



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Plėvelių iš bioskaidžių poliesterių formavimas ir savybių tyrimai

Baigiamasis magistro projektas

Gytis Prašmutas

Projekto autorius

Doc. dr. Paulius Pavelas Danilovas

Vadovas

Kaunas, 2019



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Plėvelių iš bioskaidžių poliesterių formavimas ir savybių tyrimai

Baigiamasis magistro projektas

Chemijos inžinerija (6211EX020)

Gytis Prašmutas

Projekto autorius

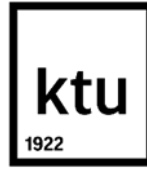
Doc. dr. Paulius Pavelas Danilovas

Vadovas

Doc. dr. Anatolijus Eisinis

Recenzentas

Kaunas, 2019



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Gytis Prašmutas

Plėvelių iš bioskaidžių poliesterių formavimas ir savybių tyrimai

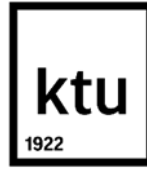
Akademinio sąžiningumo deklaracija

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

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

(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

(parašas)



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Tvirtinu:
Cheminės technologijos fakulteto dekanas
prof. K. Baltakys

Suderinta:
Polimerų chemijos ir technologijos katedros
vedėja doc. dr. J. Bendoraitienė

Dekano įsakymas Nr. ST18-F-02-03,
2019 m. 04 mėn. 24 d.

2019 m. mėn. d.

Baigiamojo magistro projekto užduotis

Projekto tema	Plėvelių iš bioskaidžių poliesterių formavimas ir savybių tyrimai
Darbo tikslas ir uždaviniai	<p>Darbo tikslas – suformuoti plėveles iš poliesterių, plastifikuotų poliesterių bei poliesterių tarpusavio mišinių ir ištirti jų savybes.</p> <p>Darbo uždaviniai:</p> <ol style="list-style-type: none">1. suformuoti poli(butileno sukcinato), polilaktido ir poli(3-hidroksibutirato-ko-3-hidroksivalerato) plėveles ir ištirti jų optines, mechanines ir termines savybes;2. suformuoti bioskaidžių poliesterių tarpusavio mišinių plėveles, atlikti jų charakterizavimo tyrimus ir palyginti jų savybes su vienkomponenčių plėvelių savybėmis;3. atlikti plastifikuotų poliesterių plėvelių formavimo ir charakterizavimo tyrimus, palyginant jų savybes su neplastifikuotų plėvelių savybėmis.
Reikalavimai ir sąlygos	Turi būti visos privalomos baigiamojo projekto sudėtinės dalys kaip nurodyta dekanų 2019 m. kovo 28 d. potvarkiu Nr. V25-02-02 patvirtintuose „Pirmosios pakopos Cheminė technologija ir inžinerija ir antrosios pakopos Chemijos inžinerija studijų programų baigiamųjų projektų rengimo ir gynimo metodiniuose reikalavimuose“.
Vadovas	_____ (vadovo pareigos, vardas, pavardė, parašas) (data)
Užduotį gavau:	_____ (studento vardas, pavardė) _____ (parašas, data)

Prašmutas, Gytis. Plėvelių iš bioskaidžių poliesterių formavimas ir savybių tyrimai. Magistro baigiamasis projektas / vadovas doc. dr. Paulius Pavelas Danilovas, Kauno technologijos universitetas, cheminės technologijos fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų kryptių grupė): Inžinerijos mokslai, Chemijos inžinerija.

Reikšminiai žodžiai: poliesteris, polihidroksialkanoatai, poli(3-hidroksibutirato-*ko*-3-hidroksivaleratas), polilaktidas, poli(butileno sukcinatas), plastifikatoriai, trietilcitratas, triacetinas, polietilenglikolis.

Kaunas, 2019. 60 p.

Santrauka

Tokie poliesteriai, kaip polihidroksialkanoatai, polilaktidas, poli(butileno sukcinatas) ir kiti, yra bioskaidūs polimerai, gaunami iš atsinaujinančių šaltinių. Manoma, kad šie polimerai yra viena iš alternatyvų pakeisti polimerus, kurie gaunami iš neatsinaujinančių šaltinių ir yra nebioskaidūs. Tačiau plačiam jų pritaikymui trukdo jų trapumas.

Vienas iš būdų pagerinti bioskaidžių poliesterių savybes – juos maišyti su kitais polimerais arba su įvairiais priedais, kaip plastifikatoriai. Šio projekto tikslas: pagerinti fizikines ir mechanines bioskaidžių poliesterių (poli(3-hidroksibutirato-*ko*-3-hidroksivaleratas), polilaktidas, poli(butileno sukcinatas)) savybes, formuojant plėveles iš jų tarpusavio mišinių bei formuojant šių poliesterių plėveles su plastifikatoriais. Suformuotoms plėvelėms atlikti įvairūs tyrimai.

Prasmutas, Gytis. Preparation and characterization of films from biodegradable polyesters. Master's Final Degree Project / supervisor assoc. prof. dr. Paulius Pavelas Danilovas. The Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Engineering Sciences, Chemical Engineering.

Keywords: polyhydroxyalkanoates, poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate), polylactide, polybutylene succinate, plasticizers, triethyl citrate, triacetin, polyethylene glycol.

Kaunas, 2019. 60 p.

Summary

Polyesters such as polyhydroxyalkanoates, polylactide, polybutylene succinate and others are biodegradable polymers derived from renewable sources. These polymers are believed to be one of the alternatives to replace conventional thermoplastics. However, one of the drawbacks that limits their application is brittleness.

One of the ways to improve properties of biodegradable polyesters is blending them with other polymers or various additives, such as plasticizers. The purpose of this work is to improve physical and mechanical properties of biodegradable polyesters ((poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate), polylactide and polybutylene succinate), by blending these polymers together and making blends with plasticizers. After films are made various analysis methods are carried out.

Turinys

Santrumpų ir terminų sąrašas	8
1. Literatūros apžvalga	10
1.1. Plastikai	10
1.2. Bioplastikai	10
1.3. Bioskaidūs polimerai	11
1.4. Polilaktidas	12
1.5. Poli(butileno sukcinatas)	15
1.6. Polihidroksialkanoatai	16
1.7. Plastifikatoriai.....	19
2. Medžiagos ir tyrimų metodai	21
2.1. Naudotos medžiagos.....	21
2.2. Plėvelių tirpalų ruošimas	22
2.3. Plėvelių formavimas.....	22
2.4. Plėvelių fizikinių ir mechaninių savybių tyrimas	23
2.5. Plėvelių pralaidumo elektromagnetinei spinduliutei tyrimas	24
2.6. Termogravimetrinė analizė.....	25
2.7. Diferencinė skenuojančioji kalorimetrija	25
2.8. Infraraudonosios spektroskopijos analizė.....	26
2.9. Vilgymo kampo nustatymas	27
2.10. Mikroskopijos tyrimas.....	27
2.11. Rezultatų tikslumo įvertinimas.....	28
3. Rezultatai ir jų aptarimas.....	29
3.1. Infraraudonosios spektroskopijos tyrimas.....	29
3.2. Termogravimetrinė analizė.....	32
3.3. Diferencinės skenuojančiosios kalorimetrijos tyrimas.....	36
3.4. Mechaninių savybių tyrimas.....	40
3.5. Vilgumo kampo tyrimas	44
3.6. Pralaidumo elektromagnetinei spinduliutei tyrimas	46
3.7. Mikroskopijos tyrimas.....	50
Rekomendacijos	51
Darbu sauga	54
Išvados	56
Literatūros sąrašas	57

Santrumpų ir terminų sąrašas

Santrumpos:

PHA – polihidroksialkanoatai;

P(3HB) – poli(3-hidroksibutiratas);

PHBV – poli(3-hidroksibutirato-*ko*-3-hidroksivaleratas);

PLA – polilaktidas;

PBS – poli(butileno sukcinatas);

TRI – triacetinas;

CIT – trietilcitratas;

PEG – polietilenglikolis;

Scl-PHA – trumpų monomerinių grandžių polihidroksialkanoatai;

Mcl-PHA – vidutinio ilgio monomerinių grandžių polihidroksialkanoatai;

Lcl-PHA – ilgų monomerinių grandžių polihidroksialkanoatai.

Ivadas

Biologiškai neskaidomos pakuotės dažnai naudojamos maisto ir gėrimų pakavimui, dėžėms, pakavimo plėvelėms, vienkartiniams maišeliams ir indams bei daugelyje kitų sričių. Dauguma tų plastikinių pakuočių yra pagamintos naudojant iškastines ir neatsinaujinančias medžiagas, o visa tai prisideda prie pasaulio klimato kaitos. Dar viena didelė problema, kad dalis viso plastiko atliekų nėra perdirbamos ir ilgus metus guli sąvartynuose arba dar blogiau – atsiduria vandenynuose ar kitose gamtos vietose.

Vienas iš būdų, kaip reikėtų spręsti sudėtingiausias šių dienų problemas, susijusias su plastikais – plastiko produkcijai naudoti polimerus, kurie yra iš atsinaujinančių šaltinių ir / ar yra bioskaidūs. Jie gali būti suskirstyti į gamtinius polimerus (krakmolas, baltymai ir kita) ir bioskaidūs poliesteriai (polihidroksialkanoatai, polilaktidas ir kita). Pastarieji, kurie dar vadinami biopoliesteriai, gali būti susintetinti iš neatsinaujinančių šaltinių, bet pagrindiniai produktai yra gaunami iš atsinaujinančių šaltinių. Dėl savo prastų fizikinių ir mechaninių savybių jie pilnai negali konkuruoti su tradiciniais, plačiai naudojamais termoplastikais. Viena iš savybių, kuri riboja jų pritaikymą įvairiose srityse, yra jų trapumas. Norint pagerinti jų savybes reikia juos maišyti su kitais polimerais ir / ar maišyti su įvairiais priedais, tokiais kaip plastifikatoriai.

Darbo tikslas – suformuoti plėveles iš poliesterių, plastifikuotų poliesterių bei poliesterių tarpusavio mišinių ir ištirti jų savybes.

Darbo uždaviniai:

1. suformuoti poli(butileno sukcinato), polilaktido ir poli(3-hidroksibutirato-*ko*-3-hidroksivalerato) plėveles ir ištirti jų optines, mechanines ir termines savybes;
2. suformuoti bioskaidžių poliesterių tarpusavio mišinių plėveles, atlikti jų charakterizavimo tyrimus ir palyginti jų savybes su vienkomponenčių plėvelių savybėmis;
3. atlikti plastifikuotų poliesterinių plėvelių formavimo ir charakterizavimo tyrimus, palyginant jų savybes su neplastifikuotų plėvelių savybėmis.

1. Literatūros apžvalga

1.1. Plastikai

Šiandien gyvename tokiu metu, kurį galima būtų pavadinti „Plastiko amžiumi“. Plastiko produkcija ženkliai išaugo per pastaruosius keletą dešimtmečių. Šiuo metu ji siekia 350 milijonų tonų per metus. Daugybė šios medžiagos privalumų (patvarumas, lankstumas, maža kaina) padaro plastiką prieinamu ir reikalingu kasdieniniame gyvenime, todėl jis yra naudojamas visame pasaulyje. Tačiau vis daugiau įrodymų, kad dabartinis plastiko naudojimas ir išmetimas sukelia didelę sausumos ir vandenių ekosistemų taršą. Bläsing ir Amelung jau yra rašę, kad plastikinės atliekos yra nauja Žemės planetos grėsmė. Apskaičiuota, kad daugiau nei 250 tūkstančių tonų plastiko plaukioja jūrose, o tai neigiamai veikia jūrų gyvūniją, augaliją ir kenkia žmogui, nes plastikas tampa mitybos grandinės dalimi. Plastiko naudojimas žemės ūkyje yra plačiai paplitęs ir teigiama, kad tai turėjo didelės įtakos dirvožemio pokyčiams ir mikroplastiko (plastiko dalelės mažesnės nei 5 mm) atsiradimui jame. Be to, laboratoriniai eksperimentai rodo, kad plastikas yra antropogeninis klimato kaitos šaltinis, nes daugiausiai naudojami plastikai, galimai, išskiria šiltnamio efektą sukeliančias dujas, kai jie yra apšviečiami saulės šviesos. Taigi, plastikas turi didžiulį poveikį aplinkai įskaitant ir laukinę gamtą [1].

Daugiausia diskusijų keliantis klausimas – pavojus žmogaus sveikatai dėl plastikuose esančių cheminių priedų. Be to, plastiko dalelės gali veikti, kaip kenksmingų junginių pernašos elementai. Atsiranda potenciali grėsmė žmogaus sveikatai, nes žmogus vartoja maisto produktus, kurie turėjo sąlyčio su tokiu plastiko arba produkte yra mikroplastiko [1].

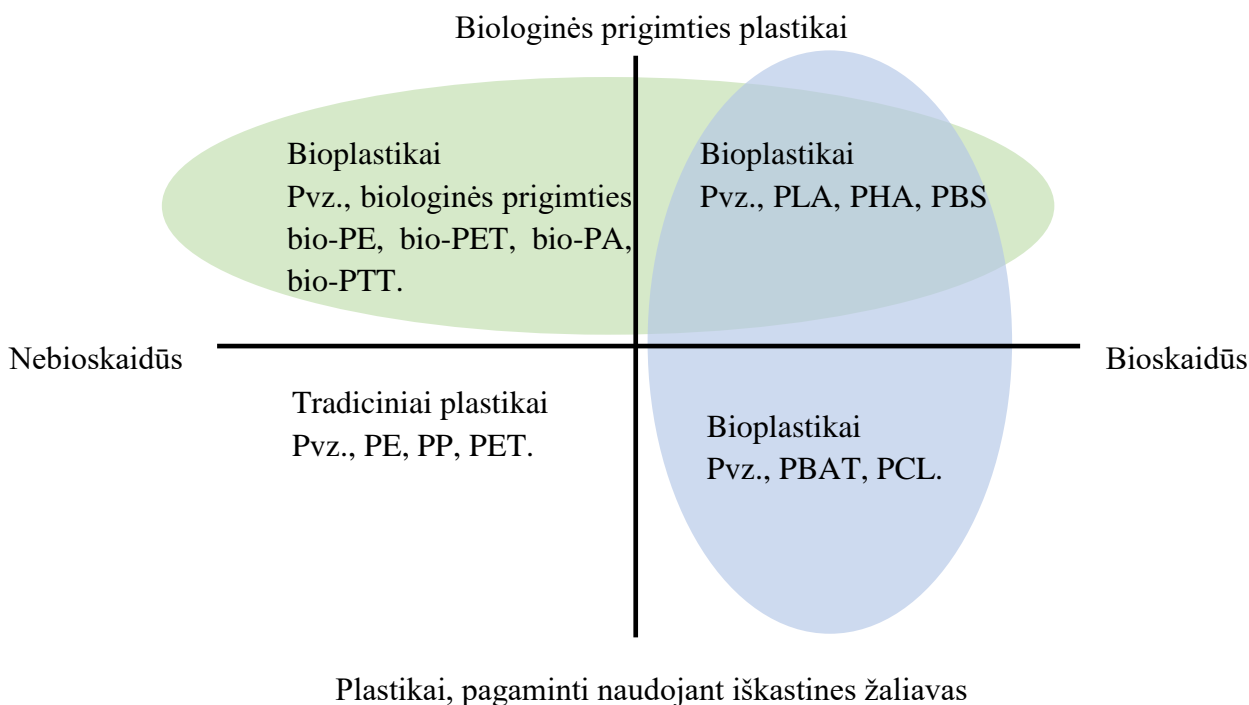
Kadangi visa plastiko gamyba prasidėjo ne be žmogaus įsikišimo, todėl ir plastiko atliekų problema turi būti įgyvendinta ne be žmogaus įsikišimo. Dėl to įvairūs visuomenės veikėjai (vartotojai, gamintojai, įstatymų leidėjai, pramonės šakos) turi įsitraukti į šios problemos sprendimą. Nors keli alternatyvūs sprendimo būdai, kurie spręstų šią problemą, buvo sukurti (bioskaidžių plastikų gamyba ir / ar tinkamos perdirbimo technologijos ir kiti), bet yra ir dvi pagrindinės kliūtys, kurios trukdo spręsti problemą. Pirmoji: mažai tikėtina, kad bioskaidžios pakuotės visapusiškai ir reikiamu laiku išspręstų plastikinių atliekų problemą. Antroji: yra gerai žinomų psichologinių dalykų, kurie kenkia techniniams sprendimams, pvz., padidėjusi tarša dėl neatsakingai išmestų bioskaidžių plastikinių atliekų. Taigi, nors techniniai sprendimai yra būtini, bet reikia skirti dėmesį ir į žmogaus disciplininį požiūrį į plastiko atliekų problemos sprendimą [1].

Siekiant mažinti neperdirbamo ir / arba nebioskaidaus plastiko atliekų kiekį, pasaulyje padidėjo bioplastiko pritaikymo sričių. Kadangi įvairūs bioplastikai yra sąlyginai nauji produktai rinkoje, bioplastikų atliekų šalinimas yra intensyviai tiriamas ir yra ieškomas tinkamiausias būdas joms šalinti atliekas pritaikant jau esamas šalinimo technologijas. Tiriamos įvairios šalinimo galimybės, tokios kaip, perdirbimas, biologinis skaidymas kompostuojant ir kiti procesai [2].

1.2. Bioplastikai

Bioplastikai – tai šeima įvairių medžiagų, kurios gali būti suskirstytos į tris pagrindines grupes: biologinės prigimties ir nebioskaidūs; biologinės prigimties ir bioskaidūs; ir plastikai, kurie yra neatsinaujinančių šaltinių (naftos) prigimties, bet yra bioskaidūs. Biologinės prigimties ir nebioskaidūs – tai plastikai, gauti iš atsinaujinančių šaltinių (pvz., iš augalų ar mikroorganizmų). Jie pasižymi savybėmis, kurios yra panašios į plastikų, kurie pagaminti neatsinaujinančių šaltinių

pagrindu ir tuo pačiu jie sumažina produkto anglies pėdsaką [3]. Bioplastikų suskirstymas į grupes pateikiamas 1.1 paveiksle.



