliava yra sudaryta iš trijų pagrindinių cheminių medžiagų: celiuliozės ( $\alpha$ -celiuliozės), hemiceliuliozės ir lignino. Be minėtųjų komponentų, lignoceliuliozės pluošte taip pat randami nedideli kiekiai pektino, vašku ir vandenyje tirpių medžiagų [13].

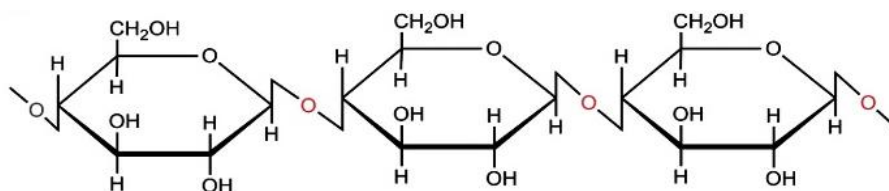
Pats terminas „pluoštas“ gali būti suprantamas dvejopai. Taip gali būti vadinamas elementarusis, atskiras pluoštas arba šių elementariųjų pluoštų ryšuliai. Tokiais atvejais, kai kalbama apie medienos miltus ar grūdų lukštus, sąvoka „pluoštas“ žymi atskirus plaušelius, tačiau jei kalbama apie pluoštą, gautą iš lapų ar žolės, omenyje turimi jų ryšulėliai. 1.3 paveiksle pavaizduota augalinio pluošto struktūra leidžia geriau suprasti jo sudėtingą konstrukciją.



1.3 pav. Augalinio pluošto struktūra

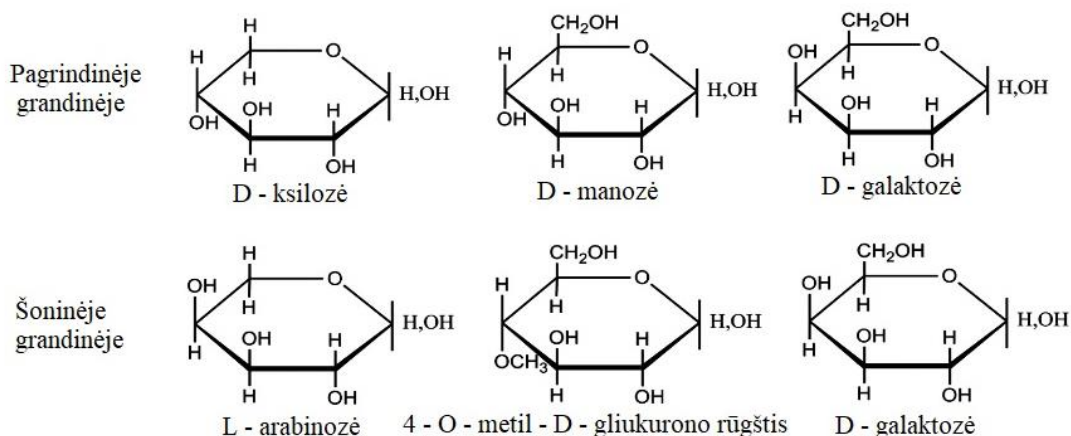
Kaip parodyta paveiksle, augalinio pluošto struktūrą sudaro centrinis kanalas, atsakingas už vandens bei maistinių medžiagų transportavimą ir ląstelės sienelė. Ląstelės sienelė yra sudaryta iš kelių sluoksnių: vidurinės plokštelės, plonos pirminės sienelės ir antrinės sienelės, kuri padalyta į išorinę antrinę sienelę (S1), vidurinę antrinę sienelę (S2) ir vidinę antrinę sienelę (S3). Pirminė sienelė sudaryta iš netvarkingų celiuliozės fibrilių, išsidėsčiusių pektino, hemiceliuliozės, lignino ir baltymų matricoje [15]. Antrinėje ląstelės sienelėje taip pat randama lignino bei hemiceliuliozės, tačiau didžiausią dalį sudaro spiraliniu būdu, tvarkingai išsidėsčiusios celiuliozės mikrofibrilės. Šios mikrofibrilės sudarytos iš 30–100 mechaninių pluošto atsparumą suteikiančių celiuliozės molekulių, kurių skersmuo yra apie 10–30 nm. Išorinis antrinės ląstelės sienelės sluoksnis sudarytas iš tankiai supakuotų mikrofibrilių, kurių orientacija plaušo vertikaliuosios ašies atžvilgiu yra 70–90 °, viduriniajame antrinės sienelės sluoksnyje aptinkami lygiagretūs mikrofibrilių sluoksniai, su vertikalia plaušo ašimi sudarantys 30 ° kampą. Vidinis sluoksnis yra labai plonas, kaip ir išoriniame antrinės sienelės sluoksnyje, jame mikrofibrilės susisukusios į spirales. Vidurinis sluoksnis yra storesnis nei išorinis ir vidinis kartu sudėjęs ir sudaro apie 70 % viso pluošto Jungo modulio. Plokštelė (dar žinoma kaip „lamelė“ arba „taplāstelinė medžiaga“) sudaryta iš pektino ir lignino apjungia atskirus pluoštus į visumą [12].

Esminė visų lignoceliuliozės pluoštų dalis yra **celiuliozė**. Tai pagrindinis visų augalų ląstelių sienelių komponentas, labiausiai pasaulyje paplitęs biopolimeras. Pati celiuliozė yra linijinė makromolekulė, sudaryta iš  $\beta$ -D-gliukozės vienetų, sujungtų  $\beta$ -1,4-glikozidinėmis jungtimis C1 ir C4 padėtyse (1.4 pav.). Tai polisacharidas  $(C_6H_{12}O_5)_n$ , galintis skilti iki gliukozės  $(C_6H_{12}O_6)$ . Trumpiausias besikartojantis jo vienetas yra celobiozė  $(C_6H_{11}O_5)_2$ . Kiekvienas pasikartojantis fragmentas yra sudarytas iš šešių hidroksilo grupių, kurios formuoja intramolekulinius ir intermolekulinius vandenilinius ryšius pačios makromolekulės viduje ir tarp celiuliozės makromolekulių bei kitų polinių molekulių, todėl visi lignoceliulioziniai pluoštai yra hidrofilinės kilmės. Celiuliozės polimerizacijos laipsnis priklausomai nuo augalų rūšies svyruoja nuo 7000 iki 15000. Celiuliozės grandinės aglomeruojasi į 3–5 nm storio kristalinių ir amorfinių sričių turinčias mikrofibriles [13].



1.4 pav. Celiuliozės struktūrinė formulė

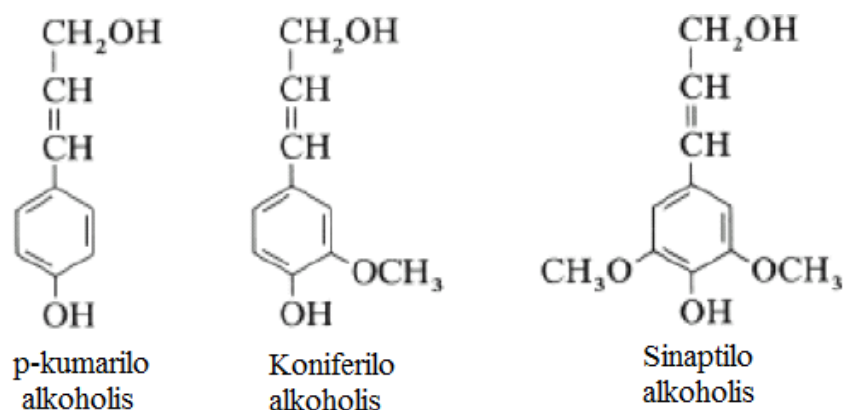
**Hemiceliuliozė** yra antroji po celiuliozės žemėje labiausiai paplitusi organinė medžiaga, randama augalų ląstelių sienelėse. Struktūriškai hemiceliuliozė yra sudėtingesnė už celiuliozę. Tai didelės molekulinės masės, amorfinis, šakotos struktūros heteropolisacharidas. Jis jungiasi prie celiuliozės vandenilniais ryšiais, o prie lignino – kovalentiniais. Dėka šių ryšių, padidėja pluošto ląstelių sienelių standumas bei lankstumas. Hemiceliuliozė sudaryta iš 2 pentozių (D–ksilozės ir L–arabinozės) bei 3 heksozių (D–manozės, D–galaktozės ir D–gliukozės). Pagrindinė grandinė yra sujungta  $\beta$ –(1–4) ryšiu, o šoninės grandinės gali būti prisijungusios tiek  $\alpha$ – tiek ir  $\beta$ –(1  $\rightarrow$  2, 1  $\rightarrow$  3, 1  $\rightarrow$  4, 1  $\rightarrow$  6) ryšiais [16]. Hemiceliuliozės sudaro daugiausia  $\beta$ –(1–4) ryšiu sujungtos D–ksilopiranozės, gliukopiranozės, manopiranozės ir galaktopiranozės pagrindinės grandinės, turinčios daug pakaitų (1.5 pav.). Hemiceliuliozės polimerizacijos laipsnis yra apytikriai 100–1000 kartų mažesnis nei celiuliozės. Nors ryšiai tarp hemiceliuliozės ir celiuliozės nėra kovalentiniai, tačiau juos nutraukti yra sudėtinga. Pagrindiniai hemiceliuliozės komponentai minkštojoje medienoje yra mananai, kietojoje – ksilanai, pati hemiceliuliozė sudaro vidutiniškai 26 % kietos medienos, 22 % minkštos medienos ir apie 30 % įvairių žemės ūkio atliekų masės [13].



1.5 pav. Hemiceliuliozės struktūrinių vienetų formulės

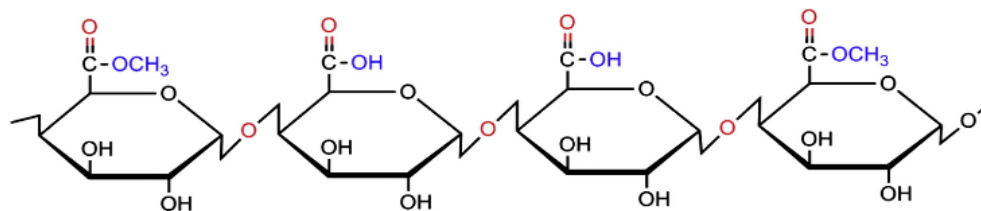
**Ligninas** yra vienas iš trijų pagrindinių lignoceliuliozinių medžiagų blokų. Žodis „ligninas“ yra kilęs iš lotyniško žodžio „*lignum*“ reiškiančio „mediena“. Tai amorfinis, trimatės struktūros, labai šakotas polimeras, susidedantis iš trijų besikartojančių monomerų vienetų: p–kumarilo, koniferilo, ir sinaptilo alkoholių (1.6 pav.). Augaluose esantis ligninas skirstomas į 3 grupes. Pirmajai grupei priskiriamas ligninas, randamas minkštojoje medienoje, sudarytas pagrinde iš koniferilo alkoholio vienetų. Antrajai grupei priskiriamas ligninas, randamas kietojoje medienoje, sudarytas daugiausiai iš koniferilo ir sinaptilo alkoholių vienetų, na o trečioji lignino rūšis aptinkama žolėse ir visuose vienmečiuose augaluose yra sudaryta iš p–kumarilo alkoholio vienetų. Ligninas veikia kaip klėjai, ląstelių sienelėse užpildantys tarpus tarp celiuliozės, pektino ir hemiceliuliozės, tokiu būdu užtikrinantys sistemos struktūrinį vientisumą bei pagerinantys standumą. Ligninas taip pat veikia kaip

barjeras, saugantis nuo bet kokių chemikalų ar biologinės kilmės medžiagų patekimo į vidų. Dėka lignino hidrofobiškumo, augaluose galima vandens apykaita [13].



1.6 pav. Lignino monomerų struktūrinės formulės

Dar vienas labai svarbus augalinio pluošto komponentas yra **pektinai**. Tai struktūrinių heteropolisacharidų kompleksai, vadinami glikozaminoglikanais, tarpusavyje besiskiriantys metilo esterio grupių kiekiu. Paprasčiausias pektinas yra homogalakturonanas, nešakotas  $\alpha$ –(1–4) ryšiu sujungtas D–galakturono rūgšties polimeras. Jo struktūra pavaizduota 1.7 paveiksle. Pektinas atlieka svarbų rišiklio vaidmenį natūraliuose pluoštuose. Jis apjungia atskirus plaušelius į ryšulėlius, apsprendžia pluošto blizgumą bei švelnumą. Didžiausia pektinų koncentracija aptinkama nesumedėjusių augalų ląstelių pirminėse sienelėse bei tarpuląščiuose. Pektino kiekis, sudėtis ir struktūra priklauso nuo augalo rūšies, amžiaus, ir skiriasi tarp atskirų augalo dalių [13].



1.7 pav. Pektino (homogalakturonano) struktūrinė formulė

**Vaškai** taip pat yra svarbūs technologinių parametru požiūriu. Jie nulemia pluošto glotnumą, mažą trintį, tuo pačiu ir pluošto judrumą. Kadangi gamtiniai vaškai yra lipidai, jie suteikia hidrofobiškumo [13].

#### 1.4. Matricos parinkimas

Matrica yra svarbi pluoštu armuoto kompozito dalis. Ji suteikia atsparumą nepalankioms aplinkos sąlygoms, apsaugo pluošto paviršių nuo mechaninio dilimo ir perduoda apkrovą pluoštui. Matricos parinkimą riboja natūralių pluoštų destrukcijos temperatūra. Dauguma natūralių pluoštų, naudojamų kompozitams sustiprinti, yra termiškai nestabilūs aukštesnėje nei 200 °C temperatūroje, dėl šio apribojimo, kaip matrica gali būti naudojami termoplastikai arba reaktoplastikai, minkštėjantys žemiau šios temperatūros, pvz.: polietilenas (PE), polipropilenas (PP), polivinilchloridas ar polistirenas. Šiuo metu, dažniausiai natūralaus pluošto kompozitams gaminti yra pasirenkamos lengvos polietileno bei polipropileno matricos [11].

## 1.5. Matricos ir pluošto suderinamumas

Pluošto savybės (morfologija, paviršiaus struktūra, cheminė sudėtis ir kristališkumas) ir matricos savybės (pobūdis ir funkcionalumas) gali turėti įtakos kompozitų savybėms. Pluošto drėkinimas yra svarbus žingsnis sukibimo procesui vykti. Sąsaja priklauso nuo sudėtingos pluošto ir matricos termodinamikos. Pluošto savybės, t.y.: sudėtis, paviršiaus šiurkštumas ir paviršiaus poliškumas, turi didelę įtaką pluošto drėkinimui ir sukibimui kompozituose. Todėl labai svarbu apibrėžti fizines, chemines ir šilumines pluoštų savybes prieš jas naudojant kaip tvirtinančią medžiagą kompozituose [3].

Pagrindiniai veiksniai įtakojantys mechanines natūralaus pluošto kompozitų savybes yra:

- pluošto pasirinkimas – tipas (rūšis), auginimo trukmė, išskyrimo metodas, santykinis tikslinės medžiagos kiekis žaliavoje;
- matricos (rišančiosios medžiagos) pasirinkimas;
- rišančiosios jėgos dydis;
- pluošto išsklaidymo galimybės (dispersija);
- pluošto orientacija;
- kompozito gamybos procesas;
- porėtumas [11].

Pluošto ir matricos tarpusavio ryšys tiesiogiai įtakoja mechanines kompozitų savybes. Kadangi įtampa perduodama per sąsają tarp matricos ir pluošto, norint pasiekti optimalų sutvirtinimą, reikalingas pakankamai stiprus ryšys. Paprastai, pluošto kompozitai turi ribotą sąveiką tarp hidrofilinių pluoštų ir matricų, kurios dažniausiai yra hidrofobiškos. Tai sąlygoja prastas mechanines charakteristikas bei mažą atsparumą drėgmei. Tam, kad atsirastų sąveika, pluoštas ir matrica turi patekti į artimą kontaktą, drėkinimas galėtų būti vienu iš būdų tai pasiekti, kadangi pakankamo pluošto drėkinimo metu susidaro paviršiniai defektai, veikiantys kaip įtempių koncentratoriai [11]. Atlikti tyrimai rodo, kad didėjant lignoceliuliozinio užpildo kiekiui, kompozitų stiprumas tempiant mažėja, tokia pati tendencija stebima ir didinant proceso temperatūrą. Tai vyksta dėl prastos hidrofilinio užpildo ir hidrofobinės matricos sąveikos. Kai sąsaja silpna, tarp užpildo ir matricos polimero atsiranda ertmės, kurios skatina įtempių plitimą, todėl tempimo metu juntamas padidėjęs trapumas. Šią problemą gali išspręsti suderinamumo agentų naudojimas [17].

### 1.5.1. Suderinamumo medžiagų klasifikacija ir veikimo mechanizmas

Tam, kad pagerinti minėtąją sąveiką yra naudojami įvairūs jungiamieji agentai. Tai medžiagos, nedideliais kiekiais naudojamos negiminingiems paviršiams apdoroti, tam, kad būtų pagerinamas sukibimas tarp jų, kaip pavyzdys galėtų būti medienos ir termoplastiko kompozicija. Jungiamieji agentai apima rišiklius ir paviršinio aktyvumo medžiagas, įskaitant suderinamuosius ir disperguojančius agentus. Susiejimo agentai veikia kaip tiltai, jungiantys medienos pluoštus ir termoplastinius polimerus vienu ar keliais iš šių mechanizmų: kovalentiniu surišimu ir stiprios antrinės sąveikos, pvz., vandenilinių ryšių susidarymo, atveju.

Medienos pluoštu sutvirtintuose polipropileno biokompozituose naudojami daugiau kaip keturiasdešimt skirtingų jungiamųjų medžiagų. Jungiamieji agentai klasifikuojami į organinius, neorganinius ir organinius-neorganinius. Organiniai agentai yra izocianatai, anhidridai, amidai, imidai, akrilatai, chlorotriazinai, epoksidai, organinės rūgštys, monomerai, polimerai ir kopolimerai.

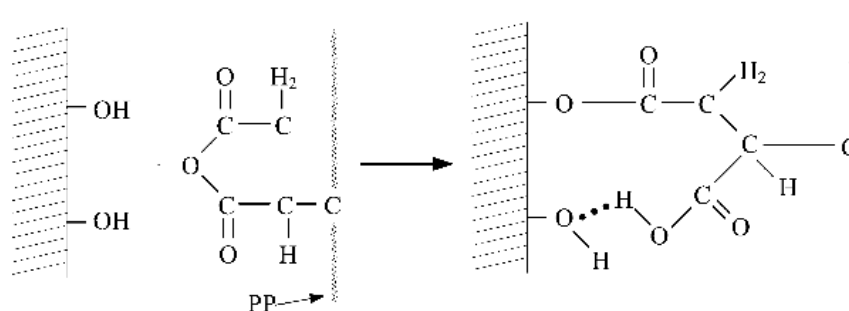
Organiniai jungiamieji agentai savo molekulinėje struktūroje paprastai turi dvi arba daugiau funkcinų grupių, tokių kaip pvz.,  $(-N=C=O)$  izocianatuose ar  $(-(CO),O-)$  maleino rūgšties anhidride, kurios sąveikauja su polinėmis grupėmis (dažniausiai tai celiuliozėje ir lignine esančios hidroksilo grupės) sudarydamos kovalentines arba vandenilines jungtis. Kai kurie suderinamumo agentai, tokie kaip acto anhidridas ir metilizocianatas, yra monofunkciniai reagentai. Jie sumažina pluošto paviršiaus energiją ir paverčia jį nepoliniu, panašesniu į hidrofobinę matricą. Organinės jungiamosios medžiagos gali modifikuoti polimerinę matricą skiepijamosios kopolimerizacijos būdu, to pasekoje gaunamas stiprus sukibimas ar net sutinklinimas.

Medienos pluošto-polipropileno kompozituose naudojami ir keli neorganiniai jungiamieji agentai, pvz., silikatai. Neorganinės jungiamosios medžiagos veikia kaip disperguojančios medžiagos, padedančios neutralizuoti medienos pluošto poliškumą ir pagerinti medienos pluošto ir polimero suderinamumą.

Organiniai-neorganiniai agentai apima silanus ir titanatus. Organiniai-neorganiniai agentai yra hibridinės struktūros junginiai. Pavyzdžiui, titanatai paprastai turi titano centrą ir organinę dalį, kuri supa minėtąjį neorganinį atomą. Šių agentų organinės dalies funkcionalumas lemia jų jungimo efektyvumą [18]. Pluoštų apdorojimui naudojami silanai skirtinguose galuose turi skirtingas funkcines grupes, todėl viename gale gali atsirasti sąveika su hidrofilinėmis skaidulų grupėmis, o kitame – sąveika su hidrofobinėmis matricos grupėmis, ir tokiu būdu suformuoti tiltą tarp jų. Iš pradžių, atliekant natūralių pluoštų apdorojimą silano junginiais, silane vyksta alkoxi grupių hidrolizė ir susidaro silanolio (Si–OH) grupės, galinčios reaguoti su pluošto paviršiuje esančiomis hidroksilo grupėmis ir tokiu būdu sudaryti vandenilinius arba kovalentinius ryšius. Dažniausiai naudojami amino, metakrilo, glikidoksi ir alkilo silanai. Nustatyta, kad silanai padidina natūralių pluoštų hidrofobiškumą ir natūraliu pluoštu sustiprintų kompozitų stiprumą.

### **1.5.2. Maleino rūgšties anhidridu modifikuotų termoplastikų įtaka biokompozitų mechaninėms savybėms**

Siekiant pagerinti mechanines savybes, biokompozitų gamyboje plačiai naudojami maleino rūgšties anhidridu (MAH) modifikuoti polimerai. MAH įprastai pritaikomas prie to paties polimero, kuris naudojamas kaip matrica, kad būtų užtikrinamas matricos ir jungiamosios medžiagos suderinamumas. Jis turi net dvi karboksilato grupes ( $-COO-$ ), kurios gali prisijungti natūralų pluoštą per esterinį arba vandenilinį ryšį. Be to, MAH yra dar ir  $\alpha$ ,  $\beta$ -nesotasis karbonilo junginys, turintis vieną dvigubą ryšį tarp anglies atomų ( $C=C$ ). Susidariusi konjuguota sistema žymiai padidina heterociklinio žiedo dvigubos (anglis-anglis) jungties transplantato reaktyvumą su polimerine matrica, tai nulemia itin stiprų sukibimą sąsajoje ar net sutinklinimą. Neigiamas MAH aspektas yra trumpa molekulinė grandinė [18, 19]. Maleino rūgšties anhidridu modifikuotas polipropilenas (MAPP) yra dažniausiai literatūroje minimas ir tyrimuose taikomas suderinamumo agentas. Jis naudojamas medienos pluošto-polipropileno biokompozitų gamyboje. MAPP gali reaguoti su hidroksilo grupėmis pluoštiniuose paviršiuose, dėl kurių atsiranda kovalentinė arba vandenilinė jungtis.



**1.8 pav.** Sąveikos tarp natūralaus pluošto ir MAPP susidarymas (vandenilinio ryšio susidarymo atvejis)

Jis gali būti naudojamas kaip priedas perdirbimo metu arba įdedamas į pluoštą prieš apdorojimą. Tyrimų duomenimis įrodyta, kad MAPP pagerina kompozito stiprumą bei standumą tempimo ir lenkimo metu, taip pat PP matricos kompozitų atsparumą smūgiams. Iš visų metodų, skirtų tarpusavio sąsajai biokompozituose gerinti, MAPP naudojimas galėtų būti laikomas sėkmingiausiu [11]. Įrodyta, kad MAPP sutvirtinti kompozitai pasižymi dvigubai didesniu kompozitiniu stiprumu nei silanų naudojimo atveju. MAPP suteikiamas mechaninių savybių pranašumas prieš kitus suderinamumo agentus aiškinamas gebėjimu drėkinti pluoštą ir padidinti jo sklaidą [20].

Nustatyta, kad naudojant maleino rūgšties anhidridu modifikuotą polipropileną (MAPP), kompozito stipris tempiant pasiekia tokia pačią vertę, kokią demonstruoja grynas PP. Remiantis atliktų tyrimų duomenimis, didinant MAPP koncentraciją, kompozito stipris tempiant didėja. Ši tendencija juntama iki 3 % pagal užpildo masę, toliau didinant suderinamumo agento kiekį kompozito stipris nebesikeičia. Taip pat pastebėta, kad palaipsniui didinant temperatūrą, kompozito stipris tempiant bei stiprumo modulis pradeda mažėti. Tai vyksta dėl prasidedančios plastinės polimero deformacijos [17]. F. P. La Mantia ir M. Morreale'is atliktas tyrimas vaizduoja MAPP įtaką iš polipropileno (70 %) ir medienos miltų (30 %) pagaminto biokompozito mechaninėms charakteristikoms.

**1.3 lentelė.** Pagrindinių PP/medienos miltų biokompozito mechaninių savybių palyginimas, naudojant suderinamumo agentą ir be jo

Charakteristika	PP + 30 % medienos miltų	PP + 30 % medienos miltų + 3 % MAPP
Tampros modulis, MPa	954	1035
Stipris tempiant, MPa	19,5	27,2
Ištįsa, %	4,2	4,6
Atsparumas smūgiams, J/m	83	98

Lentelėje pateikti tyrimo rezultatai įrodo, kad suderinamumo agento naudojimas yra itin veiksmingas, kadangi pagerina visas charakteristikas, ypatingai padidėja stiprumas tempiant (net 40 %) ir savitoji jėga (18 %). Taigi, nors paprastai hidrofiliinio pluošto ir hidrofobinio polimero suderinamumas yra prastas, tačiau panaudojus tinkamus agentus įmanoma ženkliai pagerinti kompozito kokybę [7].

## 1.6. Biokompozitų formavimas

Literatūros šaltiniuose labiausiai ištirtas ir išsamiausiai aprašytas yra medienos bei poliolefinų kompozicijų formavimas. Tipines biokompozitų gamybos ir apdorojimo operacijas apima ekstruzija bei injekcinis arba kompresinis liejimas. Jei sąlygos itin ekstremalios, pirmenybė yra teikiama kompresiniam liejimui, tačiau dažniausiai praktikoje taikomas injekcinis liejimo būdas. Veiksniai,

lemiantys būsimo suformuoto gaminio savybes yra temperatūra, slėgis ir apdorojimo greitis. Proceso temperatūra neturi viršyti medžiagų destrukcijos temperatūrų [7, 11].

### 1.6.1. Ekstruzija

Ekstruzijos metu, vieno ar dviejų besisukančių sraigtų pagalba, granulių pavidalo plastikas yra maišomas su augalinės kilmės pluoštu. Sraigtams besisukant, masė tam tikru, pastoviu, greičiu stumiama pirmyn. Lygiagrečiai šiam veiksmui, tam, kad masė būtų visiškai homogenizuojama, vykdomas kaitinimo procesas. Susidariusio slėgio dėka, termoplastinė medžiaga išstumiamą pro norimos formos galvutę, atvėsinama ir sugranuliuojama. Parinkti tinkamas ekstrudavimo sąlygas yra labai svarbu. Pernelyg didelis sraigto sukimosi greitis lemia didelį oro kiekį gaminyje, pluošto destrukciją, tačiau per mažas – sąlygoja prastą sumaišymą bei nepakankamą pluošto sudrėkinimą. Atlikti tyrimai rodo, kad dvisraigčiai ekstruderiai demonstruoja geresnę pluošto dispersiją ir geresnes produkto mechanines savybes nei vieno sraigto sistemos. Apskritai, ekstruzijos metodas gali būti naudojamas atskirai, arba kaip paruošiamoji stadija injekcinio liejimo procesui vykdyti [7, 11].

### 1.6.2. Injekcinis liejimas

Nors kompozitų injekcinio liejimo procesas gali būti atliekamas tiek su termoplastinėmis, tiek su termoreaktingomis matricomis, tačiau dažniau naudojami termoplastikai. Injekcinio liejimo metu, liejimo formos viduje vyksta pluošto orientacijos pasiskirstymas. Šlyties srautas palei sienas sukelia trintį, dėl kurios skaidulos išsilygina ir yra orientuotos srauto kryptimi, tuo tarpu didesnis srauto greitis formos centre formuoja pluoštą, kuris labiau orientuotas statmenai srauto kryptčiai. Kuo didesnis dedamo pluošto (užpildo) kiekis, tuo šis išsidėstymas yra reikšmingesnis. Termoplastinių matricų kompozitų liekamoji įtampa dėl slėgio gradientų, nevienodų temperatūros profilių, polimerų grandinės išlyginimo ir pluošto bei matricos terminio išsiplėtimo koeficientų skirtumų gali sumažinti kompozito stiprumą. Dėl injekciniam liejimui taikomų klampumo reikalavimų, paprastai rekomenduojama apsiriboti kompozicijomis, kuriose pluošto kiekis neviršija 40 %, tačiau dažniausiai naudojamas stiprinančio užpildo kiekis siekia 50–60 %, kartais net 70–80 %. Tipinės problemos, susijusios su šių medžiagų apdorojimu, yra sąlygotos hidrofilinio ir higroskopinio organinių užpildų pobūdžio, prastos šiluminės varžos (apdorojimo temperatūra negali viršyti 200 °C). Kuo didesnė užpildo koncentracija – tuo su didesnėmis problemomis susiduriama [7, 11].

### 1.6.3. Lignoceliuliozinio pluošto neatsparumas mikroorganizmų poveikiui

Iš pradžių buvo manyta, kad plastikas visiškai įkapsuliuoja lignoceliuliozinį pluoštą, taip apsaugodamas jį nuo brinkimo ir biologinio irimo, tačiau daugybė vėliau atliktų tyrimų įrodė, kad medienos-plastiko kompozite esanti mediena nėra visiškai įkapsuliuota, o įvertinus tai, kad lignoceliuliozinė žaliava yra tinkama mikroorganizmų augimui bei dauginimuisi, tai tampa tikra problema. Tam, kad išvengti neigiamo mikroorganizmų poveikio būsimo produkto kokybei, lignoceliuliozinė žaliava gali būti modifikuojama tam tikrais antimikrobiniais agentais [21]. Tarp populiariausių tokiam modifikavimui naudojamų medžiagų yra sidabro jonų turintys junginiai (sidabro nitratas, sidabro ceolitas), cinko boratas ir komercinis, priešgrybiškai veikiantis preparatas – „Natamicinas“.

Vienas iš gerai žinomų antimikrobinų agentų tinkamų biokompozitų gamyboje yra **cinko boratas**. Jis pasižymi net keliomis itin pageidautinomis savybėmis, tokiomis kaip užsiliepsnojimo slopinimas, antimikrobinis poveikis. Šis reagentas patrauklus dar ir tuo, kad yra pigus bei termiškai stabilus.



Cinko borato destrukcijos temperatūra siekia 300 °C. Atliktų tyrimų duomenimis nustatyta, kad 1–2 % medžiagos koncentracijos pakanka, tam kad iš 70 % medienos pagamintas kompozitas būtų apsaugotas nuo rudojo puvinio grybų poveikio [21].

Antimikrobinės sidabro savybės žinomos nuo seno. Sidabras paprastai buvo naudojamas infekcijų, žaizdų ir ligų gydymui. Dėl saugaus neorganinio pobūdžio  $\text{AgNO}_3$  naudojamas itin plačiai, nustatyta, kad sidabras antimikrobiškai veikia apie 650 infekcijas sukeliančių mikroorganizmų rūšių. Ši medžiaga išbandyta naudojant ir gram teigiamas, ir gram neigiamas bakterijas, tokias kaip *S. aureus*, *B. subtilis*, *E. coli* ir *Klebsiella pneumoniae* [22]. Sidabro jonai reaguoja su gyvybiškai svarbiuose fermentuose esančiomis tiolio grupėmis ir juos inaktyvuoja arba sąveikauja su deoksiribonukleino rūgštimi (DNR), taip padidindami pirimidino dimerizaciją ir sutrikdydami DNR replikacijos procesą [23, 24].