1.1 pav. Pagrindinis bioplastikų skirstymas

bio-PE – biologinės prigimties polietilenas, bio-PET – biologinės prigimties polietilentereftalatas, bio-PA – biologinės prigimties poliamidas, bio-PTT – biologinės prigimties politrimetilentereftalatas, PLA – polilaktidas, PHA – polihidroksialkanoatai, PBS – poli(butileno sukcinatas), PBAT – polibutiratas, PCL – polikaprolaktonas, PE – polietilenas, PP – polipropilenas, PET – polietilentereftalatas.

Didėjanti plastiko paklausa ir tai, kad kai kurių plastiko tipų visiškas suirimas, manoma, užtrunka ilgiau nei 100 metų (tik preliminarūs skaičiavimai), reikalingas plastiko sunaudojimo mažinimas (sunku įgyvendinti be teisės aktų) ir / ar neskaidžių plastikų pakeitimas bioskaidžiais plastikais. Biologinės prigimties plastikas gali būti pagamintas taip, kad būtų visiškai biologiškai suskaidomas per kelis mėnesius ar metus arba jis būtų panaudojamas nebioskaidiems ilgalaikiams inžineriniams sprendimams, pvz., vandens tiekimo sistemų ir kanalizacijos vamzdžiai, statybinės medžiagos, kelio dangos [3].

1.3. Bioskaidūs polimerai

Pastaraisiais metais bioskaidūs polimerai pritraukė vis daugiau dėmesio dėl susirūpinimo ekologija ir dėl mažėjančių naftos išteklių. Tai motyvavo mokslininkus ir pramonę ieškoti ir atrasti naujas medžiagas, kurios turėtų etiketę „draugiška gamtai“. Tai yra medžiagos, kurios gautos iš atsinaujinančių šaltinių, naudojant mažiau energijos ir / ar kurios yra bioskaidžios ir nekenksmingos aplinkai. Bioskaidūs polimerai gali būti suskirstyti į dvi grupes: gamtiniai polimerai, kaip krakmolai, baltymai, ir bioskaidūs poliesteriai, kaip polihidroksialkanoatai, polilaktidas [4].

Bioskaidus polimeras biologiškai skaidomas mikroorganizmų pagalba cheminio proceso metu, kai medžiaga paverčiama į CO₂, vandenį ir / arba metaną. Bioskaidumas priklauso nuo įvairių veiksnių (temperatūros, drėgmės, mikroorganizmų). Taip pat priklauso ir nuo aplinkos, kur vyksta šis procesas (žemėje ar vandens aplinkoje), šviesos, kuri sukelia foto skilimą, taip pat ir laiko, t. y. kiek pats skilimas vyksta. Bioskaidumo būdai: pramoninis kompostavimas, kompostavimas sode, dirvožemyje ar vandenyje (gėlame, sūriame ar jūros vandenyje). Iš šių būdų, tik pramoninis kompostavimas turi nustatytus standartus, kur sąlygos ir reikalingas laikas yra tiksliai nurodytas [3].

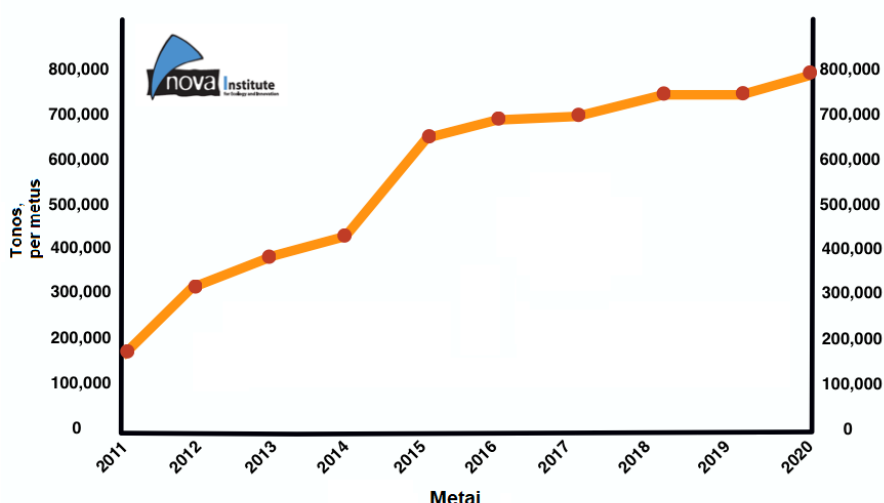
Bioskaidūs polimerai gali būti susintetinti cheminiu būdu arba biosintezės metu naudojant mikroorganizmus. Priklausomai nuo polimero išgavimo būdo jie skirstomi į keturias grupes:

- Polimerai, gauti iš biomasės, kaip gamtiniai polimerai, ar polimerai iš natūralių šaltinių. (krakmolas, celiuliozė)
- Polimerai, gauti iš mikroorganizmų. (polihidroksialkanoatai)
- Iš natūralių žaliavų gautų monomerų, cheminių būdu susintetinti polimerai (polilaktidas).
- Polimerai, susintetinti cheminiu būdu iš neatsinaujančių išteklių.

Grupės nuo 1 iki 3 yra polimerai, gauti iš atsinaujančių šaltinių. Šie bioskaidūs polimerai gali būti suskirstyti į dvi pagrindines šeimas – gamtiniai polimerai (1 grupė) ir bioskaidūs poliesteriai (2,3,4 grupės) [5].

1.4. Polilaktidas

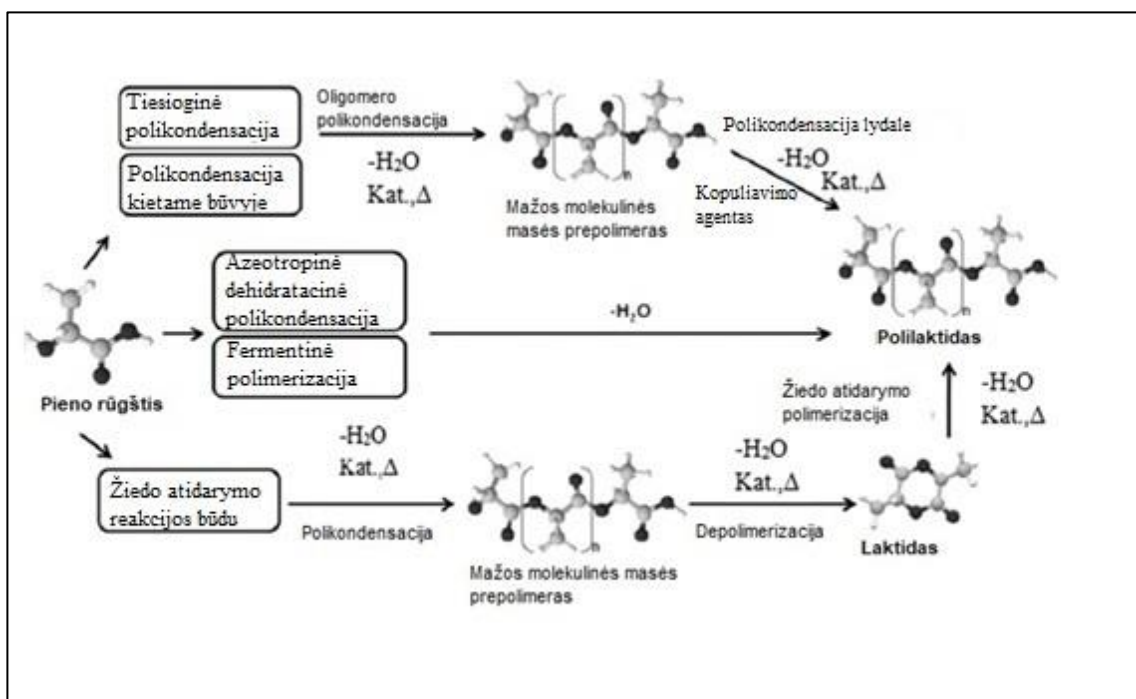
Vienas iš plačiai naudojamų bioskaidžių poliesterių yra poli(pieno rūgštis) arba polilaktidas. Polilaktidas – tai alifatinis poliesteris, gaunamas iš atsinaujančių šaltinių. 2010 metų duomenimis, pasaulyje pagal sunaudojamo bioplastiko kiekį, polilaktidas buvo antroje vietoje [6, 7]. Polilaktido sunaudojimas pasaulyje nuo 2011 iki 2020 metų pateikiamas 1.2 paveiksle.



1.2 pav. Polilaktido produkcijos mastai pasaulyje nuo 2011 iki 2020 metų [8]

Pirmą kartą PLA buvo susintetintas 1932 m., tai padarė Karotersas (Carothers). Jam pavyko susintetinti tik mažos molekulinės masės (M_w) polilaktidą, kai jis vakuume kaitino pieno rūgštį, šalindamas išsiskyrusį vandenį. Molekulinės produkto masės padidinimas tuo metu buvo didžiausia

problema. Galiausiai laktido žiedo atidarymo polimerizacijos metu buvo gautas didelės molekulinės masės PLA. Dabartiniu metu yra daugybė polilaktido gavimo būdų, bet nei vienas iš jų nėra paprastas. Polilaktido sintezei reikalinga griežtų sąlygų kontrolė (temperatūra, slėgis ir pH), naudojamas katalizatorius ir ilgas polimerizacijos laikas. PLA gali būti pagamintas skirtingais polimerų sintezės būdais iš pieno rūgšties – polikondensacija, žiedo atidarymo polimerizacija ir tiesioginiai būdai, kaip azeotropinė dehidratacija ir fermentinė polimerizacija. PLA sintezės būdai pateikiami 1.3 paveiksle. Šiuo metu daugiausiai naudojamas tiesioginės žiedo atidarymo polimerizacijos būdas [6, 9].



1.3 pav. Galimi PLA sintezės būdai [6, 7]

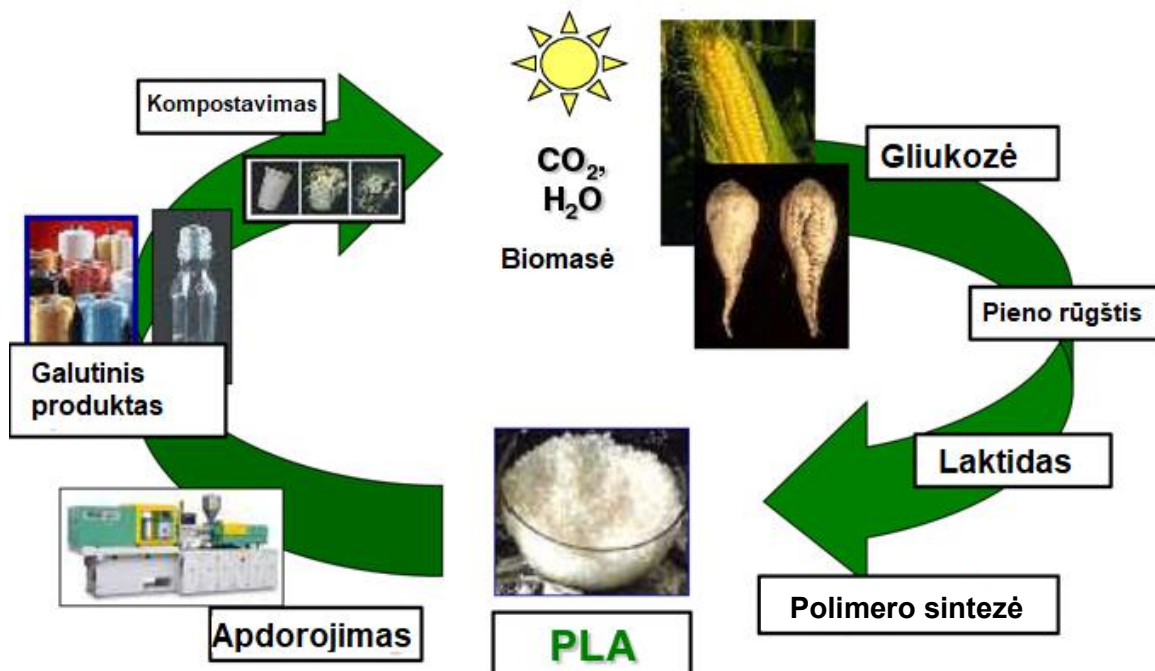
Polilaktidas yra ne tik konkurencinga medžiaga dėl savo gamybos kaštų, bet ji taip pat pasižymi puikiomis mechaninėmis ir fizinėmis savybėmis (dideliu tampros moduliu, stiprumu, geru skaidrumu ir barjerinėmis savybėmis). Šios savybės suteikia galimybę pritaikyti polilaktidą įvairių prekių gamyboje bei įvairiuose inžineriniuose sprendimuose, pakeičiant svarbius naftos pagrindo polimerus, kaip polistirenas (PS), polietilentereftalas (PET), didelio tankio polietilenas (HDPE) ir polipropilenas (PP). Vienos iš šio bioplastiko taikymo sričių būtų plėvelės ir pakuotės, tekstiliniai ir kiti pluoštai, statybos ir automobiliuose naudojami produktai. Be to, dėl jo biologinio suderinamumo, netoksiškų savybių ir bioskaidumo, viena iš galimų PLA pritaikymo sričių – biomedicina. Polilaktidas galėtų būti naudojamas vaistų tiekimo sistemoms, kraujagyslių ir audinių inžinerijoje [10, 11].

Be paminėtų privalumų, PLA turi ir rimtų trūkumų, kurie riboja jo gamybą bei pritaikymą įvairiose srityse. Šie apribojimai daugiausia susiję su mažu lydalo stiprumu ir lėta kristalizacija, o tai sudaro sunkumų gaminant gaminius terminio formavimo būdu [10, 12, 13]. Nepaisant didelio tampros modulio ir stiprumo, PLA yra trapus. Dėl mažos stiklėjimo temperatūros (T_g), kuri yra nuo 55 iki 60 °C ir lėtos kristalizacijos, PLA pasižymi žema darbine temperatūra t. y., žema šilumine minkštėjimo temperatūra. Tai leidžia naudoti polilaktidą tik esant santykinai žemai temperatūrai [10, 14]. 1.1 lentelėje pateikiamos PLA fizikinės bei mechaninės savybės.

1.1 lentelė. PLA savybės [15, 16]

Tankis (g/cm ³)	1,25
Lydymosi temperatūra (°C)	152
Stiklėjimo temperatūra T _g (°C)	58
Tampros modulis (MPa)	2000
Pailgėjimas iki nutrūkimo (%)	9
Vandens pralaidumas (g/m ² per dieną)	172

Kaip bioskaidus polimeras, PLA yra vienas iš daugiausiai žadančių biopolimerų, nes šio polimero monomerai gali būti gauti iš netoksiškų atsinaujinančių šaltinių, kaip natūrali organinė rūgštis. PLA ciklas nuo gamybos iki kompostavimo pateikiamas 1.4 paveiksle. Pieno rūgštis (2-hidroksipropioninė rūgštis, LA), kaip chiralinė molekulė, egzistuoja dviejų enantiomerų forma, kaip L- ir D- pieno rūgštis. Pieno rūgštis gali būti pagaminta fermentacijos būdu iš cukraus, kuris buvo gautas iš atsinaujinančių šaltinių, kaip cukranendrės ar kukurūzų krakmolos. Polilaktidas laikomas draugišku aplinkai, o viena iš svarbiausių savybių yra ta, kad jis yra nekenksmingas žmogaus organizmui. Šis biopolimeras yra pripažintas saugiu naudoti įvairaus maisto pakavimui. Po to, kai Jungtinių Amerikos Valstijų Maisto ir Vaistų Administracija (*angl. trump.* FDA) patvirtino, kad produktai, pagaminti iš šio biopolimero, kurie naudojami žmogaus organizme yra jam saugūs, padaugėjo tyrimų, susijusių su PLA taikymu medicinos srityje. Per pastaruosius du dešimtmečius stipriai padidėjo pramoninis polilaktido pagrindu pagamintų polimerų taikymas įvairiose srityse [6, 17, 18].



1.4 pav. PLA ciklas nuo monomerų gavimo iki kompostavimo [19]

Lyginant su kitais biopolimerais PLA gamyba turi daugybę pranašumų. Polilaktidas draugiškas gamtai ir yra gaunamas iš atsinaujinančių šaltinių (pvz., kukurūzų, kviečių ar ryžių), PLA yra bioskaidus, perdirbamas ir kompostuojamas biopolimeras. Viena iš patraukliausių

savybių – biosuderinamumas. Bioskaidi medžiaga neturėtų būti toksiška ar kancerogeninė, o skilimo produktai neturėtų trukdyti audiniams gyti. Kai polilaktidas implantuojamas į gyvus organizmus, įskaitant žmogaus kūną, jis hidrolizuojasi į savo sudedamąją α -hidroksi rūgštį, o vėliau ji įtraukiama į trikarboksi rūgšties ciklą ir yra išskiriama. Dar viena svarbi PLA savybė – lengvas apdorojimas. Lyginant su kitais biopolimerais (polihidroksialkanoatu (PHA), polikaprolaktonu (PCL)) PLA pasižymi lengvesniu terminiu apdorojimu. Tai leidžia naudoti polilaktidą injekciniam liejimui, plėvelių ekstruzijai, pučiamajam ir terminiam formavimui, pluoštiniam verpimui ir plėvelių formavimui. Gaminant PLA sunaudojama 20 – 25 % mažiau energijos negu gaminant įprastus naftos pagrindo polimerus. Tyrimai rodo, kad energijos sąnaudos gali būti sumažintos dar 10 % [20, 21].

Polilaktidas turi ir trūkumų, kurie riboja jo pritaikymą tam tikrais atvejais. PLA pasižymi prastu tvirtumu. Tai labai trapi medžiaga, o pailgėjimas iki nutrūkimo yra mažesnis nei 10 %. Nors tamprumo jėga bei tampros modulis yra panašus į polietilentereftalato (PET), polilaktido trapumas riboja jo panaudojimą tam tikruose produktuose, kurie turi atlaikyti dideles plastiko deformacijas, pvz., varžtai, lūžių fiksavimo plokštelės. Kitas šio biopolimero trūkumas – lėtas irimo greitis. PLA makromolekulės skyla vykstant pagrindinėje grandinėje esančių esterinių grupių hidrolizės reakcijoms. Skilimo greitis priklauso nuo PLA kristališkumo, molekulinės masės, polidispersiškumo, gaminio morfologijos, vandens difuzijos greičio į medžiagą. Skilimo greitis yra vienas iš svarbių kriterijų renkantis medžiagą biomedicinos tikslams. Lėtas skilimo greitis reiškia ilgą *in vivo* tarnavimo laiką, kuris tam tikrais atvejais gali būti iki metų, bet dažniausiai nuo 3 iki 5 metų. Ilgas skilimo laikas gali būti rimta problema, jeigu žmonės iš šio polimero pagamintas pakuotes ar daiktus išmetinės ne tam skirtose vietose. Dar viena PLA pritaikymą ribojanti savybė – nepakankamas biomedicininiams poreikiams hidrofiliškumas. Tai lemia santykinai mažą suderinamumą su ląstelėmis ir tam tikrais atvejais gali lemti uždegiminį atsaką iš šeimininko organizmo, kai polimeras kontaktuoja su biologiniais skysčiais. Reaktyvių grupių trūkumas polilaktido makromolekulėje padaro jį chemiškai inertiniu, dėl to jo cheminis modifikavimas yra sudėtinga užduotis [21, 22].