Baktericidinis **sidabro ceolito** poveikis taip pat yra sąlygotas sidabro jonų buvimo. Manoma, kad galimi du sidabro ceolito veikimo mechanizmo būdai. Pirmasis - bakterinės ląstelės kontakto su sidabro ceolitu metu vykstantis, ląstelės gyvybinių funkcijų slopinimas. Šio proceso metu sidabro jonai patenka į ląstelę ir ją pažeidžia. Antrasis galimas veikimo būdas yra reaktyviųjų deguonies rūšių susidarymas. Reaktyvusis deguonis ląstelėse gaminamas dėl sidabro jonų sukeliama kvėpavimo fermentų slopinimo. Reaktyvusis deguonis inicijuoja apoptozę, tokiu būdu, ląstelės pačios save sunaikina [23, 25].

Kitas dažnai naudojamas antimikrobinis, o tiksliau, antigrybinis agentas yra preparatas – „**Natamicinas**“. Šią medžiagą gamina *Streptomyces natalensis* bakterijos, ji naudojama vietiniam grybelinių infekcijų gydymui, taip pat plačiai taikoma maisto pramonėje. Daugelį metų buvo manoma, kad natamicino veikimas yra pagrįstas plazminės membranos pralaidumu šiai medžiagai ir tik visai neseniai nustatyta, kad gerokai priešingai nei amfotericinas B, lipinas ar nistatinas, šis antibiotikas tiesiogiai neveikia membranos pralaidumo. Jo veikla labai priklauso nuo plazminėje membranoje esančio ergosterolio ir reikalauja specifinės sterolio struktūros. Dėl specifinės sąveikos, natamicinas gali prisijungti tam tikros struktūros ergosterolį ir slopinti svarbias jo atliekamas funkcijas membranoje. Taip pat nustatyta, kad natamicinas slopina vakuolių sintezės pradžios stadiją [26].

### 1.7. Speltų ir avižų lukštų pritaikymas biokompozitų gamyboje

Šiuo metu Lietuvoje auginama apie 60 tūkst. ha avižų. Pagrindinė avižų (lot. *Avena sativa*) populiarumo priežastis yra didelis baltymų kiekis grūduose, jų randama nuo 14 % iki 21 %, todėl tai svarbus maistinis (pašarinis) augalas [27]. Gavusios derlių, perdirbimo įmonės pirmiausiai išvalo ir išsijoja žaliavines avižas, kad atskirtų nuo kitų grūdų rūšių ir sėklų, be to, pašalinami avižų lukštai. Avižų grūdai apdorojami lukštenimo mašinoje, kurioje grūdai išcentrinės jėgos metami į lukštentuvą, siekiant pašalinti lukštą. Avižų lukštas sudaro 30–40 % viso grūdo masės. Atsižvelgiant į tai, kad avižų derlingumas siekia 2,4 t iš hektaro, kasmet susidaro daugiau nei 50 tūkst. tonų lukštų atliekų [28]. Didelis lukštingumas yra vienas svarbiausių avižų grūdų panaudojimo gyvulių pašarui trūkumų. Jis mažina grūdų energinę vertę, dėl mažesnio nei kitų grūdinių augalų natūrinio svorio padidėja transportavimo ir sandėliavimo išlaidos [27].

Spelta (lot. *Triticum spelta*) kviečiai priskiriami lukštinių kviečių grupei. Dėl didelio atsparumo žiemą ir mažo reiklumo augimo sąlygoms, jie labai perspektyvūs ekologinėje žemdirbystėje. Nustatyta, kad spelta yra atspari net radioaktyviam ar cheminiam aplinkos užterštumui ir mažiau palankiomis

sąlygomis pralenkia net paprastuosius kviečius. Tai nėra dirvai, trąšoms ar aplinkos sąlygoms labai reiklūs grūdai, kurių auginimo technologiniai procesai beveik nesiskiria nuo paprastųjų kviečių, kurie auga ir kalnuotose vietovėse bei skurdžiuose dirvožemiuose. Skirtingai nuo kitų kviečių rūšių grūdų, spelta paviršius yra padengtas žiedažvyniais, kurie apsaugo grūdą nuo ligų, kenkėjų ir drėgmės praradimo. Daugeliu aspektų, tai yra privalumas, tačiau žiedažvyniai vidutiniškai sudaro 30–40 % grūdų derliaus, o kulant neatsiskiria nuo grūdo, todėl tai turi atlikti perdirbėjai. Ši neigiama spelta kviečių savybė reikalauja papildomos įrangos ir darbo sąnaudų [29].

Minėtieji grūdų lukštai yra puikus ir gausus lignoceliuliozinės žaliavos šaltinis, kurį būtų galima panaudoti biokompozitų gamybai. Atsižvelgiant į ekonominius bei ekologinius veiksnius, kaip standartinė medžiaga buvo sukurtas medienos pluošto plastikas, deja, per pastaruosius kelerius metus, žaliavinės medienos pluošto kaina padidėjo maždaug 25–30%, o ir ištekliai yra riboti, todėl nauji šaltiniai galėtų būti puiki alternatyva [3]. Naudojant grūdų lukštus ar kitus šaltinius jų gamybos produktus kaip užpildą ar sutvirtinimą plastikinių kompozitų gamyboje, sumažėtų medienos išteklių trūkumas ir būtų sukurta natūralaus pluošto pramonė šalyse, kuriose liko mažai medienos išteklių. Įvairios pramonės šakos ieško alternatyvių, pigių lignoceliuliozės šaltinių, kurie gali sumažinti bendras gamybos sąnaudas ir pagerinti medžiagų savybes. Grūdų auginimo šalutiniai produktai demonstruoja pakankamai geras pluošto savybes, o tai reiškia tinkamą atliekų panaudojimą ir pigias inžinerines medžiagas [3, 30].

## **1.8. Pritaikymo sritys**

Susidomėjimas natūralaus pluošto kompozitais auga dėl daugybės priežasčių, įskaitant jų potencialą pakeisti sintetiniais pluoštais sutvirtintus plastikus, taip sumažinant kompozitų kainą ir pagerinant tvarumą [11]. Šiandien biokompozitai jau taikomi įvairiose pramonės srityse. Dauguma pasaulio automobilių kompanijų atliko nemažai tyrimų, siekdamas įtraukti natūraliu pluoštu sutvirtintus polimerų kompozitus į savo gaminius. Biokompozitai atrado savo vietą automobilių pramonėje, ypatingai plačiai jie naudojami automobilių salono kūrimo, iš jų gaminamos sėdynių nugarėlės, salono prietaisų skydeliai, priekinių bei galinių durelių vidaus apdailos plokštės, skydeliai nuo saulės, kilimėliai. Be automobilių interjero detalių, jie naudojami ir kai kuriems išorinio kėbulo komponentams gaminti. BMW grupė savo automobilių gamybai 2004 metais panaudojo apie 10 tūkst. tonų natūralaus pluošto. Kiekvieno BMW 7 serijos automobilio gamybai sunaudojami 24 kg atsinaujinančių medžiagų, daugiausiai linų, sizalinės agavos, medvilnės ir medienos pluošto [31].

Be automobilių pramonės, šie kompozitai taikomi namų statyboje, aeronautikoje, sporto įrangos, muzikos instrumentų, pertvarinių plokščių, langų, durų, lubų, valčių, biuro reikmenų gamyboje [8, 31]. Didelis standumo ir svorio santykis, lengvumas ir biologinis skaidumas yra didžiausi biokompozitų privalumai, suteikiantys galimybę panaudoti juos statybos srityje. Van de Weyenberg'as ir kt. parodė, kad iš sizaliniu pluoštu sustiprintų kompozitų pagaminti plonasluoksniai elementai pasižymi itin geru stipriu tempiant bei slegiant, todėl gali būti plačiai naudojami įvairių konstrukcinių elementų gamyboje [32]. Įdomu tai, kad bambuko pluoštas gali būti naudojamas konstrukciniuose betoniniuose elementuose, kaip armatūra, o sizalinės agavos ir kokoso pluoštų kompozitai gali būti naudojami stogo dangų komponentuose, siekiant pakeisti asbestą [31]. Natūralaus pluošto kompozitų panaudojimas pramonėje yra labai platus, 1.4 lentelėje pateiktos jų pritaikymo galimybės.

**1.4 lentelė . Natūralių pluoštų kompozitų panaudojimo pramonėje galimybės [31]**

<b>Pluoštas</b>	<b>Pritaikymo sritis</b>
Kanapių pluoštas	Statybos produktų, tekstilės, virvių, geotekstilės, pakuočių, baldų, banknotų gamyba.
Alyvmedienos pluoštas	Statybinių medžiagų, pvz.: langų ir durų rėmų, izoliacinių plokščių konstrukcijų, dailylenčių, tvorų ir stogų dangų, gamyba.
Medienos pluoštas	Langų ir durų rėmų, grindų dangų, turėklų, tvorų gamyba.
Linų pluoštas	Langų rėmų, plokščių, grindų dangų, tvorų, teniso rakečių, dviračių rėmų, snieglenčių, nešiojamųjų kompiuterių dėklų gamyba.
Ryžių lukštų pluoštas	Statybinių medžiagų gamyba.
Cukranendrių išspaudos	Langų rėmų, plokščių, turėklų, tvorų gamyba.
Kenafo pluoštas	Pakavimo medžiagų, mobiliųjų telefonų dėklų, krepšių, izoliacinių medžiagų gamyba.
Medvilnės pluoštas	Baldų pramonė, tekstilės pramonė.
Rami pluoštas	Pakavimo medžiagų, siuvimo siūlų, žvejybos tinklų, filtrų, apmušalų gamyba.
Džiuto pluoštas	Pakavimo medžiagų, žvejybinių tinklų, filtrų gamyba.
Kokosų pluoštas	Statybinių plokščių, sklendžių, sandėliavimo talpyklų, šalmų, pašto dėžučių, projektoriaus dangtelių, šepečių, krepšių, kilimėlių, čiužinių gamyba.

Atsižvelgiant į tai, kad biokompozitai pasižymi maža specifine mase, santykinai dideliu stiprumu, gana žema gamybos kaina, atsparumu korozijai ir nuovargiui bei draugiškumu aplinkai, jie pakankamai plačiai naudojami pramonėje, nepaisant tam tikrų fizinių trūkumų, tokių kaip didelė vandens absorbcija, ribota apdorojimo temperatūra ir kintama kokybė [31]. Apskaičiuota, kad pasaulinė natūralaus pluošto kompozitų rinka 2010 m. sudarė 2,1 milijardo JAV dolerių, ir prognozuojama, kad kasmet ši suma didės 10 %. Ši statistika atspindi biokompozitų pritaikymo potencialą įvairiose pramonės šakose, įskaitant automobilių, kosmoso, statybos, sporto bei laisvalaikio šakas [11].

### **1.9. Žiedinės ekonomikos principai**

Reaguojant į XX a. pradžioje vykusį ekonominį nuosmukį, siekiant išlaikyti darbo rinką ir ekonomikos augimą, buvo sukurtas „planuojamu senėjimu“ pagrįstas, pasaulinis ekonomikos modelis. Šio modelio realizavimas yra galimas tik išteklių sąskaita, todėl natūralu, kad negali būti tęsiamas neribotą laiką. Šiandien matyti praėjusio šimtmečio klaidos. Trumpesnio galiojimo laiko produktų gamybos skatinimas, įprastine tapusi linijinė ekonomika lėmė žemą produktų efektyvumą, pernelyg didelį vartojimą ir švaistymą. Didėjant pasaulio gyventojų skaičiui ir besivystančių šalių gerovei, didėja ir linijinės, išteklių bei atliekų ekonomikos problemos. Po paskutinio, 2009 m. vykusio pasaulinio ekonominio nuosmukio, imtasi sprendimų kuriant stabilesnį ekonomikos modelį, apimančią kompleksines problemas, tokias kaip iškastinių išteklių eikvojimas ir su tuo susijusios aplinkos taršos mažinimas [33].

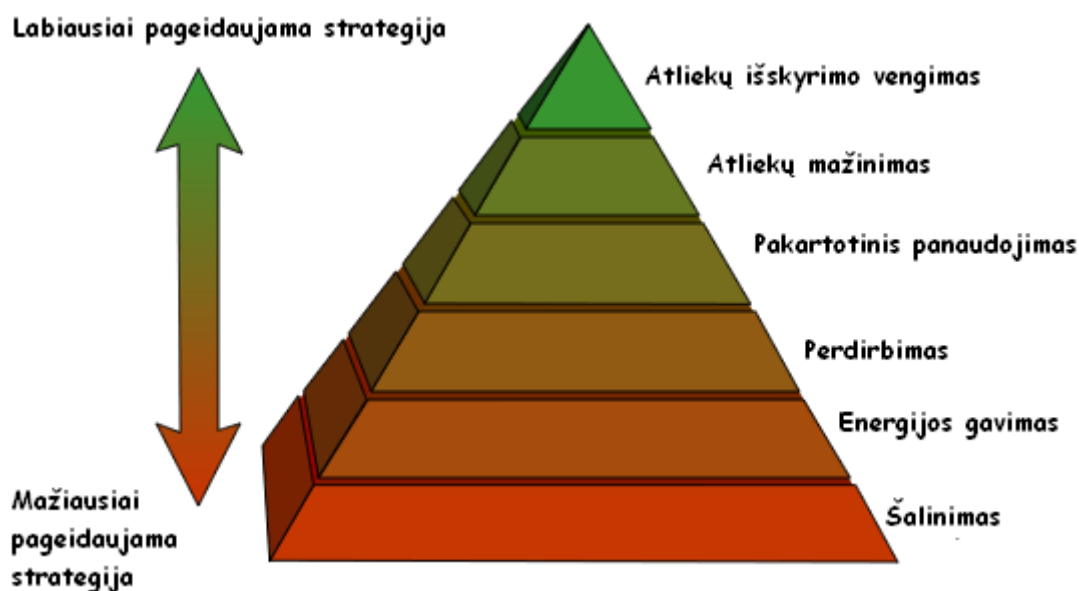
Didžiausias 21-ojo amžiaus uždavinys yra pakeisti iškastines, fosilines žaliavas, greitai atsinaujinančiomis, lignoceliulioze turtingomis, augalinėmis žemės ūkio atliekomis. Tai labai svarbus aspektas, mažinant išmetamų šiltnamio efektą sukeliančių dujų kiekį. Fosilinių žaliavų naudojimas sudaro daugiau kaip 25 % visų, į aplinką išmetamų, šiltnamio efektą sukeliančių dujų kiekio. Apskaičiuota, kad augalinės kilmės žaliavų panaudojimas cheminių medžiagų gamybai, vien tik Europos Sąjungoje, per ateinantį dešimtmetį galėtų sumažinti išmetamų, šiltnamio efektą sukeliančių dujų kiekį net 6 mln. tonų per metus [3]. Būtent žiedinė ekonomika padidina materialiujų išteklių vertę, maksimaliai padidindama jos konversiją į produktus ir taip pašalindama atliekas. Be to, atsakingas produkto dizainas padidina gaminių tarnavimo laiką. Kai produktas praranda savo funkcionalumą, pakartotinis naudojimas ir perdirbimas suteikia galimybę dar ilgiau pratęsti jo sudedamųjų dalių naudingumą. Tokiu būdu yra ribojamas neatsinaujinančių išteklių naudojimas, todėl žiedinės ekonomikos modelio taikymas yra puiki priemonė šiltnamio efektą sukeliančių dujų emisijos mažinimui bei pridėtinę vertę turinčių produktų gamybai [33]. Vaizdi žiedinės ekonomikos schema yra pateikta paveiksle.



**1.10 pav.** Principinė žiedinės ekonomikos schema [34]

Pagal Europos Komisijos parengtus planus dėl žiedinės ekonomikos įgyvendinimo, gamintojai turės įrodyti, kad jų gaminiai buvo suprojektuoti taip, kad jų potencialas pakartotinai naudoti ir perdirbti būtų kuo didesnis [33].

Europos Sąjungos išleistoje direktyvoje pateikta atliekų tvarkymo principų hierarchija, padeda vizualizuoti mažiausiai ir labiausiai pageidaujamus atliekų šalinimo būdus, išdėstant juos pagal prioritetą. Atliekų tvarkymo strategijos klasifikuojamos taikant esminį atliekų minimizavimo kriterijų. Šios hierarchijos pagrindinis tikslas yra gauti maksimalią naudą iš produktų ir minimalų kiekį atliekų [33].



1.11 pav. Atliekų tvarkymo principų hierarchija [35]

Iš aukščiau pateikto paveikslo matyti, kad mažiausiai pageidautini atliekų tvarkymo būdai yra šalinimas sąvartynuose bei deginimas, o labiausiai pageidautinas yra žaliavos bei atliekos sąvokų tapatumas, t. y., atliekų susidarymo vengimas, jų mažinimas ar pakartotinis naudojimas. Grūdinių kultūrų atliekų, tokių kaip speltų ar avižų lukštų panaudojimas kompozitų gamyboje, reikšmingai keičia šių lignoceliuliozinių atliekų vietą aptartoje hierarchijoje. Iš vieno mažiausiai pageidaujamo, energijos gavimo lygmens, jos pakyla į labiau pageidautiną, pakartotinio panaudojimo strategijos bloką.

Jei produktai bus naudojami pakartotinai ir perdirbami, tai sumažins ribotų žemės išteklių paklausą, tačiau taip pat reikia suprasti, kad trumpas produkto gyvavimo laikas skatina pakartotinį vartojimą, taip stabilizuodamas ir didindamas savo rinką tiekėjui, todėl užtruks dar nemažai laiko, kol toks žiedinės, beatliekės ekonomikos modelis bus visuotinai priimtas tiek gamintojų tiek vartotojų savimonėje. Ypatingas vaidmuo tenka vyriausybinėms įstaigoms ir mokslo bendruomenei, turinčioms inicijuoti atitinkamus projektus bei kurti naujas medžiagas ir technologijas tam, kad minėtuosius lūkesčius būtų įmanoma paversti tikrove [33].

### Projekto temos ir uždavinių pagrindimas

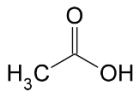
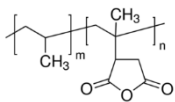
Lignoceliuliozinės žaliavos privalumai yra gausumas, tvarumas ir neutralumas anglies dioksido emisijos požiūriu. Atsižvelgiant į Lietuvos geografinę zoną ir žemdirbystės tradicijas, viena gausiausių mūsų turimų lignoceliuliozinių žaliavų yra grūdinių kultūrų lukštai. Tai aktualu ne tik Lietuvoje. Remiantis 2010 m. spalio mėn. duomenimis, pasaulinė kviečių lukštų gavyba siekė 169 mln. tonų, iš kurių 35 mln. vien Europos Sąjungoje. Grūdų atliekos patrauklios, nes yra gausios ir kasmet atsinaujinančios. Tradiciškai, grūdų lukštus ir šiaudus priimta naudoti kaip kraiką ir pašarus gyvūnams arba energijai gauti, tačiau dėl savo ypatingos sudėties jie taip pat gali būti puiki žaliava ir labai perspektyvi medienos alternatyva gaminant kompozitus. Tokios kompozicinės medžiagos galėtų būti pritaikomos automobilių, pakuočių bei statybos pramonėje [3].

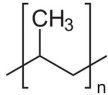
## 2. Medžiagos ir tyrimų metodai

### 2.1. Medžiagos

Šiame darbe, tyrimams atlikti buvo naudojamos 2.1 lentelėje pateiktos medžiagos.

2.1 lentelė. Tyrimams naudotų medžiagų sąrašas

Medžiaga, gamintojas	Cheminė formulė	Pastabos
Avižų lukštai	–	–
Speltų lukštai	–	–
Kviečių krakmolas	$C_6H_7O_2(OH)_3$	Drėgmės kiekis ~10 %
Kalcio chlorido dihidratas	$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	–
Natrio hidroksidas, Reachem, Slovakija	NaOH	8,3 %, 17,5 %, 4 M, 1 M ir 0,09 M
Maleino rūgštis	$C_4H_4O_4$	–
Jodo tirpalas, Chempur, Lenkija	$I_2$	0,01 M ir 0,0078 M
Kalio jodidas	KI	–
Etanolis	$C_2H_5OH$	96 %
Sieros rūgštis	$H_2SO_4$	1 M
Acto rūgštis		Ledinė (99,8%)
Talkas	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$	–
Rinkinys : amilogliukozidazė, $\alpha$ -amilazė, GOPOD buferis, GOPOD fermentai, D-gliukozės standartinis tirpalas, Megazyme, Airija	–	Atsparaus krakmolo nustatymo rinkinys (ang. Resistant starch assay kit)
Kalcio hidroksidas	$Ca(OH)_2$	–
Toluenas	$C_7H_8$	–
Natrio hipochloritas	NaClO	–
Maleino rūgštimi modifikuotas polipropilenas		–
Silikagelis	$SiO_2$	–
Humusas	–	–

Medžiaga, gamintojas	Cheminė formulė	Pastabos
Agaras	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> O <sub>9</sub>	–
Sidabro nitratas	AgNO <sub>3</sub>	–
Sidabro ceolitas	AgZeO	–
Cinko boratas	Zn <sub>2</sub> B <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	–
Natamicinas	C <sub>33</sub> H <sub>47</sub> NO <sub>13</sub>	–
Polipropilenas		–

## 2.2. Naudoti tyrimų metodai

### 2.2.1. Drėgmės kiekio nustatymas mėginiuose

Drėgmės kiekis medžiagose buvo nustatomas terminiu analizatoriumi (*Perkin Elmer, JAV*). Medžiaga džiovinama 105 °C temperatūroje, kol masė nebekinta. Apskaičiuojamas masės pokytis.

Drėgmės kiekis nustatomas pagal formulę:

$$w = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \cdot 100 ; \quad (2.1)$$

čia  $w$  – drėgmės kiekis, %;

$m_0$  – medžiagos kiekis prieš džiovinimą, g;

$m_1$  – medžiagos kiekis po džiovinimo, g.

Absoliučiai sausos medžiagos kiekis nustatomas pagal formulę:

$$SM = 100 - w; \quad (2.2)$$

čia  $SM$  –absoliučiai sausos medžiagos kiekis, %.

### 2.2.2. Mikroskopijos tyrimai

Speltų ir avižų lukštų paviršiaus bei smulkintų lukštų fragmentų nuotraukos gautos stebint vaizdą pro optinį mikroskopą Olympus cx31 (Filipinai) ir fotografuojant skaitmeniniu fotoaparatu Olympus.

SEM nuotraukos gautos aukštos skiriamosios gebos skenuojančiu elektroniniu mikroskopu su „Šotki“ tipo elektronų patranka FEI Quanta 200 FEG.

### 2.2.3. Infraraudonosios spektroskopijos analizė

Tiriamieji spelta lukštai charakterizuoti užrašius FT–IR spektrus System FT–IR Frontier (*Perkin Elmer*) prietaisu naudojant universalųjį visiško atspindžio priedą. Spelta lukštų spektras užrašytas pagrindinėje IR spektro srityje nuo 4000 cm<sup>-1</sup> iki 400 cm<sup>-1</sup>.

#### 2.2.4. Pelenų kiekio medžiagoje nustatymas

Pelenų kiekis lukštuose (%) buvo nustatomas iš deguonies aplinkoje užrašytų bandinių termogramų, įvertinant masės likutį 600 °C temperatūroje.

#### 2.2.5. Ekstrahuojamų medžiagų kiekio nustatymas

Avižų ir speltų kviečių lukštų cheminių savybių tyrimai buvo pradėti nustatant lukštų sudėtį. Pirmiausia buvo nustatomas ekstrahuojamų medžiagų kiekis.

Pasveriami 5 g absoliučiai sausų lukštų ir supakuojami į iš filtrinio popieriaus pagamintus paketėlius. Pastarieji turi būti užsandarinami. Ekstrakcijai paruošti paketėliai dedami į Soksleto aparatą. Kaip tirpiklis šiam ekstrakcijos procesui (lygiomis dalimis 50/50 % pagal tūrį) paruošiamas etanolio ir tolueno mišinys. Ekstrakcija vykdoma 18 valandų. Tuomet etanolio / tolueno mišinys pakeičiamas etanoliumi (96 %). Reakcija vykdoma dar 6 valandas. Po ekstrakcijos likusi medžiaga džiovinama 100 °C temperatūroje iki pastovios masės. Pasvėrus medžiagą atliekami skaičiavimai, įvertinamas masės pokytis. Gautas masės pokytis įvertinamas kaip ekstrahuojamų medžiagų kiekis.

$$E = \frac{5 - w_1}{5} \times 100 ; \quad (2.3)$$

čia E – ekstrahuojamų medžiagų kiekis (%);

w<sub>1</sub> – medžiagos kiekis (g) po ekstrakcijos.

Šis tyrimas buvo atliktas dviem pakartojimais.

#### 2.2.6. Lignino kiekio nustatymas

Nustačius ekstrahuojamų medžiagų kiekį, galima nustatyti lignino ir holoceliuliozės kiekius lukšte. Tai atliekama vykdant selektyvią ekstrakciją, kurios metu iš medžiagos pasišalina ligninas ir lieka holoceliuliozė.

Pasveriami 1,5 g absoliučiai sausos, ankstesnės ekstrakcijos metu gautos medžiagos. Ši medžiaga patalpinama į apvaliadugnę kolbą ir užpilama 125 ml distiliuoto vandens. Į kolbą įpilamas 1 ml ledinės acto rūgšties ir įberiamas 1g natrio chlorito. Kolba sujungiama su šaldytuvu ir įdedama į vandens vonią, kurioje palaikoma 70 °C temperatūra. Elektromagnetinės maišyklės pagalba palaikomas pastovus maišymas. Reakcija vykdoma 2 valandas. Ši procedūra yra kartojama vėl pridant 1 ml ledinės acto rūgšties ir 1 g natrio chlorito. Idealiu atveju, ji vykdoma tiek kartų, kol lukštai tampa baltos spalvos ir nufiltravus, išdžiovinus bei pasvėrus holoceliuliozė, jos masė nekinta. Tyrimo pabaigoje gauta medžiaga yra holoceliuliozė. Pradinės paimtos medžiagos ir tyrimo pabaigoje gautos holoceliuliozės masių skirtumas yra lignino kiekis.

Procentinį lignino kiekį galima apskaičiuoti pagal formulę:

$$L = \frac{(1,5 - w_3) \cdot (1 - E)}{1,5} \times 100 ; \quad (2.4)$$

čia L – lignino kiekis, %;

w<sub>3</sub> – holoceliuliozės kiekis, g.



### 2.2.7. Hemiceliuliozės ir $\alpha$ -celiuliozės kiekių nustatymas

Kadangi holoceliuliozė yra sudaryta iš hemiceliuliozės ir  $\alpha$ -celiuliozės, galima nustatyti šių komponentų kiekį speltų kviečių lukšte. Tai atliekama pasinaudojant hemiceliuliozės savybe tirpti praskiestų šarmų tirpaluose. Hemiceliuliozės ir  $\alpha$ -celiuliozės kiekis speltų kviečių lukštuose nustatomas taikant žemiau pateiktą metodiką.

Pasveriami 0,5 g absoliučiai sausos holoceliuliozės. Medžiaga suberiama į stiklinėlę ir užpilama 2,5 ml 17,5 % natrio šarmo tirpalu. Stiklinėlės turinys intensyviai maišomas, siekiant, kad visa holoceliuliozė būtų įmirkusi šarmo tirpalu. Šis natrio šarmo tirpalo įpylimas yra kartojamas periodiškai kas 5 minutes ir tęsiamas 30 minučių. Reakcija vykdoma 20 °C temperatūroje. Po paskutinės natrio šarmo tirpalo porcijos įpylimo praėjus 5 minutėms, į stiklinėlę įpilami 8,25 ml distiliuoto vandens. Stiklinėlė su joje esančiu turiniu paliekama stovėti valandą laiko. Tuomet šis turinys filtruojamas per žinomos masės stiklo filtrą, praplaunamas 25 ml 8,3 % natrio šarmo tirpalu, tada su 50 ml distiliuoto vandens, 3,75 ml 10 % acto rūgšties ir vėl su 50 ml vandens. Stiklo filtras su jame esančia  $\alpha$ -celiulioze džiovinamas 100 °C temperatūroje iki pastovios masės.

Atlikus šią reakciją galima paskaičiuoti procentinį hemiceliuliozės ir  $\alpha$ -celiuliozės kiekį:

$$\text{Hemiceliuliozė} = \text{holoceliuliozė} - \alpha\text{-celiuliozė}; \quad (2.5)$$

### 2.2.8. Azoto kiekio nustatymas Kjeldalio metodu

*Bandinio paruošimas atliekamas taip:* apvaliadugnėje kolboje tiksliai pasveriami 0,25–0,5 g tiriamos medžiagos. Toliau dedama apie 0,3 g Kjeldalio katalizatoriaus ir užpilama iki 5 ml koncentruota  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Bandiniai kaitinami ant kaitlentės apie 4–6 val. Tuomet vykdoma distiliacija vandens garais. Iškaitintas bandinys kiekybiškai supilamas į cilindrinę kolbą, kruopščiai, 5 kartus praplaunant apvaliadugnę kolbą distiliuotu vandeniu. Po to į cilindrinę kolbą lėtai pilamas rūgšties neutralizavimui skirtas 50 % 20 ml KOH tirpalas. Susidaręs  $\text{NH}_4\text{SO}_4$  sureaguoja su šarmu, to pasekoje susidaro amoniakas, kurio garai keliauja į kolbą su 0,1 N ar 0,01 N 20 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ir Kjeldalio indikatoriumi. Distiliacija baigiama, kai prisidistiliuoja daugiau nei pusė kolbos. Gautas distiliatas titruojamas 0,1 ar 0,01 N NaOH tirpalu. Lukštuose esantis azoto kiekis (%) apskaičiuojamas pagal formulę:

$$N = \frac{(V_0 - V) \cdot C \cdot 1,4}{m_{medž}};$$

$$\text{čia } N - \text{azoto kiekis, \%}; \quad (2.6)$$

$V_0$  – NaOH kiekis sunaudotas tuščiam bandiniui nutitruoti, ml;

$V$  – NaOH kiekis sunaudotas bandiniui nutitruoti, ml;

$C$  – NaOH koncentracija, mol/l;

$m_{medž}$  – bandinio masė, g;

Azoto kiekis perskaičiuojamas į baltymų kiekį dauginant gautą reikšmę iš koeficiento – 5,6.

### 2.2.9. Krakmolo kiekio nustatymo metodika

Krakmolo kiekis speltų bei aviųžų lukštuose, malimo produktuose ir grūdų miltuose gali būti nustatomas fermentų  $\alpha$ -amilazės ir amilogliukozidazės pagalba hidrolizinant krakmolą iki D-gliukozės ir spektrometriškai išmatuojant šį kiekį pagal D-gliukozės reakcijos su gliukozės oksidazės/peroksidazės reagentu (GOPOD) metu gautos spalvos intensyvumą.

Tyrimui naudotų tirpalų paruošimas:

#### Natrio maleato buferio paruošimas (100 mM, pH 6.0):

23,2 g meleino rūgšties ištirpinama 1600 ml vandens. Į gautą tirpalą pilamas toks 4 M (160 g / L) natrio hidroksido tirpalas, kad būtų pasiekta norima pH vertė – 6. Tuomet pridedama 1,47 g kalcio chlorido dihidrato ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ir 0,4 g natrio ir ištirpinama. Praskiedžiama iki 2 L talpos.