1.5. Poli(butileno sukcinatas)

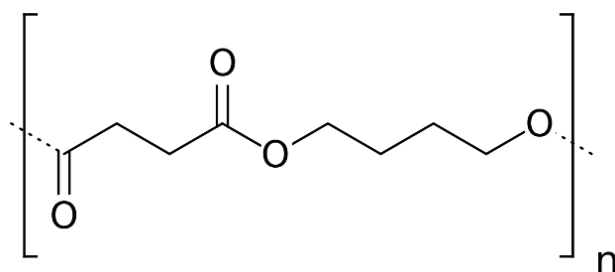
Vienas iš daug žadančių bioskaidžių poliesterių – poli(butileno sukcinatas) (PBS). 1.5 paveiksle pateikiama poli(butileno sukcinato) struktūrinė formulė. Šis polimeras gaunamas kondensacijos reakcijos būdu iš sukcininės rūgšties ir 1,4-butandiolio. Pirmąjį galima gauti fermentacijos būdu, o ekonomišką būdą gauti butandiolį iš atsinaujinančių šaltinių vis dar intensyviai ieškomas. PBS yra alifatinis poliesteris, kuris turi pageidautiną lydimąsi ir puikias mechanines savybes, kurios panašios į plačiai naudojamų polimerų, polietileno (PE) ir polipropileno (PP). Poli(butileno sukcinatas) gali būti perdirbamas net keletą kartų [23, 24].

Dėl savo puikių mechaninių savybių PBS pritaikymas nepralenkia ir maisto pakavimo produktų, plėvelių ir pusiau standžių dubenėlių gamybos [25]. Buvo palygintos bioskaidaus PBS ir tradicinių plastikinių pakuočių (PP ir LDPE) savybės. Buvo nustatyta, kad takumo riba buvo 10,3 % didesnė negu polipropileno ir 264 % didesnė negu mažo tankio polietilene. Visgi, kitos polimero savybės, tokios kaip: minkštumas, barjerinės savybės, lydalo klampumas tolimesniam apdorojimui ir kita, dažnai yra nepakankamos galutiniam produktui. Dėl šios priežasties poli(butileno sukcinatas) neretai yra maišomas kartu su kitomis medžiagomis, pvz., užpildai ir kopolimerai, kad šį polimerą būtų galima pritaikyti įvairiose srityse ir jis būtų naudingas [26, 27].

1.2 lentelė. PBS mechaninės ir fizikinės savybės [26]

Klampa (g/cm ³)	1,30
Lydalo takumo rodiklis MFI (g/10min) (190°C, 2,16kg)	152
Lydimosi temperatūra T _m (°C)	114-118
Stipris tempiant nutrūkimo metu (MPa)	55
Takumo riba (MPa)	50
Pailgėjimas iki nutrūkimo (%)	31

Pastaraisiais metais buvo plačiai tiriamos šios PBS mišinių sistemos: polietilenoksidas / PBS (PEO/PBS), poli(etileno sukcinatas) / PBS (PES/PBS), polihidroksibutiratas / PBS (PHB/PBS), polilaktidas / PBS (PLA/PBS). Iš poli(butileno sukcinato) gaminami kompozitai maišant jį su natūraliais pluoštais, kaip šilkas, sizalis, džiutas ir kokosų pluoštas. Tai buvo daroma norint pagerinti PBS fizikines savybes ir norint išlaikyti jo bioskaidumą [28, 29, 30].



1.5 pav. Poli(butileno sukcinato) struktūrinė formulė

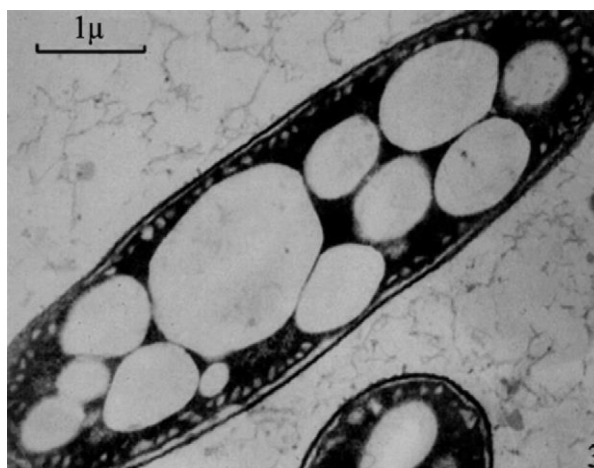
Vienas iš dažnų PBS modifikavimo būdų – neorganinių užpildų naudojimas. Reikia nepamiršti, kad ir šiuo atveju siekiama išlaikyti bioskaidumą ir pagerinti savybes. Pastaraisiais metais padidėjo susidomėjimas PBS kompozitu, kuris yra užpildytas neorganinėmis dalelėmis. Taip pat buvo pagamintas ugniai atsparus kompozitas iš poli(butileno sukcinato) ir grafeno, kur grafas naudojamas kaip sinerginis agentas. Ali ir kiti iš lydalo pagamino PBS ir anglies nanovamzdelių nanokompozitą. Ištyrus šį nanokompozitą buvo nustatyta, kad tampros modulis, elastingumas, elektrinis laidumas ir medžiagos apdorojimo savybės, lyginant jas su grynu PBS, pagerėjo. Yra ir daug kitų inovatyvių neorganinių dalelių, naudojamų poli(butileno sukcinato) savybių pagerinimui, iš jų paminėtina silikatas, montmorilonitas, atapulgitas, tuščiavidurės stiklo mikrosferos, cinko oksidas (ZnO) ir ceolitas [31, 32].

1.6. Polihidroksialkanoatai

Naftos pagrindu pagamintų plastikų trūkumas – susidariusios jų atliekos nėra bioskaidžios. Atliekos gali išlikti vandens telkiniuose, dirvožemyje ar sąvartynuose daugybę metų. Šios problemos paskatino pasaulinį mokslinį siekį sukurti alternatyvius iš atsinaujinančių šaltinių ir bioskaidžius poliesterius ir plastiko pakaitalus. Vieni iš tokių polihidroksialkanoatai (PHA) – bioskaidūs poliesteriai, kuriuos sintetina įvairūs mikroorganizmai, kurie kaupia šio biopolimero granules, kaip energijos šaltinio atsargas [33].

Poliesteris – tai polimeras, kuris savo molekulinėse grandinėse turi esterines grupes. Išskyrus PHA, kuris yra sintetinas *in vivo*, visi kiti šios klasės polimerai sintetunami *in vitro* cheminėmis

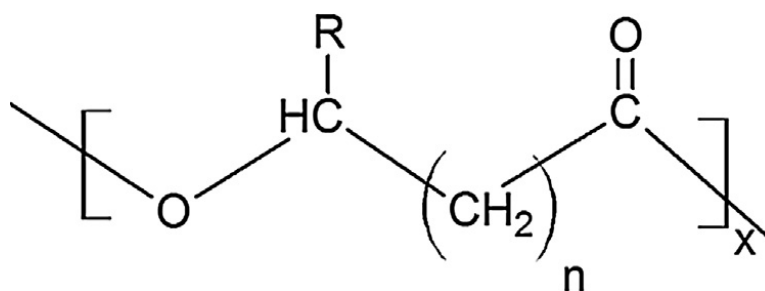
reakcijomis. 1925 metais prancūzų mokslininkas Lemoigne buvo pirmasis, atradęs PHA *Bacillus megaterium* kultūroje. Atrastas polimeras buvo poli(3-hidroksibutirato) (PHB) formoje. PHA yra natūralūs 3-, 4-, 5- ir 6-hidroksialkano rūgščių poliesteriai, kurie yra termoplastikai. Iki šiol buvo nustatyta, kad daugiau nei 90 gram-teigiamų ir gram-neigiamų bakterijų gali sintetinti polihidroksialkanoatus anaerobinėmis ir aerobinėmis sąlygomis. Bakterijos PHA granules kaupia citoplazmoje, o granulių dydis svyruoja nuo 0,2 iki 0,5 μm [33]. 1.6 paveiksle pateikiama granulių pavidalu sukauptų polihidroksialkanoatų nuotrauka.



1.6 pav. Polihidroksialkanoatų granulės *Azotobacter chroococcum* mikroorganizme [34]

Bakterijos gali būti suskirstytos į dvi grupes. Pirmoji grupė: norint, kad bakterijos sintetintų PHA, reikia įvesti svarbių maistinių medžiagų (pvz., azoto, fosforo, deguonies, magnio) apribojimus, nes bakterijų augimo fazės metu polihidroksialkanoatai nesusidaro. Antroji grupė: bakterijos sintetina PHA augimo fazės metu ir nereikalauja limituojančios mitybinės terpės įvedimo. Pavyzdžiui, *Ralstonia eutropha*, *Pseudomonas oleovorans* ir *Pseudomonas putida* bakterijų kultūros priklauso pirmajai grupei, o rekombinantinė *Escherichia coli* priklauso antrajai [35].

Polihidroksialkanoatai, priklausomai nuo anglies atomų skaičiaus šoninėse grandinėse, suskirstyti į tris grupes – trumpos (scl-PHA), vidutinės (mcl-PHA) ir ilgos (lcl-PHA) monomerinės grandies polimerus. Scl-PHA savo šoninėse grandinėse turi mažiau nei 5 anglies atomus, mcl-PHA turi nuo 5 iki 14 anglies atomų, o lcl-PHA turi virš 14 anglies atomų šoninėse grandinėse, bet ši grupė retai sutinkama ir mažiausiai išstudijuota. Junginiai, kaip 3-hidroksivaleratas ir 3-hidroksibutiratas, yra scl-PHA pavyzdžiai, o 3-hidroksiheksanoatas yra mcl-PHA pavyzdys [33, 36]. 1.7 paveiksle pateikiama bendra polihidroksialkanoatų struktūrinė formulė.

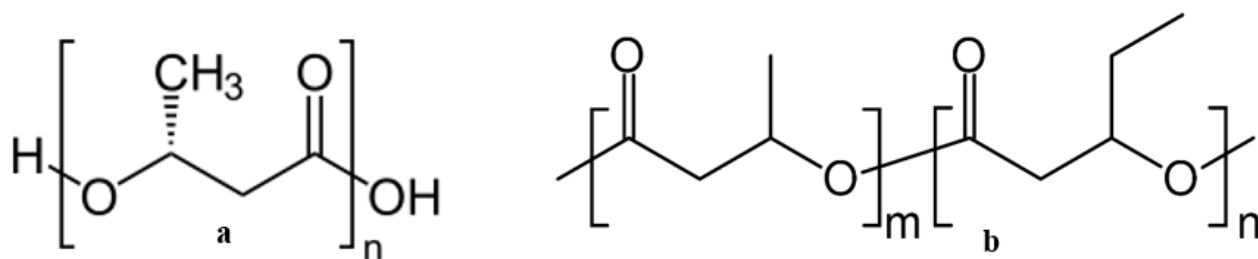


1.7 pav. Polihidroksialkanoatų bendra struktūrinė formulė

Priklausomai nuo polihidroksialkanoatų sudarančių monomerų, PHA gali būti termoplastikas arba elastomeras, su skirtingomis fizikinėmis ir cheminėmis savybėmis, kaip pailgėjimas iki nutrūkimo, biosuderinamumas ir bioskaidumas. Polihidroksibutiratas yra panašus į polipropilena ir pasižymi geru atsparumu drėgmei bei geromis barjerinėmis savybėmis dujų atžvilgiu. PHA netirpūs vandenyje, turi gerą atsparumą hidroliziniam poveikiui, yra atsparus UV spinduliotei ir jie skęsta vandenyje. Be to, jie pasižymi biosuderinamumu ir bioskaidumu [33].

PHA yra tirpūs chloroforme ir kituose chlorintuose tirpikliuose. Jų stiklėjimo temperatūra svyruoja nuo -50 iki 4 °C, o lydymosi temperatūra – nuo 40 iki 180 °C. Terminio formavimo temperatūra, tamprumo jėga, tampros modulis, vandens garų ir deguonies perdavimo greitis priklauso nuo polimero tipo ir jį sudarančių monomerinių grandžių tipo. Paprasčiausias polihidroksialkanoatas – polihidroksibutiratas (PHB) – pasižymi santykinai aukštu kristališkumu ir pakankamai geru atsparumu organiniams tirpikliams, polimeras pilnai bioskaidus ir pasižymi dideliu hidrofobiškumu.[33] Nepaisant gerų PHB savybių jo plačiam pritaikymui trukdo jo trapumas. Šios savybės gali būti pagerintos įtraukiant kitus monomerus į polimerą. Vienas iš tokių yra kopolimeras poli(3-hidroksibutiratas-*ko*-3-hidroksivaleratas) (PHBV), kuris pasižymi geresniu tvirtumu ir lankstumu, lyginant su PHB [37]. 1.8 paveiksle pateikiamos poli(3-hidroksibutirato) ir poli(3-hidroksibutirato-*ko*-3-hidroksivalerato) struktūrinės formulės.

Polihidroksialkanoatų savybės gali būti pagerintos įterpiant hidroksivalerato (HV) monomerines grandis. Didinant HV kiekį, padidėja atsparumas smūgiams, sumažėja lydymosi, stiklėjimo temperatūros. Sumažėja stipris tempiant, kristališkumas ir vandens pralaidumas. Siekiant pagerinti PHA savybes ir sumažinti kristališkumą, vykdoma jų plastifikacija. Naudojami plastifikatoriai: sojos pupelių aliejus (SO), dibutilftalatas (DBP), trietilcitratas (TEC), tributilcitratas (TBC), polietilenglikolis (PEG) ir kiti [38]. PHBV mišiniai, kuriuose buvo 20 % plastifikatoriaus, buvo paruošti išgarinant tirpiklį iš mišinio tirpalo. Nustatyta, kad DBP ir TEC plastifikatoriai buvo veiksmingesni nei SO. Kai kuriais atvejais sumažėjus stiklėjimo temperatūrai, padidėjo pailgėjimas iki nutrūkimo, vienu atveju į PHB įdėjus 32 % plastifikatoriaus, pailgėjimas iki nutrūkimo padidėjo iki 250 % [39, 40].



1.8 pav. Poli(3-hidroksibutirato) – **a** ir poli(3-hidroksibutirato-*ko*-3-hidroksivalerato) – **b** struktūrinės formulės

Bioskaidumas, be abejo, yra pagrindinis polihidroksialkanoatų privalumas, atsižvelgiant į jų perspektyvų panaudojimą ir pritaikymą. Tai viena iš savybių, kuri konkuruoja su nepalankiomis PHA savybėmis, pvz., didesnė kaina, lyginant su tradiciniais plastikais. Tačiau svarbu palyginti ir kitas savybes. 1.3 lentelėje pateikiamos PHA tradicinių plastikų (PP, LDPE) mechaninės ir fizikinės savybės, o 1.4 lentelėje pateikiamos įvairių bioskaidžių plastikų mechaninės ir fizikinės savybės. Iš lentelės duomenų matyti, kad PHB savybės artimos polipropileno ir daugelis savybių geresnės negu

mažo tankio polietileno. Neigiama polihidroksialkanoatų savybė yra maža deformacija nutrūkimo metu, kuri susijusi su mažu plėvelių tvirtumu, nepakankamu standumu bei jų trapumu. Viena iš pagrindinių PHB trapumo priežasčių didelių kristalų, kurie yra sferolitų pavidalo. Kita vertus, didelis stiprumas ir didelis tampros modulis yra tinkamas pradžios taškas šio polimero modifikacijoms [15].

1.3 lentelė. Bioskaidžių ir tradicinių plastikų mechaninių ir fizikinių savybių lentelė [16, 41]

Polimeras	PHB	PHBV	PP	LDPE
Lydymosi temperatūra T_m (°C)	175	145	176	130
Stiklėjimo temperatūra T_g (°C)	4	-1	-10	-30
Kristališkumas (%)	60	51	50-70	35-55
Klampa (g/cm ³)	1,25	1,25	0,91	0,92
Tampros modulis (MPa)	3500	800	1500	200
Tamprumo jėga (MPa)	40	20	38	10
Pailgėjimas iki nutrūkimo (%)	5	15	400	600

1.4 lentelė. Įvairių bioskaidžių plastikų mechaninių ir fizikinių savybių lentelė [15, 16]

Polimeras	PHBV	PCL	PEA	PBSA
Lydymosi temperatūra T_m (°C)	145	65	112	114
Stiklėjimo temperatūra T_g (°C)	-1	-61	-29	-45
Kristališkumas (%)	51	67	33	41
Tankis (g/cm ³)	1,25	1,11	1,07	1,23
Tampros modulis (MPa)	900	190	260	250
Pailgėjimas iki nutrūkimo (%)	15	>500	420	>500

Dėl savo biosuderinamumo, bioskaidumo polihidroksialkanoatai yra naudojami daugelyje sričių. Šis polimeras gali būti naudojamas, kaip biokuras, naudojant metilo esterifikacijos metodus, taip pat ir medicinos bei farmacijos srityse: audinių inžinerijoje, bioimplantiniai pleistrai, vaistų pernašos mechanizmuose. Dėl to, kad nėra toksiškas, šis polimeras taip pat gali būti naudojamas gaminant maisto pakuotes [33].

1.7. Plastifikatoriai

Literatūroje galime rasti vis daugiau pasisakymų, kad reikia keisti plastikus iš neatsinaujinančių šaltinių ir jų gamybai naudoti bioskaidžias medžiagas, kurios turėtų ne prastesnes mechanines savybes. Tokių medžiagų pavyzdys – biopolimerai. Vis dėlto, galutinio produkto iš biopolimerų mechaninės savybės nėra tokios geros, biopolimerų silpnumas ir trapumas termoformavimo metu gali apriboti jų pritaikymo galimybes. Šioms problemoms išspręsti naudojami plastifikatoriai [42].

Plastifikatoriai yra svarbūs mažos molekulinės masės grupės junginiai, kurie yra nelakūs ir plačiai naudojami polimerų pramonėje kaip priedai. Šių junginių pirminė paskirtis – pagerinti polimerų lankstumą ir terminį apdorojimą sumažinant jų stiklėjimo temperatūrą (T_g). Pagal IUPAC

plastifikatorius – medžiaga, kuri įterpta į kitą medžiagą (dažniausiai plastiką ar elastomerą) siekiant padidinti jo lankstumą, pritaikomumą ar atsparumą. Šios medžiagos sumažina deformacijos įtempį, kietumą, tankį, klampumą ir elektrostatinį polimero krūvį, tuo pat metu padidina polimero grandinės lankstumą, atsparumą lūžiams ir didina jo dielektrinę konstantą. Taip pat paveikiamos ir kitos savybės, kristališkumo laipsnis, optinis skaidrumas, elektros laidumas, atsparumas biologiniam skaidymui bei kitos fizinės savybės. Per paskutinį dešimtmetį pasaulyje per metus buvo pagaminama apie 5 milijonus tonų plastifikatorių. Jie buvo pritaikyti 60 skirtingų polimerų ir daugiau kaip 30 kitų produktų grupių [43, 44].

Polimerų moksle plastifikatoriai gali būti apibūdinami kaip vidiniai arba išoriniai. Išoriniai plastifikatoriai yra mažai lakios medžiagos, kurios yra įdedamos į polimerą. Šiuo atveju plastifikatoriaus molekulės sąveikauja su polimero grandinėmis, bet jis nėra chemiškai prisijungęs prie pirminių jungčių ir plastifikatorius gali būti prarandamas jį išgarinant, jam migruojant ar jo ekstrakcijos būdu. Kita vertus, vidiniai plastifikatoriai yra neatskirama polimero molekulės dalis, kuomet plastifikuojantys priedai įjungiami į makromolekulių struktūrą kovalentiniais ryšiais. Vidinių plastifikatorių molekulės paprastai turi stambias struktūras, kurios suteikia polimerų makromolekulėms daugiau erdvės judėti ir užkerta kelią joms suartėti. Dėl to polimeras suminkštėja, sumažinama jo stiklėjimo temperatūra (T_g), sumažėja tampros modulis. Pasirinkimas, kurį plastifikatorių naudoti yra geriau: vidinį ar išorinį, priklauso nuo norimų produkto savybių [45].

Šiuo metu yra didelė plastifikatorių pasirinkimo įvairovė. Dabartinėje duomenų bazėje yra daugiau nei 1200 komerciškai gaminamų plastifikatorių, tačiau iš jų tik 100 plačiai naudojami rinkoje. Plačiausiai naudojami plastifikatoriai yra polioliai, mono-, di- ir oligosacharidai. Nustatyta, kad polioliai yra ypač veiksmingi naudojant hidrofiliuose polimeruose. Dažniausiai naudojami polioliai: glicerolis (GLY), etilenglikolis (EG), dietilenglikolis (DEG), polietilenglikolis (PEG) ir kiti. Taip pat mokslinėje literatūroje daugėja straipsnių apie produktus iš biopolimerų, kuriuose yra natūralių ir/arba bioskaidžių plastifikatorių kaip trietilcitratas ir triacetinas [42, 46].

Plačiausia plastifikatorių grupė yra ftalio rūgšties esteriai. Di(2-etilheksil)ftalatas (DEHP), dar žinomas, kaip dioktilftalatas (DOP), buvo plačiausiai naudojamas plastifikatorius nuo 1930 metų. Didelė plastikinių produktų įvairovė ir jų skirtingas pritaikymas lėmė naujų ir patobulintų plastifikatorių kūrimą, kad būtų pasiekti produktų kokybės ir specifikacijos reikalavimai. Per pastarąją pusę amžiaus teisės aktai bei sveikatos apsaugos klausimai paskatino sukurti daugybę šiuo metu plačiai naudojamų komercinių plastifikatorių. Tai kai kurie riebiųjų rūgščių esteriai, benzoatai, tartratai ir chlorinti angliavandeniliai, adipinio, azelaino ir sebacinės rūgšties esteriai [42].

2. Medžiagos ir tyrimų metodai

2.1. Naudotos medžiagos

Plėvelių formavimo tirpalų ruošimui naudotos medžiagos pateiktos 2.1 lentelėje. Medžiagos papildomai grynintos nebuvo.

2.1 lentelė. Plėvelių formavimo tirpalams ruošti naudotos medžiagos

Medžiaga, gamintojas	Cheminė formulė
Poli(3-hidroksibutirato- <i>ko</i> -3-hidroksivalerato) milteliai, NaturePlast, Prancūzija	
Polilaktido granulės, NaturePlast, Prancūzija	
Poli(butileno sukcinato) granulės, NaturePlast, Prancūzija	
Chloroformas, Chempur, Lenkija	
Triacetinas, Sigma Aldrich, Vokietija	
Trietilcitratas, Sigma Aldrich, Vokietija	
Polietilenglikolis, Serva Feinbiochemical, Vokietija	

2.2. Plėvelių tirpalų ruošimas

Plėvelių formavimui buvo ruošiami penkiolika skirtingų iš poli(3-hidroksibutirato-*ko*-3-hidroksivalerato), polilaktido ir poli(butileno sukcinato) tirpalų.

Buvo gaminami 12 % pagal masę tirpalai, kaip tirpiklis buvo naudotas chloroformas. Plastifikuotų tirpalų ruošimui buvo naudojami plastifikatoriai, polimero ir plastifikatoriaus masės santykis buvo atitinkamai 70 ir 30. Ruošiant kompozicijas su plastifikatoriumi, išlaikyta pastovi – 12 % pagal masę polimerų koncentracija tirpale.

Paruošimas: pasveriamas reikiamas kiekis bioskaidaus polimero ir chloroformo, mišinys maišomas iki kol polimeras ištirpsta. Maišymui naudojama mechaninė maišyklė („IKA®-WERKE“ EURO-ST P CV, Vokietija) arba magnetinė maišyklė su kaitinimu („IKA®-WERKE“ C – MAG HS 7, Vokietija). Mišinys maišomas jį kaitinant 70 – 60 °C temperatūroje. Maišymo trukmė priklauso nuo polimero ir ruošiamo tirpalo kiekio. Dėl intensyvaus tirpalo maišymo ir kaitinimo išgaruoja dalis tirpiklio, dėl to prieš pradedant maišymą ir kaitinimą, tirpiklis, polimeras ir cheminė stiklinė pasveriami kartu. Po maišymo tirpalas vėl pasveriamas ir įpilamas nugaravęs tirpiklio kiekis.

Tokiu būdu ruošiami ir plastifikuoti polimerų tirpalai, plastifikatorius įmaišomas į polimero tirpalą, kuriame chloroformo kiekis, atitinkamai plastifikatoriaus kiekiui yra sumažintas.

2.3. Plėvelių formavimas

Plėvelės iš tirpalų, kurių paruošimas pateiktas 2.2 skyrelyje, formuojamos sukamojo liejimo principu ant apskritimo formos polipropileno pagrindo. Plėvelių formavimui naudojamas SPS SPIN 150-v3-NPP (SPS-Europe BV, Nyderlandai) įrenginys (žr. 2.1 pav.) Kiekvienam plėvelių liejimo tirpalui nustatomi individualūs įrenginio parametrai, atsižvelgiant į liejamo tirpalo klampą: pagrindo sukimosi greitis – 200-900 aps/min, sukimosi trukmė – 100 s, vakuumo nėra. Tikslūs įrenginio parametrai pateikiami 2.2 lentelėje.

2.2 lentelė. Liejimo įrenginio parametrai skirtingų plėvelių tirpalams.

Polimeras ar jo mišinys	Sukimosi greitis, aps/min	Trukmė, s
Poli(3-hidroksibutirato- <i>ko</i> -3-hidroksivaleratas) (PHBV)	900	100
Poli(3-hidroksibutirato- <i>ko</i> -3-hidroksivaleratas) + triacetinas (PHBV+TRI)	900	
Poli(3-hidroksibutirato- <i>ko</i> -3-hidroksivaleratas) + trietilcitratas (PHBV+CIT)	900	
Poli(3-hidroksibutirato- <i>ko</i> -3-hidroksivaleratas) + polietilenglikolis (PHBV+PEG)	900	
Polilaktidas (PLA)	300	
Polilaktidas + triacetinas (PLA+TRI)	300	
Polilaktidas + trietilcitratas (PLA+CIT)	300	
Polilaktidas + polietilenglikolis (PLA+PEG)	300	
Poli(butileno sukcinatas) (PBS)	200	
Poli(butileno sukcinatas) + triacetinas (PBS+TRI)	200	
Poli(butileno sukcinatas) + trietilcitratas (PBS+CIT)	200	
Poli(butileno sukcinatas) + polietilenglikolis (PBS+PEG)	200	

2.2 lentelės tęsinys

Poli(3-hidroksibutirato-ko-3-hidroksivaleratas) + polilaktidas (PHBV+PLA)	500	100
Poli(3-hidroksibutirato-ko-3-hidroksivaleratas) + poli(butileno sukcinatas) (PHBV+PBS)	200	
Poli(butileno sukcinatas) + polilaktidas (PBS+PLA)	600	



2.1 pav. SPS SPIN 150-v3-NPP plėvelių formavimo įrengimas.

Suformuotos iš skirtingų tirpalų plėvelės laikomos 1 h termostate, 70 °C temperatūroje, kad būtų pašalintas neišgaravęs tirpiklio likutis. Prieš pradėdant tolimesnius tyrimus, plėvelės laikomos kondicionavimo kameroje bent 24 h 25 °C temperatūroje su nustatytu santykinu 65 % oro drėgnumu. Plėvelių storis išmatuotas mikrometru. Nustatytas suformuotų plėvelių storis 23 – 38 μm.

2.4. Plėvelių fizikinių ir mechaninių savybių tyrimas

Prieš mechaninių ir fizikinių savybių tyrimo pradžią paruošiami visų suformuotų plėvelių bandiniai. Plėvelės supjaustomos į 10 mm pločio ir ne mažiau kaip 110 – 120 mm ilgio juosteles. Tyrimas atliekamas kambario temperatūroje, naudojant universalią tempimo mašiną BDO-FBO.5TH (ZWICK/ROELL GmbH, Vokietija), kuri naudoja testXpert V11.02 rezultatų kaupimo programą. Aparatūros nuotrauka pateikiama 2.2 pav.

Įrenginio parametrai: atstumas tarp spaustuvių – 100 mm, tempimo greitis – 2 mm/min. Prieš įdedant bandinį išmatuojamas jo storis trijose skirtingose vietose ir išvedamas vidurkis. Storiui matuoti naudojamas mikrometras. Bandiniai tempiami tam tikra jėga, kuri matuojama jutikliu, pritvirtintu prie bandinio laikiklio. Bandiniui nutrūkus programoje išsaugomi tempimo tyrimo rezultatai,

įdedamas naujas bandinys ir bandymas kartojamas. Atrenkami svarbiausi rezultatai ir jų standartiniai nuokrypiai: maksimalus įtempis (MPa), pailgėjimas iki nutrūkimo (%) ir tampros modulis (N/mm^2). Tyrimas kartojamas ne mažiau, kaip 30 kartų kiekvienos plėvelės kompozicijai.



2.2 pav. Mechaninių ir fizikinių savybių tyrimo ZWICK/ROELL įrengimas naudotas fizikinių ir mechaninių savybių tyrimui

2.5. Plėvelių pralaidumo elektromagnetinei spinduliutei tyrimas

Suformuotų įvairių plėvelių kompozicijų elektromagnetinės spinduliuotės pralaidumo tyrimui naudotas spektrofotometras UV/VIS Lambda 25 (PerkinElmer Inc., JAV) su integruojančia sfera (labsphere RSA-PE-20). Įrangos nuotrauka pateikiama 2.3 pav.

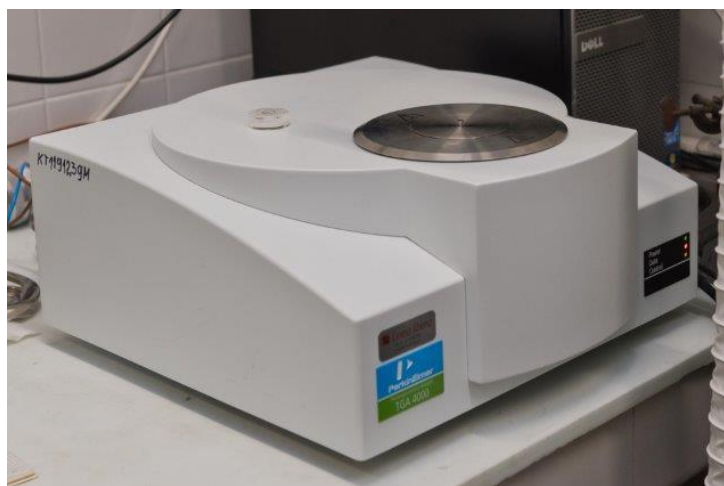
Prieš pradėdant matavimus, atliekamas bazinės linijos užrašymas, naudojant baltą etaloną. Atliekami dviejų tipų matavimai: bendro pralaidumo, kuomet yra fiksuojama ir tiesiai per bandinį praėjusi ir išsklaidoma šviesa (naudojamas 8 laipsnių kampo bandinio laikiklis) bei difuzinio pralaidumo, fiksuojant tik išsklaidomą spinduliuotę (naudojamas 0 laipsnių kampo bandinio laikiklis). Difuzinio pralaidumo matavimo metu baltas etalonas yra nenaudojamas. Plėvelių pralaidumo spektrai matuojami 200 – 1100 nm bangos ilgių srityje, reikšmės buvo fiksuotos kas 1 nm.



2.3 pav. Spektrofotometras UV/VIS Lambda 25

2.6. Termogravimetrinė analizė

Termogravimetrinė analizė atliekama TGA 4000 (PerkinElmer, JAV) terminiu analizatoriumi, aparatūros nuotrauka pateikiama 2.4 paveiksle. Tyrimams naudojama ~ 10 mg plėvelės. Analizė atliekama 30 – 600 °C temperatūros intervale, esant 10 °C/min temperatūros kilimo greičiui, inertinių dujų (azoto) aplinkoje. Azoto dujų srauto debitas – 20 ml/min. Gautose termogramose bioskaidžių polimerų destrukcijos temperatūros nustatytos liestinių metodu.



2.4 pav. TGA 4000 (Perkin Elmer, JAV) terminis analizatorius

2.7. Diferencinė skenuojančioji kalorimetrija

Bandinių diferencinės skenuojančiosios kalorimetrijos (DSC) kreivės užrašytos terminiu analizatoriumi DSC 8500 (Hyper-DSC) (Perkin Elmer, JAV), įrangos nuotrauka pateikiama 2.5 pav. Naudoti hermetiniai, 40 μL talpos aliuminio tigliai. Naudojant analitines svarstykles į tiglius buvo pasverta nuo 5 iki 9 mg plėvelės. Temperatūros keitimo greitis aparate – 10 °C/min. Bandiniai kaitinti nuo -50 °C iki 200 °C temperatūros, 1 minutę užlaikoma ties 200 °C, po to atšaldomi iki -50

°C ir vėl kaitinama nuo -50 °C iki 200 °C ir 1 minutę užlaikoma, tyrimas atliekamas azoto dujų aplinkoje. Nustatyti bioskaidaus polimero lydymosi temperatūrai naudojama antro kaitinimo kreivė, o nustatyti kristalizacijos temperatūrai naudojama aušinimo kreivė. Iš kreivių buvo apskaičiuotas plėvelių kristališkumas, naudojant 2.1 lygtį [47].

$$\chi_c = \frac{(\Delta H_m - \Delta H_{cc})}{\Delta H_m^0} \cdot 100 \% \quad (2.1)$$

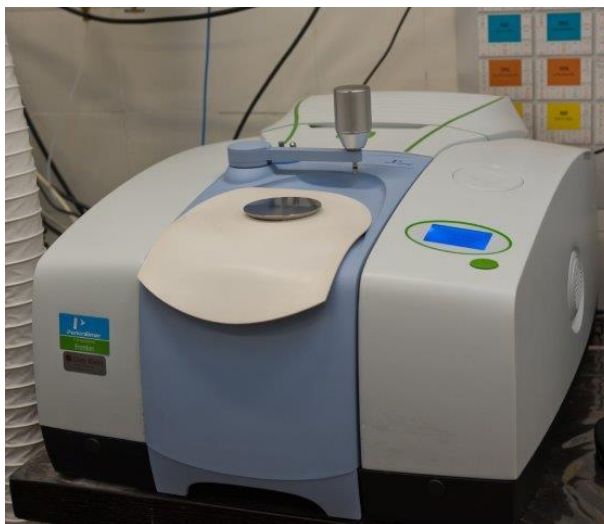
čia: χ_c – kristališkumas (%); ΔH_m – lydymosi entalpija (J/g); ΔH_{cc} – kristalizacijos entalpija (J/g); ΔH_m^0 – lydymosi entalpija, jeigu polimero kristališkumas būtų 100 %. (PHBV = 146 J/g; PLA = 93,17 J/g; PBS = 103,4 J/g) [47].



2.5 pav. DSK 8500 (Hyper-DSC) terminis analizatorius

2.8. Infraraudonosios spektroskopijos analizė

Tiriamieji injekcinio liejimo būdu suformuoti bandiniai charakterizuoti užrašius FT-IR spektrus FT-IR Frontier (Perkin Elmer) prietaisu (žr. 2.6 pav.), naudojant universalųjį visiško atspindžio priedą. Spektrai užrašyti srityje 1 cm⁻¹ žingsniu nuo 4000 cm⁻¹ iki 600 cm⁻¹.