#### Natrio acetato buferio paruošimas (100 mM, pH 4.5):

5,8 ml ledinės acto rūgšties įpilama į 900 ml distiliuoto vandens ir naudojant 4 M natrio hidroksido tirpalą paruošiamas pH 4,5 tirpalas. Turimas tirpalas praskiedžiamas iki 1 L bendro tūrio.

#### Praskiesto amilogliukozidazės (AMG) tirpalo paruošimas:

Imama 1 ml koncentruoto AMG tirpalo ir užpilama 10 ml anksčiau paruoštu 0,1 M natrio maleato buferiu. Taip gaunamas tirpalas Nr.1.

Prieš pat naudojimą, 1 g kasos  $\alpha$ -amilazės užpilamas 100 ml natrio maleato buferiu ir maišoma 5 minutes. Į šį tirpalą pridedamas 1 ml jau praskiesto AMG tirpalo (tirpalas Nr.1) ir vėl gerai išmaišoma. Gautas mišinys centrifuguojamas  $> 1,500 \text{ g}$  10 minučių ir labai atsargiai dekantuojamas supernatanto tirpalas. Šis supernatantas yra tirpalas Nr. 2.

Turimas GOPOD reagento buferis (50 ml, pH 7,4), distiliuotu vandeniu yra praskiedžiamas iki 1 L bendro tūrio. GOPOD reagento fermentų mišinys (gliukozės oksidazė, peroksidazė ir 4-aminoantipirinas) yra ištirpinamas dvidešimtyje mililitrų GOPOD reagento buferio ir supilamas atgal į bendrą (1 L) talpą. Taip gaunamas tirpalas Nr. 3.

#### Matavimo eiga:

Į užsukamus mėgintuvėlius yra pasveriami po  $200 \pm 5 \text{ mg}$  tiriamosios krakmolo turinčios medžiagos. Kontrolei yra imama  $100 \pm 5 \text{ mg}$  gamtinio krakmolo. Į kiekvieną mėgintuvėlį įpilami 3 ml distiliuoto vandens. Mėgintuvėliuose esantis turinys kaitinamas verdančio vandens vonioje siekiant kleisterizuoti jame esantį krakmolą (verdama ~ 10 minučių). Mėgintuvėliai atvėsunami.

Kiekvienas iš mėginių yra užpilamas 4 ml tirpalu Nr. 2. Mėgintuvėliai tvirtai užsukami, naudojantis purtykle „Vortex“ gerai išmaišomas juose esantis turinys. Mėgintuvėliai termostatuojami  $37 \text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje, sukamojo judėjimo kryptimi (200 kartų per minutę.). Toks inkubavimas vykdomas 24 h.

Po numatyto laiko, mėgintuvėliai ištraukiami iš termostato. Siekiant sustabdyti reakciją, į kiekvieną mėgintuvėlį įpilama 4 ml 96 % etanolio. Viskas gerai išmaišoma purtykle „Vortex“. Mėgintuvėliai (be kamštelio) centrifuguojami 10 min  $1500 \text{ g}$  jėga. Kiekvieno mėginio supernatantas atsargiai nupilamas į atskiras 100 ml kolbutes, o ant likusių nuosėdų užpilama po 2 ml 50 % etanolio tirpalo ir

maišoma purtykle „Vortex“. Kiekvieno mėgintuvėlio turinys dar papildomas 6 ml 50 % etanolio tirpalo, centrifuguojama tuo pačiu režimu. Nudekantavus supernatantą, ta pati procedūra (plovimas su 8 ml 50 % etanolio tirpalu) pakartojama antrą kartą.

Anksčiau minėtais trimis etapais surinktas supernatantas yra praskiedžiamas iki 100 ml bendro tūrio, užpilant turimu natrio acetato buferiu. Gerai išmaišoma.

0,1 ml šio tirpalo (2 pakartojimais) yra sumaišoma su 10 µL iki 11 ml praskieto AMG tirpalu (tirpalas Nr. 1). Gautas mišinys inkubuojamas 20 min, 50°C temperatūroje. Užpilama 3 ml GOPOD reagento (tirpalas Nr.3) ir inkubavimas pakartojamas tomis pačiomis sąlygomis. Gauti tirpalai yra paruošti matavimui.

#### Nulinio mėginio paruošimas:

Nuliniam mėginiui paruošti yra sumaišomas 0,1 ml natrio acetato buferio bei 3 ml GOPOD reagento (tirpalas Nr. 3).

#### Kalibracinio taško tirpalų paruošimas:

Paruošiamas D–gliukozės standartas, sumaišant 0,1 ml D–gliukozės (1 mg/ml) ir 3,0 ml GOPOD reagento.

#### Matavimas:

Absorbcijos spektrofotometru matavimai atliekami esant 510 nm bangos ilgiui. Tyrimas atliktas dviem pakartojimais.

Krakmolo kiekis apskaičiuojamas iš formulės:

$$X = \Delta E \cdot F \cdot 100 / 0,1 \cdot 1 / 1000 \cdot 100 / W \cdot 162 / 180; \quad (2.7)$$

čia: X – krakmolo kiekis (g / 100 g krakmolo);

$\Delta E$  – mėginio absorbcija;

F – 100/kalibracinio taško absorbcija (D–gliukozės ir GOPOD reagento mišinio vidutinė absorbcija);

W – mėginio masė (mg).

Tyrimas buvo atliktas trimis bandymais, kiekvieno bandinio krakmolo kiekio matavimas atliekamas dviem lygiagrečiais pakartojimais. Greta visų tiriamųjų medžiagų bandinių buvo nustatomas ir krakmolo kiekis, esantis pačiame krakmole. Tai buvo atliekama tam, kad būtų galima įsitikinti fermentų aktyvumu ir patvirtinti rezultatų patikimumą.

#### **2.2.10. Termogravimetrinė analizė**

Termogravimetrinė analizė (TGA) atlikta TGA 4000 (*Perkin Elmer*, JAV) terminiu analizatoriumi. Tyrimai atlikti 10 °C/min temperatūros kėlimo greičiu 30–600 °C temperatūros intervale, azoto bei deguonies aplinkoje. Bandinių masė ~10 mg. Azoto ir deguonies dujų srauto debitas – 20 ml/min.

### 2.2.11. Bioskaidumas

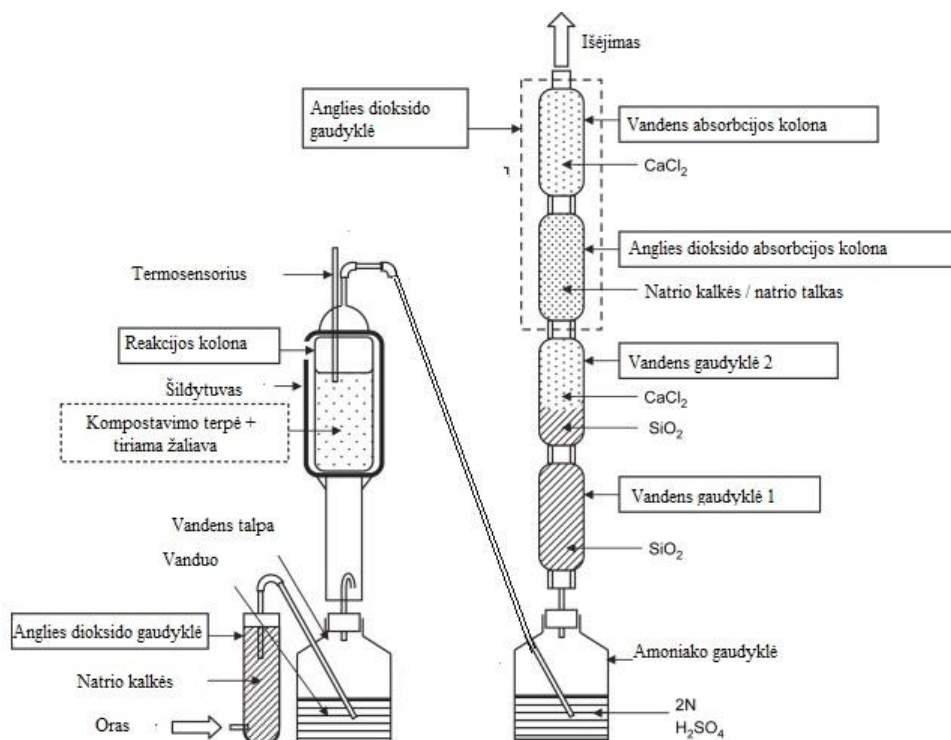
Tam, kad išsiaiškinti speltų ir avižų kviečių lukštų bioskaidumą, yra atliekamas tyrimas, kuris remiasi aerobinio skaidymo metu į aplinką išskiriamo anglies dioksido kiekiu. Šis tyrimas vykdomas pagal tarptautiniame ISO 14855–2 standarte pateiktą metodiką. Tyrimui naudota „SAIDA FDS“ MODA-6 įranga. Prieš pradėdant tyrimą paruošiamos natrio kalkės, natrio talkas ir kompostavimo terpė.

Natrio kalkių sudėtis masės % yra tokia: 76 %  $\text{Ca(OH)}_2$ , 3 % NaOH, 1% KOH ir 20 %  $\text{H}_2\text{O}$ . Pirmiausia, NaOH sumaišomas su KOH, abi medžiagos gerai sutrinamos grūstuvėje ir sumaišomos su  $\text{Ca(OH)}_2$  milteliais. Nuolatos maišant visa masę apipurškiama vandeniu.

Natrio talko sudėtis masės % yra tokia: 90 % NaOH ir 10 % talko, jis gaunamas sumaišius šiuos du ingredientus. Anksčiau paruoštos natrio kalkės lygiomis dalimis sumaišomos su natrio talku. Gaunama granulių pavidalo masė, kuria užpildomos anglies dioksido absorbcijos kolonos.

Reakcijos kolonos užpildomos kompostavimo terpe, kurios sudėtis masės % yra tokia: 60 % jūros smėlio, 13 % humuso ir 27 % vandens.

Į šešias reakcijos kolonas įdedamas vienodas kiekis paruoštos kompostavimo terpės. Pirmoji kolona yra kontrolinė (tuščia), o į likusias penkias dedama po 10 g absoliučiai sausos medžiagos: į antrąją koloną įdedama mikrokristalinė celiuliozė, į 3 ir 5 – speltų lukštai, o į 4 ir 6 – avižų lukštai. Tyrime naudoti nesmulkinti lukštai. Siurblio pagalba reakcijos kolonos aeruojamos aplinkos oru, 20 ml/min debitu, palaikoma 58 °C temperatūra. Išsiskyres anglies dioksido kiekis matuojamas gravimetriškai, kasdien atliekant absorbcijos kolonų (užpildytų natrio kalkių ir natrio talko mišiniu) svėrimus. Biologinio skaidymo metu iš reakcijos kolonų išsiskyres amoniakas yra absorbuojamas 2 N sieros rūgšties tirpalo. Tam, kad būtų galima vizualiai stebėti pH pokyčius, ir reikalui esant pakeisti tirpalą šviežiu, į jį buvo įlašinti keli lašai metiloranžo indikatoriaus. Vandeniui absorbuoti buvo naudojamas indikatorinis silikagelis ir bevandenis  $\text{CaCl}_2$ . 2.1 paveiksle pateikta MODA-6 įrangos schema.



2.1 pav. MODA – 6 aparatūrinė schema

Priklausomai nuo organinės anglies kiekio, esančio tiriamoje medžiagoje, paskaičiuojamas bioskaidumo laipsnis.

Iš bandinio išsiskyrusio CO<sub>2</sub> kiekis (g) apskaičiuojamas pagal formulę:

$$ThCO_2 = m \times w_c \times \frac{44}{12}; \quad (2.8)$$

čia  $ThCO_2$  – teorinis išsiskyrusio CO<sub>2</sub> kiekis, g;

$m$  – į reakcijos koloną įdėto bandinio masė, g;

$w_c$  – iš cheminės formulės ar elementinės analizės būdu nusatytas anglies kiekis bandinyje, išreikštas masės dalimi.

Medžiagos bioskaidumas (%) apskaičiuojamas pagal šią formulę:

$$D_t = \frac{\Sigma(CO_2)_T^t - \Sigma(CO_2)_B^t}{ThCO_2} \times 100; \quad (2.9)$$

čia  $\Sigma(CO_2)_T^t$  – nuo tyrimo pradžios iki laiko  $t$  išsiskyręs CO<sub>2</sub> kiekis (g);

$\Sigma(CO_2)_B^t$  – nuo tyrimo pradžios iki laiko  $t$  iš kontrolinės kolonos išsiskyrusio CO<sub>2</sub> kiekis (g);

$ThCO_2$  – teorinis iš bandinio išsiskyrusio CO<sub>2</sub> kiekis (g).

#### 2.2.12. Lukštų modifikavimas antimikrobiniais agentais

Siekiant suteikti atsparumą mikroorganizmų poveikiui, lignoceliuliozinė žaliava buvo modifikuojama naudojant įvairius antimikrobinius agentus ir skirtingas jų koncentracijas. Modifikacijos buvo atliktos naudojant sidabro nitrata, sidabro ceolita, cinko borata, , bei komercinį preparatą – „Natamiciną“. Antimikrobinų junginių kiekis lukštuose siekė 0,05–1 masės %. Antimikrobinis modifikuotų lukštų poveikis prieš indikatorinius mikroorganizmus buvo atliktas difuzijos į agarą metodu. Antimikrobinio poveikio vertinimui naudoti indikatoriniai mikroorganizmai pateikti 3-oje lentelėje. Bakterijų ląstelių suspensija ruošta naudojant McFarland'o standartą Nr. 0,5 (~1,5×10<sup>8</sup> KSV/ml). Vertinant antimikrobinį poveikį *B. subtilis* sporoms, bakterijų mėginiai kaitinti 80 °C temperatūroje 15 min. Mikroorganizmų kiekis suspensijoje papildomai nustatytas dešimtkarčių skiedimų metodu išsėjant mėginį į Petri lėkšteles pagal LST ISO EN ISO 4833. Mikroorganizmų skaičius pradinėje suspensijoje pateiktas 2.3 lentelėje. Po 133 μl paruoštos indikatorinių mikroorganizmų suspensijos išpilstyta į Petri lėkšteles ir užpilta po 20 ml iki 45 °C temperatūros atvėsintos atitinkamos mitybinės terpės (~10<sup>6</sup> KSV/ml agar). Antimikrobinio poveikio mikroskopiniams grybams vertinimui buvo ruošta jų sporų suspensija ~10<sup>6</sup> sporų/ml naudojant Neubauer'io kamerą. Sporų suspensija išpilstyta į lėkšteles ~10<sup>4</sup> sporų/ml agar. Sustingus terpei, steriliu cilindru išpjautos 8 mm skersmens įdubos ir agaras pašalintas. Į šulinėlius dozuota po 40 mg mėginio. Petri lėkštelės su pasėliais inkubuotos termostate: bakterijos 30 °C temperatūroje, o mikroskopiniai grybai – 25 °C temperatūroje. Antimikrobinis poveikis prieš bakterijas įvertintas po 24 val., o prieš mikroskopinius grybus – po 3 parų. Mikroorganizmų augimo slopinimas įvertintas išmatavus skaidrios zonos aplink įdubą skersmenį horizontalia ir vertikalia kryptimis. Iš gautų duomenų išvestas vidurkis bei apskaičiuotas slopinimo zonos skersmuo (išreikštas mm).

**2.2 lentelė.** Tyrimui naudoti indikatoriniai mikroorganizmai ir jų auginimo sąlygos

Indikatorinis mikroorganizmas	Mikroorganizmų suspensijos koncentracija, ksv/ml	Terpė	Temperatūra, °C
<i>Bacillus subtilis sporos</i>	2,9×10 <sup>7</sup>	Nutrient broth (liofilchem)	30
<i>Escherichia coli</i>	2,8×10 <sup>8</sup>		30
<i>Staphylococcus aureus</i>	1,0×10 <sup>8</sup>		30
<i>Aspergillus niger</i>	1,5×10 <sup>6</sup>	Yeast Glucose	25
<i>Penicillium spp.</i>	4,6×10 <sup>6</sup>	Chloramphenicol Agar (liofilchem)	25
<i>Fusarium solani</i>	8×10 <sup>5</sup>		25

### 2.2.13. Ekstruzija

Siekiant homogenizuoti lignoceliuliozinę žaliavą su polipropilenu buvo naudotas dviejų sraigtų reakcinis ekstruderis *KraussMaffei* (Berstorff, Vokietija) su didelio slėgio skystinio reagento dozavimo siurbliu *Prominent Meta* (ProMInent, Vokietija). Norimai kompozicijai gauti reikalinga lukštų ar medienos miltų bei PP mišinio masė tūriniu dozatoriumi *FW40/5-50* (Brabender, Vokietija) tiekama į ekstruderį 20 aps/min greičiu. Sraigtų sukimosi greitis ekstrudavimo metu – 50 aps/min. Skirtingose ekstruderio zonose palaikoma skirtinga temperatūra (2.3 lentelė). Ekstruzijos metu gaunamos ilgos, 3–5 mm skermens gijos, kurios nukreipiamos į granuliatorių ir susmulkinamos į vienodo dydžio granules.

**2.3 lentelė.** Skirtingose ekstruderio zonose palaikomi temperatūriniai režimai

Ekstruderio zonos eilės nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	12	13	25
Temperatūra, °C	20	165	170	175	175	175	175	175	175	175	175

Ekstruzijos būdu pagamintų, skirtingų smulkintų avižų lukštų (SAL), smulkintų speltų lukštų (SSL) ir medienos miltų (MM) kompozicijų sudėtis pateikta 2.4 lentelėje.

**2.4 lentelė.** Ekstruzijos būdu pagamintų skirtingų kompozicijų sudėtis

Kompozicija	Natūralaus užpildo kiekis, %	PP kiekis, %	MAPP kiekis, %
40 % SAL	40	57,0	3,0
50 % SAL	50	46,3	3,7
60 % SAL	60	35,5	4,5
70 % SAL	70	24,8	5,2
40 % SSL	40	57,0	3,0
50 % SSL	50	46,3	3,7
60 % SSL	60	35,5	4,5
70 % SSL	70	24,8	5,2
40 % MM	40	57,0	3,0
50 % MM	50	46,3	3,7
60 % MM	60	35,5	4,5
70 % MM	70	24,8	5,2

#### 2.2.14. Masinio takumo rodiklio nustatymas

Kompozicinės medžiagos takumo rodikliui nustatyti naudojamas ekstruzinis plastomatis „*Thermo C – Flow*“ (Zwick, Vokietija). Termoplastinė masė pakraunama į vertikalų cilindą, kuriame palaikoma tam tikra pastovi temperatūra. Klampiatakėje būsenoje esanti medžiaga stūmoklio pagalba ekstruduoja pro galvutę. Nustatyta reikiama plastomačio temperatūra cilindre išlaikoma ne trumpiau nei 10 min. Kompozicinės medžiagos granulės pakraunamos į cilindą ir rankiniu būdu supresuojamos metaline lazdele. Pakrovimas neturi užtrukti ilgiau nei minutę. Atlikus pakrovimą, stūmoklis įstatomas į cilindą, 3 min laukiama, kad nusistovėtų temperatūra, tuomet uždedama tam tikro dydžio apkrova. Tyrimo metu, visų kompozicijų masinio takumo ribai nustatyti buvo palaikoma 190 °C temperatūra ir dedama 15 kg apkrova. Dėl stūmoklį veikiančios apkrovos, cilindro viduje esanti medžiaga juda žemyn. Gaunama ekstruduota gija tam tikrais laiko tarpais pašalinama naudojant nukirtimo mechanizmą. Kai viršutinė stūmoklio riba pasiekia cilindro viršų, matavimas baigiamas. Surinktos bandinio gijos pasveriamos. Masinio takumo rodiklis apskaičiuojamas pagal formulę:

$$\text{MFR}(\theta, m_{\text{nom}}) = t_{\text{ref}} \cdot m/t; \quad (2.10)$$

čia  $\theta$  – klampiatakės būsenos masės temperatūra, °C;

$m_{\text{nom}}$  – nominali apkrova, kg ;

$m$  – vidurkinė nukirstų gijų masė, g;

$t_{\text{ref}}$  – atskaitinis laikas, s (600 s);

$t$  – bandinio nukirtimo intervalas, s.

#### 2.2.15. Injekcinis liejimas

Termoplastinių gaminių formavimui naudojamas *HAAKE MiniJet PRO* bandinių liejimo įrenginys. Liejami stačiakampio formos gaminiai, kurių matmenys 60x10x1 mm. Injekcinio liejimo metu tiksli medžiagos lydalo porcija dideliu greičiu išsvirkščinama į uždarytą formą ir išlaikoma iki sukietėjimo. Svarstyklėmis pasveriamas po 6 g norimos kompozicijos granulės. Nustatoma reikiama cilindrinio korpuso  $T_c$  ir bandinių liejimo formos  $T_f$  temperatūra. Reikiama temperatūra prieš matavimą cilindre palaikoma ne trumpiau, nei 10 min. Cilindrinis korpusas užkraunamas kompozicinės medžiagos granulėmis (6 g). Nustatomas injektavimo slėgis ir injektavimo trukmė. Granulės supresuojamos rankiniu būdu, metaline lazdele. Pakrovimas vykdomas ne ilgiau, nei 1 min. Pakrovus, į cilindro vidų įstatomas stūmoklis. Laukiama 1 min, kol nusistovės temperatūra. Cilindrinis korpusas įstatomas į laikiklį virš formos ir vykdomas injektavimas. Pasibaigus operacijai ir atsidarius prietaiso durelėms, išimama liejimo forma, iš kurios pašalinamas bandinys. Bandinių fizikinių ir mechaninių savybių tyrimai

Kompozicinių medžiagų fizikinių ir mechaninių savybių tyrimai atlikti naudojant tempimo mašiną *BDO-FBO.5TH* (Zwick GmbH, Vokietija). Tyrimai atlikti kambario temperatūroje, naudojant injektinio liejimo metu suformuotus 60x10x1 mm dydžio bandinius. Iš kiekvienos pagamintos kompozicijos testuota ne mažiau kaip 15 bandinių. Pasirinktas naudoti atstumas tarp spaustuvų  $L = 50$  mm.

### 2.2.16. Lukštų gebos absorbuoti vandens garus nustatymas

Lukštų gebėjimas absorbuoti vandens garus tiriamas uždaramame stikliniame inde (eksikatoriuje), į kurį įpilama sotaus  $\text{KNO}_3$  tirpalo, tam, kad sudaryti 95 % santykinę drėgmę. Išdžiovinti, absoliučiai sausi, žinomos masės lukštai patalpinami į indą. Tiriamieji bandiniai sveriami ne dažniau nei kas 24h. Iš eksikatoriaus ištrauktas bandinys turi būti kiek įmanoma greičiau pasveriamas ir gražinamas atgal į indą. Tyrimas vykdomas tol, kol nusistovi pusiausvyra ir kasdien sveriamų bandinių masė nebekinta. Bandymas atliktas dviem pakartojimais.

Bandinio masės pokytis apskaičiuojamas pagal formulę:

$$w = \frac{(m_1 - m_0)}{m_0} \times 100\%; \quad (2.11)$$

čia  $w$  – bandinio masės pokytis, %;

$m_0$  – pradinė bandinio masė, g;

$m_1$  – vandenį absorbavusio bandinio masė, g.

### 2.2.17. Bandinių vandens absorbcinės gebos nustatymas

Injekcinio liejimo būdu išlietų, lukštų bei medienos miltų kompozicijų su polipropilenu bandinių vandens absorbcinė geba buvo tirama dvejose skirtingose temperatūrose – 100 °C ir 23 °C. Prieš pradėdant tyrimą, visi bandiniai 24 h laikomi ( $50 \pm 2$ ) °C temperatūroje, tuomet atvėsunami eksikatoriuje ir pasveriami 0,1 mg tikslumu. Tuomet bandiniai dedami į atitinkamos temperatūros distiliuotą vandenį. Vandens kiekis talpoje turi siekti bent 8 ml/cm<sup>2</sup> bandinio, tačiau negali būti mažesnis nei 300 ml, bandiniai turi būti visiškai panirę. Šis vandens absorbcijos tyrimas yra paremtas bandinio išbuvimu tam tikrą laiką, tam tikros temperatūros vandenyje ir po to atliekamu bandinio svėrimu, išraukus bandinį iš vandens ir pašalinus perteklinę drėgmę. Laiko tarpas nuo bandinio ištraukimo iš vandens iki svėrimo negali būti ilgesnis nei 1 min. Tyrimas atliekamas su trimis kiekvienos kompozicijos bandiniais. Kai vandens absorbcijos tyrimas vykdomas 23 °C temperatūros vandenyje, bandinių masė yra matuojama ištraukus bandinius po 2 h, 4 h, 24 h. Tolimesni svėrimai vykdomi kas 24 h. Kai vandens absorbcijos tyrimas vykdomas 100 °C temperatūros vandenyje, bandinių masė yra matuojama po 30 min virinimo ir 15 min vėsinimo kambario temperatūros distiliuotame vandenyje. Abiem atvejais tyrimas vykdomas tol, kol pastebima, kad pusiausvyra pasiekta.

Po vandens absorbcijos tyrimo bandiniai džiovinami 50 °C temperatūroje. Skirtumas tarp pradinės bandinio masės ir masės po džiovinimo yra tyrimo metu išsiplovusių medžiagų masė.

### 2.2.18. Bandinių pralaidumo elektromagnetinei spinduliutei tyrimai

Tyrimui naudotas spektrofotometras *UV/VIS Lambda 25 (Perkin Elmer Inc., JAV)* su integruojančia sfera. Bandinių pralaidumas elektromagnetinei spinduliutei ir jos atspindys buvo išmatuotas bangos ilgyje nuo 190 iki 1100 nm.

### 2.2.19. Vilgymo kampo nustatymas

Ant injekcinio liejimo būdu suformuotų, tiriamų bandinių paviršiaus buvo lašinamas ~20 µl talpos kambario temperatūros distiliuoto vandens lašas. Bandinių vilgymo kampui nustatyti naudotas *Biolin*



*Scientific ThetaLite 101* analizatorius. Rezultatų patikimumui užtikrinti, tyrimas buvo vykdomas trimis pakartojimais.

### 2.2.20. Diferencinė skenuojančioji kalorimetrija

Bandinių diferencinės skenuojančiosios kalorimetrijos (DSK) kreivės užrašytos terminiu analizatoriumi „DSC 8500“ (*Hyper-DSC*) (*Perkin Elmer, JAV*). Naudoti hermetiniai, 40  $\mu\text{L}$  talpos aliuminio tigliai. Į juos buvo įdėti skirtingos masės, apskritimo formos bandiniai (iškiršti iš injekcinio liejimo būdu suformuotų stačiakampių bandinių). Į tiglius įdėtos kiekvienos kompozicijos bandinio masės nurodytos lentelėje. Temperatūros kėlimo greitis aparate – 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Bandiniai kaitinti nuo 20  $^{\circ}\text{C}$  iki 190  $^{\circ}\text{C}$  temperatūros, azoto aplinkoje.

**2.4 lentelė.** DSK analizei atlikti naudotų skirtingų kompozicijų bandinių masės

Bandinio kompozicija	Bandinio masė, mg
40 % MM	29,70
50 % MM	29,33
60 % MM	30,65
70 % MM	29,28
40 % SSL	28,22
50 % SSL	29,48
60 % SSL	31,17
70 % SSL	34,32
40 % SAL	29,09
50 % SAL	30,70
60 % SAL	32,18
70 % SAL	33,18
100 % PP	25,91

Bandinių kristališkumas (%) apskaičiuojamas pagal formulę [36]:

$$X_c = \left( \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \right) \times 100; \quad (2.12)$$

čia  $\Delta H_f$  – lignoceliuliozine medžiaga sustiprintų PP kompozitų entalpijos pokytis;

$\Delta H_f^0$  – 100 % kristalinio PP entalpijos pokytis ( $\Delta H_{100} = 209 \frac{\text{J}}{\text{g}}$ ).

### 2.2.21. Kompozitų bioskaidumo dirvožemyje įvertinimas

Tyrimas buvo atliekamas pagal ASTM G 160–98 standarte pateiktą metodiką. Kompostinė žemė sumaišoma su smėliu ir persijojama per 6 mm akučių dydžio sietą. Į gautą mišinį įpilamas toks vandens kiekis, kad jo koncentracija siektų 20–30 %. Paruoštų žemių pH turi būti 6,5–7,5. Į pakankamo gylio indą suberiamos paruoštos žemės, jose, 13 cm gylyje užkasami injekcinio liejimo būdu suformuoti, originalių matmenų, visų kompozicijų bandiniai dviem pakartojimais. Prieš užkasant, bandiniai 24 h džiovinami 50  $^{\circ}\text{C}$  temperatūroje, atvėsunami eksikatoriuje ir pasveriami analitinėmis svarstyklėmis, jų masė užfiksuojama. Indas su žemėje palaidotais bandiniais dedamas į 85–95 % santykinę drėgmę palaikančią klimatinę kamerą ir laikomas  $30 \pm 2$   $^{\circ}\text{C}$  temperatūroje. Po 20

dienų bandiniai iškasami, nuvalomi, išdžiovinami ir pasveriami, stebimas jų masės ir vizualinis pokytis.

Biologinio skaidymo metu prarasta bandinio masės dalis (%) nustatoma pagal formulę:

$$w = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100; \quad (2.13)$$

čia  $w$  – suskaidyta bandinio masės dalis, %;

$m_0$  – medžiagos kiekis prieš biologinį skaidymą, g;

$m_1$  – medžiagos kiekis po biologinio skaidymo, g.

### 2.2.22. Rezultatų tikslumo įvertinimas

Rezultatų aritmetinis vidurkis  $\bar{x}$  ir standartinis nuokrypis  $s$  apskaičiuojami pagal formules:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}; \quad (2.14)$$

čia  $x_i$  – tiriamasis atsitiktinis dydis,  $n$  – rezultatų kiekis.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}; \quad (2.15)$$

čia  $x_i - \bar{x}$  – atsitiktinio rezultato nuokrypis nuo aritmetinio vidurkio.

### 3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

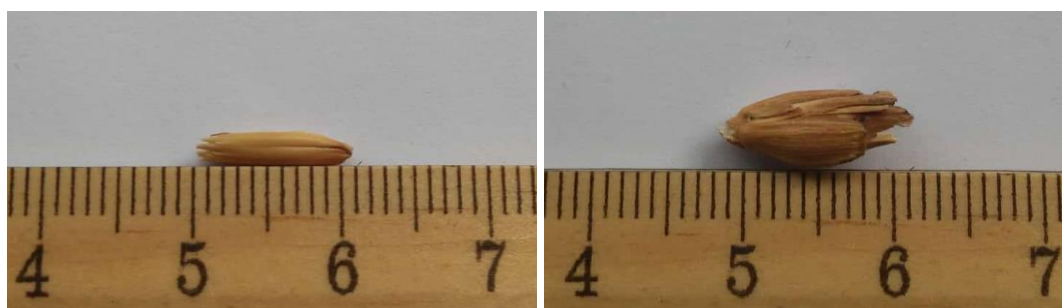
#### 3.1. Speltų ir avižų lukštų charakterizavimas ir morfologija

Grūdinių lukštų pluoštai, taip pat, kaip ir kiti natūralūs pluoštai yra tridimensiniai polimeriniai kompozitai sudaryti iš celiuliozės, hemiceliuliozių, lignino ir nedidelio kiekio baltymų, krakmolo, lipidų bei pelenų [3].

Pluošto dydis ir forma yra vieni svarbiausių faktorių kompozitų gamyboje. Labai svarbus yra aktyvaus paviršiaus plotas, kuo dalelė mažesnė, tuo šis plotas didesnis. Jo dydis stipriai įtakoja tiek lukštų gebėjimą absorbuoti vandenį, tiek mechanines charakteristikas.