2.6 pav. FT-IR Frontier (Perkin Elmer) prietaisas

2.9. Vilgymo kampo nustatymas

Vandens lašo vilgymo kampo nustatymui atlikti naudotas Biolin Scientific Theta Lite 101 analizatorius, nuotrauka pateikiama 2.7 pav. Maždaug 4 cm skersmens (~20 μ l) distiliuoto vandens lašas užlašinamas ant plėvelių bandinių. Kad būtų didesnis tyrimo tikslumas, bandymas pakartojamas bent du kartus kiekvienam bandiniui.



2.7 pav. Biolin Scientific Theta Lite 101 analizatorius, naudotas tiriant vilgumo kampą.

2.10. Mikroskopijos tyrimas

Naudojant aukštos skiriamosios gebos skenuojančiu elektroniniu mikroskopu su „Šotki“ tipo elektronų patranka FEI Quanta 200 FEG, gautos plėvelių SEM nuotraukos. Aparatūros nuotrauka pateikiama 2.8 pav.



2.8 pav. FEI Quanta 200 FEG elektroninis mikroskopas, naudotas SEM nuotraukoms padaryti

2.11. Rezultatų tikslumo įvertinimas

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

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}, \quad (2.2)$$

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

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}, \quad (2.3)$$

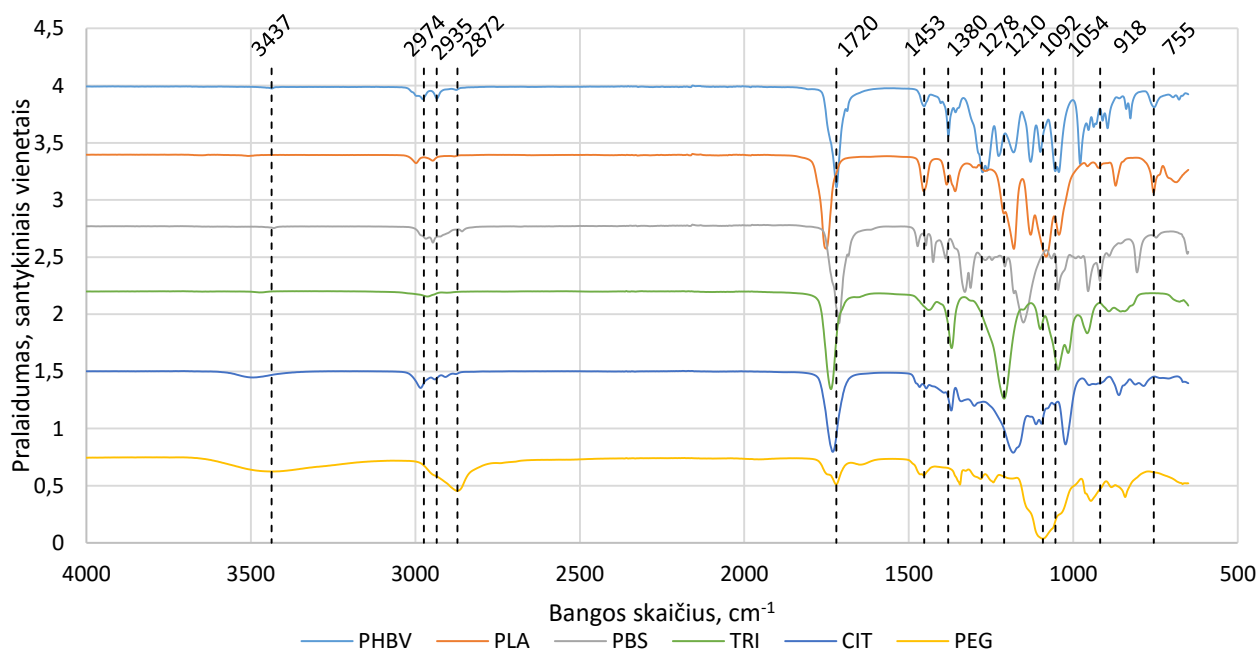
čia: $x_i - \bar{x}$ – atsitiktinio rezultato nuokrypis nuo aritmetinio vidurkio.

3. Rezultatai ir jų aptarimas

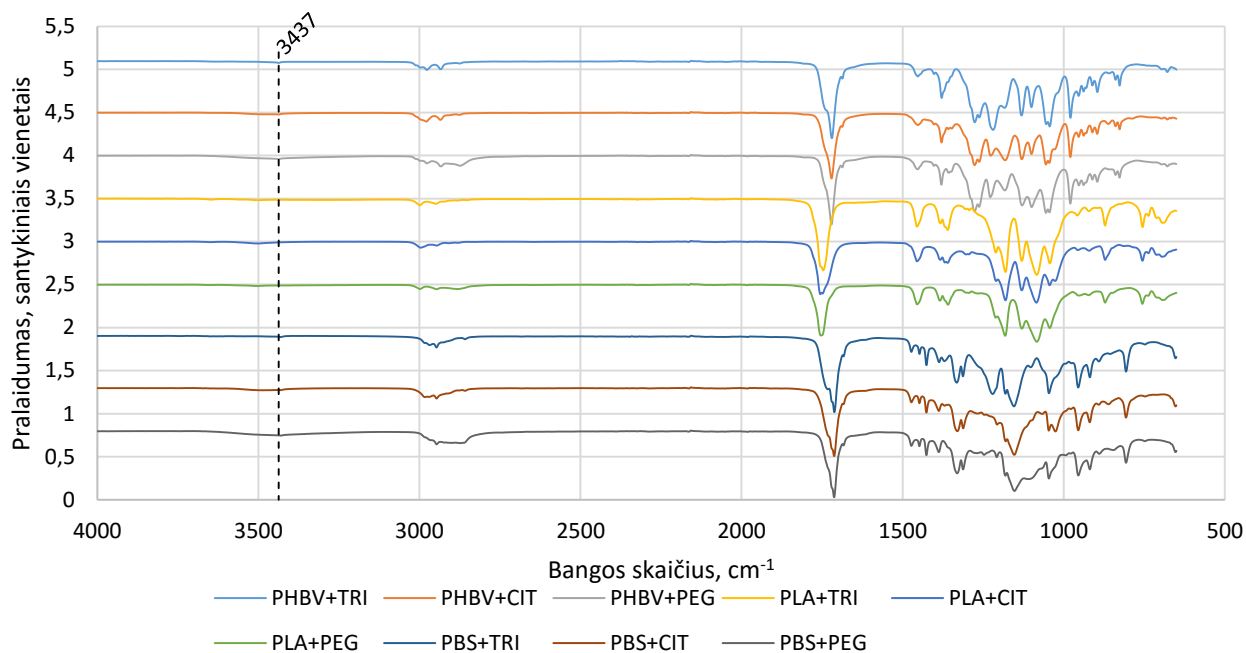
3.1. Infraraudonosios spektroskopijos tyrimas

Suformuotoms iš įvairių tirpalų plėvelėms buvo atliktas infraraudonosios spektroskopijos (FT-IR) tyrimas, užrašyti plėvelių spektrai bandinių cheminei sudėčiai įvertinti. Tai tyrimo metodas, kuomet per bandinį sklindanti IR spinduliuotė yra absorbuojama arba yra praleidžiama. Veikiamos IR spinduliuotės molekulės virpa ir absorbuoja spinduliuotę, skirtingos molekulinės sandaros lemia tik tai molekulės grupei būdingą virpėjimo dažnį, o tuo pačiu ir tik jai būdingą spinduliuotės sugertį. Visi šie virpesiai matomi spektre. Tyrimo metu spektrai buvo užrašinėjami esant nustatytam nuo 600 iki 4000 cm^{-1} bangos ilgio intervalui.

FT-IR tyrimas buvo atliktas plėvelėms, suformuotoms iš gryną bioskaidžių polimerų (PHBV; PLA; PBS), gryniems plastifikatoriams (TRI; CIT; PEG), taip pat plėvelėms, suformuotoms iš plastifikuotų polimerų ir plėvelių iš bioskaidžių polimerų mišinių. Tyrimo metu gauti spektrai pateikiami 3.1, 3.2 ir 3.3 pav., o juose identifikuotos smailės pateikiamos 3.1 lentelėje.



3.1 pav. Plėvelių iš gryną bioskaidžių poliesterių (PHBV; PLA; PBS) ir gryną plastifikatorių infraraudonosios spektroskopijos grafikai



3.2 pav. Plėvelių iš plastifikuotų bioskaidžių poliesterių infraraudonosios spektroskopijos grafikai

3.1 lentelė. Plėvelių iš grynų bioskaidžių poliesterių (PHBV; PLA; PBS) ir grynų plastifikatorių identifikuotos funkcinės grupės

Bangos skaičius, cm^{-1}	Funkcinė grupė	Virpesių tipas	Randami junginiuose
755 ir 1129	C-H	deformaciniai	PLA
918	C-OH	valentiniai	PBS
1045	-O-C-C-	valentiniai	PBS
1054 ir 1278	C-O	valentiniai	PHBV
1082 ir 1180	C-O-C	valentiniai	PLA
1092	C-O-H	valentiniai	PEG
1151 ir 1267	C-O-C	valentiniai	PBS
1210 ir 1182 (CIT)	O-C=O	valentiniai	Visi, išskyrus PEG
1329	-CH ₂ -	deformaciniai	PBS
1358	CH-COC	valentiniai	PLA
1380 ir 1453	C-H	deformaciniai	PHBV
1384	CH-CH ₃	valentiniai	PLA
1454	-CH ₃	valentiniai	PLA
1472	C-H	deformaciniai	PBS
1711	C=O	valentiniai	PBS
1720	C=O	valentiniai	Visi, išskyrus PEG
1750	C=O	valentiniai	PLA
2872	C-H	valentiniai	PEG ir PHBV
2946	C-H	valentiniai	PBS
2947	C-H	valentiniai	PLA

3.1 lentelės tęsinys

2997	-CH ₃	valentiniai	PLA
2974 ir 2935	C-H	valentiniai	PHBV
3437 ir 3492 (CIT)	-OH	valentiniai	PEG ir CIT

Poli(3-hidroksibutirato-*ko*-3-hidroksivaleratai) būdingos smailės yra ties 1054 cm⁻¹, 1278 cm⁻¹, 1380 cm⁻¹, 1453 cm⁻¹ ir 1720 cm⁻¹. Smailės, esančios ties 1054 ir 1278 cm⁻¹ bangos skaičiumi, priskiriamos C-O valentiniams virpesiams, ties 1380 cm⁻¹ ir 1453 cm⁻¹ bangos skaičiumi fiksuojami virpesiai yra deformaciniai C-H virpesiai, o ties 1720 cm⁻¹ yra C=O grupės valentiniai virpesiai.

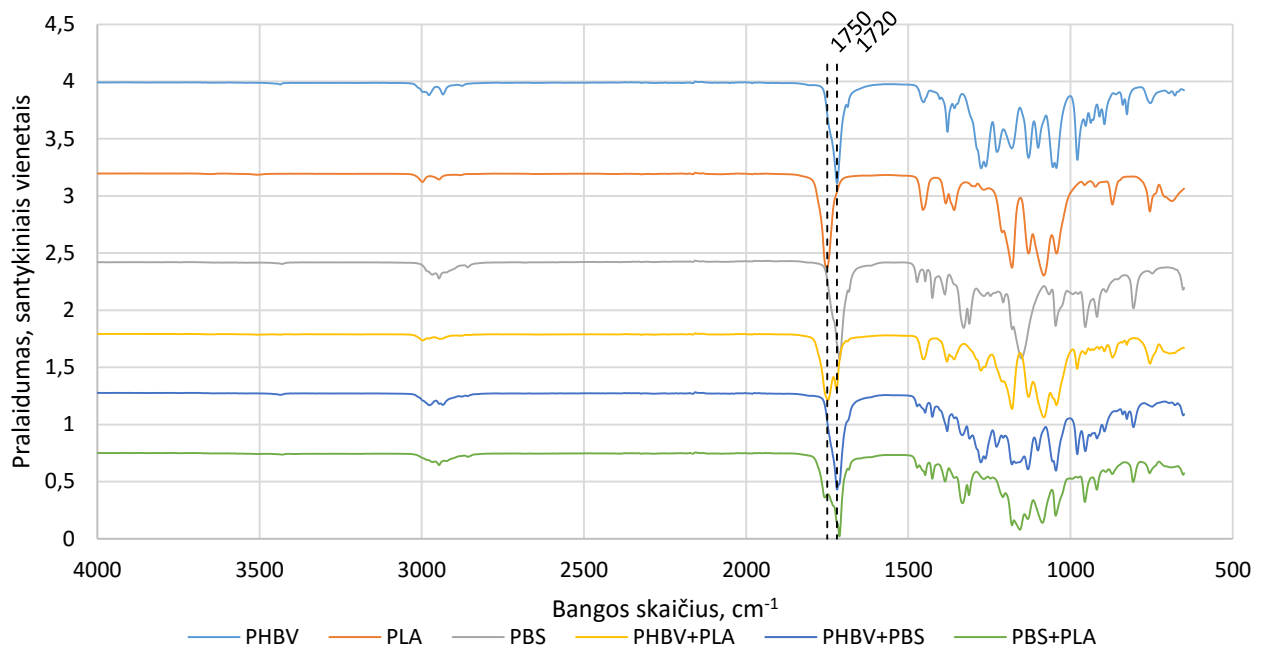
Polilaktidui būdingos smailės yra ties 2997 cm⁻¹, 1750 cm⁻¹, 1454 cm⁻¹, 1384 cm⁻¹, 1180 cm⁻¹, 870 cm⁻¹ bei 755 cm⁻¹ bangos skaičiais. Virpesiai, esantys ties 2997 cm⁻¹, 1454 cm⁻¹, 756 cm⁻¹ bei 1384 cm⁻¹ bangos skaičiumi, priskiriami valentiniams C-H virpesiams, ties 1750 cm⁻¹ yra C=O grupės valentiniai virpesiai, virpesiai ties 1180 cm⁻¹ priskiriami C-O-C valentiniams virpesiams, o ties 870 cm⁻¹ bangos skaičiumi – C-C jungties valentiniai virpesiai.

Poli(butileno sukcinatui) būdingi virpesiai pastebėti esant šiems bangos skaičiams – 1045 cm⁻¹, 1151 cm⁻¹, 1267 cm⁻¹, 1329 cm⁻¹, 1472 cm⁻¹, 1711 cm⁻¹ ir 2946 cm⁻¹. Virpesiai ties 1045 cm⁻¹ priskiriami valentiniams O-C-C virpesiams, smailės ties 1151 cm⁻¹ ir 1267 cm⁻¹ bangos skaičiumi priskiriamos valentiniams C-O-C virpesiams, deformaciniai C-H virpesiai pastebimi ties 1329 cm⁻¹ ir 1472 cm⁻¹, valentiniai C=O virpesiai išryškėja ties 1711 cm⁻¹, o ties 2946 cm⁻¹ valentiniai C-H virpesiai.

Visų bioskaidžių polimerų, jų mišinių su plastifikatoriais ir visuose, išskyrus polietilenglikolį, plastifikatoriuose matyti smailė, kuri būdinga junginiam, kuriuose yra valentiniai C=O grupės virpesiai. Priklausomai nuo polimero, šios grupės virpesiai pastebi intervale nuo 1711 iki 1750 cm⁻¹.

Trietilcitrata ir polietilenglikolyje, atitinkamai ties 3492 cm⁻¹ ir 3437 cm⁻¹ bangos skaičiumi, pastebimi virpesiai, priskiriami -OH funkcinės grupės valentiniams virpesiams.

Plėvelių, kurios buvo plastifikuotos su polietilenglikoliu, spektruose pastebimi nežymūs virpesiai ties 3437 cm⁻¹ bangos ilgiu, tai parodo, kad mišinyje yra -OH funkcinė grupė. Dėl gryname trietilcitrata mažo -OH funkcinės grupės kiekio, polimeruose su šiuo plastifikatoriumi šios funkcinės grupės virpesiai praktiškai nefiksuojami.



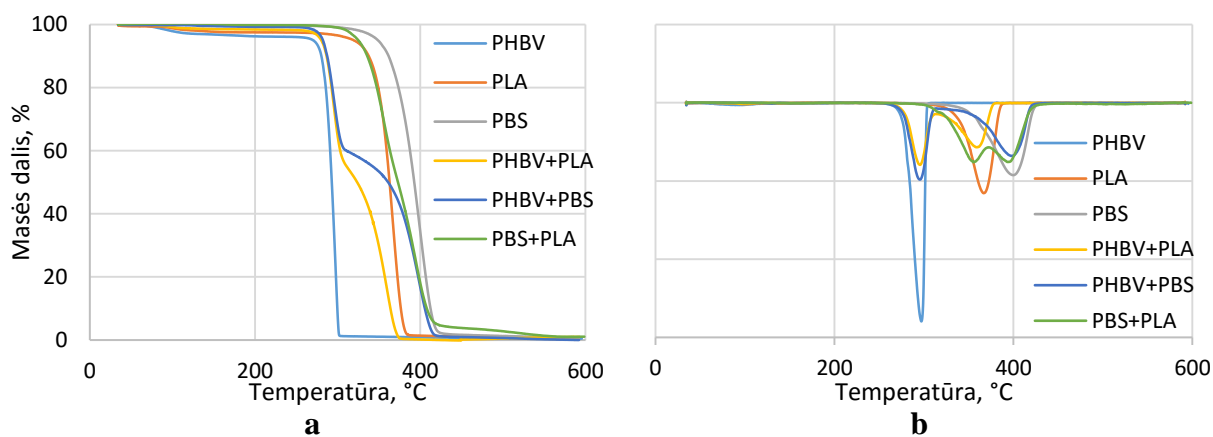
3.3 pav. Plėvelių iš grynų bioskaidžių poliesterių (PHBV, PLA, PBS) ir jų tarpusavio mišinių infraraudonosios spektroskopijos grafikai

Dviejų skirtingų bioskaidžių polimerų mišinio infraraudonosios spektroskopijos spektruose matome jų molekulei būdingų grupių virpesius. Šie spektrai pateikiami 3.3 paveiksle. Mišiniuose, kur vienas iš polimerų yra polilaktidas, pastebimas skirtumas C=O grupės valentiniuose virpesiuose. Dėl to, kad šios grupės virpesiai PLA molekulėje pastebimi esant kitokiam bangos ilgiui, jis matomas ir polimerų mišinių spektre. Tokiame spektre smailę sudaro du pikai, pvz., PHBV ir PLA mišinio spektre smailė, kuri yra C=O grupės virpėjimo zonoje, turi du pikus: 1720 cm^{-1} ir 1750 cm^{-1} , atitinkamai pirmasis priskiriamas PHBV, o antrasis PLA. Toks pats atvejis matomas PBS ir PLA mišinyje.

Apibendrinus infraraudonosios spektroskopijos tyrimo duomenis, matome, kad bioskaidžių polimerų molekulei būdingų virpesių spektrai praktiškai nesiskiria, kai polimerus plastifikuojame. Pastebimas skirtumas naudojant polietilenglikolį dėl jame esančių -OH funkcinių grupių, kurios valentiniai virpesiai matomi ir su šiuo plastifikatoriumi suformuotų plėvelių spektruose. Polimerų mišiniuose akivaizdūs skirtumas matomas mišiniuose su PLA, kur C=O grupės virpesių smailėje atsiranda du pikai. Vienas iš jų priklauso vienam iš mišinyje esančių polimerų, o antrasis – polilaktidui. Matome, kad mišinyje tikrai yra du skirtingi polimerai.

3.2. Termogravimetrinė analizė

Suformuotų plėvelių bandiniai tirti termogravimetrinės analizės (TGA) būdu azoto dujų aplinkoje. Rezultatai pateikiami 3.4, 3.5, 3.6 ir 3.7 paveiksluose, bei 3.2 ir 3.3 lentelėse.



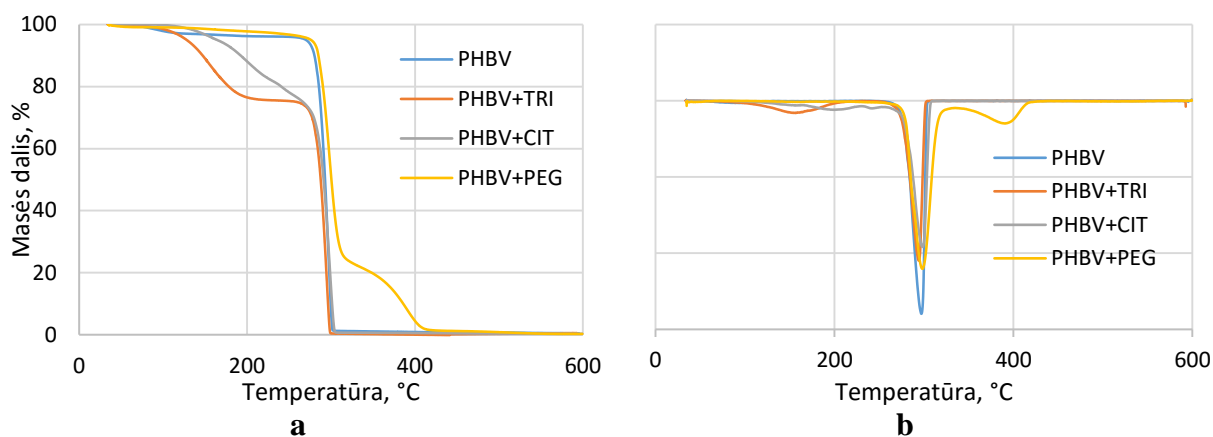
3.4 pav. (a) Plėvelių iš bioskaidžių poliesterių bei jų tarpusavio mišinių termogravimetrinės analizės kreivės, (b) TGA kreivių išvestinės

3.2 lentelė. Grynų bioskaidžių polimerų bei jų tarpusavio mišinių terminės destrukcijos charakteringi parametrai

Bioskaidus polimeras	PHBV	PLA	PBS	PHBV+PLA		PHBV+PBS		PBS+PLA	
Destrukcijos temperatūra, °C	285	347	369	284	340	283	371	331	
Intensyviausia polimero terminio skilimo temperatūra, °C	297	367	400	295	362	296	399	355	395
Masės dalis ties 600°C, %	0,46	0,20	0,69	0,00		0,01		1,06	

3.4 pav. bei 3.2 lentelėje pateikiamos grynų bioskaidžių polimerų ir jų mišinių termogravimetrinės analizės kreivės. Nuo 0 iki 285 °C temperatūros nepastebimi jokie masės pokyčiai arba jie labai nežymūs. Žemiausioje temperatūroje destrukcija pradeda vykti poli(3-hidroksibutirato-*ko*-3-hidroksivalerato) plėvelės atveju, šis bandinys mažiausiai termiškai stabilus. Šio polimero terminio skilimo temperatūra 285 °C, o intensyviausiai ji vyksta 297 °C temperatūroje. Didžiausia destrukcijos temperatūra pasižymėjo poli(butileno sukcinatas), jis termiškai stabiliausias. Jo terminio skilimo temperatūra 369 °C, intensyviausiai ji vyko 400 °C temperatūroje. Polilaktidas taip pat pasižymėjo santykinai dideliu terminiu stabilumu, jo destrukcijos temperatūra 347 °C, o intensyviausiai terminis skilimas vyksta 367 °C temperatūroje.

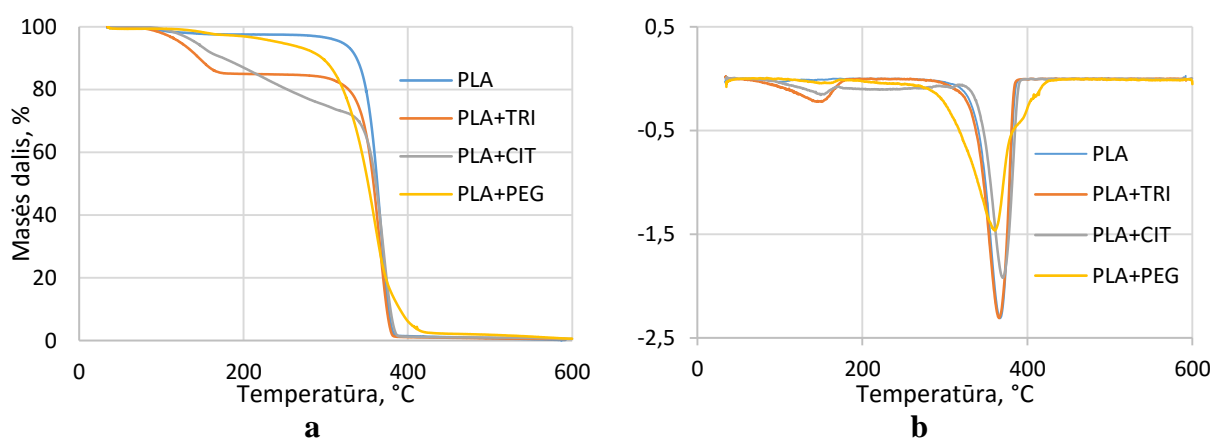
Bioskaidžių polimerų mišiniuose dvi atskiros destrukcijos temperatūros akivaizdžiai buvo matomos PHBV ir PLA, bei PHBV ir PBS mišinių plėvelių termogravimetrinės analizės kreivėse. Nustatyti dvi atskiras temperatūras galima buvo dėl gana didelio grynų polimerų destrukcijos temperatūrų skirtumo. Nustatytos mišinyje buvusių polimerų destrukcijos temperatūros beveik nesiskyrė nuo grynų polimerų. Kadangi PBS ir PLA terminio skilimo temperatūros yra labai panašios, skirtumas 22 °C, todėl liestinių metodu buvo nustatyta tik viena destrukcijos temperatūra (331 °C). Tačiau išvedus kreivės išvestinę, buvo nustatytos dvi temperatūros, kuriose intensyviausiai vyko terminis skilimas. Iš to galima spręsti, kad pirmoji (355 °C) priskiriama mažiau termiškai stabiliam polilaktidui, o antroji (395 °C) stabilesniam poli(butileno sukcinatui).



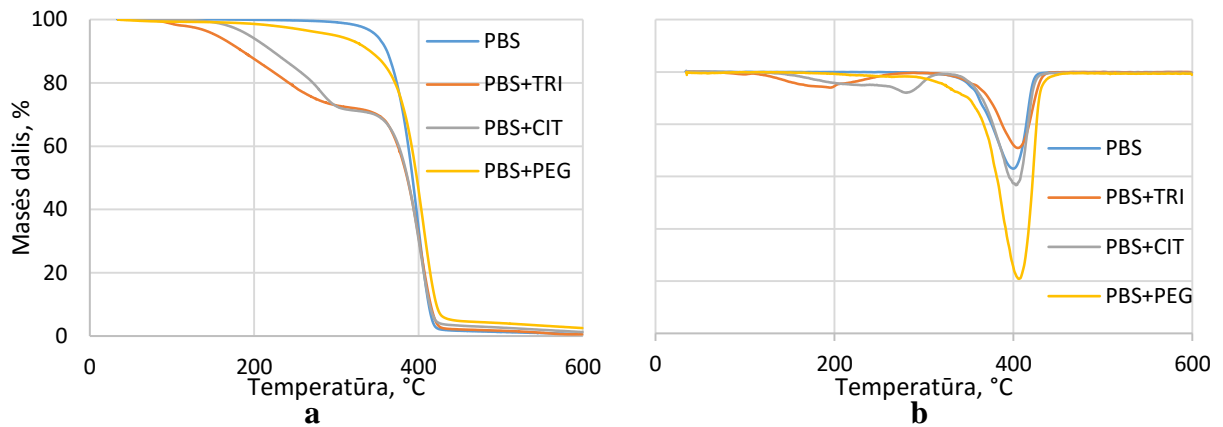
3.5 pav. (a) Plėvelių iš poli(3-hidroksibutirato-*ko*-3-hidroksivalerato) ir jo mišinių su plastifikatoriais termogravimetrinės analizės kreivės, (b) TGA kreivių išvestinės

3.3 lentelė. Plastifikuotų bioskaidžių polimerų terminės destrukcijos charakteringi parametrai

Bioskaidus polimeras	Destrukcijos temperatūra, °C	Intensyviausia plastifikatoriaus garavimo arba terminio skilimo temperatūra, °C	Masės dalis ties 600°C, %
PHBV+TRI	284	157	0,00
PHBV+CIT	286	200	0,43
PHBV+PEG	286	391	0,25
PLA+TRI	345	151	0,55
PLA+CIT	353	150	0,70
PLA+PEG	324	360	0,52
PBS+TRI	345	151	0,55
PBS+CIT	353	150	0,70
PBS+PEG	324	360	0,52



3.6 pav. (a) Plėvelių iš polilaktido ir jo mišinių su plastifikatoriais termogravimetrinės analizės kreivės, (b) TGA kreivių išvestinės



3.7 pav. (a) Plėvelių iš poli(butileno sukcinato) ir jo mišinių su plastifikatoriais termogravimetrinės analizės kreivės, (b) TGA kreivių išvestinės

3.5 pav. bei 3.3 lentelėje pateikiamos poli(3-hidroksibutirato-*ko*-3-hidroksivalerato) ir jo mišinių su plastifikatoriais termogravimetrinės analizės kreivės. Priešingai nei su grynais polimerais ir jų mišiniais, šiose kreivėse masės pokyčiai pradeda matytis žymiai žemesnėje temperatūroje. Mišinyje su triacetinu jau šiek tiek virš 100 °C matomas masės mažėjimas, kuris vyksta dėl plastifikatoriaus garavimo. Garavimas su triacetinu intensyviausiai vyko esant 157 °C temperatūrai. Iš kreivių matyti, kad trietilcitratas yra stabilesnis, o nustatyta intensyviausia garavimo temperatūra 200 °C. PHBV plėvelių su polietilenglikoliu termogravimetrinėse kreivėse matome, kad plastifikatorius yra stabilesnis už patį polimerą ir tik po PHBV destrukcijos vyksta polietilenglikolio terminis skilimas, intensyviausiai tai vyksta 391 °C temperatūroje.

3.6 pav. bei 3.3 lentelėje pateikiamos polilaktido ir jo mišinių su plastifikatoriais termogravimetrinės analizės kreivės. Plėvelės su triacetinu kreivėje matome, kad plastifikatorius pradeda garuoti panašioje temperatūroje, kaip ir PHBV su triacetinu. Intensyviausiai garavimas vyksta 151 °C temperatūroje. Su trietilcitratu plastifikuotos plėvelės TGA kreivėje matome, kad pasiekus 100 °C vyksta masės mažėjimas dėl palaipsniui vykstančio plastifikatoriaus garavimo. Intensyviausiai garavimas vyksta 150 °C temperatūroje. Dėl santykinai didesnės PLA destrukcijos temperatūros ir didelės polietilenglikolio terminio skilimo temperatūros kreivėje nebuvo aiškiai matomi du atskiri masės mažėjimo virsmai. Išvedus išvestinę pastebėta, kad intensyviausiai destrukcija vyko 360 °C temperatūroje. Tai temperatūra, artima polietilenglikolio terminiam skilimui ir PLA destrukcijai, todėl galima manyti, kad polimero ir plastifikatoriaus skilimai vyksta tuo pačiu metu, o intensyviausiai vyksta toje pačioje temperatūroje, nes išvestinėje buvo matoma tik ši temperatūra.

3.7 pav. bei 3.3 lentelėje pateikiamos poli(butileno sukcinato) ir jo mišinių su plastifikatoriais termogravimetrinės analizės kreivės. Kaip ir prieš tai buvusiais atvejais, nuo 100 °C matomi masės mažėjimo virsmai. Anksčiausiai, kaip ir su PHBV ir PLA plėvelėmis, pradeda garuoti triacetinas, nors šiuo atveju intensyviausia garavimo temperatūra yra didesnė (195 °C). Taip pat ir su trietilcitratu, intensyviausia temperatūra yra aukščiausia ir siekia 280 °C. Dėl to, kad polietilenglikolio terminio skilimo, o PBS destrukcijos temperatūros yra labai artimos, kreivėje nesimatė atskirų masės mažėjimo virsmų. Išvestinėje taip pat buvo matoma tik viena intensyviausia skilimo temperatūra, kuri yra 406 °C, ji irgi yra didžiausia lyginant su kitais dviem su polietilenglikoliu plastifikuotais polimerais.

Apibendrinant termogravimetrinės analizės duomenis galima daryti išvadą, kad plastifikuojant polimerus, jų destrukcijos temperatūra žymiai nepasikeičia. Labiausiai ji svyravo plastifikuojant polilaktidą (nuo 324 iki 353 °C). Mažiausiai svyravo plastifikuojant poli(3-hidroksibutirato-*ko*-3-hidroksivalero) plėveles (nuo 284 iki 286 °C). Triacetinas ir trietilcitratas išgaruodavo iki polimero destrukcijos, o polietilenglikolis arba suskildavo vėliau už polimerą, arba skildavo kartu su juo. Bioskaidžių polimerų mišinių kreivėse buvo matomi keli masės mažėjimo virsmai, kai skirtumas tarp polimerų destrukcijos temperatūros buvo gana didelis, o kai skirtumas buvo panašus, buvo matomas tik vienas virsmas.

3.3. Diferencinės skenuojančiosios kalorimetrijos tyrimas

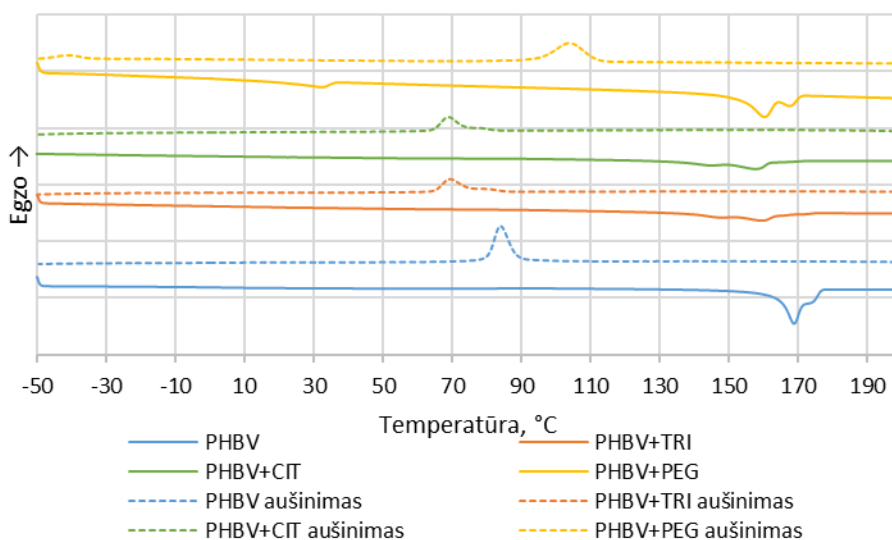
Poli(3-hidroksibutirato-*ko*-3-hidroksivaleratas), polilaktidas ir poli(butileno sukcinatas) yra pusiau kristaliniai polimerai. Šių polimerų fizikinės, mechaninės ir terminio atsparumo savybės labai priklauso nuo jų kristališkumo, todėl svarbu ištirti šių plėvelių komponentų parametras ir jo pokytį kuomet polimerai maišomi tarpusavyje arba su įvairiais priedais [48]. Šiai charakteristikai tirti pasitelktas diferencinės skenuojančiosios kalorimetrijos (DSC) metodas. Antrojo kaitinimo ir aušinimo kreivės pateikiamos 3.8 – 3.11 paveiksluose, o rezultatai 3.4 – 3.8 lentelėse.