##### 3.1.1. Lukštų optinis vaizdas

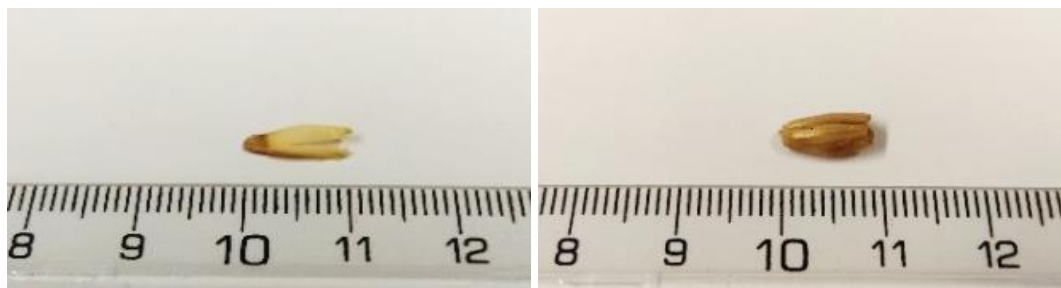
Kaip ir dauguma grūdinių kultūrų, avižų ir speltų grūdai yra padengti lukšto sluoksniu, kurio masė siekia 25–35 % bendro sėklų svorio. Kuomet prasideda grūdo brandinimo laikotarpis, lukštas praranda apykaitinio audinio funkciją, sukietėja ir saugo grūdą nuo neigiamo aplinkos poveikio. Ištyrus speltų ir avižų luštus buvo nustatyta, kad lukštas sudaro 24–28 % avižų grūdo masės ir 28–35 % speltų grūdo masės. Siekiant išsiaiškinti speltų bei avižų lukštų fizikines savybes, pastarųjų sudėtis bei struktūra buvo tiriama vizualiai ir pasitelkiant mikroskopo pagalbą. Gvildenant lukštus buvo pastebėta, kad juose yra ir tam tikras kiekis grūdų. Išlukštenus 10 g medžiagos paaiškėjo, kad avižų lukštuose grūdai sudaro 3,83 %, o spelta kviečių lukštuose – net 9,44 % bendros masės. Susmulkintų avižų ir speltų lukštų morfologija buvo tiriama mikroskopo pagalba. Tyrimo metu gautos avižų lukštų nuotraukos pateiktos paveiksluose, žemiau.



3.1 pav. Avižų (kairėje) ir speltų (dešinėje) lukštų vaizdas

Matyti, kad avižų ir speltų lukštai yra oranžiniai rusvos spalvos, ir vieno, ir kitų ilgis labai panašus ~10 mm. Avižų lukštas plonesnis ir mažesnis nei speltų, taip yra todėl, kad spelta priklauso lukštinių, žiedažvynius turinčių, kviečių grupei.

Pastebėta, kad speltų lukštas nėra homogeniškas, jo išorinis bei vidinis sluoksniai aiškiai skiriasi tarpusavyje. Speltų lukšto išorinio ir vidinio sluoksnio vaizdas pateiktas 3.2 paveiksle.

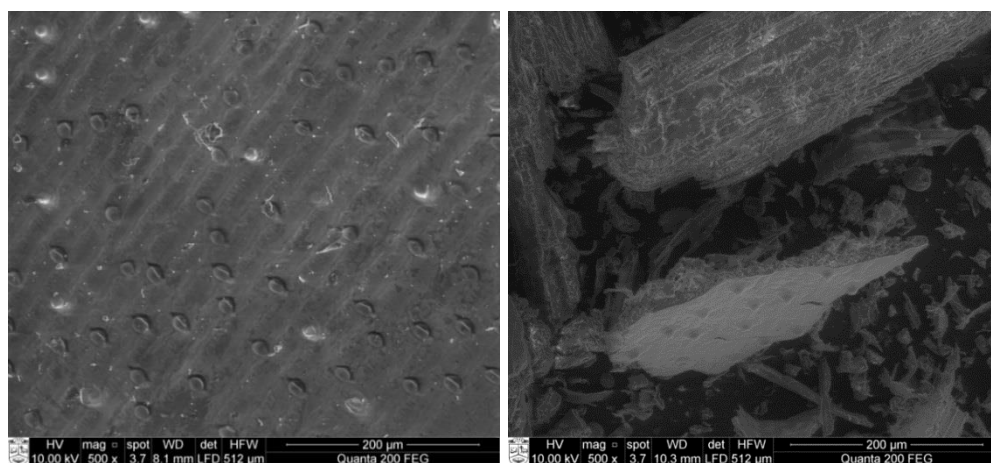


**3.2 pav.** Speltų kviečių vidinio (kairėje) bei išorinio (dešinėje) lukšto vaizdas

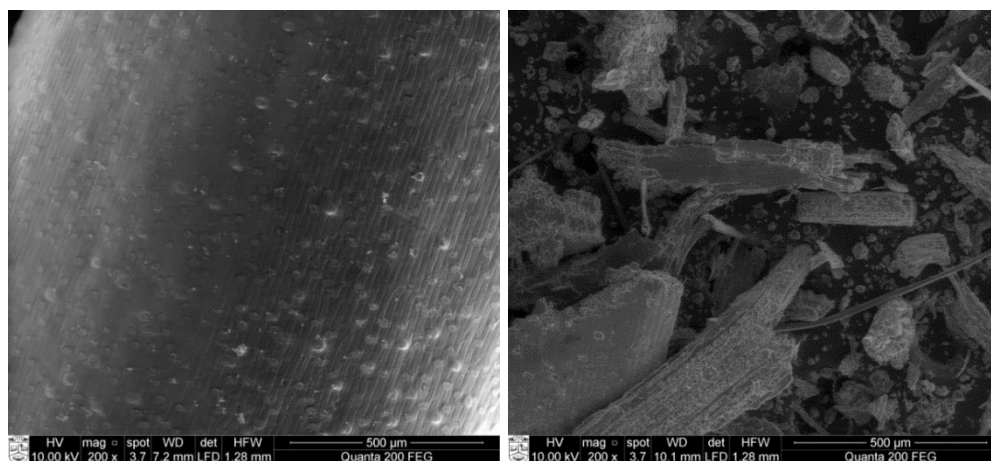
Matyti, kad vidinė speltų lukšto dalis yra plonesnė, šviesesnės spalvos bei lengvesnė nei išorinė. Nustatyta, kad tiriamų speltų kviečių lukštų sudėtis pagal masę yra tokia: išorinis sluoksnis sudaro 65 %, o vidinis lukšto sluoksnis – 35 % bendros masės.

### 3.1.2. Lukštų ir medienos miltų morfologijos analizė, pasitelkiant skenuojančiąją elektronų mikroskopiją

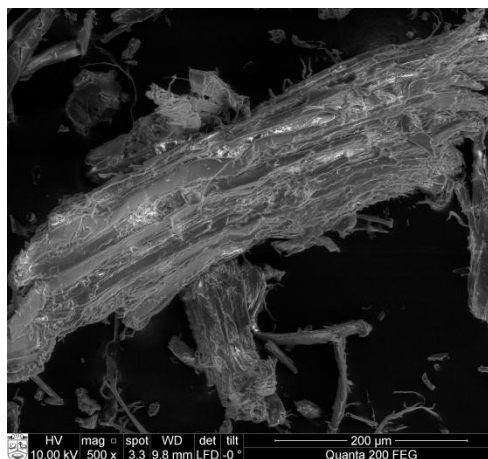
Speltų ir avižų lukštų paviršius, jų bei medienos miltų smulkintų dalelių morfologija buvo tiriama naudojantis skenuojančiosios elektronų mikroskopijos (SEM) fotonuotraukomis. Užfiksuoti vaizdai pateikti 3.3, 3.4 ir 3.5 paveiksluose.



**3.3 pav.** Speltų lukšto paviršius (kairėje) ir smulkintų speltų lukštų (dešinėje) vaizdas, padidintas 500 kartų



**3.4 pav.** Avižų lukšto paviršius (kairėje) ir smulkintų avižų lukštų (dešinėje) vaizdas, padidintas 200 kartų

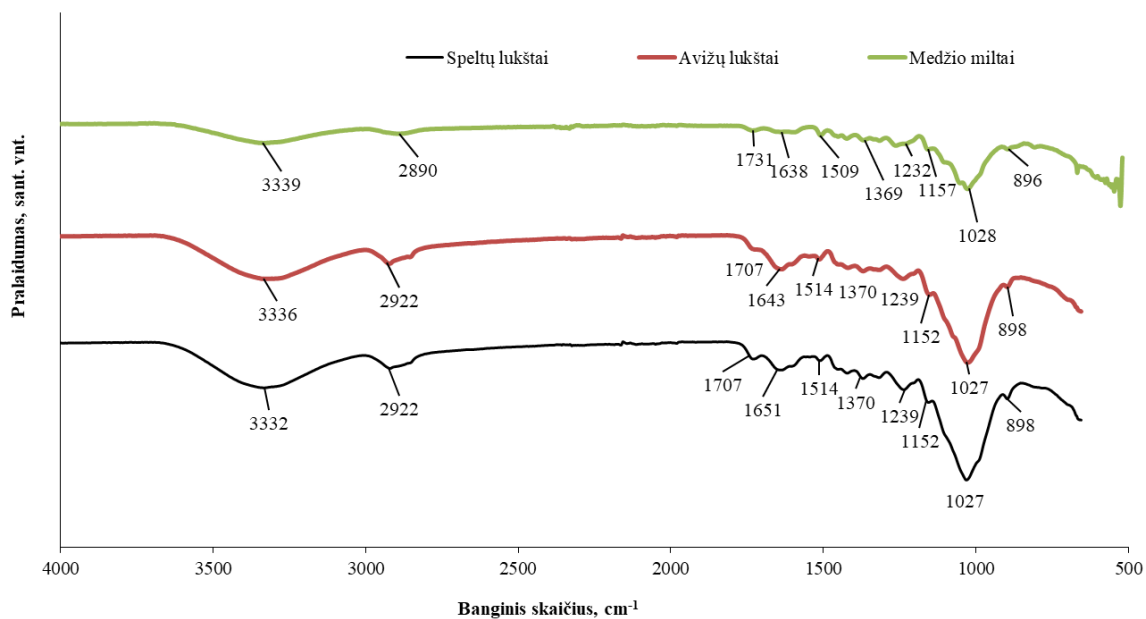


**3.5 pav.** Medienos miltų vaizdas, padidintas 500 kartų

Fotonuotraukose pateiktame sveikų speltų bei avižų lukštų paviršiuje matomas epidermis, kuris atlieka daugybę svarbių funkcijų, tokių kaip: apsauga nuo mechaninių pažeidimų, transpiracijos reguliavimas, dujų apykaita, įvairių metabolitinių medžiagų išskyrimas ar kaupimas. Taip pat, epidermis dalyvauja ir fotosintezės bei sekrecijos procesuose, jo sandara priklauso nuo augalo rūšies ir augimo sąlygų. Epidermio ląstelės pailgos, ištįsusios išilgine kryptimi, jos supa trichomus bei žioteles. Paveiksluose matomas epidermis padengtas kutikula – lygiu ir blizgiu, paviršiniu epidermio ląstelių sluoksniu. Kutikulos sudėtyje yra lipidinės medžiagos – kutino, sąlygojančio šio sluoksnio nepralaidumą. Taip pat, tiek speltų, tiek ir avižų lukštų paviršiuje matomos mažos ataugėlės, plaukeliai dar geriau žinomi kaip „trichomai“. Trichomai išsidėsto ant visų augalo organų. Plaukeliai gali būti gyvi ir negyvi įvairios formos ir funkcijos epidermio dariniai. Plaukeliai suteikia blizgų paviršių, kuris atspindi saulės šviesą ir tokiu būdu apsaugo augalą nuo perkaitimo, sumažina transpiraciją. Visiškai suaugę plaukeliai dažnai apmiršta ir jų ląstelių vidus prisipildo oru – tai mechaniniai plaukeliai. Tarp pagrindinių epidermio ląstelių, matosi tvarkingai išsidėstę, žioteliniai aparatai. Žiotelinis aparatas sudarytas iš dviejų pusekulio formos varstomųjų ląstelių ir tarp jų esančio tarpžiotelinio plyšio. Jų dėka vyksta dujų apykaita ir transpiracija [37]. Paveiksluose taip pat pateiktos ir smulkintų speltų (3.3 pav.), avižų (3.4 pav.) ir medienos miltų (3.5 pav.) fotonuotraukos, kuriose matomos įvairaus dydžio netaisyklingos formos dalelės. Jų pasiskirstymas pagal dydį labai platus. Nuotraukose matyti ne tik lignoceliuliozinės žaliavos fragmentai bet ir dideliu ilgio bei pločio santykiu pasižyminčios atskiros celiuliozės fibrilės. Skirtumų tarp speltų ir avižų lukštų bei medienos miltų dalelių neįžvelgta.

### **3.1.3. Lukštų ir medienos miltų infraraudonosios spektroskopijos analizė**

Siekiant nustatyti speltų ir avižų lukštuose bei medienos miltuose esančias funkcines grupes, cheminius ryšius, buvo atlikta infraraudonosios spektroskopijos analizė. Šis tyrimas aktualus norint išsiaiškinti lignoceliuliozinės žaliavos komponentinę sudėtį. Gauti spektrai pateikti 3.6 paveiksle.



**3.6 pav.** Smulkintų speltų, avižų lukštų ir medienos miltų FT-IR spektrai

Identifikuotos bandinių funkcinės grupės ir joms priskirti virpesiai pateikti 3.1 lentelėje.

**3.1 lentelė.** Tiriamų lukštų FT-IR spektre identifikuotos funkcinės grupės, jas atitinkančio bangos skaičiaus vertės ir virpesių tipai [3, 30, 36, 38, 39]

Pralaidumo piko banginio skaičiaus intervalas	Virpesių žymima funkcinė grupė	Virpesių tipas	Speltų lukštai,	Avižų lukštai	Medienos miltai
3460–3400	O-H	valentiniai	3332	3336	3339
3000–2850	CH <sub>2</sub>	valentiniai	2922	2922	2890
1738–1700	C=O	valentiniai	1707	1707	1731
1650–1580	N-H, C-N	deformaciniai, valentiniai	1651	1643	1638
1375–1350	C-H	deformaciniai (svyruokliniai) virpesiai alkanuose arba valentiniai metilo ir fenoliniuose alkoholiuose	1370	1370	1369
1250–1200	Si-CH <sub>2</sub> , C-C, C=O, C-O	valentiniai	1239	1239	1232
1086–1030	Si-O-C Si-O-Si C-O	valentiniai	1027	1027	1028
900–875	C-1 grupė arba aromatinis žiedas		898	898	896

Plati absorbcijos smailė ties 3336 cm<sup>-1</sup> nurodo hidroksilo funkcinę grupę alifatiniuose ar aromatinuose alkoholiuose. Pikas, esantis ties ~ 2900 cm<sup>-1</sup> verte, žymi simetrinius ir asimetrinius

valentinius C–H virpesius sočiuose alifatiniuose junginiuose. Šie du valentinių virpesių pikai atspindi alifatinę žaliavoje esančių celiuliozės ir hemiceliuliozių dalį. Smailės ties  $\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$  verte priskiriamos C=O funkcinėi grupei, esančiai hemiceliuliozės acetilo grupėje, urono rūgšties esterinėje grupėje bei lignine esančių ferulo ir p–kumarilo rūgščių karboksilinėse grupėse. Absorbcijos smailės, esančios ties  $\sim 1640 \text{ cm}^{-1}$  verte, nurodo amidinės grupės egzistavimą.  $1375\text{--}1350 \text{ cm}^{-1}$  intervale matomos absorbcijos juostos siejamos su simetriniais ir asimetriniais valentiniais virpesiais metilo ir fenoliniuose alkoholiuose arba svyruokliniais (deformaciniais) virpesiais alkanuose. Smailės, esančios  $1250\text{--}1200 \text{ cm}^{-1}$  intervale, reprezentuoja valentinius Si–CH<sub>2</sub> ryšio virpesius alkanuose bei C–C, C=O ir C–O ryšių valentinius ir deformacinius virpesius celiuliozėje ir lignine. Absorbcijos smailės, esančios  $1250\text{--}1200 \text{ cm}^{-1}$  banginio skaičiaus intervale, priskiriamos deformaciniam C–O funkcinės grupės virpesiams antriniuose alkoholiuose ir alifatiniuose eteriuose. Į  $900\text{--}875 \text{ cm}^{-1}$  intervalą patenkančios smailės žymi C–I grupę arba aromatinį žiedą, ši smailė priskiriama β–glikozidiniams ryšiams, jungiančiam gliukozės vienetams. Aromatinės grupės buvimas galėtų būti priskiriamas ligninui. Iš rezultatų matyti, kad visi trys FT-IR spektrai yra labai panašūs, funkcines grupes žymintys pikai randami ties tomis pačiomis arba labai artimomis banginio skaičiaus vertėmis, skiriasi tik smailių intensyvumas. Tai rodo, kad speltų ir avižų lukštų bei medienos miltų cheminė sudėtis yra labai panaši, skirtingi smailių intensyvumai nurodo skirtingą atitinkamo komponento koncentraciją žaliavoje.

### 3.1.4. Lukštų komponentinė sudėtis

Daugybės anksčiau minėtų lukštų apdorojimo etapų metu buvo ištirta ir kiekybiškai apskaičiuota speltų bei avižų lukštų komponentinė sudėtis. Gauti rezultatai pateikti 3.2 lentelėje. Tam, kad būtų galima palyginti gautus rezultatus su mokslinėje literatūroje pateikiamais, lentelėje taip pat nurodyti ne eksperimentiškai gauti, o iš literatūros šaltinių surinkti duomenys.

**3.2 lentelė.** Speltų ir avižų lukštų komponentinės sudėtys, jų palyginimas su pateiktomis paprastųjų kviečių lukštų bei medienos miltų sudėtimis

Medžiaga	Ekstrakcinių medžiagų kiekis, %	Krakmolo kiekis, %	Lignino kiekis, %	Baltymų kiekis, %	α–celiuliozės kiekis, %	Pelenų kiekis, %	Hemiceliuliozių kiekis, %
Smulkinti avižų lukštai	9,1 ± 0,2	6,5 ± 0,1	22,6 ± 0,6	4,6 ± 0,1	21,9 ± 0,1	3,9 ± 0,0	32,9 ± 0,6
Smulkinti speltų lukštai	2,9 ± 0,8	1,4 ± 0,5	21,1 ± 0,6	3,1 ± 0,1	25,2 ± 0,2	8,8 ± 0,1	36,0 ± 0,3
Paprastųjų kviečių lukštai *	5–9	3–19	14–16	2–7	23–36	nenurodoma	18–21
Medienos miltai *	1–5	0,45 ± 0,02	25–31	0,45 ± 0,02	40–44	0,2–1,2	22–29

\*- duomenys gauti ne eksperimentiškai, o iš literatūros šaltinių [3, 13, 30, 39, 40, 41]

Iš lentelėje pateiktų rezultatų matyti, kad smulkintuose avižų lukštuose yra triskart daugiau ekstrakcinių medžiagų nei speltų lukštuose. Taip pat, avižų lukštuose randamas  $\sim 4,5$  karto didesnis krakmolo kiekis, tiesa, negalima kategoriškai teigti, kad natūraliai avižų ar speltų lukštuose yra būtent toks kiekis krakmolo, kadangi atlikus lukštų apžiūrą pastebėta, kad juose vis tik lieka nedidelė dalis



grūdų nuolaužų, arba kūlimo ir lukštenimo metu neatsiskyrusių, neišsivysčiusių grūdų užuomazgų, kuriose esantis krakmolos šiek tiek padidina smulkintų lukštų žaliavoje aptinkamo krakmolo kiekį. Iš rezultatų matyti, kad ir speltų, ir avižų lukštuose esančio lignino kiekis yra labai panašus (atitinkamai  $21,1 \pm 0,6$  ir  $22,6 \pm 0,6$  %). Avižų lukštuose aptinkami  $4,6 \pm 0,1$  %, o speltų lukštuose kiek mažiau –  $3,1 \pm 0,1$  % baltymų. Atsižvelgiant į tai, kad avižos yra daugiausiai baltymų turinti grūdinė kultūra, tai nekelia nuostabos. Speltų lukštuose randami šiek tiek didesni nei avižų lukštuose  $\alpha$ -celiuliozės (atitinkamai  $25,2 \pm 0,2$  ir  $21,9 \pm 0,1$  %), hemiceliuliozių (atitinkamai  $36,0 \pm 0,3$  ir  $32,9 \pm 0,6$  %) ir pelenų (atitinkamai  $8,8 \pm 0,1$  ir  $3,9 \pm 0,0$  %) kiekiai. Didesnis ekstrakcinių medžiagų ir lignino kiekis avižų lukštuose turėtų sąlygoti didesnę jų pluošto hidrofobiškumą. Mokslinėje literatūroje nepavyko rasti nei speltų, nei avižų lukštų komponentinės sudėties, tokie tyrimai nebuvo atlikti, todėl nėra su kuo palyginti eksperimentiškai gautų rezultatų, tačiau nemažai tyrimų atlikta tiriant paprastųjų kviečių lukštų cheminę sudėtį. Tiesa, lentelėje matyti, kad komponentų koncentracijos varijuoja plačiame diapazone, tačiau tendencijas galima išžvelgti. Matyti, kad nors spelta ir avižos, ir paprastieji kviečiai priklauso tai pačiai, miglinių augalų šeimai, jų cheminė sudėtis šiek tiek skiriasi tarpusavyje. Paprastųjų kviečių lukštai išsiskiria mažesniu lignino (14–16 %) ir hemiceliuliozių (18–21 %) kiekiu, likusių komponentų koncentracijos yra panašios. Remiantis literatūroje pateiktais, medienos miltų kompozicijos tyrimų rezultatais, matyti, kad ši lignoceliuliozinė žaliava savo komponentų santykiu gerokai skiriasi nuo lukštų. Medienos miltų žaliavoje randama beveik dvigubai daugiau  $\alpha$ -celiuliozės (~ 40–44 %), joje didesnis kiekis lignino (25–31 %), mažesnis hemiceliuliozių (22–29 %), krakmolo baltymų ( $0,45 \pm 0,02$  %) ir pelenų (0,2–1,2 %) kiekis.

3.7 ir 3.8 paveiksluose pateikti kelių cheminio apdorojimo reakcijų metu gautų tarpinių lukštų produktų vaizdai.



**3.7 pav.** Speltų lukštų vaizdas: natūralūs lukštai, lukštų holoceliuliozė, lukštų  $\alpha$ -celiuliozė



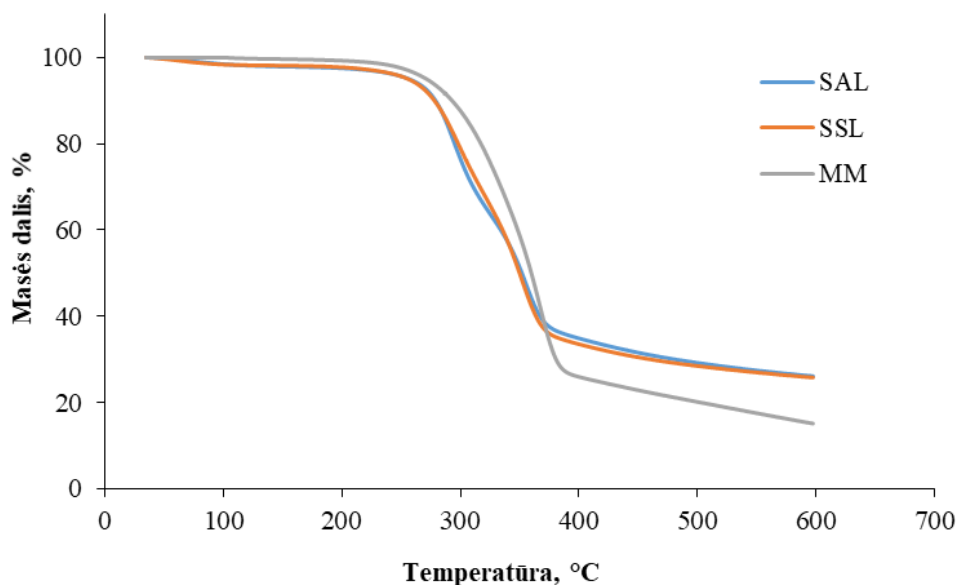
**3.8 pav.** Avižų lukštų vaizdas: natūralūs lukštai, lukštų holoceliuliozė, lukštų  $\alpha$ -celiuliozė

Iš nuotraukų matyti, kad įvykdžius delignifikaciją, lukštai praranda jiems būdingą tvirtumą ir spalvą. Ištirpdžius holoceliuliozėje esančias hemiceliuliozes, gaunamas sulkus ir baltas grynos  $\alpha$ -celiuliozės pluoštas.



### 3.1.5. Lukštų bei medienos miltų terminio stabilumo tyrimas

Prieš kompozito formavimą būtina išsiaiškinti jo sudedamųjų dalių terminį stabilumą. Ištirti lukštų terminį stabilumą reikalinga norint pasirinkti optimalų kompozito formavimo temperatūrinį režimą ir tinkamą matricą. Lukštų terminį stabilumą vaizduojančios termogravimetrinės analizės (TGA) kreivės ir jų palyginimas su medienos miltų TGA kreive pateiktas 3.9 paveiksle.



3.9 pav. Smulkintų speltų, avižų lukštų ir medienos miltų termogramos

Iš gautų rezultatų matyti, kad speltų ir avižų lukštų termogramos yra beveik identiškos, tai patvirtina anksčiau aptartą, labai panašią jų komponentinę sudėtį. Medienos miltų TGA kreivė šiek tiek išsiskiria iš bendro konteksto, tai lemia anksčiau aptarti komponentinės sudėties skirtumai. Bet koks terminis virsmas, kreivėse matomas iki 125 °C, yra priskiriamas vandens išgaravimui iš bandinio. Iš termogramų matomas, 250–300 °C intervale esantis pikas, žymi visų trijų lignoceliuliozinių žaliavų terminį skilimą. Skirtingai nei medienos miltų termogramoje, speltų ir avižų lukštų termogramose be jau minėtojo virsmo matomas dar vienas nežymus virsmas. Literatūroje nurodoma, kad ties ~ 300 °C matomas bandinio masės netekimas žymi hemiceliuliozių ir celiuliozės glikozidinių ryšių skilimą. Taip pat nurodoma, kad lignoceliuliozinės žaliavos termogramose matomas, 350–390 °C temperatūriniame intervale esantis masės pokytis priskiriamas  $\alpha$ -celiuliozės skilimo procesui. Lignino skilimą rodantis virsmas aptinkamas labai plačiame, 190–500 °C temperatūriniame intervale. Jo virsmo termogramoje negalima aiškiai išvelgi, kadangi jis persidengęs su celiuliozės ir hemiceliuliozių terminį skilimą žyminčiais virsmas. Literatūroje teigiama, kad sparčiausiai lignino terminė destrukcija vyksta esant ~ 350 °C temperatūrai [39]. Termogravimetrinės analizės metu nustatytos, speltų ir avižų lukštų, terminio stabilumo charakteristikos ir jų palyginimas su medienos miltų terminėmis charakteristikomis pateiktas 3.3 lentelėje.

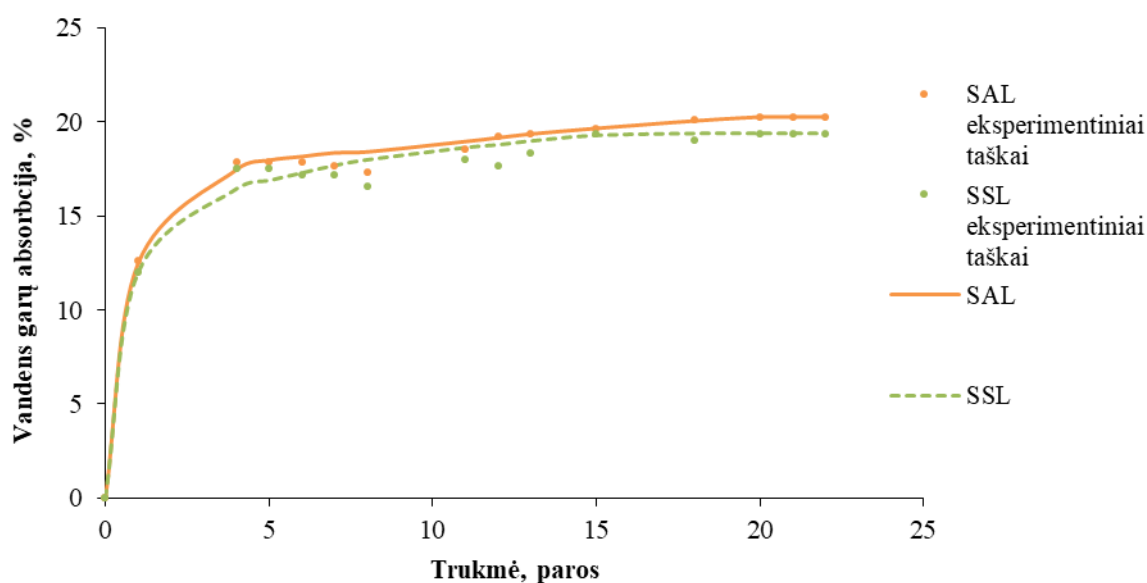
**3.3 lentelė.** Termogravimetrinės analizės metu gautų, speltų ir avižų lukštų, terminio stabilumo charakteristikų palyginimas su medienos miltų charakteristikomis

Lignoceliuliozinė žaliava	Terminės destrukcijos temperatūra, °C	Masės likutis, esant 600 °C temperatūrai, %
Smulkinti speltų lukštai	269,9	25,8
Smulkinti avižų lukštai	269,8	26,1
Medienos miltai	289,3	15,2

Iš gautų rezultatų matyti, kad medienos miltų žaliavos terminės destrukcijos temperatūra yra didžiausia (289,3 °C), o masės likutis, esant 600 °C temperatūrai – mažiausias (15,2 %). Žemesnę nei medienos miltų, lukštų terminės destrukcijos temperatūrą būtų galima paaikškinti didesniu ekstrakcinių medžiagų, krakmolo ir baltymų kiekiu. Kadangi šių medžiagų terminė destrukcija vyksta gerokai žemesnėje temperatūroje nei celiuliozės ar hemiceliuliozių, tai pastumia lukštų terminės destrukcijos temperatūrą mažesnės vertės link. Lyginant lukštų termines charakteristikas tarpusavyje, skirtumų nepastebima. Smulkintų speltų ir smulkintų avižų terminės destrukcijos temperatūros yra beveik identiškos (atitinkamai 269,9 °C ir 269,8 °C) labai panašūs ir jų masės likučiai (25,8 % ir 26,1 %). Kadangi visų minėtųjų žaliavų terminės destrukcijos temperatūra yra aukštesnė nei 200 °C, jos gali būti naudojamos kompozitų formavimo procesuose.

### 3.1.6. Lukštų vandens garų absorbcijos tyrimas

Atsižvelgiant į ankstesnių tyrimų rezultatus ir įvertinus tai, kad didžiąją lukštų dalį sudaro hidrofilinėmis savybėmis pasižymintys komponentai, kuriuose yra hidroksilo bei kitų deguonį turinčių funkcinių grupių, galinčių sudaryti vandenilinius ryšius su vandeniu – vandens absorbcijos tyrimas yra būtinas. Siekiant nustatyti smulkintų speltų bei avižų lukštų gebėjimą absorbuoti vandenį, jie buvo laikomi 95 % santykinėje drėgmėje iki kol buvo pasiekta pusiausvyra. Gauti tyrimo rezultatai pateikti grafike (3.10 pav.) ir 3.4 lentelėje, žemiau.