Išnagrinėjus duomenis, matome, kad gryno PHBV lydymosi temperatūra yra 168 °C, o kristalizacijos temperatūra 84 °C. Plastifikuotose šio bioskaidaus polimero plėvelių DSC kreivėse matomi nežymūs lydymosi temperatūros ir aiškūs kristalizacijos temperatūros pokyčiai. Plėvelėse su triacetinu lydymosi temperatūra sumažėjo iki 159 °C, o kristalizacijos temperatūra sumažėjo iki 69 °C. Su trietilcitratu atitinkamai sumažėjo iki 158 °C ir iki 67 °C. Didžiausią poveikį kristalizacijos temperatūrai turėjo polietilenglikolis – su šiuo plastifikatoriumi ji net padidėjo iki 104 °C, o lydymosi temperatūra sumažėjo mažiausiai iki 160 °C. Šioje antrojo kaitinimo kreivėje taip pat matomas polietilenglikolio lydymasis ties 32 °C. Plastifikavimas turėjo įtakos ir polilaktido plėvelių savybėms. Nustatytos plėvelių iš gryno PLA lydymosi ir kristalizacijos temperatūros atitinkamai 175 °C ir 104 °C. Didžiausią įtaką kristalizacijos temperatūrai turėjo trietilcitratas – temperatūra sumažėjo iki 83 °C, o lydymosi sumažėjo iki 159 °C. Nežymiai kristalizacijos temperatūra pasikeitė naudojant polietilenglikolį – padidėjo iki 106 °C, o lydymasis sumažėjo iki 167 °C temperatūros. Naudojant triacetiną kristalizacijos ir lydymosi temperatūros atitinkamai sumažėjo iki 93 °C ir 165 °C. Kaip ir PHBV plėvelių DSC kreivėse, PLA su polietilenglikoliu antrojo kaitinimo kreivėje matoma šio plastifikatoriaus lydymosi temperatūra, kuri yra ties 31 °C. Poli(butileno sukcinato) plėvelių lydymosi ir kristalizacijos temperatūros plastifikavimas santykinai turėjo mažiausią įtaką. Plėvelių iš gryno PBS temperatūros atitinkamai yra 114 °C ir 76 °C. Naudojant polietilenglikolį nežymiai pasikeitė tik lydymosi taškas, jo temperatūra sumažėjo 2 °C, o kristalizacijos temperatūra nepakito. Šioje kreivėje taip pat matoma polietilenglikolio lydymosi temperatūra ties 33 °C. Plastifikuojant PBS plėveles su trietilcitratu bei triacetinu, abiem atvejais lydymosi temperatūra sumažėjo iki 107 °C, o kristalizacijos temperatūra atitinkamai sumažėjo iki 66 °C ir 68 °C.

Iš DSC kreivių taip pat buvo paskaičiuotos lydymosi bei kristalizacijos entalpijų ΔH vertės, rezultatai pateikiami (3.4 – 3.8) lentelėse. Iš šių duomenų matyti, kad visais atvejais plastifikuotų polimerų lydymosi entalpijos, lyginant su grynais polimerais, sumažėjo. Labiausiai šis pokytis matomas PHBV ir PLA plėvelėse, kurios buvo plastifikuotos su trietilcitratu – atitinkamai entalpija sumažėjo 24 J/g ir 25 J/g. PHBV plėvelėse su triacetino ir polietilenglikolio plastifikatoriais lydymosi entalpija mažesnė po 22 J/g, PLA plėvelėse atitinkamai sumažėjo po 16 J/g ir 11 J/g. Poli(butileno

sukcinato) plėvelių atveju didžiausią įtaką lydymosi entalpijos pokyčiui turėjo triacetinas – sumažėjo nuo 76 J/g iki 62 J/g, su trietilcitratu ir polietilenglikoliu atitinkamai sumažėjo po 6 J/g ir 5 J/g.

Kristalizacija – egzoterminis virsmas, kurio metu energija yra išsiskiriama. Šio proceso metu visose plastifikuotose PHBV plėvelėse išsiskyrusios energijos kiekis sumažėjo – su triacetinu iki 40 J/g, su trietilcitratu iki 38 J/g, o su polietilenglikoliu sumažėjo mažiausiai – iki 51 J/g. PLA plėvelėse jis padidėjo iki 34 J/g su polietilenglikoliu, iki 26 J/g su triacetinu, o su trietilcitratu nepakito ir išliko 20 J/g. Plastifikuotose PBS plėvelėse kristalizacijos metu išsiskyręs energijos kiekis visais atvejais sumažėjo. Su triacetinu ir trietilcitratu sumažėjo iki 48 J/g, o su polietilenglikoliu sumažėjo iki 51 J/g.



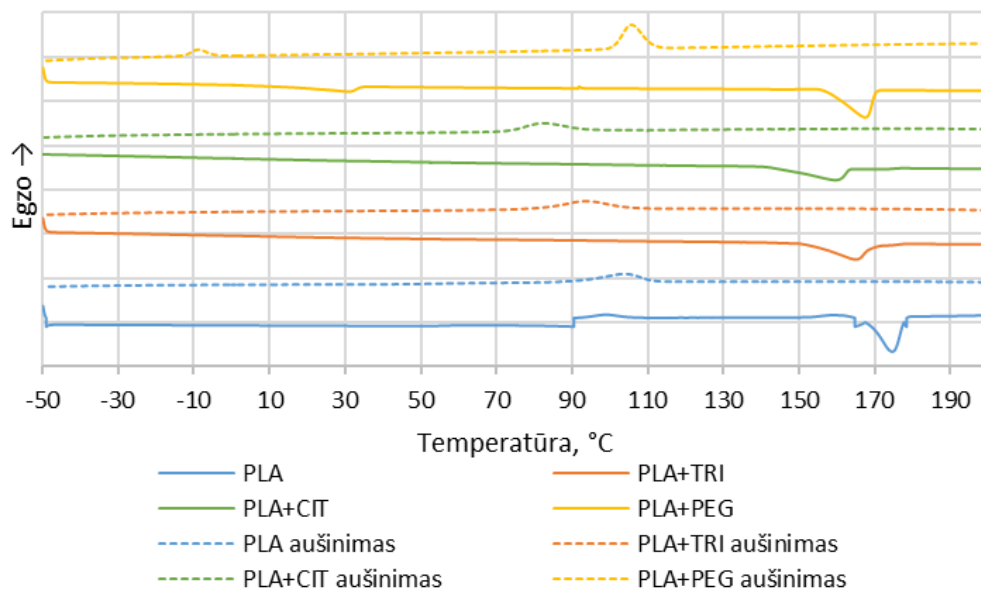
3.8 pav. Plėvelių iš poli(3-hidroksibutirato-*ko*-3-hidroksivalerato) ir jo mišinių su plastifikatoriais diferencinės skenuojančiosios kalorimetrijos (DSC) antro kaitinimo ir aušinimo kreivės

3.4 lentelė. Plėvelių iš bioskaidžių poliesterių parametrai, nustatyti iš DSC antro kaitinimo ir aušinimo kreivių

Polimeras	PHBV	PLA	PBS
Lydymosi ΔH_m , J/g	76	54	76
Lydymosi temperatūra, °C	168	175	114
Kristalizacijos temperatūra, °C	84	104	76
Kristalizacijos ΔH_{kr} , J/g	-52	-20	-61
Apskaičiuotas kristališkumas, %	16,44	36,49	14,51

3.5 lentelė. Plėvelių iš plastifikuoto poli(3-hidroksibutirato-*ko*-3-hidroksivalerato) parametrai, nustatyti iš DSC antro kaitinimo ir aušinimo kreivių

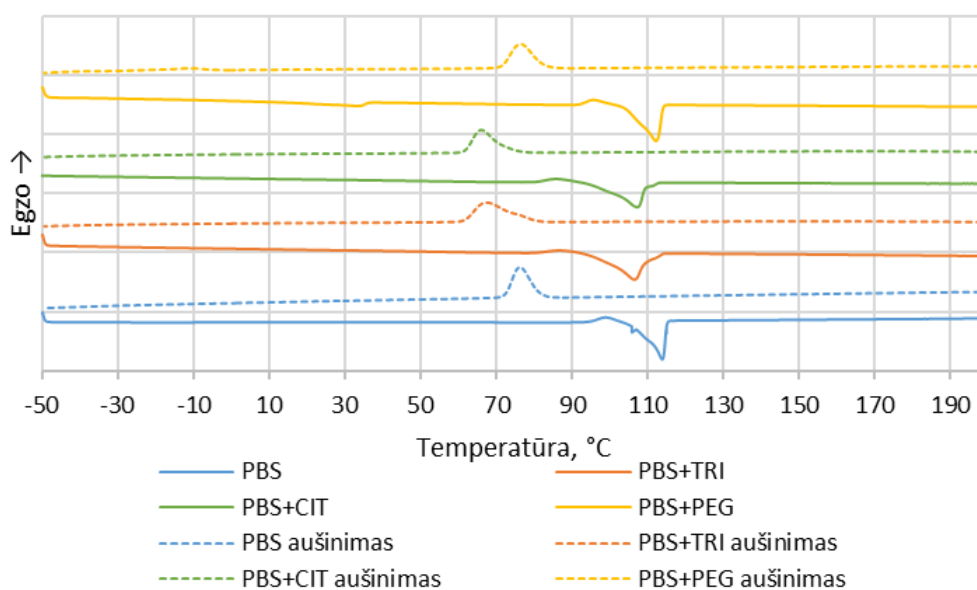
Polimeras su plastifikatoriumi	PHBV+TRI	PHBV+CIT	PHBV+PEG
Lydymosi ΔH_m , J/g	54	52	54
Lydymosi temperatūra, °C	159	158	160
Kristalizacijos temperatūra, °C	69	67	104
Kristalizacijos ΔH_{kr} , J/g	-40	-38	-51
Apskaičiuotas kristališkumas, %	9,59	9,59	2,05



3.9 pav. Plėvelių iš polilaktido ir jo mišinių su plastifikatoriais diferencinės skenuojančiosios kalorimetrijos (DSC) antro kaitinimo ir aušinimo kreivės

3.6 lentelė. Plėvelių iš plastifikuoto polilaktido parametrai, nustatyti iš DSC antro kaitinimo ir aušinimo kreivių

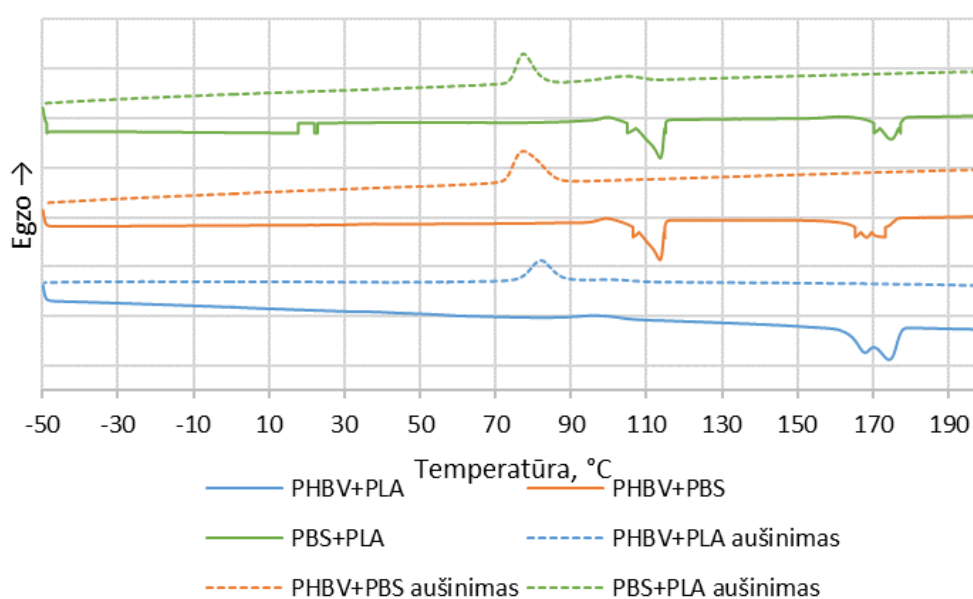
Polimeras su plastifikatoriumi	PLA+TRI	PLA+CIT	PLA+PEG
Lydymosi ΔH_m , J/g	38	29	43
Lydymosi temperatūra, °C	165	159	167
Kristalizacijos temperatūra, °C	93	83	106
Kristalizacijos ΔH_{kr} , J/g	-26	-20	-34
Apskaičiuotas kristališkumas, %	12,88	9,66	9,66



3.10 pav. Plėvelių iš poli(butileno sukcinato) ir jo mišinių su plastifikatoriais diferencinės skenuojančiosios kalorimetrijos (DSC) antro kaitinimo ir aušinimo kreivės

3.7 lentelė. Plėvelių iš plastifikuoto poli(butileno sukcinato) parametrai, nustatyti iš DSC antro kaitinimo ir aušinimo kreivių

Polimeras su plastifikatoriumi	PBS+TRI	PBS+CIT	PBS+PEG
Lydymosi ΔH_m , J/g	62	70	71
Lydymosi temperatūra, °C	107	107	112
Kristalizacijos temperatūra, °C	68	66	76
Kristalizacijos ΔH_{kr} , J/g	-48	-48	-51
Apskaičiuotas kristališkumas, %	13,54	21,28	19,34



3.11 pav. Plėvelių iš bioskaidžių poliesterių mišinių diferencinės skenuojančiosios kalorimetrijos (DSC) antro kaitinimo ir aušinimo kreivės

3.8 lentelė. Plėvelių iš bioskaidžių poliesterių mišinių parametrai, nustatyti iš DSC antro kaitinimo ir aušinimo kreivių

Polimerų mišinys	PHBV+PLA		PHBV+PBS		PBS+PLA	
Lydymosi ΔH_m , J/g	56		43	23	40	24
Lydymosi temperatūra, °C	168	174	114	168	114	175
Kristalizacijos temperatūra, °C	82		77		77	104
Kristalizacijos ΔH_{kr} , J/g	-25		-54		-32	-10

3.11 paveiksle ir 3.8 lentelėje pateikiami bioskaidžių plastikų mišinių DSC rezultatai. Duomenų kreivėse matomos dvi lydymosi temperatūros. PHBV ir PLA mišinyje dėl panašių grynų polimerų lydymosi temperatūrų jų smailės iš dalies persidengia, tačiau galima išskirti du smailių maksimumus

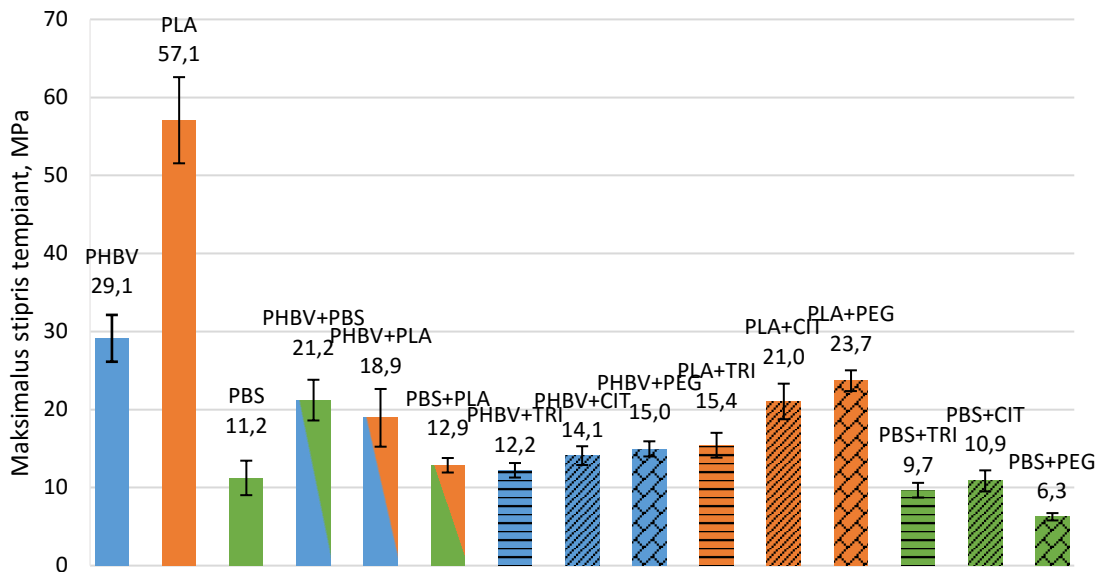
ties 168 °C ir 174 °C. Mišinyje buvusio PHBV lydymosi temperatūra nesiskyrė nuo gryno polimero lydymosi temperatūros, o PLA taip pat praktiškai nepakito – mažesnė tik 1 °C. Dėl skirtingų lydymosi temperatūrų PHBV ir PBS mišinio DSC kreivėje smailės nepersidengia ir yra aiškiai matomos ties 114 °C ir 168 °C. Temperatūros nesiskyrė nuo grynų polimerų. Taip pat ir PBS, ir PLA mišinyje, matomos dvi smailės – ties 114 °C ir 175 °C, o temperatūros nesiskyrė nuo grynų polimerų. PHBV ir PLA bei PHBV ir PBS mišinio DSC kreivėse matoma tik viena kristalizacijos smailė, atitinkamai – ties 82 °C ir 77 °C. Pirmoji artima gryno PHBV kristalizacijai, o antroji gryno PBS. PBS ir PLA mišinio kreivėje matomos dvi kristalizacijos smailės, ties 77 °C ir 104 °C, abi temperatūros yra tokios pačios kaip ir grynų PBS ir PLA polimerų.

Kaitinant, lydymosi metu sunaudotas energijos kiekis PHBV ir PLA mišinyje siekia 56 J/g ir yra mažesnis nei gryno PHBV bei 2 J/g didesnis nei gryno PLA. PHBV ir PBS mišinyje šis rodiklis yra 66 J/g ir jis mažesnis nei gryno PHBV ir gryno PBS plėvelėse. Aušinant vykstančios kristalizacijos metu, PBS ir PLA mišinio atveju išsiskyręs energijos kiekis lygus 64 J/g, o tai yra 12 J/g mažiau nei gryno PBS plėvelėse ir 10 J/g daugiau nei gryno PLA plėvelėse. PHBV ir PLA mišinio plėvelės kristalizacijos metu išsiskyręs energijos kiekis lygus 25 J/g, t. y. 5 J/g daugiau nei gryno PLA plėvelėje ir 27 J/g mažiau nei gryno PHBV plėvelėse. PHBV ir PBS mišinio plėvelės kristalizacijos metu išsiskyręs energijos kiekis 2 J/g didesnis nei gryno PHBV ir 7 J/g mažesnis nei gryno PBS plėvelėse. PBS ir PLA plėvelių mišinio lygus 42 J/g, t. y. 22 J/g daugiau nei gryno PLA ir 19 J/g mažiau nei gryno PBS plėvelėje.

Apibendrinant iš diferencinės skenuojančiosios kalorimetrijos (DSC) antro kaitinimo ir aušinimo kreivių gautus rezultatus galima daryti išvadą, kad didžiausia lydymosi temperatūra pasižymėjo PLA plėvelė (175 °C), mažiausia PBS plėvelė (114 °C). Taip pat yra ir su kristalizacijos temperatūra – ji aukščiausia PLA plėvelėje (104 °C), o PBS plėvelės ji buvo mažiausia (76 °C). Pastebėta, kad plastifikuojant bioskaidžius polimerus jų lydymosi bei kristalizacijos temperatūra praktiškai nepakinta. Bioskaidžių polimerų mišinių plėvelėse lydymosi temperatūra nepakinta ir kreivėse matomos mišinyje esančių polimerų lydymosi smailės, tačiau tik PBS+PLA mišinyje buvo matomos dvi kristalizacijos temperatūros, kituose mišiniuose buvo tik po vieną. Galima teigti, kad PBS ir PLA yra prastai suderinami polimerai. Apskaičiuotos kristališkumo vertės rodo, jog plastifikatoriai mažina polimerų kristališkumo laipsnį.