**3.10 pav.** Smulkintų speltų ir avižų lukštų vandens absorbcijos kreivės

### 3.4 lentelė. Speltų ir avižų lukštų gebėjimo absorbuoti vandenį charakteristikos

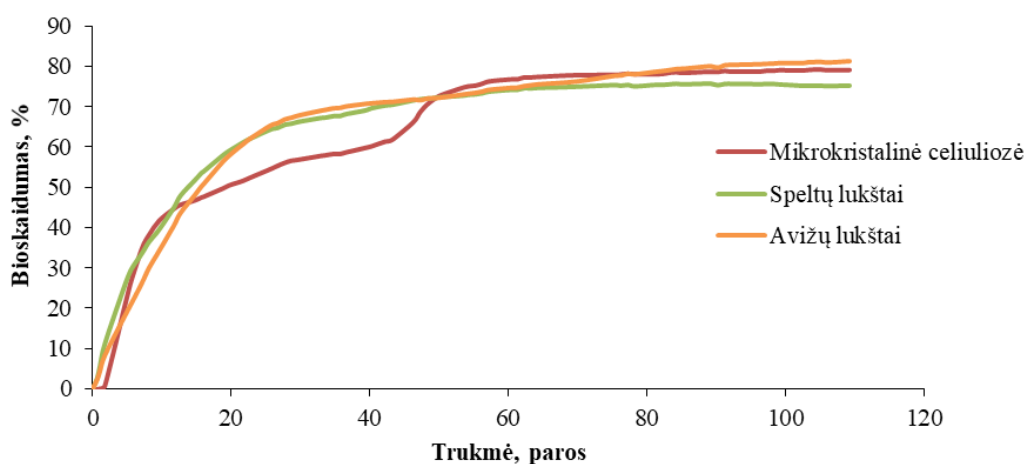
Lignoceliuliozinė žaliava	Maksimali vandens absorbcijos reikšmė, %
Smulkinti avižų lukštai	20,3
Smulkinti speltų lukštai	19,4

Iš 3.10 paveiksle pateiktų rezultatų matyti, kad avižų ir speltų lukštų gebėjimas absorbuoti vandenį yra labai panašus. Maksimali smulkintų speltų lukštų vandens absorbcijos vertė siekia 19,4 %, o avižų – 20,3 %. A. K. Bledzkie ir kolegų atliktame medienos miltų bei paprastųjų kviečių lukštų absorbcijos tyrime, išlaikant tokias pačias sąlygas (naudota to paties standarto metodika) buvo nustatyta, kad kviečių lukštai absorbuoja 19–21 %, o medienos miltai – 18 % vandens. Medienos miltų bandiniai absorbcijos pusiausvyrą pasiekė 10-čia dienų greičiau nei kviečių lukštai [3, 39]. Lignoceliuliozinės žaliavos gebėjimą absorbuoti vandenį labiausiai įtakoja hidrofilinių ir hidrofobinių komponentų santykis, t. y., hemiceliuliozių, celiuliozės, krakmolo ir lignino koncentracija bandinyje. Iš atliktų tyrimų matyti, kad didėjant lignino koncentracijai bandinyje, didėja ir bandinio vandens absorbcijos pusiausvyrą pasiekti reikalingas laikas, tai reiškia, kad lignino hidrofobiškumas komplikuoja vandens patekimo į pluoštą procesą, todėl jis trunka ilgiau.

#### 3.1.7. Lukštų biologinis skaidumas

Dėl ankstesniame skyrelyje aprašyto lukštų gebėjimo absorbuoti vandenį, jie tampa puikia terpe grybams bei bakterijoms augti ir daugintis, tokiu būdu prasideda biologinio skaidymo procesai. Mikroorganizmai turi ne vieną lignoceliuliozės skaidymo kelią. Baltojo puvinio bazidiomicetai ir kai kurios ligninolitinės bakterijos išskiria tokius oksidacinius fermentus, kaip peroksidazės ir lakazės, kurių dėka vyksta lignino skaidymas. Grybinių kultūrų išskiriamos celiulazės skaido celiuliozę, o hemiceliulazės – hemiceliuliozes. Minėti fermentai veikia atskirai ir sudarydami „kokteilius“, kurie veikia sinergiškai ir efektyviai skaido hemiceliuliozinę žaliavą [42].

Tam, kad ištirti speltų ir avižų lukštų bioskaidumą, mikrobinio aerobinio skilimo analizatoriaus pagalba buvo atliktas speltų ir avižų lukštų biologinio skaidymo tyrimas. Eksperimentas vykdytas 109 dienas, gauti rezultatai pateikti 3.11 paveiksle ir 3.5 lentelėje.



3.11 pav. Mikrokrystalinės celiuliozės, speltų lukštų ir avižų lukštų biologinio skaidymo priklausomybės nuo proceso trukmės grafinis vaizdas

**3.5 lentelė.** Speltų, avižų lukštų ir mikrokristalinės celiuliozės biologinio skaidymo proceso charakteristikos

Medžiaga	Didžiausias pasiektas bioskaidumas, %
Mikrokristalinė celiuliozė	79,3
Speltų lukštai	75,6
Avižų lukštai	81,2

Iš grafike ir lentelėje pateiktų rezultatų galima daryti išvadą, kad avižų lukštų bioskaidumo laipsnis šiek tiek didesnis nei speltų (atitinkamai 81,2 % ir 75,6 %). Mikrokristalinės celiuliozės bioskaidumas šiek tiek didesnis nei speltų lukštų, tačiau mažesnis nei avižų lukštų (79,3 %).

**3.2. Lignoceliuliozinės žaliavos modifikavimas antimikrobiniais agentais**

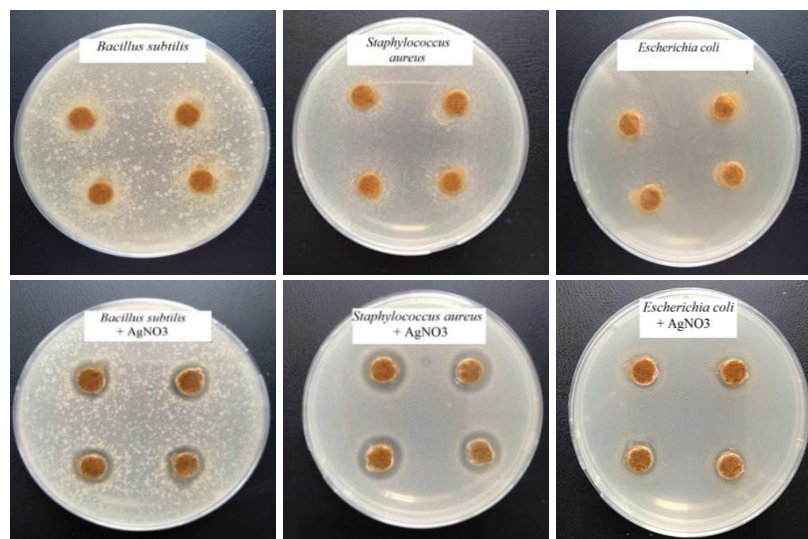
Tam, kad išvengti jau minėto biologinio skaidymo proceso, sąlygoto natūralios užpildo prigimties bei didelės jo vandens absorbcinės gebos, lignoceliuliozinė žaliava turi būti modifikuojama antimikrobiniais agentais. Tyrimui atlikti buvo pasirinkti 4 antimikrobiniai junginiai: sidabro nitratas, sidabro ceolitas, cinko boratas bei komercinis preparatas – „Natamicinas“. Difuzijos į agarą būdu naudotų antimikrobinių agentų veikimo efektyvumo prieš bakterijas rezultatai pateikti 3.5 lentelėje, o prieš grybus – 3.6 lentelėje.

**3.5 lentelė.** Preparatų skirtingų koncentracijų įtaka bakterijų augimui, vertinant difuzijos į agarą metodu (pateiktas inhibicijos zonos skersmuo, mm)

	AgNO <sub>3</sub>			
	1%	0,5%	0,1%	0,05%
<i>E. coli</i>	14,0 ± 0,6	13,0 ± 0	12,8 ± 0,4	12,3 ± 0,5
<i>S. aureus</i>	18,0 ± 0	17,0 ± 0	17,0 ± 0,0	16,5 ± 0,7
<i>B. subtilis</i> sporos	13,0 ± 0	12,2 ± 0,8	11,3 ± 0,8	10,7 ± 1,4
	Zn <sub>3</sub> B <sub>2</sub> O <sub>6</sub>			
	1%	0,5%	0,1%	0,05%
<i>E. coli</i>	-	-	-	-
<i>S. aureus</i>	9,5 ± 0,7	-	-	-
<i>B. subtilis</i> sporos	12,7 ± 0,5	-	-	-
	AgZeO			
	1%	0,5%	0,1%	0,05%
<i>E. coli</i>	14,2 ± 0,8	10,0 ± 0	-	-
<i>S. aureus</i>	13,8 ± 0,5	10,3 ± 0,5	-	-
<i>B. subtilis</i> sporos	12,8 ± 0,8	-	-	-
	Natamicinas			
	1%	0,5%	0,1%	0,05%
<i>E. coli</i>	-	-	-	-
<i>S. aureus</i>	-	-	-	-
<i>B. subtilis</i> sporos	-	-	-	-

Pastaba. Kontroliniai mėginiai antimikrobinio poveikiu nepasižymėjo

Iš lentelėje pateiktų rezultatų matyti, kad geriausiu baktericidiniu poveikiu pasižymi sidabro nitratu apdoroti lukštai, jų poveikis matomas net esant mažiausiai (0,05 %) junginio koncentracijai. Sidabro nitrato antibakterinio veikimo fotonuotraukos pateiktos 3.12 paveiksle.



**3.12 pav.** Kontrolinių bandinių vaizdas (viršuje) ir 0,05 % AgNO<sub>3</sub> koncentracija modifikuotų avižų lukštų antibakterinio poveikio vaizdas (apačioje)

**3.6 lentelė.** Preparatų skirtingų koncentracijų įtaka mikroskopinių grybų augimui, vertinant difuzijos į agarą metodu (pateiktas inhibicijos zonos skersmuo, mm)

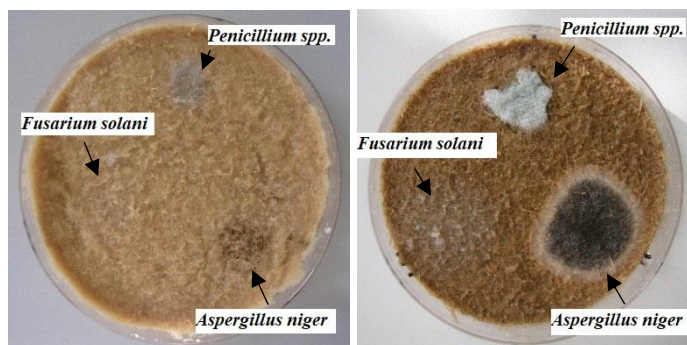
	AgNO <sub>3</sub>			
	1%	0,5%	0,1%	0,05%
<i>A. niger</i>	20,0 ± 3,5	13,8 ± 2,6	12,8 ± 2,6	10,8 ± 2,2
<i>Penicillium spp.</i>	27,3 ± 1,6	22,0 ± 1,3	20,0 ± 0	16,2 ± 1,0
<i>F. solani</i>	15,2 ± 0,8	-	-	-
	Zn <sub>3</sub> B <sub>2</sub> O <sub>6</sub>			
	1%	0,5%	0,1%	0,05%
<i>A. niger</i>	-	-	-	-
<i>Penicillium spp.</i>	-	-	-	-
<i>F. solani</i>	-	-	-	-
	AgZeO			
	1%	0,5%	0,1%	0,05%
<i>A. niger</i>	-	-	-	-
<i>Penicillium spp.</i>	14,8 ± 1,0	-	-	-
<i>F. solani</i>	-	-	-	-
	Natamicinas			
	1%	0,5%	0,1%	0,05%
<i>A. niger</i>	40 ± 5,5	39,7 ± 5,4	31,0 ± 4,9	22,3 ± 5,0
<i>Penicillium spp.</i>	39,0 ± 1,1	37,3 ± 2,7	31,7 ± 0,8	27,7 ± 0,8
<i>F. solani</i>	33,3 ± 1,6	31,3 ± 1,6	22,7 ± 1,0	16,3 ± 0,8

Pastaba. Kontroliniai mėginiai antimikrobinu poveikiu nepasižymėjo

Iš pateiktų rezultatų matyti, jog sidabro nitrato apdoroti lukštai pasižymėjo geromis tiek antibakterinėmis, tiek ir antigrybinėmis savybėmis.

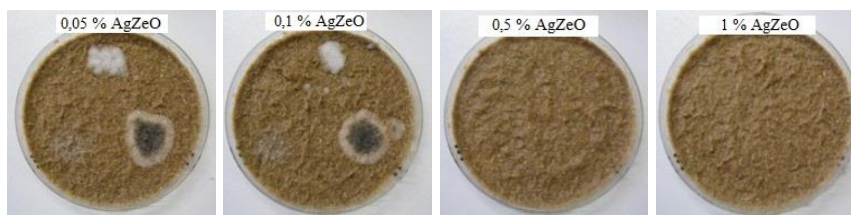
Sidabro ceolitu apdoroti lukštai dėl mažesnio sidabro kiekio medžiagoje (sidabro kiekis ceolite siekia 2,5 %), pasižymėjo mažesniu antimikrobinu efektyvumu, nei sidabro nitratu apdoroti lukštai. Prastas cinko boratu apdorotų lukštų antimikrobinis efektyvumas difuzijos į agarą metodu siejamas su prastu cinko borato tirpumu vandenyje. „Natamicinu“ apdoroti lukštai nepasižymėjo antibakteriniu poveikiu, tačiau jų antigrybinis poveikis buvo stipriausias.

Fungicidinis modifikuotų lukštų poveikis prieš indikatorinius mikroorganizmus taip pat buvo ištirtas sėjant mikroskopinius grybus ant vandeni sudrėkintų, modifikuotų lukštų. 3.13 pav. pateiktos kontrolinių bandinių fotonuotraukos. Po 3 parų 25 °C temperatūroje inkubuotų mėginių nuotraukos pateiktos paveiksluose, žemiau.

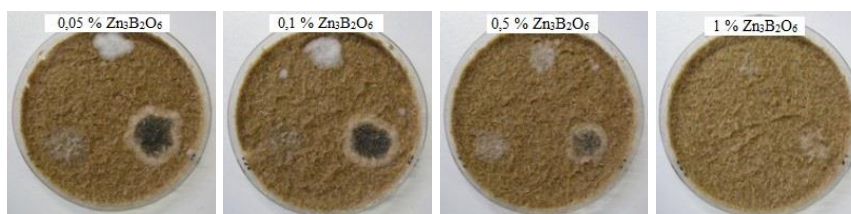


**3.13 pav.** Kontrolinių bandinių vaizdas po 3 parų inkubavimo: mikroskopiniais grybais užkrėsti medienos miltai (kairėje) ir avižų lukštai (dešinėje)

Iš 3.13 paveiksle pateiktų nuotraukų matyti, kad mikroskopiniams grybams augti palankesnė avižų lukštų terpė. Tai galima paaiškinti didesniu avižų lukštuose aptinkamu ekstraktinių medžiagų, krakmolo ir baltymų kiekiu. Šios medžiagos naudojamos kaip maistingų medžiagų šaltinis, todėl grybinių kultūrų augimui, avižų lukštų terpė palankesnė nei medienos miltų. 3.14, 3.15 ir 3.16 paveiksluose pateiktas antimikrobiniais junginiais apdorotų lukštų priešgrybinio veikimo vizualinis įvertinimas.

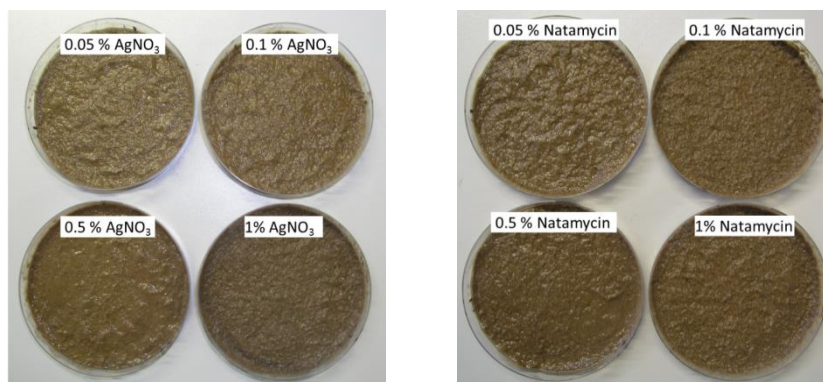


**3.14 pav.** Skirtinga sidabro ceolito koncentracija apdorotų avižų lukštų priešgrybinio veikimo vizualinis įvertinimas (po 3 parų inkubavimo)



**3.15 pav.** Skirtinga cinko borato koncentracija apdorotų avižų lukštų priešgrybinio veikimo vizualinis įvertinimas (po 3 parų inkubavimo)





**3.16 pav.** Skirtinga sidabro nitrato bei Natamicino koncentracija apdorotų avių lukštų priešgrybinio veikimo vizualinis įvertinimas (po 3 parų inkubavimo)

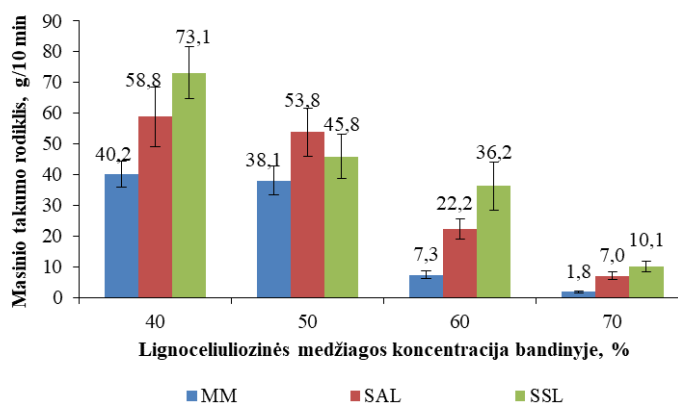
Nemodifikuotuose lukštuose matoma daugybė grybų kolonijų, tačiau sidabro nitrato apdorotuose lukštuose grybai neaugo, net ir esant labai nedidelei 0,05 % sidabro nitrato koncentracijai. Cinko boratas taip pat pasižymi antigrybiniu poveikiu, tačiau reikalinga kur kas didesnė jo koncentracija. Esant 1 % cinko borato koncentracijai, lukštuose aptikti tik *A. niger* rūšies grybai, tai rodo, jog apdorojant grūdų lukštus vien cinko boratu, jo koncentracija lukštuose turėtų būti ne mažesnė, nei 1 %. Kuomet sidabro ceolito koncentracija lukštuose siekia 1 %, mikroskopiniai grybai taip pat nesivysto. „Natamicinu“ apdoroti kviečių lukštai pasižymėjo itin efektyviu antigrybiniu poveikiu, 0,05 % preparato koncentracija yra pakankama lukštų atsparumui užtikrinti.

### 3.3. Speltų, avių lukštų ir medienos kompozicijų su polipropilenu formavimas

Visų tipų bei koncentracijų lignoceliuliozinės žaliavos ir PP kompozicijos buvo formuojamos ekstruzijos būdu, pridedant atitinkamą kiekį suderinamumoagento (3–5,2 % MAPP).

#### 3.3.1. Ekstruzijos būdu suformuotų kompozicinių medžiagų takumo rodiklio nustatymas

Formuojant kompozitus, labai svarbi medžiagos charakteristika yra takumas. Masinio takumo rodiklis (MTR) yra svarbus parametras siekiant parinkti optimalias injekcinio liejimo sąlygas, jis parodo išlydytos medžiagos gebėjimą tekėti apdorojimo metu. Kuo didesnis kompozicijos MTR, tuo tolygiau ir greičiau užsipildo liejimo forma, gaunami geresnės išvaizdos, visiškai išlieti bandiniai, tačiau esant pernelyg dideliame MTR, blogėja tam tikros bandinio mechaninės savybės, jis pasižymi mažesniu atsparumu smūgiams. 3.17 pav. pateiktas takumo ribos priklausomybės nuo lignoceliuliozinio užpildo rūšies ir koncentracijos PP kompozite grafinis vaizdas.

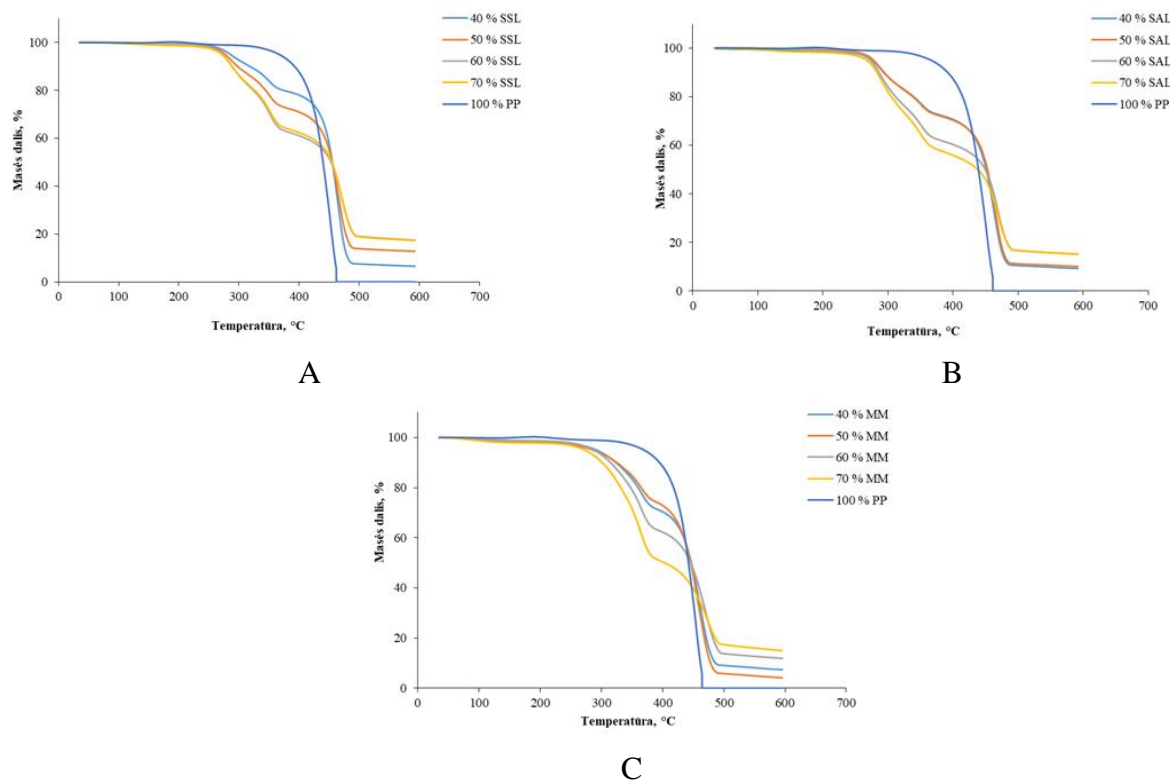


**3.17 pav.** Masinio takumo rodiklio priklausomybės nuo lignoceliuliozinio užpildo rūšies ir koncentracijos PP kompozite, grafinis vaizdas

Iš gautų rezultatų matyti, kad lignoceliuliozinio užpildo pasirinkimas ir koncentracija labai stipriai įtakoja PP kompozicijų takumą. Didinant natūralaus užpildo koncentraciją, takumo rodiklis mažėja. Ši tendencija stebima visų lignoceliuliozinių užpildų atveju. Taip pat, kaip didžiausiu takumu pasižyminčias, būtų galima išskirti beveik visas speltų lukštų–PP kompozicijas, šiek tiek geresnį takumo rodiklį pademonstravo tik 50 % avižų lukštų turinti PP kompozicija (atitinkamai 45,8 ir 53,8 g/10 min). MM kompozitai pasižymi mažiausiomis masinio takumo rodiklio vertėmis.

### 3.3.2. Kompozicinių medžiagų termogravimetrinė analizė

Tam, kad išsiaiškinti kaip lignoceliuliozinio užpildo kiekis PP kompozituose įtakoja terminį stabilumą, atlikta visų kompozicijų termogravimetrinė analizė. Gauti rezultatai pateikti 3.18 pav.



**3.18 pav.** PP ir jo kompozicijų su: A – SSL, B – SAL, C – MM, TGA kreivių palyginimas



Iš gautų rezultatų matyti, kad visų trijų tiriamų lignoceliuliozinių žaliavų kompozicijų su PP termogravimetrinės analizės kreivės yra panašios ir jų kitimas priklausomai nuo pridėamos biologinės kilmės žaliavos yra tendencingas.

Pagrindinės visų bandinių terminės charakteristikos pateiktos 3.7 lentelėje.

**3.7 lentelė.** Termogravimetrinės analizės metu gautų, speltų ir avižų lukštų, terminio stabilumo charakteristikų palyginimas su medienos miltų charakteristikomis

<b>Kompozicija</b>	<b>Terminės destrukcijos temperatūra, °C</b>	<b>Masės likutis, esant 600 °C temperatūrai, %</b>
40 % MM	293,3	7,4
50 % MM	294,6	4,2
60 % MM	293,3	11,9
70 % MM	294,0	15,0
40 % SAL	265,6	9,3
50 % SAL	267,5	10,1
60 % SAL	269,0	15,2
70 % SAL	266,6	15,1
40 % SSL	262,5	6,5
50 % SSL	263,8	12,8
60 % SSL	265,3	17,4
70 % SSL	264,0	17,3
100 % PP	416,9	0

Atliktas tyrimas parodė, kad medienos miltų su PP kompozicijos pasižymi geresniu terminiu stabilumu. Jų terminės destrukcijos temperatūra (~ 294 °C) yra beveik 30 °C didesnė nei speltų (~ 264 °C) ar avižų (~ 267 °C) lukštų kompozicijų. Skirtingos sudėties, bet tos pačios rūšies lignoceliuliozinės žaliavos kompozicijų terminės destrukcijos temperatūros beveik nesiskiria tarpusavyje, arba skirtumas yra nežymus. Taip pat matyti, kad didinant lukštų koncentraciją kompozite, jo masės likutis esant 600 °C temperatūrai didėja. Šis reiškinys gali būti paaiškintas ankstyvo hemiceliuliozės skilimo metu susidariusios, aukštu terminiu stabilumu pasižyminčios medžiagos matricai suteikiamu termoizoliaciniu efektu, dėl kurio biokompozitų terminio skilimo procesas yra atidedamas, todėl užtrunka ilgiau [43]. Tas pats efektas buvo matyti ir 3.1.5 skyrelyje pateiktuose SSL, SAL ir MM terminio stabilumo tyrimų rezultatuose, kuriuose mažesnę hemiceliuliozių kiekį turinčių medienos miltų masės likutis, ties 600 °C temperatūra, taip pat buvo mažiausias (~ 10 % mažesnis).

### **3.4. Suformuotų speltų, avižų lukštų ir medienos kompozicijų su polipropilenu savybių tyrimai**

Naudojant ekstruzijos būdu pagamintas įvairių kompozicijų granules, injekcinio liejimo įrenginiu išlieti bandiniai. Priklausomai nuo medžiagos kompozicijos parinkti skirtingi optimalūs proceso parametrai. Bandinių formavimui naudoti režimai pateikti 3.8 lentelėje.

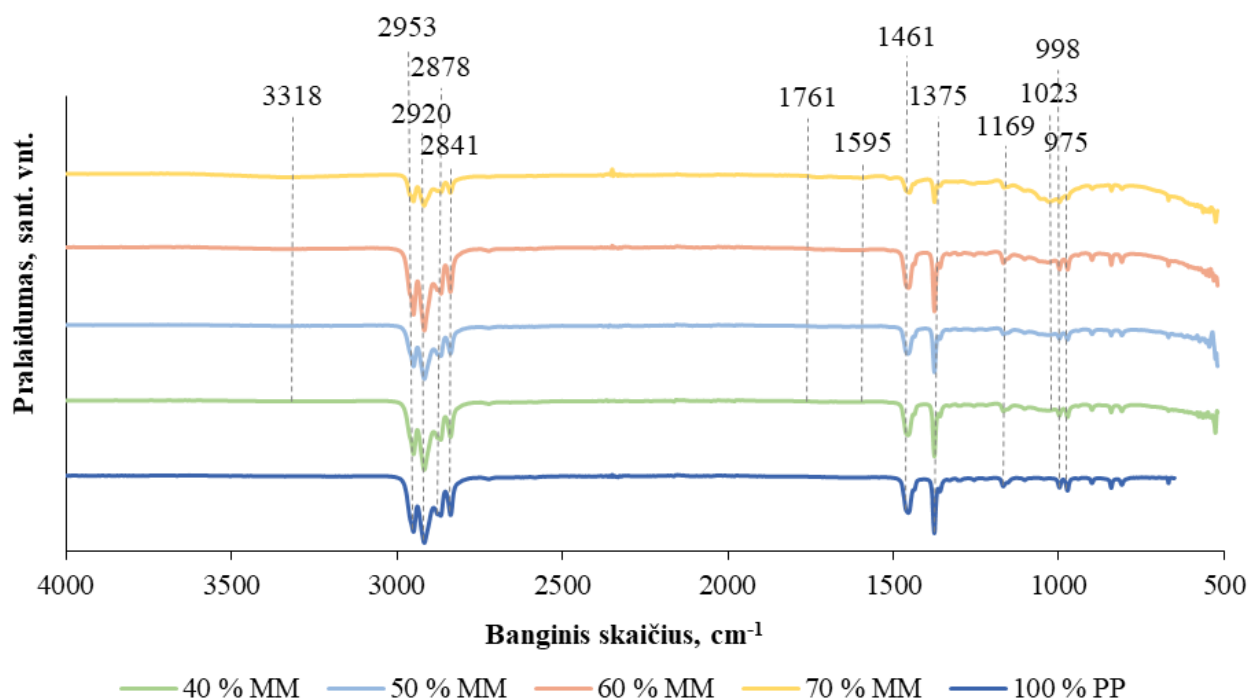
**3.8 lentelė.** Injekcinio liejimo parametrai skirtingų kompozicijų bandiniams lieti

Kompozicija	Cilindro temperatūra, °C	Liejimo formos temperatūra, °C	Injektavimo slėgis, bar	Injektavimo trukmė, s
40 % MM	190	50	800	30
50 % MM	190	50	800	30
60 % MM	210	120	800	10
70 % MM	230	165	800	10
40 % SSL	190	50	600	15
50 % SSL	190	100	800	30
60 % SSL	200	100	800	10
70 % SSL	230	140	800	10
40 % SAL	190	80	600	15
50 % SAL	190	100	800	15
60 % SAL	200	120	800	10
70 % SAL	230	145	800	15
100 % PP	200	80	800	10

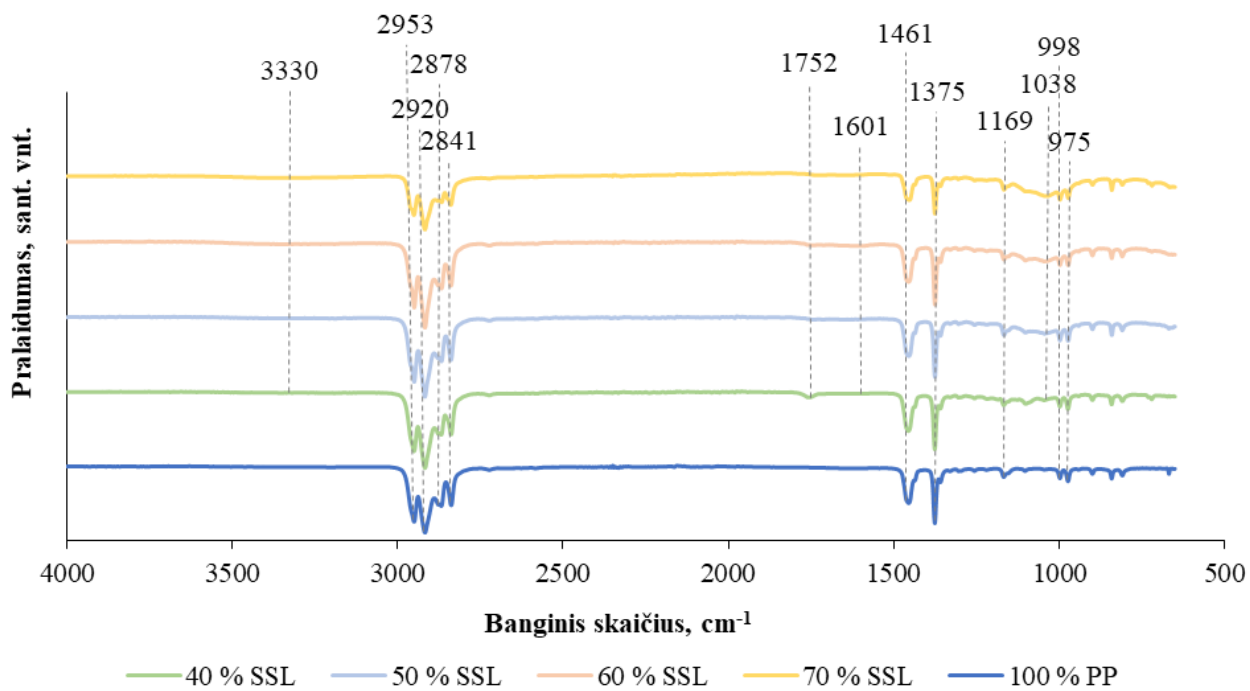
Naudojant 3.8 lentelėje pateiktas proceso sąlygas, suformuoti biokompozitai, kurių savybių tyrimų rezultatai pateikti šiame skyrelyje.

### 3.4.1. Kompozitų FT-IR analizė

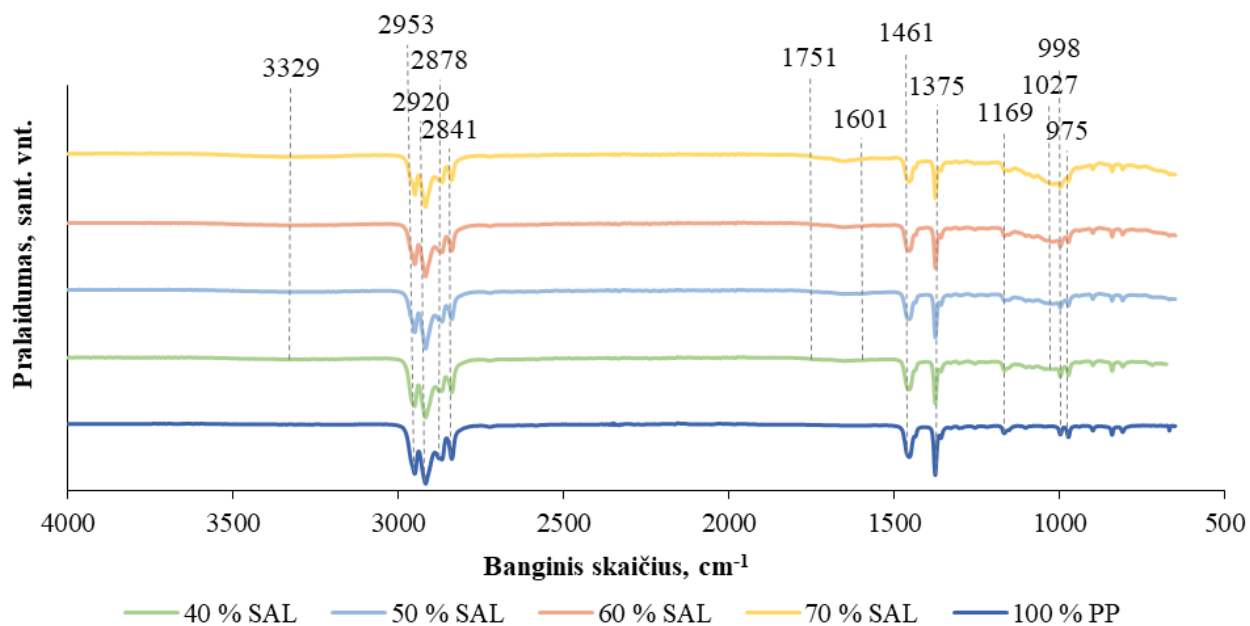
Siekiant charakterizuoti skirtingų tipų ir koncentracijų biokompozitus, jų FT-IR spektrai buvo lyginami su gryno PP spektru. Gauti rezultatai pateikti 3.19–3.21 paveiksluose.



**3.19 pav.** Gryno PP ir medienos miltais sustiprintų PP kompozitų FT-IR spektrų palyginimas



3.20 pav. Gryno PP ir speltų lukštais sustiprintų PP kompozitų FT-IR spektrų palyginimas



3.21 pav. Gryno PP ir avių lukštais sustiprintų PP kompozitų FT-IR spektrų palyginimas

Identifikuotos bandinių funkcinės grupės ir joms priskirti virpesiai pateikti 3.8 lentelėje.

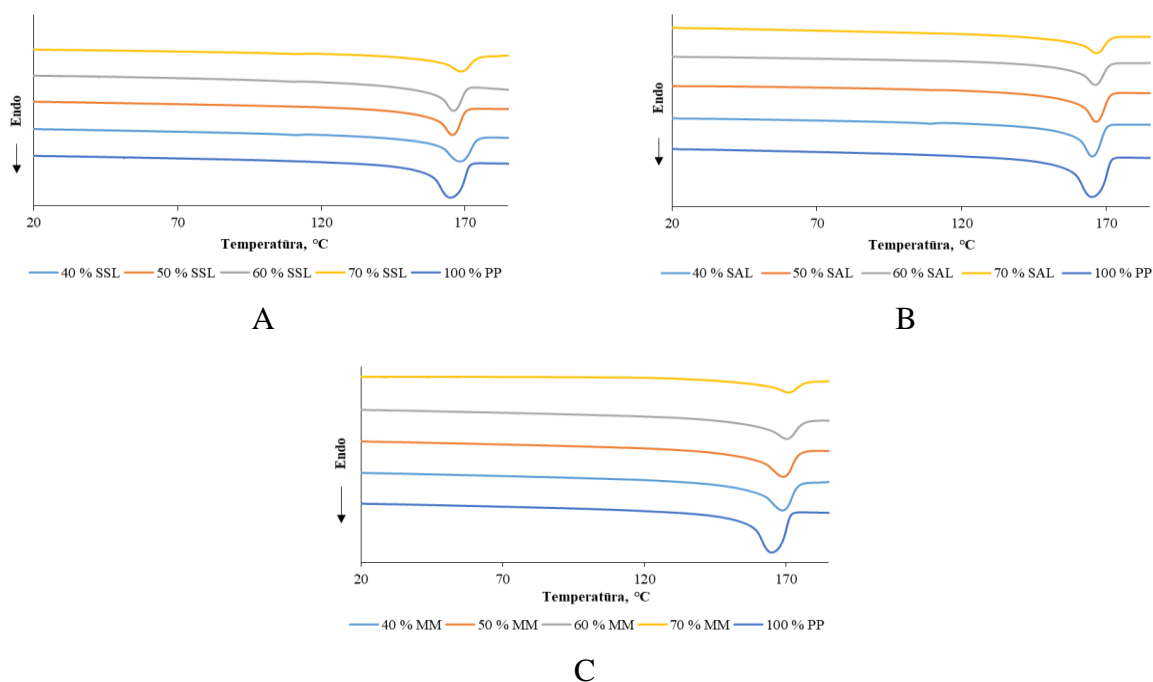
**3.8 lentelė.** PP ir jo kompozitų FT-IR spektruose matomų absorbcijos smailių priskyrimas atitinkamoms funkcinėms grupėms

Banginis skaičius, $\text{cm}^{-1}$	Žymima funkcinė grupė
3318; 3329; 3330	OH grupės valentiniai virpesiai lignoceliulioziniėje žaliavoje
2953; 2920; 2878; 2841	CH grupės valentiniai virpesiai PP ir lignoceliulioziniėje žaliavoje
1761; 1752; 1751	valentiniai C=O grupės vipėsiai, C–O esterinis ryšys tarp MAPP ir lignoceliuliozinės žaliavos
1595; 1601	C=C valentiniai virpesiai hemiceliuliozėje
1461	CH <sub>2</sub> deformaciniai virpesiai PP
1375	CH <sub>3</sub> deformaciniai virpesiai PP
1167	CH <sub>3</sub> simetriniai valentiniai virpesiai PP
1023; 1027; 1038	C–O–C ir C–O funkcinės grupės celiuliozėje ir lignine
998; 973	CH <sub>3</sub> svyruokliniai virpesiai PP

Iš pateiktų FT-IR spektrų matyti, kad medienos miltais ir speltų bei avižų lukštais armuotų polipropileno kompozitų FT-IR spektrai labai panašūs ir nedaug tesiskiria nuo gryno PP spektro. Skirtumai pradeda ryškėti, kuomet didinant natūralaus užpildo kiekį kompozite, polipropileno funkcinės grupės žyminčių absorbcijos smailių intensyvumas pradeda mažėti ir pasirodo PP nebūdingų smailių. Iš lentelėje pateiktų rezultatų matyti, kad polipropilenui priskiriamos ties 2953; 2920; 2878 ir 2841  $\text{cm}^{-1}$  banginio skaičiaus vertėmis matomos CH grupės absorbcijos smailės, taip pat ties 1461  $\text{cm}^{-1}$  ir 1375  $\text{cm}^{-1}$  esančios smailės, žyminčios CH<sub>2</sub> ir CH<sub>3</sub> grupių deformacinius virpesius. PP spektre matomos metilo grupės žyminčios absorbcijos juostos ties 1167; 998 ir 973  $\text{cm}^{-1}$ . Visos likusios spektre matomos absorbcijos juostos yra priskiriamos natūraliame užpilde esančioms funkcinėms grupėms. Plati, mažo intensyvumo absorbcijos juosta, esanti ties  $\sim 3300 \text{ cm}^{-1}$ , žymi hidroksilo grupę. Ji sunkiai pastebima, tačiau didėjant užpildo koncentracijai bandinyje, smailė ryškėja, lengviausia ją išvelgti daugiausiai (70 %) lignoceliuliozinio pluošto turinčių kompozitų spektruose. Dar viena, labai neryški absorbcijos smailė, matoma ties 1737  $\text{cm}^{-1}$  banginio skaičiaus verte, žymi esterinį ryšį tarp lignoceliuliozinės žaliavos ir suderinamumo agento. Smailės esančios ties 1595 ir 1601  $\text{cm}^{-1}$  nurodo C=C valentinius virpesius hemiceliuliozėje, o ties 1043  $\text{cm}^{-1}$  –C–O–C ir C–O funkcinės grupės, esančias celiuliozėje bei lignine [36].

### 3.4.2. Suformuotų biokompozitų fazinių virsmų tyrimai

Faziniai kompozitų virsmai buvo tiriami naudojant diferencinę skenuojančią kalorimetriją. 3.22 paveiksle pateiktos antrojo kaitinimo kreivės, jose matomi endoterminiai virsmai.



**3.22 pav.** Skirtingu kiekiu (A – SSL, B – SAL, C – MM) sustiprintų PP kompozicijų antrojo kaitinimo kreivės

Grafikuose pateiktose kompozicijų antrojo kaitinimo kreivėse matomi labai panašūs endoterminiai virsmai. Energiją, reikalingą endoterminiam virsmui įvykti nurodo virsmo smailės plotas. Kadangi lydosi tik PP, proceso entalpija tiesiogiai priklauso nuo jo kiekio kompozite – kuomet PP koncentracija didesnė, tuo daugiau energijos reikia. Paveiksluose matyti, kaip mažėjant PP koncentracijai kompozicijose, jų smailės užimamas plotas mažėja. Iš pateiktų kreivių galima nustatyti kiekvienos kompozicijos lydymosi temperatūrą, o pagal proceso entalpijos pokytį galima apskaičiuoti ir kompozicijos kristališkumo laipsnį. Minėtieji duomenys pateikti 3.9 lentelėje.

**3.9 lentelė.** Polipropileno bei jo kompozicijų su natūraliu užpildu tyrimo DSC analizės metodu rezultatai

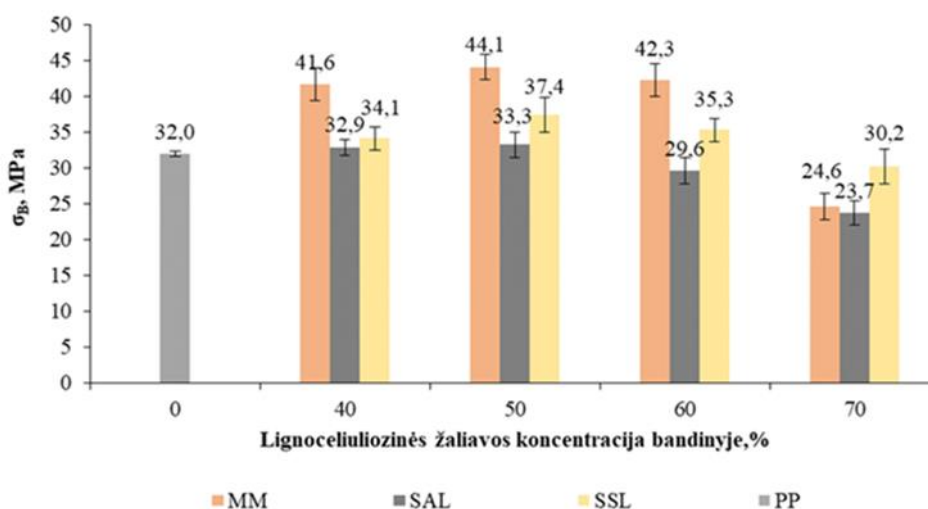
Bandinio kompozicija	$T_m$ , °C	$\Delta H$ , J/g	$X_c$ , %
40 % MM	168,8	53,0	42,2
50 % MM	169,0	53,2	50,9
60 % MM	170,3	40,1	47,9
70 % MM	170,9	27,2	43,3
40 % SSL	168,2	58,5	46,6
50 % SSL	165,7	53,4	51,1
60 % SSL	166,0	40,4	48,3
70 % SSL	168,6	30,0	47,8
40 % SAL	165,1	52,6	41,9
50 % SAL	166,4	50,0	47,8
60 % SAL	166,1	34,9	41,8
70 % SAL	166,6	27,8	44,4
100 % PP	165,1	74,4	35,6

Iš 3.9 lentelėje pateiktų rezultatų matyti, kad PP pasižymi žemiausia lydymosi temperatūra (165,1 °C), visų kitų bandinių, t.y., lignoceliuliozine žaliava sustiprintų PP kompozicijų, lydymosi temperatūros

yra aukštesnės. Galima teigti, kad avižų lukštų-PP kompozitai demonstruoja žemiausią  $T_m$  (165,1 °C–166,6 °C), o medienos miltų-PP kompozitai – aukščiausią (168,8 °C–170,9 °C). Taip pat galima daryti išvadą, kad natūralaus užpildo koncentracija kompozite neįtakoja jo  $T_m$ . Iš gautų duomenų matyti, kad pluoštu sustiprintų PP kompozitų bandiniai pasižymi didesniu nei gryno PP (35,6 %) kristališkumo laipsniu. Taip yra dėl branduolizacijos efekto. Pluošto dalelės veikia kaip kristalizacijos centrai ir inicijuoja kristalizacijos procesus (kristalų augimą). Taip pat būtina paminėti ir MAPP įtaką bandinių kristališkumui. Šis suderinamumo agentas skatina polipropileno grandinės migraciją į natūralaus pluošto paviršiuje esančią kristalinę struktūrą, tokiu būdu padėdamas kristalui augti [36, 43]. Iš lentelėje pateiktų rezultatų matyti, kad visais atvejais didžiausiu kristališkumu pasižymi 50 % lignoceliuliozinės žaliavos turintys PP bandiniai (atitinkamai 50,9 % MM, 51,1 % SSL ir 47,8 % SAL kompozicijose). Didelis kompozitų kristališkumas pasireiškia didesniu bandinių atsparumu smūgiams. Siekiant išsiaiškinti sąsajas tarp kristališkumo laipsnio ir mechaninių savybių, kitame skyrelyje pateikiami kompozitų mechaninių savybių tyrimų rezultatai.

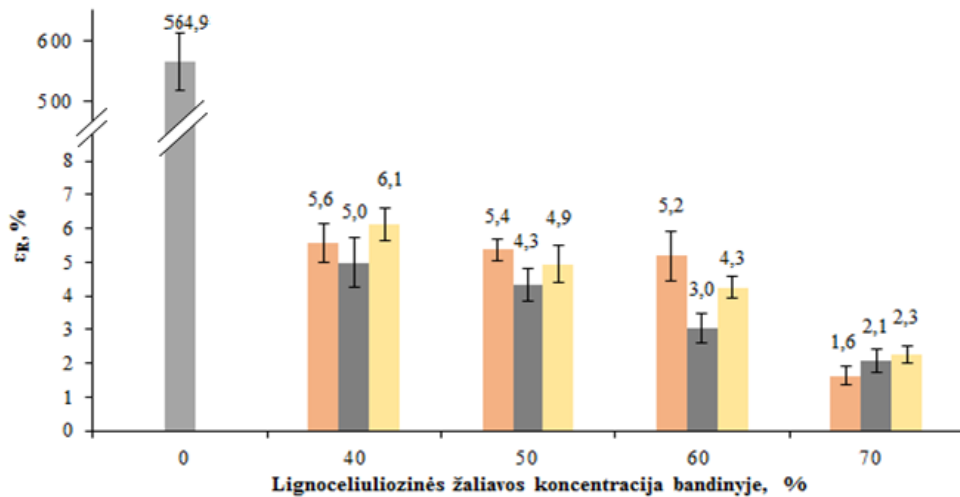
### 3.4.3. Kompozitų mechaninių charakteristikų nustatymas

Biokompozitų mechaninių savybių tyrimas buvo atliktas vykdant tempimo bandymą. Maksimalaus stiprio tempiant, ištįsos ir tampros modulio priklausomybė nuo lignoceliuliozinio užpildo rūšies bei koncentracijos kompozite pateikta 3.23, 3.24 ir 3.25 paveiksluose.



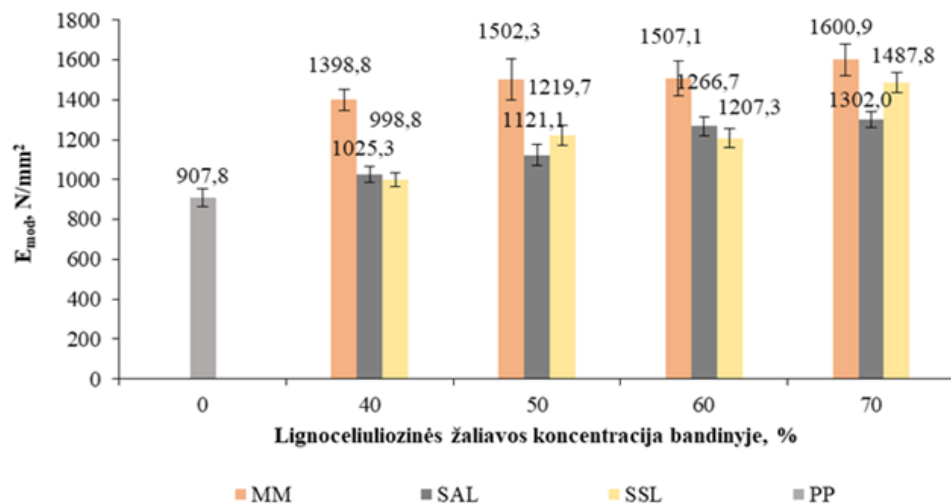
3.23 pav. Maksimalaus stiprio tempiant priklausomybė nuo lignoceliuliozinio užpildo kiekio kompozite

Iš diagramos matyti, kad beveik visais atvejais (išskyrus 50 % kompoziciją) didžiausią stiprį tempiant demonstruoja medienos miltų-PP kompozitai. Speltų lukštais sustiprintų PP kompozitų stipris šiek tiek mažesnis, tačiau geresnis nei avižų lukštų užpildo atveju. Žvelgiant į visų tipų bei koncentracijų kompozitus ir lyginant jų demonstruojamą stiprį tempiant matyti, kad iki 50 % natūralaus užpildo koncentracijos kompozite stipris tempiant stabiliai didėja, o toliau didinant lignoceliuliozinės medžiagos kiekį jis pradeda mažėti. Galima daryti išvadą, kad didžiausiu stipriu tempiant pasižymi 50 % natūralaus užpildo turintys PP kompozitai, tačiau net ir 60 % medienos miltų ir speltų lukštų koncentraciją turinčių kompozitų stipris yra geresnis, nei tas, kurį demonstruoja grynas PP (32 MPa).



**3.24 pav.** Ištįsos ties nutrūkimo riba priklausomybė nuo lignoceliuliozinio užpildo kiekio kompozite

Remiantis 3.24 pav. pateiktais rezultatais duomenimis galima teigti, kad didinant lignoceliuliozinio užpildo kiekį, kompozito ištįsa tempiant mažėja. Išskirti geriausiu elastingumu pasižyminčią kompoziciją sudėtinga, kadangi atsižvelgiant į standartinius nuokrypius, tos pačios koncentracijos, skirtingos rūšies užpildo kompozitai demonstruoja labai panašias ištįsos vertes. Pasiekus 70 % užpildo koncentraciją, visais atvejais stebimas staigus elastingumo sumažėjimas. Nustatyta gryno polipropileno ištįsa siekia net  $564,9 \pm 46,4$  %, tai reiškia, kad ji ~ 100 kartų didesnė nei bet kurios kompozicijos.

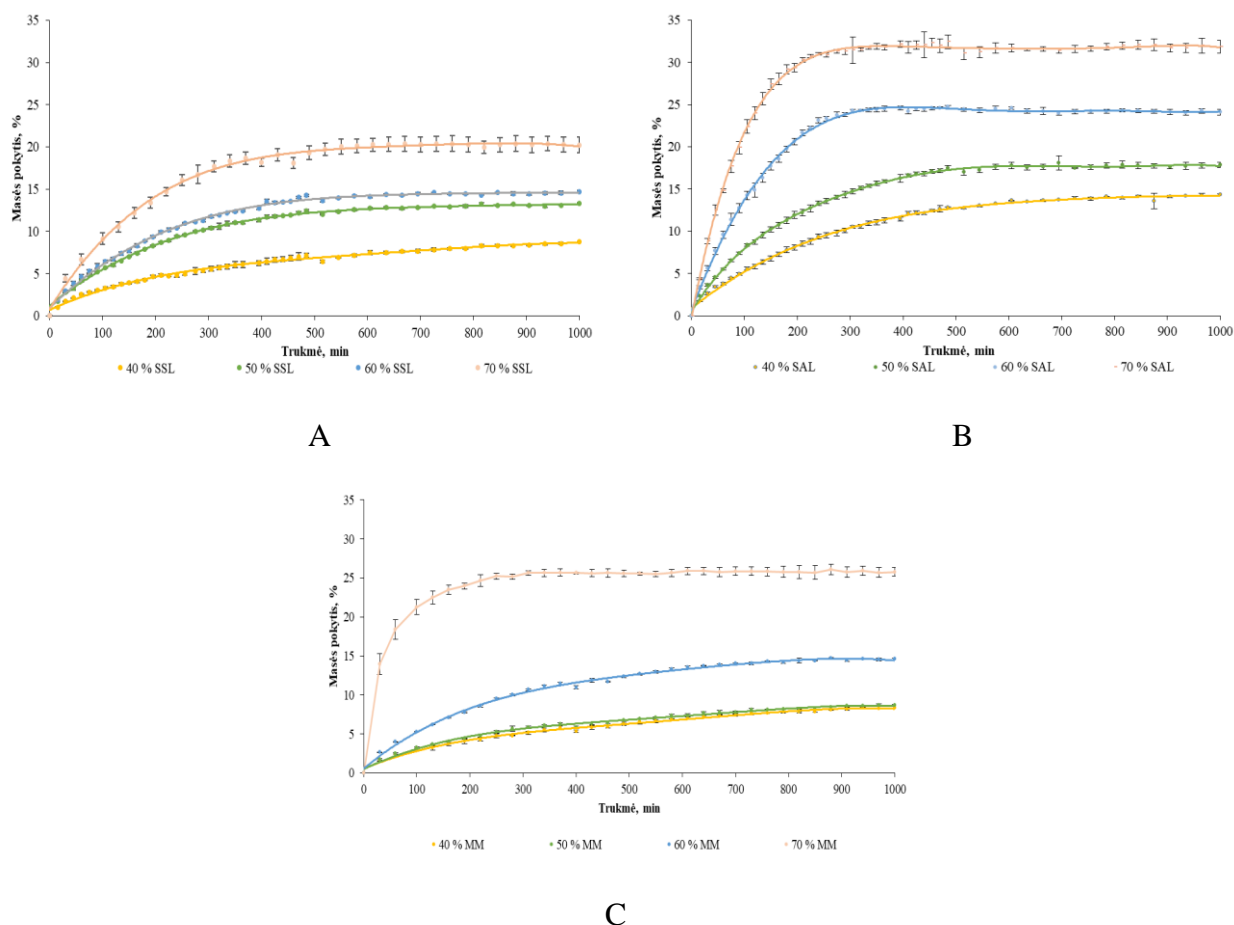


**3.25 pav.** Tampros modulio priklausomybė nuo lignoceliuliozinio užpildo kiekio kompozite

Iš aukščiau pateikto grafiko matyti, kad bet koks lignoceliuliozinio užpildo pridėjimas ženkliai pagerina bandinių tampros modulį. Grynas PP demonstruoja mažiausią tampros modulio vertę, visų kitų rūšių ir koncentracijų biokompozitai pasižymi didesniu tampros moduliu. Pastebima tendencija, kad didinant natūralaus užpildo koncentraciją, tampros modulis taip pat didėja. Didžiausiu tampros modulių pasižymi medienos miltų kompozicijos, lukštų kompozicijos demonstruoja panašias vertes.

### 3.4.4. Kompozitų vandens absorbcijos tyrimas

Suformuotų kompozitų gebėjimas absorbuoti vandenį buvo matuojamas dvejose skirtingose temperatūrose – 100 °C ir 23 °C. Skirtingų rūšių kompozitų masės pokyčio priklausomybė, nuo išlaikymo verdančiame vandenyje trukmės, pateikta 3.26 paveiksle.



**3.26 pav.** Skirtingų lignoceliuliozinių užpildų (A – SSL, B – SAL, C – MM) su PP kompozicijų bandinių masės pokyčio priklausomybė nuo bandinių mirkymo 100 °C temperatūros vandenyje trukmės

Iš 3.26 pav. pateiktų rezultatų galima daryti išvadą, kad didėjant natūralaus užpildo kiekiui bandinyje, kompozito gebėjimas absorbuoti vandenį didėja. Didžiausia vandens absorbcine geba pasižymi SAL turintys kompozitai.

Nors medienos miltai sustiprinti PP kompozitai daugeliu atvejų pasižymi mažiausiu masės pokyčiu, 70 % MM kompozicijos atotrūkis nuo kitų koncentracijų bandinių yra labai didelis, tai reiškia, kad peržengus 60 % MM ribą, bandinių atsparumas vandens poveikiui drastiškai sumažėja ir yra netgi mažesnis nei 70 % SSL kompozitų.

Masės pokyčius lemia vandens absorbcijos ir medžiagų išsiplovimo iš bandinio procesai. Nustatyta, kad didžiausią natūralaus užpildo kiekį turintys kompozitai anksčiausiai pasiekia vandens absorbcijos pusiausvyrą, o mažiausią natūralaus užpildo kiekį turintys – vėliausiai. 3.10 lentelėje pateiktos skirtingų kompozitų vandens absorbcijos proceso charakteristikos.

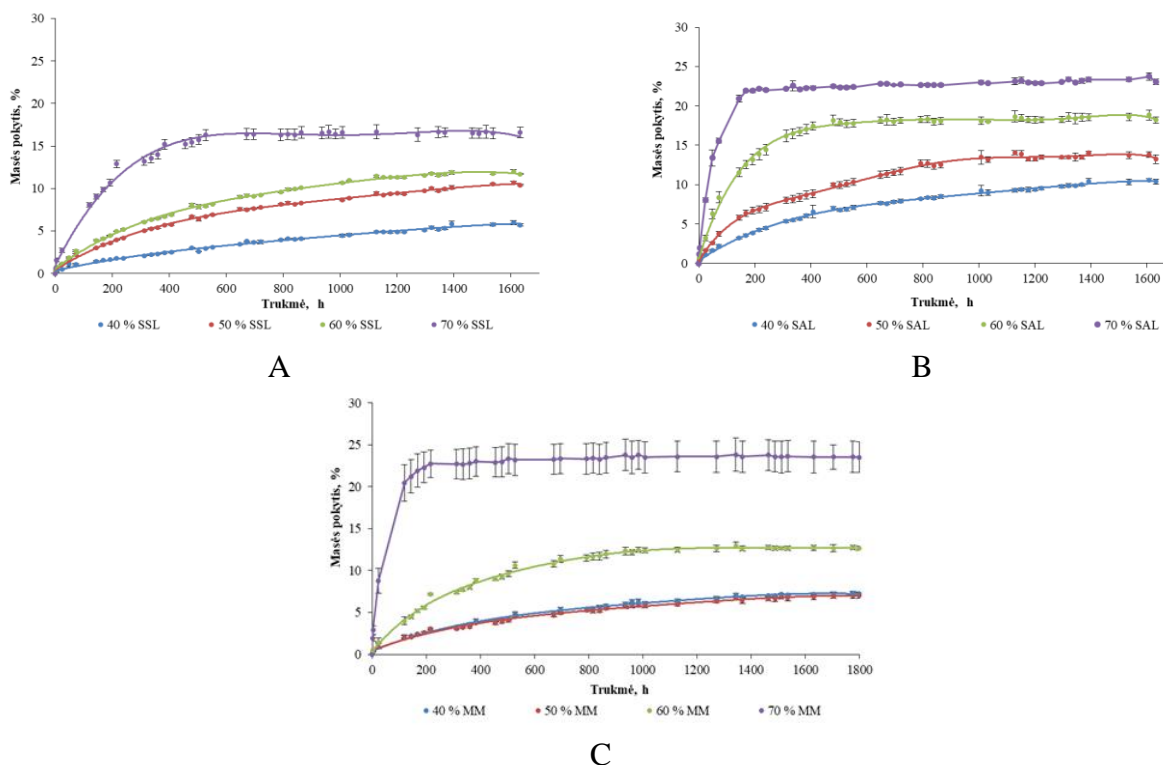


**3.10 lentelė.** Skirtingos sudėties kompozitų absorbuoto vandens ir išsiplovusių medžiagų kiekiai (100 °C)

Kompozicija	Absorbuoto vandens kiekis, %	Išsiplovusių medžiagų kiekis, %
40 % SSL	10,5	1,4
50 % SSL	15,7	2,6
60 % SSL	17,9	3,2
70 % SSL	24,3	4,1
40 % SAL	16,9	2,5
50 % SAL	21,1	3,5
60 % SAL	29,6	5,7
70 % SAL	38,9	6,8
40 % MM	9,3	0,9
50 % MM	9,62	1,0
60 % MM	20,3	5,7
70 % MM	35,6	9,8

Iš lentelėje pateiktų duomenų galima teigti, kad didėjant natūralaus pluošto koncentracijai bandinyje, absorbuojamo vandens ir išsiplovusių medžiagų kiekiai didėja. Didžiausia vandens absorbcinė geba pasižymi SAL kompozitai. MM turintys PP kompozitai iki 60 % koncentracijos demonstruoja mažiausią absorbuoto vandens kiekį, tačiau pasiekus 70 % koncentraciją šis kiekis stipriai padidėja (35,6 %). Ši kompozicija pasižymi ir didžiausiu išsiplovusių medžiagų kiekiu (net 9,8 %), mažiausiai medžiagų išsiplovė iš SSL–PP kompozitų.

Kuomet toks pat tyrimas buvo vykdomas kambario temperatūros (23 °C) vandenyje, gauti 3.27 paveiksle pateikti rezultatai.



**3.27 pav.** Skirtingų lignoceliuliozinių užpildų (A – SSL, B – SAL, C – MM) su PP kompozicijų bandinių masės pokyčio priklausomybė, nuo bandinių mirkymo kambario temperatūros vandenyje trukmės

Iš pateiktų grafikų matyti tos pačios absorbcijos proceso tendencijos, kaip ir verdančiame vandenyje laikytų bandinių atveju. Pagrindinis skirtumas yra galutinio absorbuoto vandens kiekis ir proceso trukmė iki pusiausvyros padėties. Matyti, kad vykdant tyrimą žemesnėje temperatūroje, absorbuojamo vandens kiekis yra mažesnis, o proceso pusiausvyrą pasiekti užtrunka ~ 100 kartų ilgiau.

3.11 lentelėje pateikti kompozitų absorbuoto vandens ir iš bandinio pasišalinusių medžiagų kiekiai.

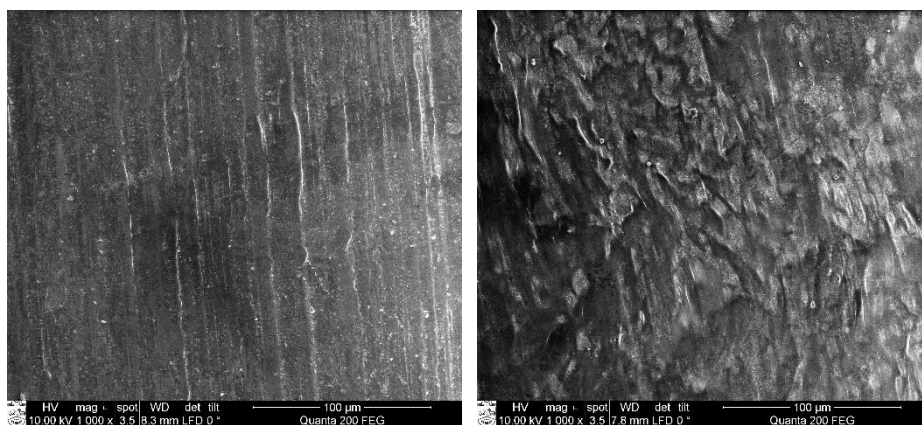
**3.11 lentelė.** Skirtingos sudėties kompozitų absorbuoto vandens ir išsiplovusių medžiagų kiekiai (23 °C)

Kompozicija	Absorbuoto vandens kiekis, %	Išsiplovusių medžiagų kiekis, %
40 % SSL	6,4	0,6
50 % SSL	11,3	0,9
60 % SSL	12,8	1,1
70 % SSL	17,9	1,4
40 % SAL	11,4	1,0
50 % SAL	14,9	1,7
60 % SAL	20,6	2,4
70 % SAL	25,8	2,8
40 % MM	7,7	0,4
50 % MM	7,3	0,3
60 % MM	13,2	0,5
70 % MM	24,6	1,0

Galima teigti, kad iki kol SAL koncentracija nesiekia 70 % , jų kompozitai pasižymi didžiausia vandens absorbcija, tačiau esant didžiausiai natūralaus užpildo koncentracijai didžiausia absorbcine geba pasižymi medienos miltais sustiprinti kompozitai. Pastebima, kad kambario temperatūroje absorbuoto vandens kiekis yra ~ 1,5 karto mažesnis nei verdančiame. Kambario temperatūros vandenyje iš bandinio migravusių medžiagų kiekis didėja, didėjant užpildo koncentracijai ir yra žymiai mažesnis nei verdančiame. Iš verdančiame vandenyje laikytų SAL ir SSL kompozitų su PP išsiplovusių medžiagų kiekis yra nuo 2 iki 3 kartų didesnis, o 60 % ir 70 % MM turinčių kompozitų atveju – net ~ 10 kartų didesnis nei vykdant tyrimą kambario temperatūros vandenyje.

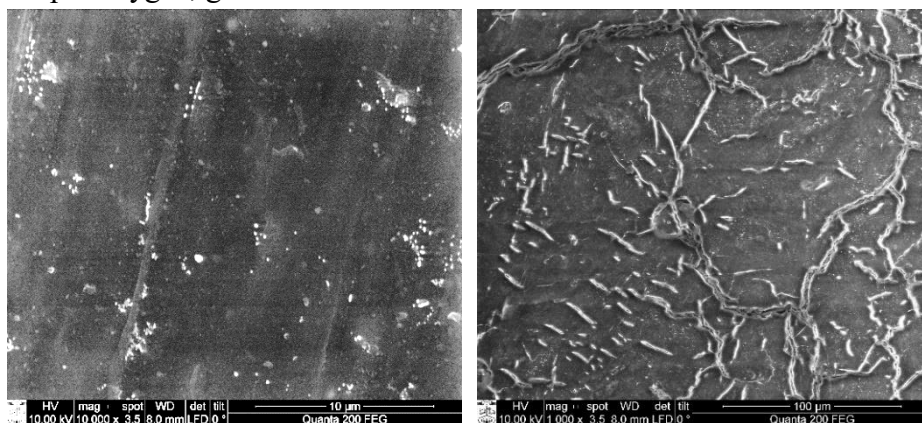
### 3.4.5. Biokompozitų morfologijos analizė

Išsiaiškinti suformuoto biokompozito morfologiją yra reikalinga tam, kad geriau suprasti galimą aplinkos poveikį kompozito struktūros, paviršiaus pokyčiams, kad būtų galima teisingai interpretuoti tam tikrų savybių, pvz., gebėjimo absorbuoti vandenį ar atsparumo mechaniniam poveikiui, pokyčius. 3.28, 3.29 ir 3.30 pav. pateiktos skenuojančiosios elektronų mikroskopijos būdu gautos 70 % natūralaus užpildo turinčių PP kompozitų nuotraukos prieš ir po 100 °C temperatūros vandenyje vykdyto absorbcijos tyrimo.



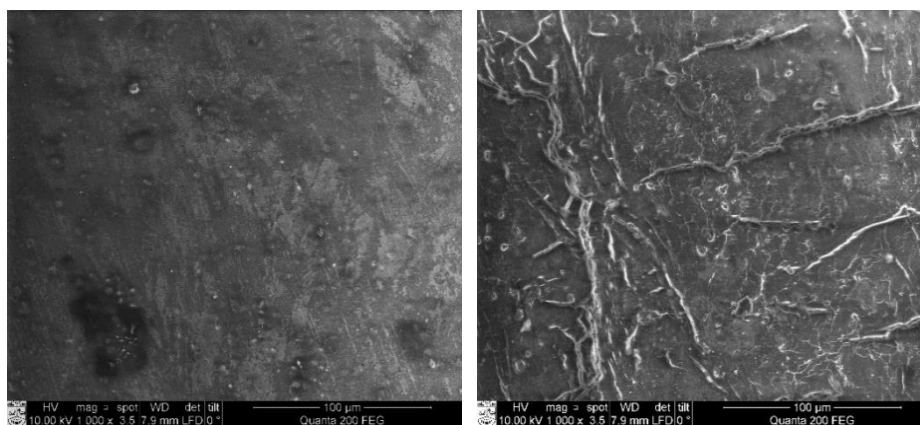
**3.28 pav.** 70 % MM kompozicijos bandinio paviršiaus vaizdas prieš (kairėje) ir po (dešinėje) vandens absorbcijos tyrimo

Injekcinio liejimo būdu suformuoto, 70 % MM kompozito paviršius yra lygus, jame matomos linijos yra liejimo kryptimi orientuotos medžiagos dalelės. Po vandens absorbcijos tyrimo šių linijų nematyti, dėl pluošto brinkimo ir išsiplovimo procesų, bandinys prarado savo vientisumą, dėl to paviršius tapo nelygus, grublėtas.



**3.29 pav.** 70 % SSL kompozicijos bandinio paviršiaus vaizdas prieš (kairėje) ir po (dešinėje) vandens absorbcijos tyrimo

70 % SSL kompozicijos bandinio paviršius prieš absorbciją atrodo panašus į anksčiau minėto 70 % MM kompozito vaizdą, vis tik lyginant juos tarpusavyje galima pastebėti, kad SSL kompozito paviršiuje matomos dalelės yra pasiskirsčiusios ne taip tolygiai, taip pat vizualiai matyti, kad speltų lukštų dalelių dydis varijuoja didesniame intervale. Po vandens absorbcijos tyrimo gautoje nuotraukoje, paviršiuje matyti daugybiniai įtrūkimai. Šie paviršiaus defektai yra kitokio pobūdžio, nei anksčiau matytame MM kompozito paviršiuje. Dėl absorbcijos metu vykstančių procesų, 70 % MM kompozicijoje medžiagos išsiplauna tolygiai nuo paviršiaus, po truputį didėjant išsiplauančio sluoksnio storiui, o 70 % SSL kompozite vandens absorbcija prasideda paviršiuje, tačiau atsiranda paviršiaus įtrūkimai, veikiantys kaip kanalai medžiagoms iš gilesnių kompozito sluoksnių išsiplauti.



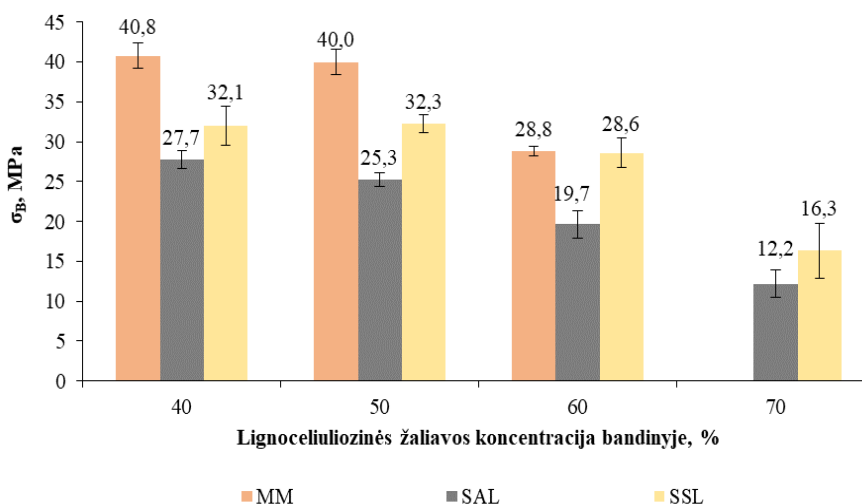
**3.30 pav.** 70 % SAL kompozicijos bandinio paviršiaus vaizdas prieš (kairėje) ir po (dešinėje) vandens absorbcijos tyrimo

70 % SAL kompozito paviršius prieš absorbciją ir po jos atrodo labai panašus į 70 % SSL kompozicijos vaizdą. Jam būdingi visi anksčiau paminėti požymiai. Galima įžvelgti, kad SAL kompozito paviršiuje matomi įtrūkimai yra didesni, labiau koncentruoti nei SSL kompozite.

Iš gautų rezultatų galima daryti išvadą, kad prieš vandens absorbcijos tyrimo vykdymą tiek medienos miltų, tiek ir lukštų turinčių PP kompozitų paviršius yra panašus, tačiau po absorbcijos išryškėja pagrindiniai jų skirtumai. Matyti, kad lukštais sustiprintiems kompozitams verdančio vandens padaroma žala kitokio pobūdžio nei MM kompozicijose, nors lukštų–PP kompozituose ir matyti daugybė įtrūkimų, tačiau didesnis medžiagų išsiplovimas buvo stebimas iš 70 % MM turinčių PP kompozitų, o tai gali lemti prastesnes mechanines charakteristikas.

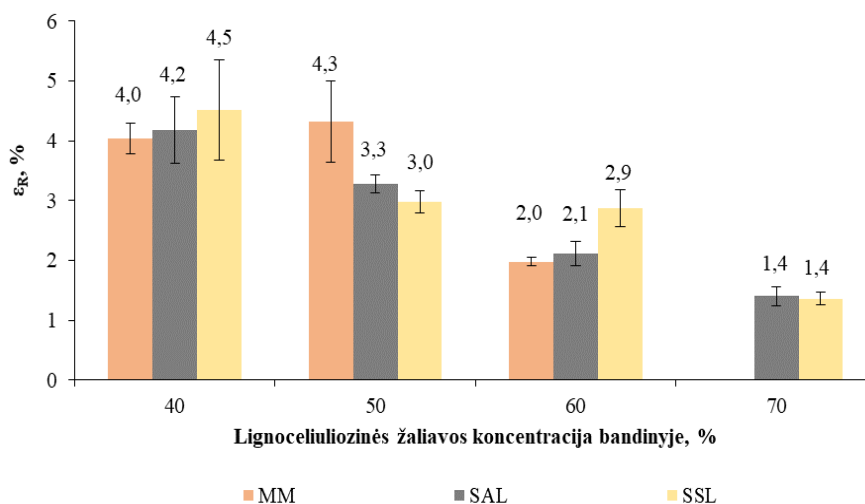
### 3.4.6. Kompozitų mechaninės charakteristikos po vandens absorbcijos tyrimo

Siekiant išsiaiškinti, kaip drėgmė (vanduo) įtakoja mechanines kompozitų charakteristikas, po 100 °C temperatūros vandenyje vykdyto absorbcijos tyrimo tie patys bandiniai ištirti tempimo būdu, siekiant įvertinti jų mechanines charakteristikas. 3.31, 3.32 ir 3.33 paveiksluose pavaizduoti gauti rezultatai.



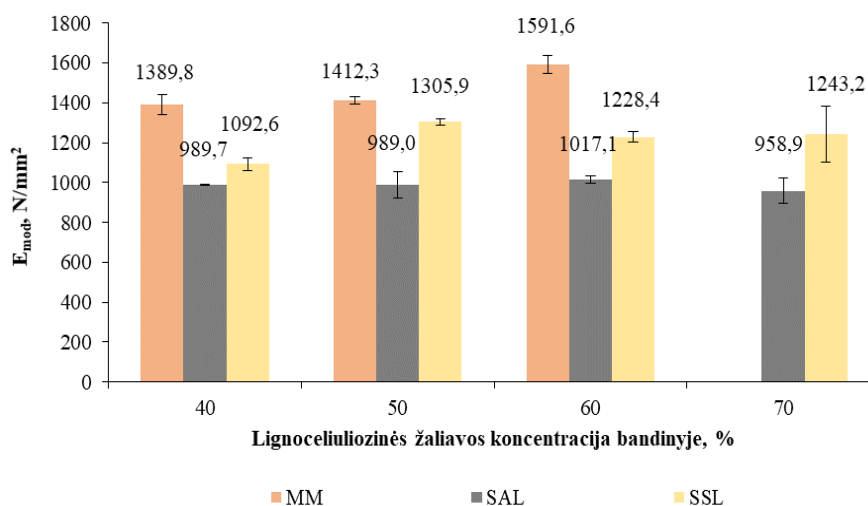
**3.31 pav.** Maksimalaus stiprio tempiant priklausomybė nuo lignoceliuliozinio užpildo kiekio kompozite

Lyginant prieš ir po absorbcijos atlikto tempimo bandymo rezultatus matyti, kad labiausiai sumenko avių lukštų turinčių PP kompozitų stipris, – esant 70 % avių lukštų koncentracijai bandinyje, stipris sumažėjo net 49 %. Tokį patį kiekį speltų lukštų turinčių kompozitų stipris sumažėjo 46 %. 70 % MM kompozitų stiprio išmatuoti nebuvo įmanoma, nes bandiniai lūžo tvirtinant juos tarp spraustuvų, dar nepradėjus tempimo bandymo, tačiau vertinant 40–60 % koncentracijas, bandinių stipris sumažėjo nuo 2 iki 32 %.



**3.32 pav.** Ištisos ties nutrūkimo riba priklausomybė nuo lignoceliuliozinio užpildo kiekio kompozite

Po atlikto vandens absorbcijos tyrimo, visų rūšių ir koncentracijų biokompozitų bandinių ištisa sumažėjo. Iš 3.32 paveiksle pateiktų duomenų matyti, kad didžiausias pokytis juntamas medienos miltais sustiprintuose PP kompozituose. Didėjant medienos miltų koncentracijai, ištisa mažėjo 16 % (40 % MM) iki 62 % (60 % MM). Avių lukštų turinčių kompozitų ištisos pokytis pasirodė esantis mažiausias, atitinkamai nuo 16 % (40 % SAL), iki 33 % (70 % SAL). Maksimalus speltų lukštų–PP kompozitų ištisos pokytis siekia 40 %.



**3.33 pav.** Tampros modulio priklausomybė nuo lignoceliuliozinio užpildo kiekio kompozite

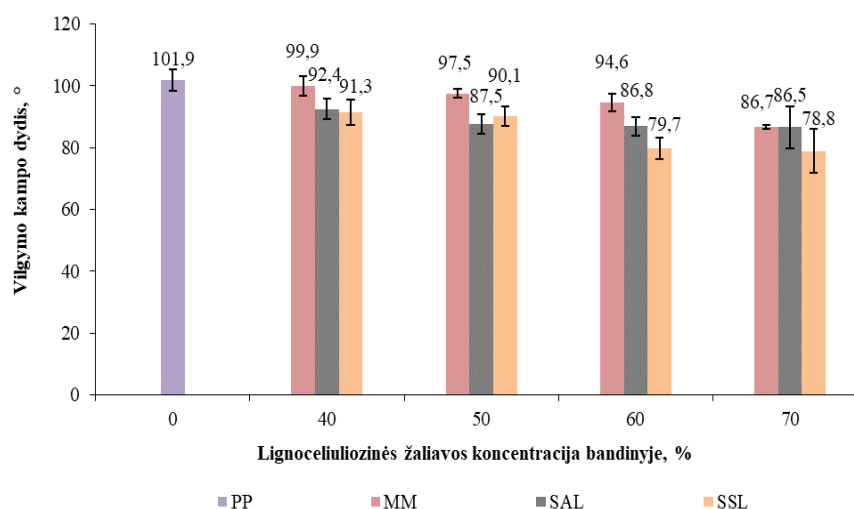
3.33 paveiksluose pateiktuose rezultatuose matyti, kad avių lukštų–PP kompozitų tampros modulio pokyčiai yra didžiausi. Kai avių lukštai sudaro 40 % bandinio masės, šių kompozitų tampros modulis po absorbcijos tyrimo sumažėjo 3 %, didėjant užpildo kiekiu, pokytis taip pat didėja, iki kol pasiekia

26 %. Atitinkamai, medienos miltų turinčių PP kompozitų tampros modulis po vandens absorbcijos tyrimo beveik nepakito arba nežymiai padidėjo, speltų lukštų turinčių kompozitų Jungo modulis taip pat šiek tiek padidėjo, tačiau pasiekus 70 % užpildo koncentraciją kompozite sumažėjo 16 %.

Iš 3.31, 3.32 ir 3.33 paveiksluose pateiktų duomenų galima daryti išvadą, kad po vandens absorbcijos tyrimo, bandinių mechaninės charakteristikos gerokai suprastėjo, 70 % medienos miltų turinčių PP kompozitų tempimo charakteristikų net nebuvo įmanoma išmatuoti. Taip yra dėl to, kad hidrofobiškas polipropilenas nevisiškai įkapsuliuoja hidrofilinį, lignoceliuliozinį pluoštą, todėl vandens absorbcijos tyrimo metu, bandiniams verdant 100 temperatūroje, dalis medžiagų išsiplovė ir paliko ertmes bandinio viduje. Šios ertmės veikė kaip įtempių koncentratoriai, todėl bandiniai pasidarė trapesni, ne tokie elastingi, nes prarado savo struktūrinį vientisumą.

### 3.4.7. Kompozitų vilgymo kampo nustatymas

Kaip tiksliausias paviršiaus įtempimų matavimo būdas tarp kietojo ir skystojo kūno išskiriamas kontaktinio kampo matavimo metodas. Kontaktinis kampas yra naudojamas kaip santykinis matas nustatant paviršiaus įtempimą. Šio kampo dydis yra glaudžiai susijęs su medžiagos drėkinimu – kuo jis mažesnis, tuo medžiaga laikoma hidrofiliskesne. Skystis kietosios medžiagos paviršių drėkina tada, kai jo paviršiaus įtempimas yra mažesnis už kietosios medžiagos paviršiaus įtempimą. Suformuotų kompozitų vilgymo kampo rezultatai pateikti diagramoje (3.34 pav.).

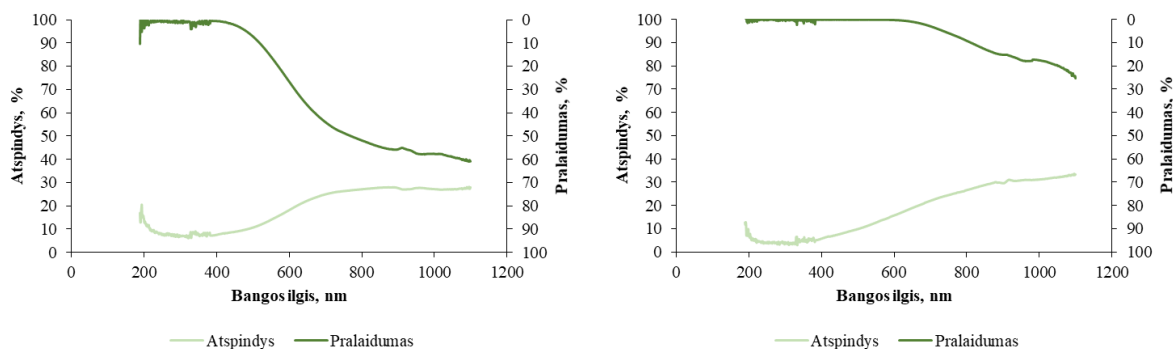


**3.34 pav.** Skirtingo tipo bei koncentracijos bandinių paviršiaus vilgymo kampo palyginimas tarpusavyje ir su PP matrica

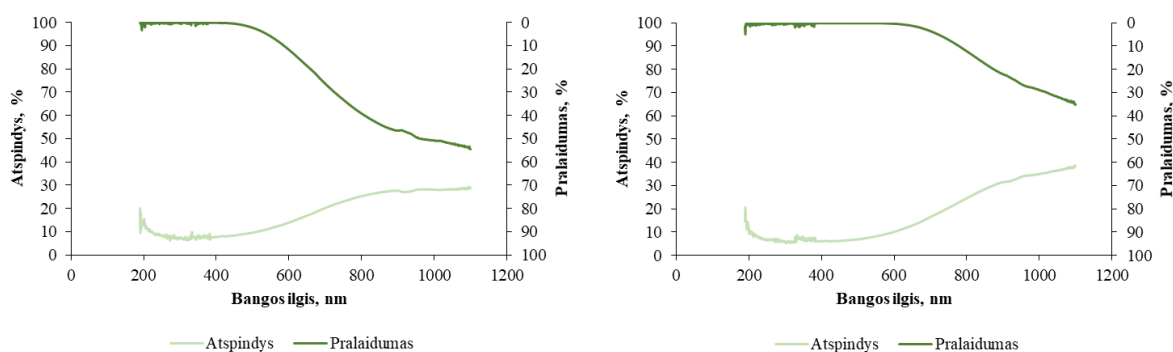
Iš pateiktų rezultatų matyti, kad didinant hidrofilinio užpildo kiekį, vilgymo kampas mažėja. Mažiausią drėkinimo kampą demonstruoja 60 % ir 70 % avižų ir speltų lukštais sustiprinti PP kompozitai, medienos miltų kompozitai pasižymi šiek tiek mažesniu hidrofiliskumu. Gryno polipropileno hidrofobiškumą įrodo didelis jo drėkinimo kampas, siekiantis net 101,9 °.

### 3.4.8. Kompozitų optinių savybių tyrimas

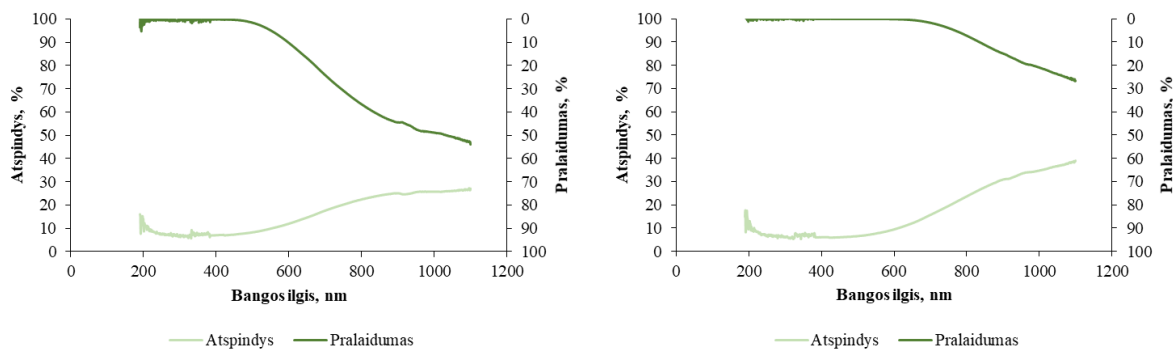
Be anksčiau minėtų faktorių, kompozito naudojimo paskirtį lemia ir jo optinės savybės, todėl svarbu jas iširti, išsiaiškinti priklausomybes tarp lignoceliuliozinio užpildo kiekio ir bandinio atspindžio bei pralaidumo charakteristikų. Tyrimo metu gautos skirtingos sudėties kompozitų atspindžio ir pralaidumo kreivės pateiktos grafikuose, 3.35–3.37 paveiksluose.



**3.35 pav.** 40 % medienos miltų kompozicijos (kairėje) ir 70 % medienos miltų kompozicijos (dešinėje) bandinių atspindžio ir pralaidumo priklausomybė nuo bangos ilgio



**3.36 pav.** 40 % speltų lukštų kompozicijos (kairėje) ir 70 % speltų lukštų kompozicijos (dešinėje) bandinių atspindžio ir pralaidumo priklausomybė nuo bangos ilgio

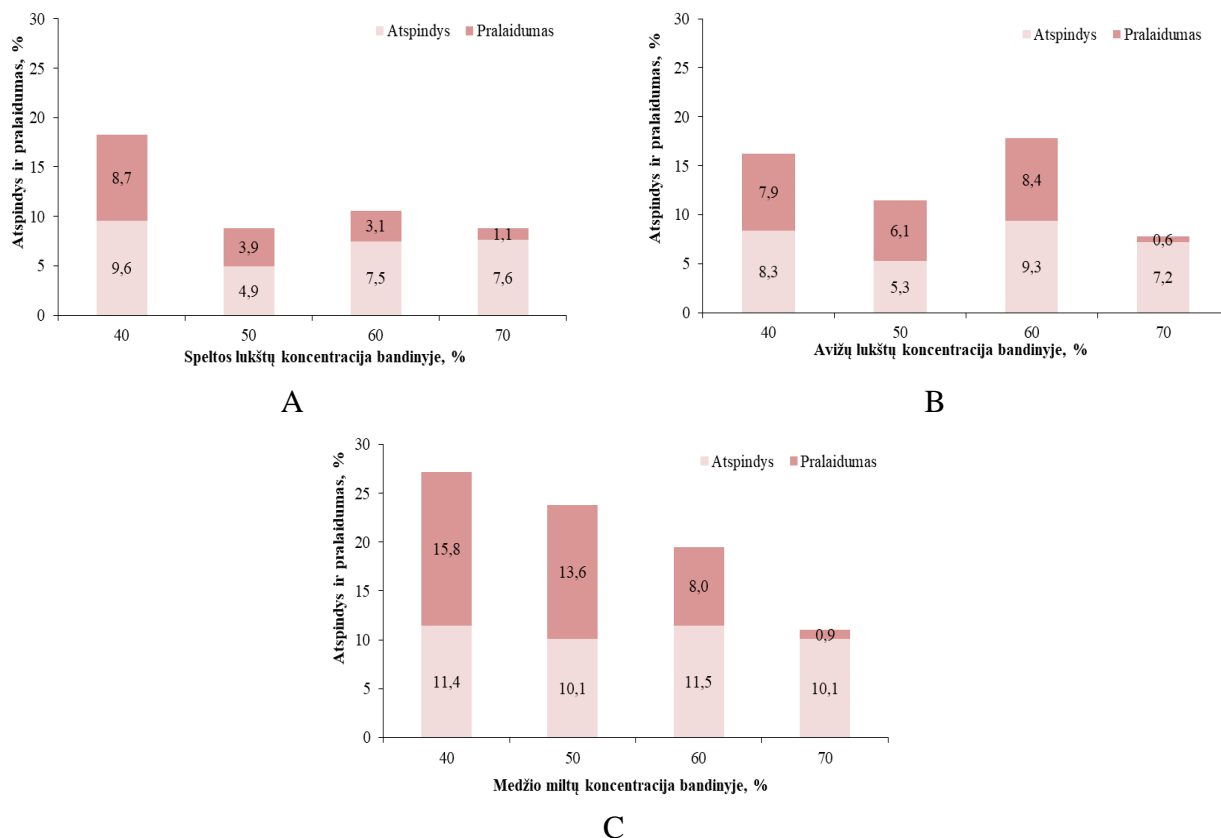


**3.37 pav.** 40 % avižų lukštų kompozicijos (kairėje) ir 70 % avižų lukštų kompozicijos (dešinėje) bandinių atspindžio ir pralaidumo priklausomybė nuo bangos ilgio

Iš pateiktų spektrų galima matyti tendenciją, kad nepriklausomai nuo natūralaus užpildo rūšies, didėjant jo koncentracijai kompozite, bandinio pralaidumas spinduliutei mažėja, o atspindys didėja. Mažiausiai bandiniai praleidžia UV spinduliute, o daugiausia – infraraudonąją elektromagnetinės spinduliutės dalį.

Regimoji šviesa yra vienintelė elektromagnetinio spektro dalis, kurią mato žmogaus akis. Siekiant įvertinti kompozitų pralaidumą šiai spinduliutei ir atspindėtą jos kiekį, aukščiau pateikti duomenys buvo suintegruoti 380–780 nm bangos ilgių diapazone, gauti rezultatai pateikti 3.38 paveiksle.





**3.38 pav.** Atspindėtos ir praleistos pro bandinį regimosios šviesos kiekio priklausomybė nuo natūralaus užpildo (A – SSL, B – SAL, C – MM) koncentracijos bandinyje

Iš regimosios šviesos bangų ilgio diapazone suintegruotų duomenų matyti, kad bandinio pralaidumas mažėja, didėjant užpildo koncentracijai (išimtis yra 60 % SAL kompozicija, kurios pralaidumas šiai spinduliuotei pasirodė esąs didesnis net už 40 % SAL kompozicijos). Didėjantį atspindėtos spinduliuotės kiekį galima paaiškinti didėjančiu kompozite esančių dalelių kiekiu ir nuo jų paviršiaus vykstančiu šviesos išsklaidymo procesu [44]. Panašu, kad MM kompozitų atspindėtos spinduliuotės kiekis nepriklauso nuo užpildo kiekio, kadangi visų koncentracijų kompozitų atspindžio vertės yra labai panašios (10,1–11,5 %). 50 % SSL kompozicija pasižymėjo mažiausiu atspindžiu (4,9 %). Iš bendro konteksto taip pat išsiskyrė ir 50 % SAL kompozicija, pasižymėjusi mažesniu atspindžiu (5,3 %).

### 3.4.9. Biokompozitų bioskaidumo dirvožemio terpėje įvertinimas

Anksčiau aptartame, 3.1.7 skyrelyje iš gautų rezultatų buvo matyti, kad lukštai yra bioskaidžios medžiagos, tačiau įdomu ir ekologiniu požiūriu reikalinga ištirti, koks suformuotų PP kompozitų bioskaidumas. Kaip žinia, pats polipropilenas yra hidrofobinė medžiaga, pagal biologinio skaidumo standartus ji neatitinka biologiškai skaidžios medžiagos apibrėžimo, jos irimas užtrunka dešimtmečius. Nors šiandien jau atrandama būdų, kaip paskatinti PP irimo procesus, atrastos mikroorganizmų kultūros, pvz., *Bacillus cereus* ar *Sporosarcina globispora* bakterijos, gebančios skaidyti šį polimerą, tačiau šie procesai vis tiek nėra pakankamai greiti. Šiame darbe naudotas polipropilenas priklauso patvariausių plastikų kategorijai. Atsižvelgiant į tai, siekiant užtikrinti saugų atliekų šalinimą, PP šalinimo problemą reiktų spręsti kompleksiskai, etapais, kurie apima: a) foto- ir (arba) termooksidaciją, taikomą dar prieš bandiniui patenkant į biotinę aplinką; b) mikroorganizmų štamų, gaminančių didelį oksidacinių fermentų kiekį, atranką ir izoliavimą. c) vidinių ir išorinių oksidacinių fermentų indukcijos padidinimą. d) ląstelių paviršiaus hidrofobiškumo didinimą, naudojant nejonines paviršinio aktyvumo medžiagas [45].



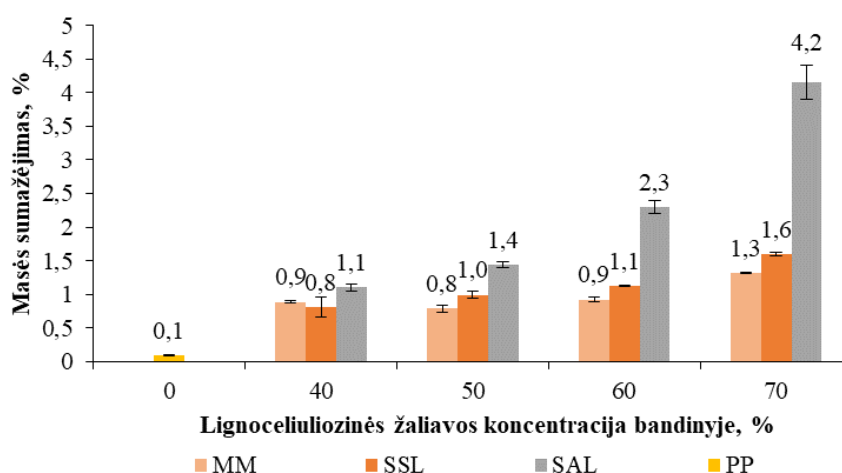
Polipropilenas kompozituose komplikuoja fermentų patekimą į medžiagos vidų, todėl natūraliu užpildu sustiprinti biokompozitai taip pat nėra biologiškai skaidūs.

Bandinių vaizdas prieš ir po 20 dienų trukusio, dirvožemyje vykusio skaidymo proceso, pateiktas 3.39 paveiksle.



**3.39 pav.** Bandinių vaizdas prieš bioskaidumo tyrimą (kairėje) ir po jo (dešinėje)

Iš 3.39 paveiksle pateiktų bandinių nuotraukų galima matyti, jog bandiniai visiškai išlaikė savo formą, skirtumai matyti tik paviršiuje. Po 20 dienų iškastų bandinių paviršius yra matinis, jų spalva blankesnė, kompozito sudėtyje esančios užpildo dalelės labiau matomos. 3.40 pav. pateikti duomenys, gauti po 20 dienų trukusio, dirvožemyje užkastų kompozitų bandinių skaidymo proceso.



**3.40 pav.** Skirtingo tipo bei koncentracijos kompozitų ir PP biologinio skaidymo palyginimas

Iš paveiksle pateiktų duomenų matyti, kad PP bandinio masės sumažėjimas beveik nepastebimas (vos 0,1 %). Matyti tendencija, kad didėjant lignoceliuliozinės žaliavos kiekiui bandinyje, jo masės sumažėjimas didėja, o tai reiškia, kad ir bioskaidumo laipsnis didėja. Lyginant visų kompozicijų

demonstruojamus rezultatus tarpusavyje, galima teigti, kad avių lukštais sustiprinti PP kompozitai pasižymi didžiausiu biologiniu skaidumu, o MM kompozicijos – mažiausiu. SSL kompozicijų bioskaidumo laipsnis tik šiek tiek geresnis nei MM kompozicijų. Anksčiau aptarto sveikų speltų ir avių lukštų bioskaidumo tyrimo duomenimis, po 20 dienų, kompostavimo sąlygomis buvo suskaidyta apie 60 % medžiagos (pagal masę), šiuo atveju po 20 dienų maksimalus bandinio masės sumažėjimas nesiekia net 5 % (4,2 % SAL kompozicija).

Apžvelgiant visus duomenis galima daryti išvadą, kad PP daro neigiamą įtaką kompozito bioskaidumui. Literatūros šaltiniuose pabrėžiama, kad bioskaidumo procesai nevyksta tose kompozito dalyse, kuriose natūralaus pluošto hidroksilo grupės su suderinamumo agento meleino anhidrido grupėmis sudaro kovalentinius (esterinius) ryšius, skilimas vyksta tik tose pluošto vietose, kuriose fiziškai į PP matricą įdėtas pluoštas atlieka armavimo funkciją. Taigi iš to, kas išdėstyta anksčiau, galima daryti išvadą, kad nė vienos iš suformuotų kompozicijų negalima vadinti bioskaidžia. Natūralūs atsinaujinančių išteklių pluoštai, veikiantys kaip sustiprinantis agentas įvairiuose sintetiniuose polimeruose ir žaliavų plastikuose, gali būti susiję su plastikų atliekų tvarkymu, sumažinant naudojamo polimero kiekį, kuris savo ruožtu sumažins nebioskaidžių polimerų atliekų susidarymą [46].

#### 4. Rekomendacijų dalis

Atsižvelgiant į labai panašias smulkintų speltų lukštų ir medžio miltų turinčių PP kompozitų savybes, rekomenduotina medžio miltų užpildą pakeisti speltų lukštais. Optimaliausias variantas būtų gaminti 50 % speltų lukštų turinčius PP kompozitus, kadangi ši kompozicija pasižymi didžiausiu kristališkumu, geriausiomis mechaninės savybėmis, šios kompozicijos charakteristikos nedaug atsilieka nuo medienos miltų kompozicijos demonstruojamų, o masinio takumo vertėmis net lenkia minėtąją kompoziciją. Tokios sudėties biokompozitai galėtų pakeisti mediena sustiprintus kompozitus, naudojamus įvairiose pramonės srityse ir tokiu būdu padėti išsaugoti nuolat brangstančios medienos išteklius ir kuriant pridėtinę vertę turinčius produktus pakelti speltų lukštus iš žemesniojo energijos gavimo lygmens, į aukštesnįjį, labiau pageidautiną, pakartotinio panaudojimo atliekų tvarkymo strategijos bloką. 1-ame ir 2-ame prieduose yra pateikta rekomenduojama produkto gamybos aparatūrinė schema.

Schemoje matyti, kad atvežamos žaliavos patenka į bunkerius, iš jų, dozatorių pagalba, žaliavos tiekiamos į ekstruderį. Ekstruderyje dviejų sraigtų pagalba polipropilenas su MAPP priedu ir smulkinti speltų lukštai yra homogenizuojami, tuo pačiu metu vykdomas kaitinimas, kurio metu PP lydosi ir maišosi su lukštais. Pro ekstruderio galvutę išeina norimos formos speltų lukštų su PP kompozicijos bandiniai. Ventilatorių pagalba, juostiniu transporteriu judantys bandiniai ataušinami iki kambario temperatūros ir patenka į smulkintuvą (granuliatorių). Gautos kompozicijos granulės pneumatinio transporterio pagalba tiekiamos į injekcinio liejimo aparato dozatorių. Dozatoriaus pagalba granulės tiekiamos į injekcinio liejimo mašiną, kurioje masė vėl išlydoma ir periodiškai injektuojama į norimą formą. Priklausomai nuo norimo pagaminti gaminio, dažnai pakanka tik vieno iš minėtųjų etapų, t. y., arba ekstruzijos ir atliekamo gaminio pjaustymo, arba injekcinio liejimo procedūros.

## Išvados

1. Speltų ir avižų lukštų morfologija yra labai panaši, lukštus sudaro tos pačios pagrindinės sudedamosios dalys: hemiceliuliozės,  $\alpha$ -celiuliozė ir ligninas. Avižų lukštai pasižymi 3 kartus didesniu ekstrakcinių medžiagų kiekiu, nei speltų lukštai. Speltų lukštuose rastas 2,2 karto didesnis pelenų kiekis.
2. Ištyrus smulkintų grūdų lukštų ir medienos miltų fizikines ir chemines savybes nustatyta, kad:
  - 2.1. Medienos miltai pasižymi didesne terminės destrukcijos temperatūra (289,3 °C) lyginant su avižų (269,8 °C) ar speltų lukštų (269,9 °C). Didesnį medienos miltų terminį stabilumą lemia mažesnis nei smulkintuose lukštuose esančių, žemą terminės destrukcijos temperatūrą turinčių ekstrakcinių medžiagų kiekis, taip pat krakmolos ir baltymai. Šie komponentai taip pat lemia tai, kad medienos miltai pasižymi didesniu atsparumu mikroorganizmų poveikiui, nei smulkinti lukštai.
  - 2.2. Abiejų tipų lukštų sorbcinė geba vandens garų atžvilgiu labai panaši: speltų lukštai iš 95 % santykinio drėgno aplinkos absorbuoja 19,3 %, o avižų lukštai šiek tiek daugiau – 20,3 % vandens.
  - 2.3. Nustatyta, kad avižų lukštų bioskaidumas labai panašus: po 110 dienų pramoninio kompostavimo sąlygomis vykusio proceso, speltų bioskaidumas siekė 75,6 %, o avižų – 81,2 %.
3. Atlikus smulkintų grūdų lukštų apdorojimo skirtinga antimikrobinių priedų koncentracija (0,05–1 % pagal masę) tyrimus nustatyta, kad:
  - 3.1. Natamicinas yra labai efektyvus fungicidas, tačiau neapsaugo lukštų nuo bakterijų poveikio.
  - 3.2. Cinko boratas tiriamame koncentracijų intervale neparodė priešgrybinio poveikio, antibakterinis junginio poveikis buvo stebimas tik prieš *S. aureus* ir *B. subtilis* bakterijas ir tik esant 1 % priedo smulkintuose lukštuose koncentracijai.
  - 3.3. Antibakteriniu poveikiu prieš visų trijų rūšių bakterijas pasižymėjo 1 % sidabro ceolito turintys lukštai, priešgrybinio poveikiu pasižymėjo tik 1 % priedo turintys lukštai ir tik prieš *Penicillium spp.* genties mikroskopinius grybus.
  - 3.4. Sidabro nitratas yra labai efektyvus fungicidinis ir baktericidinis agentas net esant 0,05 % junginio koncentracijai smulkintuose lukštuose.
4. Atlikus biokompozitų formavimo tyrimus nustatyta, kad:
  - 4.1. Didinant natūralaus užpildo kiekį mišiniuose su polipropilenu, kompozicijų masinio takumo rodiklis mažėja. Didžiausiu masinio takumo rodikliu pasižymėjo polipropileno kompozitai su smulkintais speltų lukštais. Medienos miltų kompozicijos pasižymėjo mažiausiu takumu, tačiau geriausiu terminiu stabilumu, – jų terminės destrukcijos temperatūra (~294 °C) yra beveik 30 °C didesnė nei smulkintų speltų (~264 °C) ar avižų (~267 °C) lukštų kompozicijų.
5. Ištyrus polipropileno biokompozitų su smulkintais grūdų lukštais ir medienos miltais savybes nustatyta, kad:
  - 5.1. Polipropileno lydymosi temperatūra kompozitų su smulkintais avižų lukštais atveju yra mažiausia  $T_m$  (165,1–166,6 °C), o medienos miltų atveju – didžiausia (168,8–170,9 °C). Taip pat, natūralaus užpildo koncentracija kompozite neturi įtakos polipropileno lydymosi temperatūrai.
  - 5.2. Lignoceliulioziniai užpildai didina polipropileno kristališkumo laipsnį. Didžiausiu kristališkumo laipsniu pasižymi 50 % natūralaus užpildo turinčios kompozicijos.
  - 5.3. Didinant užpildo kiekį, biokompozitų tampros modulis didėja visų užpildų ir jų koncentracijų atveju. Geriausiomis mechaninėmis charakteristikomis pasižymėjo medienos miltų kompozitai,

tačiau smulkintų speltų lukštų kompozitų charakteristikos geresnės, nei smulkintų avižų lukštų atveju.

5.4. 23 °C ir 100 °C vandenyje patalpinti biokompozitai su smulkintais avižų lukštais pasižymi didžiausia vandens absorbcija visų užpildo koncentracijų atveju. 40 % ir 50 % medienos miltų turintys kompozitai absorbavo mažiausią kiekį vandens.

5.5. 100 °C temperatūroje laikytų bandinių absorbcija visais atvejais buvo didesnė, nei 23 °C temperatūroje. Bandinių mechaninės charakteristikos po absorbcijos verdančiame vandenyje suprastėja.

5.5. Didžiausiu bioskaidumu pasižymi avižų lukštų turintys kompozitai. Didėjant natūralaus užpildo kiekiui, biokompozito bioskaidumas didėja.

## Literatūros sąrašas

1. T. JOHNSON. *History of Composites. the Evolution of the Lightweight Composite Materials*. Aug, 01, 2018 Available from:<https://www.thoughtco.com/history-of-composites-820404>.
2. *Composites Vs. Other Materials*. Available from:<https://discovercomposites.com/infrastructure/composites-vs-other-materials/>.
3. BLEDZKI, A.K., MAMUN, A.A., BONNIA, N.N. and AHMAD, S. Basic Properties of Grain by-Products and their Viability in Polypropylene Composites. *Industrial Crops & Products*, May, 2012, vol. 37, no. 1. pp. 427-434. Available from:<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669011001440> CrossRef. ISSN 0926-6690. DOI 10.1016/j.indcrop.2011.05.010.
4. *Kas Gi Tie Kompozitai?* Available from:<http://www.compositus.lt/category/kas-gi-tie-kompozitai-bendrai-apie-kompozitus>.
5. BUIKA, G. *Polimeriniai Kompozitai*. 1st ed. Vilniaus pedagoginio universiteto leidykla, 2008 ISBN 978-9955-20-309-4.
6. *What are Composites?* Available from:<http://compositeslab.com/composites-101/what-are-composites/>.
7. LA MANTIA, F.P. and MORREALE, M. Green Composites: A Brief Review. *Composites Part A*, 2011, vol. 42, no. 6. pp. 579-588. Available from:<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359835X11000406> CrossRef. ISSN 1359-835X. DOI 10.1016/j.compositesa.2011.01.017.
8. Paul A Fowler, J Mark Hughes and Robert M Elias. Biocomposites: Technology, Environmental Credentials and Market Forces. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, Sep 1, 2006, vol. 86, no. 12. pp. 1781-1789. Available from: <https://search.proquest.com/docview/222719959> Materials Research Database. ISSN 0022-5142. DOI 10.1002/jsfa.2558.
9. FAZELI, M., FLOREZ, J.P. and SIMÃO, R.A. *Improvement in Adhesion of Cellulose Fibers to the Thermoplastic Starch Matrix by Plasma Treatment Modification*. , 2019 Available from:<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359836818327793> ISBN 1359-8368. DOI //doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.11.048.
10. JOHN, M.J. and THOMAS, S. Biofibres and Biocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 2008, vol. 71, no. 3. pp. 343-364. Available from:<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861707002974> CrossRef. ISSN 0144-8617. DOI 10.1016/j.carbpol.2007.05.040.
11. PICKERING, K.L., EFENDY, M.G.A. and LE, T.M. A Review of Recent Developments in Natural Fibre Composites and their Mechanical Performance. *Composites Part A*, Apr, 2016, vol. 83. pp. 98-112. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359835X15003115> CrossRef. ISSN 1359-835X. DOI 10.1016/j.compositesa.2015.08.038.
12. FUQUA, M.A., HUO, S. and ULVEN, C.A. Natural Fiber Reinforced Composites. *Polymer Reviews*, Jul 1, 2012, vol. 52, no. 3-4. pp. 259-320. Available from:<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/15583724.2012.705409> CrossRef. ISSN 1558-3724. DOI 10.1080/15583724.2012.705409.
13. GURUNATHAN, T., MOHANTY, S. and NAYAK, S.K. A Review of the Recent Developments in Biocomposites Based on Natural Fibres and their Application Perspectives. *Composites Part A*, Oct, 2015, vol. 77. pp. 1-25. Available from:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359835X15002067> CrossRef. ISSN 1359-835X. DOI 10.1016/j.compositesa.2015.06.007.

14. MURALIDHAR, B.A. Tensile and Compressive Properties of Flax-Plain Weave Preform Reinforced Epoxy Composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2013, vol. 32, no. 3. pp. 207-213. Available from: <https://doi.org/10.1177/0731684412469136> ISSN 0731-6844. DOI 10.1177/0731684412469136.

15. PEREIRA, P.H.F., et al. Vegetal Fibers in Polymeric Composites: A Review. *Polímeros*, Feb, 2015, vol. 25, no. 1. pp. 9-22. Available from: [https://www.openaire.eu/search/publication?articleId=dedup\\_wf\\_001::ffaa7688bd72bca419b544d036a1cce7](https://www.openaire.eu/search/publication?articleId=dedup_wf_001::ffaa7688bd72bca419b544d036a1cce7) CrossRef. ISSN 0104-1428. DOI 10.1590/0104-1428.1722.

16. HAYES, M.H.B., MYLOTTE, R. and SWIFT, R.S. *Chapter Two - Humin: Its Composition and Importance in Soil Organic Matter*. SPARKS, Donald L. ed., Academic Press, 2017 Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0065211317300019> ISBN 0065-2113. DOI //doi.org/10.1016/bs.agron.2017.01.001.

17. YANG, H., et al. Effect of Compatibilizing Agents on Rice-Husk Flour Reinforced Polypropylene Composites. *Composite Structures*, 2007, vol. 77, no. 1. pp. 45-55. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0263822305001522> CrossRef. ISSN 0263-8223. DOI 10.1016/j.compstruct.2005.06.005.

18. XIE, Y., et al. *Silane Coupling Agents used for Natural Fiber/Polymer Composites: A Review*. , 2010 Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359835X10000850> ISBN 1359-835X. DOI //doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.03.005.

19. KEENER, T.J., STUART, R.K. and BROWN, T.K. *Maleated Coupling Agents for Natural Fibre Composites*. , 2004 Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359835X03002938> ISBN 1359-835X. DOI //doi.org/10.1016/j.compositesa.2003.09.014.

20. BERA, M., ALAGIRUSAMY, R. and DAS, A. A Study on Interfacial Properties of Jute-PP Composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2010, vol. 29, no. 20. pp. 3155-3161. Available from: <https://doi.org/10.1177/0731684410369723> ISSN 0731-6844. DOI 10.1177/0731684410369723.

21. Biodegradation Properties of Wood-plastic Composites, Containing High Content of Lignocellulosic Filler and and Zinc Borate. *Biodegradation Properties of Wood-Plastic Composites Containing High Content of Lignocellulosic Filler and Zinc Borate*.

22. GUDIKANDULA, K. and CHARYA MARINGANTI, S. Synthesis of Silver Nanoparticles by Chemical and Biological Methods and their Antimicrobial Properties. *Journal of Experimental Nanoscience*, Jun 12, 2016, vol. 11, no. 9. pp. 714-721. Available from: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/17458080.2016.1139196> CrossRef. ISSN 1745-8080. DOI 10.1080/17458080.2016.1139196.

23. MATSUMURA, Y., YOSHIKATA, K., KUNISAKI, S. and TSUCHIDO, T. Mode of Bacterial Action of Silver Zeolite and its Comparison with that of Silver Nitrate. *Applied and Environmental Microbiology*, Jul 1, 2003, vol. 69, no. 7. pp. 4278 ISSN 0099-2240.

24. PANDIAN, S.R.K., et al. Mechanism of Bactericidal Activity of Silver Nitrate - a Concentration Dependent Bi-Functional Molecule. *Brazilian Journal of Microbiology*, Oct 1, 2010, vol. 41, no. 3. pp. 805-809. Available from: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1517-](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1517-)

83822010000300033&lng=en&tlng=en ISSN 1678-4405. DOI 10.1590/S1517-83822010000300033.

25. KAWAHARA, K., TSURUDA, K., MORISHITA, M. and UCHIDA, M. *Antibacterial Effect of Silver-Zeolite on Oral Bacteria Under Anaerobic Conditions.* , 2000 Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0109564100000506> ISBN 0109-5641. DOI //doi.org/10.1016/S0109-5641(00)00050-6.

26. TE WELSCHER, Y.M., et al. Natamycin Inhibits Vacuole Fusion at the Priming Phase Via a Specific Interaction with Ergosterol. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 2010, vol. 54, no. 6. pp. 2618. Available from: <https://www.narcis.nl/publication/RecordID/oai:dspace.library.uu.nl:1874%2F202239> ISSN 0066-4804.

27. SUTTIE, J.M. and REYNOLDS, S.G. *Fodder Oats: A World Overview.* Food & Agriculture Org., 2004.

28. Lietuvos Respublikos žemės ūkio ministerija. *Šiomet Prognozuojamas Didžiausias Derlius.* Available from: <https://zum.lrv.lt/lt/naujienos/siomet-prognozuojamas-didziausias-derlius>.

29. BOJNANSKA, T. and FRANCAKOVA, H. The use of Spelt Wheat (*Triticum Spelta* L.) for Baking Applications. *Rostlinna Vyroba*, 2002, vol. 48, no. 4. pp. 141-147.

30. BLEDZKI, A.K., MAMUN, A.A. and VOLK, J. Barley Husk and Coconut Shell Reinforced Polypropylene Composites: The Effect of Fibre Physical, Chemical and Surface Properties. *Composites Science and Technology*, 2010, vol. 70, no. 5. pp. 840-846. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0266353810000412> CrossRef. ISSN 0266-3538. DOI 10.1016/j.compscitech.2010.01.022.

31. Layth Mohammed, et al. A Review on Natural Fiber Reinforced Polymer Composite and its Applications. *International Journal of Polymer Science*, 2015, vol. 2015. pp. 1-15. Available from: <http://dx.doi.org/10.1155/2015/243947> Materials Research Database. ISSN 1687-9422. DOI 10.1155/2015/243947.

32. VAN DE WEYENBERG, I., et al. *Influence of Processing and Chemical Treatment of Flax Fibres on their Composites.* , 2003 Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0266353803000939> ISBN 0266-3538. DOI //doi.org/10.1016/S0266-3538(03)00093-9.

33. Green Chemistry. Circular Economy Design Considerations for Research and Process Development in the Chemical Sciences. *The Royal Society of Chemistry*, Apr 25, 2016. Available from: [www.rsc.org/greenchem](http://www.rsc.org/greenchem) DOI 10.1039/c6gc00501b.

34. *Circular Economy.* Available from: <https://www.pinterest.com/explore/circular-economy/>.

35. *Atliekų Tvarkymas.* Available from: [https://lt.wikipedia.org/wiki/Atliek%C5%B3\\_tvarkymas](https://lt.wikipedia.org/wiki/Atliek%C5%B3_tvarkymas).

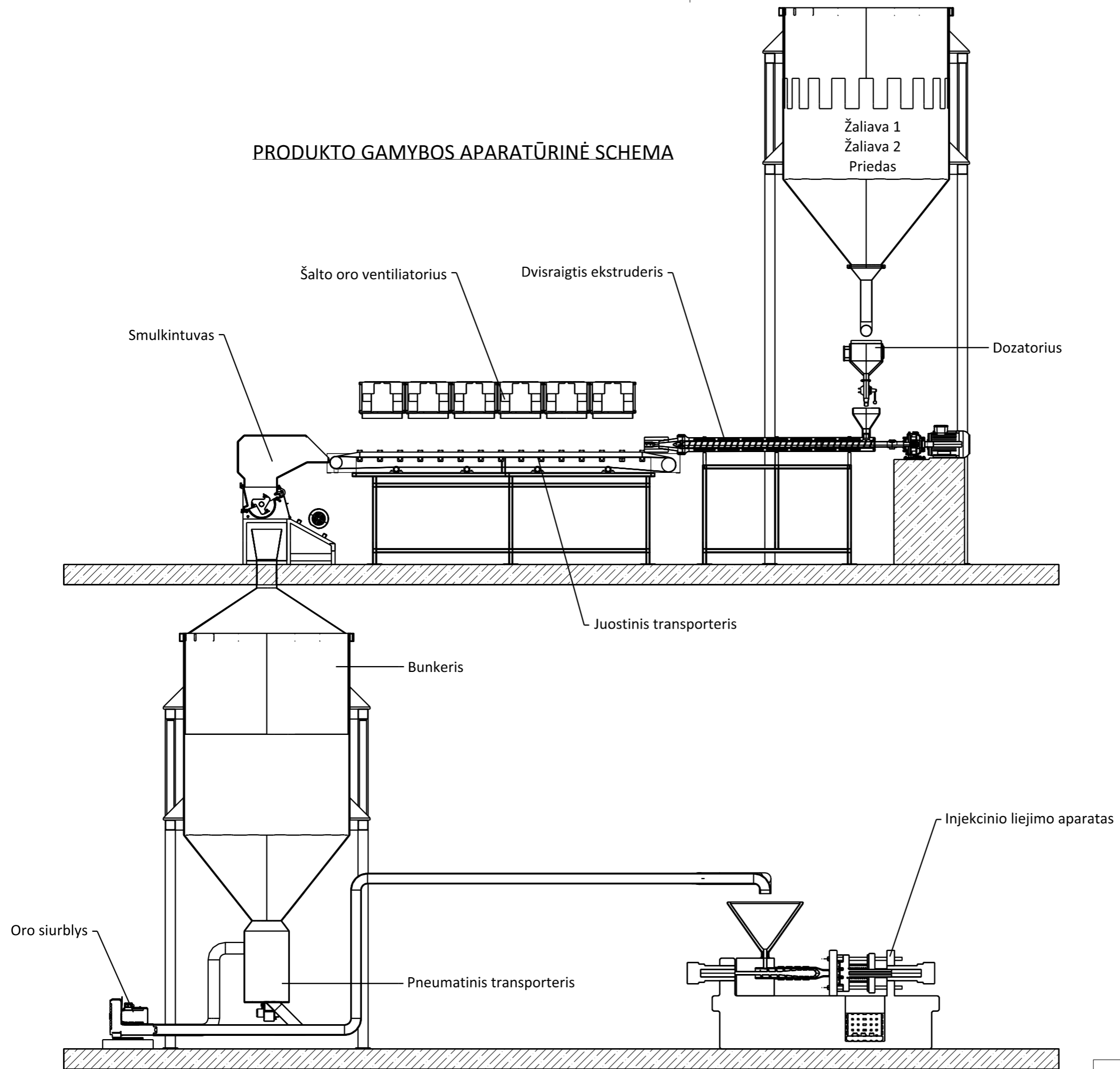
36. CHUN, K.S., HUSSEINSYAH, S. and OSMAN, H. Utilization of Cocoa Pod Husk as Filler in Polypropylene Biocomposites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, Nov, 2015, vol. 28, no. 11. pp. 1507-1521. Available from: <https://journals.sagepub.com/doi/full/10.1177/0892705713513291> CrossRef. ISSN 0892-7057. DOI 10.1177/0892705713513291.

37. EVERS, T. and MILLAR, S. *Cereal Grain Structure and Development: Some Implications for Quality.* , 2002 Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0733521002904352> ISBN 0733-5210. DOI //doi.org/10.1006/jcrs.2002.0435.



38. ASHORI, A. Wood-plastic Composites as Promising Green-Composites for Automotive Industries. *Bioresource Technology*, 2008, vol. 99, no. 11. pp. 4661-4667. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852407007560> TOXLINE. ISSN 0960-8524. DOI 10.1016/j.biortech.2007.09.043.
39. BLEDZKI, A.K., MAMUN, A.A. and VOLK, J. Physical, Chemical and Surface Properties of Wheat Husk, Rye Husk and Soft Wood and their Polypropylene Composites. *Composites Part A*, 2010, vol. 41, no. 4. pp. 480-488. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359835X09003972> CrossRef. ISSN 1359-835X. DOI 10.1016/j.compositesa.2009.12.004.
40. ABDUL KHALIL, H.P.S., BHAT, A.H. and IREANA YUSRA, A.F. Green Composites from Sustainable Cellulose Nanofibrils: A Review. *Carbohydrate Polymers*, Jan 15, 2012, vol. 87, no. 2. pp. 963-979. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861711007624> CrossRef. ISSN 0144-8617. DOI 10.1016/j.carbpol.2011.08.078.
41. JOHAR, N., AHMAD, I. and DUFRESNE, A. Extraction, Preparation and Characterization of Cellulose Fibres and Nanocrystals from Rice Husk. *Industrial Crops & Products*, May, 2012, vol. 37, no. 1. pp. 93-99. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669011004791> CrossRef. ISSN 0926-6690. DOI 10.1016/j.indcrop.2011.12.016.
42. CRAGG, S.M., et al. Lignocellulose Degradation Mechanisms Across the Tree of Life. *Current Opinion in Chemical Biology*, Dec, 2015, vol. 29. pp. 108-119. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1367593115001246> MEDLINE. ISSN 1367-5931. DOI 10.1016/j.cbpa.2015.10.018.
43. CHUN, K.S., HUSSEINSYAH, S. and OSMAN, H. Properties of Coconut Shell Powder-filled Polylactic Acid Ecomposites: Effect of Maleic Acid. *Polymer Engineering & Science*, May, 2013, vol. 53, no. 5. pp. 1109-1116. Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pen.23359> Materials Research Database. ISSN 0032-3888. DOI 10.1002/pen.23359.
44. BESBES, I., VILAR, M.R. and BOUFI, S. Nanofibrillated Cellulose from Alfa, Eucalyptus and Pine Fibres: Preparation, Characteristics and Reinforcing Potential. *Carbohydrate Polymers*, Aug 30, 2011, vol. 86, no. 3. pp. 1198-1206. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861711004759> CrossRef. ISSN 0144-8617. DOI 10.1016/j.carbpol.2011.06.015.
45. SIVAN, A. New Perspectives in Plastic Biodegradation. *Current Opinion in Biotechnology*, 2011, vol. 22, no. 3. pp. 422-426. Available from: <https://www.clinicalkey.es/playcontent/1-s2.0-S0958166911000292> MEDLINE. ISSN 0958-1669. DOI 10.1016/j.copbio.2011.01.013.
46. GÓMEZ, E.F. and MICHEL, F.C. Biodegradability of Conventional and Bio-Based Plastics and Natural Fiber Composites during Composting, Anaerobic Digestion and Long-Term Soil Incubation. *Polymer Degradation and Stability*, Dec, 2013, vol. 98, no. 12. pp. 2583-2591. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391013003066> CrossRef. ISSN 0141-3910. DOI 10.1016/j.polymdegradstab.2013.09.018.

PRODUKTO GAMYBOS APARATŪRINĖ SCHEMA



Priedas nr.1

PRODUKTO GAMYBOS APARATŪRINĖS SCHEMOS AKSONOMETRINIS VAIZDAS