3.4. Mechaninių savybių tyrimas

Norint įvertinti plėvelių stiprumą, elastingumą ir pailgėjimą iki nutrūkimo buvo ištirtos suformuotų plėvelių mechaninės savybės. Matavimų rezultatai pateikiami stulpelinėse diagramose.



3.12 pav. Plėvelių iš bioskaidžių poliesterių, jų tarpusavio mišinių ir bioskaidžių poliesterių mišinių su plastifikatoriais maksimalus stipris tempiant

3.12 pav. pateikiama suformuotų plėvelių maksimalaus stiprio tempiant stulpelinė diagrama. Joje matyti, kad gryni bioskaidūs polimerai, išskyrus poli(butileno sukcinatą) (11,24 MPa), pasižymi santykinai dideliu maksimaliu įtėmpiu, poli(3-hidroksibutirato-*ko*-3-hidroksivalerato) maksimalus įtėmpis siekia 29,13 MPa, o polilaktido net 57,08 MPa. Didelės maksimalaus stiprio tempiant reikšmės parodo, kad medžiaga yra gan tvirta.

Biopolimerų elastingumui padidinti buvo naudojami plastifikatoriai. 3.12 pav. matyti, kad biopolimerų mišiniuose su plastifikatoriais maksimalus stipris tempiant žymiai sumažėjo. PHBV plėvelėse naudojant tris skirtingus plastifikatorius, visais atvejais pastebimas maksimalaus stiprio tempiant sumažėjimas, didžiausia poveikį turėjo plastifikatorius triacetinas – suformuotoje plėvelėje su šiuo priedu maksimalus stipris tempiant sumažėjo iki 12,2 MPa. Kaip priedą naudojant trietilcitrata ir polietilenglikolį, atitinkamai gautos panašios reikšmės 14,1 MPa ir 14,96 MPa.

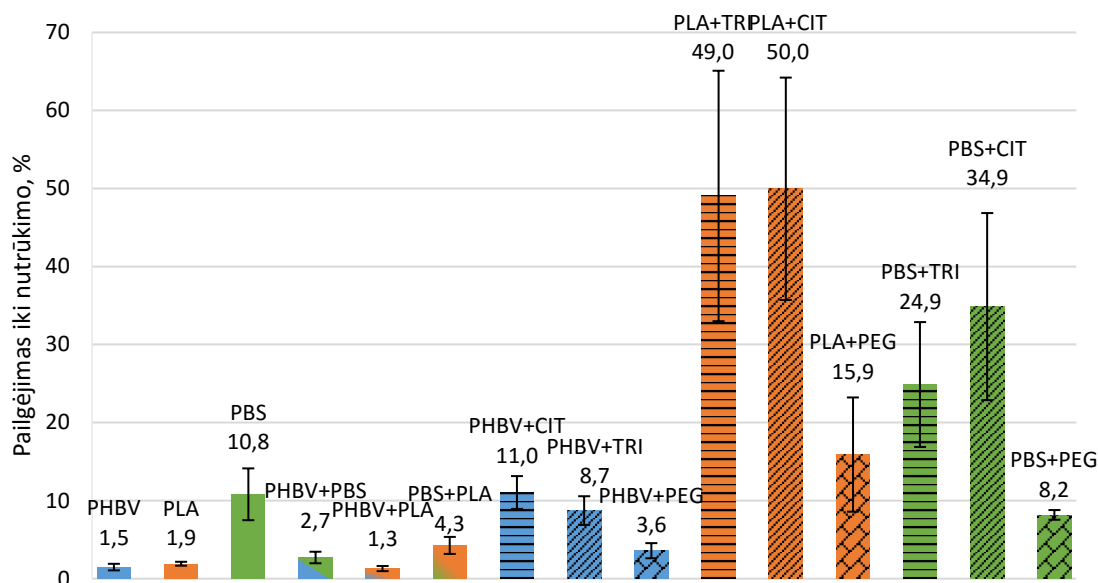
Plėvelėse, suformuotose iš polilaktido, taip pat matomas stiprus maksimalaus stiprio tempiant sumažėjimas. Kaip ir su PHBV plėvelėmis, naudojant tris skirtingus plastifikatorius PLA plėvelių maksimalus stipris tempiant sumažėjo. Didžiausias sumažėjimas vėl matomas mišinyje su triacetinu (15,43 MPa). Reikšmės, gautos naudojant trietilcitrata ir polietilenglikolį, atitinkamai yra 21,04 MPa ir 23,7 MPa.

Poli(butileno sukcinato) plėvelėse, suformuotose iš gryno polimero, maksimalus stipris tempiant lyginant su kitais dviem bioskaidžiais polimerais (PHBV ir PLA) buvo mažiausias. Iš tyrimo duomenų matyti, kad naudojant plastifikatorius, PBS plėvelių maksimalus stipris tempiant dar šiek tiek sumažėjo. Šiuo atveju didžiausias sumažėjimas matomas naudojant trietilcitrato priedą, maksimalus įtėmpis sumažėjo iki 6,26 MPa. Naudojant triacetiną ir polietilenglikolį gaunamos stiprio reikšmės atitinkamai siekia 9,67 MPa ir 10,86 MPa.

Tarpusavyje maišant du bioskaidžius polimerus taip pat matomas maksimalaus stiprio tempiant sumažėjimas, kuomet lyginamos plėvelės, suformuotos iš gryno PHBV ir PLA, nes lyginant su plėvelėmis iš gryno PBS, mišinių maksimalus stipris tempiant didesnis. Mažiausias maksimalus

stipris tempiant buvo gautas PBS ir PLA bioskaidžių polimerų mišinyje (12,86 MPa). Mišiniuose PHBV ir PLA bei PHBV ir PBS buvo gautos atitinkamai 18,94 MPa ir 21,21 MPa reikšmės.

Išanalizavus visų plėvelių bandinių maksimalaus stiprio tempiant duomenis matome, kad visuose plėvelių mišiniuose su plastifikatoriais maksimalus stipris tempiant sumažėjo. Daugiausiai įtakos šio parametro pokyčiui turėjo triacetinas ir trietilcitratas. Plėvelių iš poliesterių mišinių su poli(butileno sukcinatu) maksimalus stipris tempiant mažesnis, nei vienkomponenčių poli(3-hidroksibutirato-*ko*-3-hidroksivalerato) ir polilaktido plėvelių, tačiau didesnis, nei vienkomponenčių poli(butileno sukcinato) plėvelių.



3.13 pav. Plėvelių iš bioskaidžių poliesterių, jų tarpusavio mišinių ir bioskaidžių poliesterių mišinių su plastifikatoriais pailgėjimas iki nutrūkimo

3.13 pav. pateikiama įvairių suformuotų plėvelių bandinių pailgėjimo iki nutrūkimo stulpelinė diagrama. Iš diagramos rezultatų matome, kad gryni polimerai nepasižymėjo itin dideliu pailgėjimu. Didžiausiu pailgėjimu pasižymėjo poli(butileno sukcinatas) – 11 %, mažiausiu – poli(3-hidroksibutirato-*ko*-3-hidroksivaleratas) ir polilaktidas, kurių pailgėjimas atitinkamai 1 ir 2 %.

Atlikus polimerų plastifikaciją, pastebėti jų pailgėjimo reikšmių pasikeitimai. Visais atvejais su trimis skirtingais plastifikatoriais PHBV pailgėjimas padidėjo. Didžiausios įtakos turėjo trietilcitratas – pailgėjimas padidėjo dešimtadaliu (iki 11 %). PHBV plėvelėse, plastifikuotose su triacetinu ir polietilenglikoliu, šis rodiklis atitinkamai padidėjo iki 9 ir 4 %.

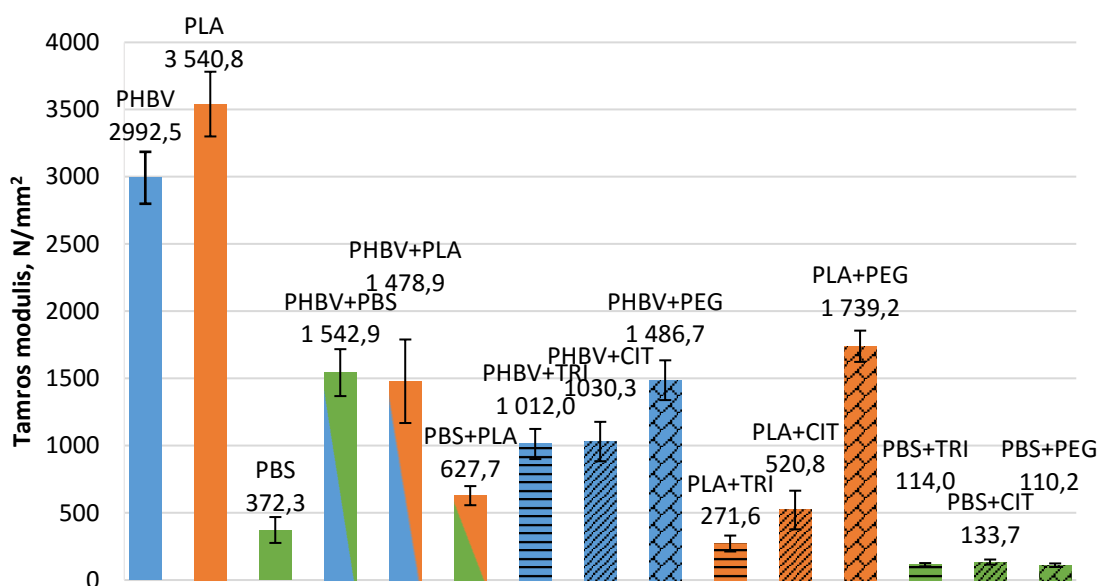
Didžiausia plastifikatorių įtaka pailgėjimui pastebėta plastifikuotose polilaktido plėvelėse. PLA plėvelėse su trietilcitratu šis rodiklis padidėjo iki 50 %, o su triacetinu iki 49 %. Naudojant plastifikatorių polietilenglikolį pailgėjimas iki nutrūkimo padidėjo iki 16 %.

Plastifikuojant poli(butileno sukcinato) plėveles, didžiausias rodiklio padidėjimas, kaip ir su PHBV, pastebimas su trietilcitratu, pailgėjimas – 35 %. Naudojant triacetiną padidėjo iki 25 %, o naudojant polietilenglikolį pailgėjimas sumažėjo iki 8 %.

Išliejus plėveles iš bioskaidžių polimerų ir ištyrus jų mechanines savybes, buvo pastebėta, kad maišant PHBV ir PLA, kurių pailgėjimas atitinkamai 1 ir 2 %, pailgėjimas nepakito, išliko 1 %.

Ištyrus PBS ir PHBV mišinio plėvelės pastebėtas 3 % pailgėjimas, o PBS ir PLA poliesterių mišinyje 4 %.

Išanalizavus visų plėvelių pailgėjimo iki nutrūkimo duomenis matome, kad visose, išskyrus PBS ir polietilenglikolio mišinį, plastifikuotose plėvelėse pailgėjimo reikšmės padidėja, t. y., jų elastingumas padidėja. Didžiausi rodiklio pokyčiai pastebimi polilaktido plėvelėse su triacetinu ir trietilcitratu, lyginant su grynu polimeru pailgėjimas iki nutrūkimo padidėjo net 25 kartus. Poli(butileno sukcinato) plėvelėse naudojant tuos pačius plastifikatorius pailgėjimas atitinkamai padidėjo 2 ir 3 kartus, o su polietilenglikoliu sumažėjo net 3 %. PHBV plėvelėse, lyginant su grynu polimeru, pailgėjimas 9 ir 11 kartų didesnis, atitinkamai su triacetino ir trietilcitrato plastifikatoriais. Visais atvejais polietilenglikolio plastifikatorius arba turėjo mažiausiai įtakos rodiklio padidėjimui, arba jį net sumažindavo. Maišant du skirtingus polimerus, pailgėjimo padidėjimas matomas tik tais atvejais, kai mišinyje vienas iš polimerų jau pasižymi santykinai aukštu pailgėjimu, o sumaišius du polimerus, kurių pailgėjimas beveik nesiskiria, pailgėjimas nei padidėja, nei sumažėja.



3.14 pav. Plėvelių iš bioskaidžių poliesterių, jų tarpusavio mišinių ir bioskaidžių poliesterių mišinių su plastifikatoriais tampros modulis

3.14 pav. pateikiama įvairių suformuotų plėvelių bandinių tampros modulio stulpelinė diagrama. Iš diagramos rezultatų matome, kad gryni polimerai, išskyrus poli(butileno sukcinatą) (372 N/mm^2), pasižymėjo dideliu tampros moduli, poli(3-hidroksibutrato-*ko*-3-hidroksivalerato) lygus 2992 N/mm^2 , o polilaktido didžiausias ir siekia 3540 N/mm^2 .

Visais atvejais su plastifikatoriais tampros modulis sumažėja. PHBV plėvelėse tampros modulis labiausiai sumažėja su triacetinu ir trietilcitratu, atitinkamai iki 1012 ir 1030 N/mm^2 , su polietilenglikoliu sumažėja iki 1487 N/mm^2 .

Didelis rodiklio sumažėjimas pastebimas iš polilaktido suformuotose plėvelėse. Kaip ir plėvelėse iš PHBV, didžiausias sumažėjimas pastebimas su triacetino ir trietilcitrato plastifikatoriais, atitinkamai 272 ir 521 N/mm^2 , su polietilenglikoliu sumažėjo iki 1739 N/mm^2 .

Iš PBS suformuotos plėvelės pasižymėjo santykinai mažu tampros moduliu, tačiau jas plastifikuojant tampros modulis buvo sumažintas dar labiau. Šiuo atveju rodiklis labiausiai sumažėjo naudojant triacetiną ir polietilenglikolį, atitinkamai sumažėjo iki 114 ir 110 N/mm², o su trietilcitratu sumažėjo iki 134 N/mm².

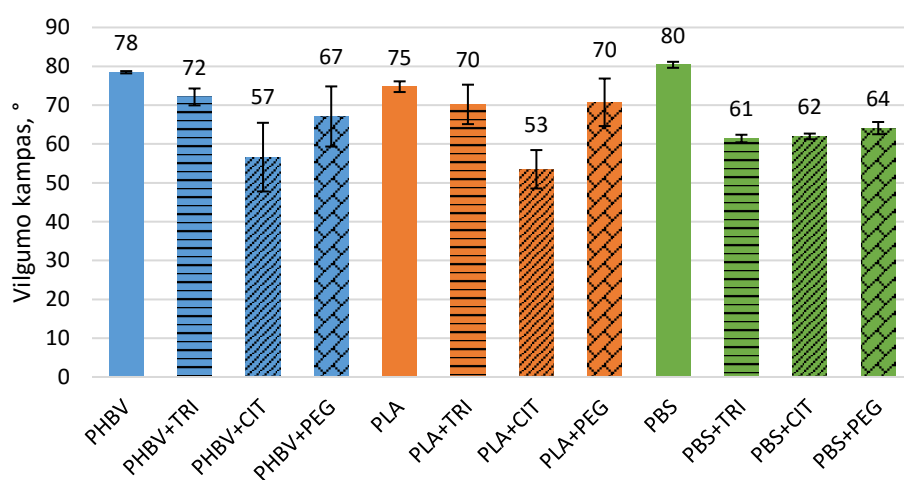
Dviejų bioskaidžių polimerų mišinyje tampros modulis taip pat sumažėjo, lyginant su grynų PHBV ir PLA plėvelėmis. PHBV ir PLA mišinyje rodiklis sumažėjo iki 1479 N/mm², o PHBV ir PBS mišinyje iki 1543 N/mm². Labiausiai tampros modulis pasikeitė PBS ir PLA mišinyje. Rodiklis šiame mišinyje siekia 628 N/mm².

Išanalizavus visų plėvelių tampros modulio duomenis matome, kad visose plastifikuotose plėvelėse tampros modulis sumažėja, t. y. jų atsparumas gniuždymui ir tempimui sumažėja, jos tampa elastingesnės. Didžiausią įtaką elastingumui turėjo triacetinas ir trietilcitratas, tik atveju su PBS ir polietilenglikoliu, lyginant visus plastifikuotus PBS plėvelių mišinius, tampros modulis buvo mažiausias. Plastifikuotose polilaktido plėvelėse, lyginant su gryno polimero, šis rodiklis sumažėjo labiausiai. Su didžiausią įtaką turėjusiais plastifikatoriais PLA tampros modulis sumažėjo atitinkamai net 13 ir beveik 7 kartus. Visais atvejais su polietilenglikoliu, išskyrus PBS ir polietilenglikolį, jis turėjo mažiausiai įtakos tampros modulio sumažėjimui, lyginant su kitais plastifikatoriais.

Apibendrinant visų suformuotų plėvelių mechaninio tyrimo duomenis, galima teigti, kad plastifikuojant plėveles pavyksta sumažinti jų maksimalų stiprį tempiant ir tampros modulį bei padidinti jų pailgėjimą iki nutrūkimo, t. y. padaryti jas mažiau standžias ir suteikti joms elastingumo. Maišant du skirtingus polimerus pavyksta sumažinti tampros modulį ir maksimalų stiprį tempiant, tačiau pailgėjimas praktiškai nepadidėja. Didžiausią įtaką turėję plastifikatoriai yra triacetinas ir trietilcitratas, todėl galima daryti išvadą, kad jie yra geriausiai suderinami su polimerais. Geriausiai suderinami jie yra su polilaktidu. Mažiausiai suderinamas yra polietilenglikolis. Šiuo atveju jis blogiausiai suderinamas taip pat ir su polilaktidu.

3.5. Vilgumo kampo tyrimas

Buvo išmatuotas įvairių suformuotų plėvelių vilgumo kampas, kad būtų galima įvertinti, suformuotų plėvelių hidrofiliškumą ar hidrofobiškumą.



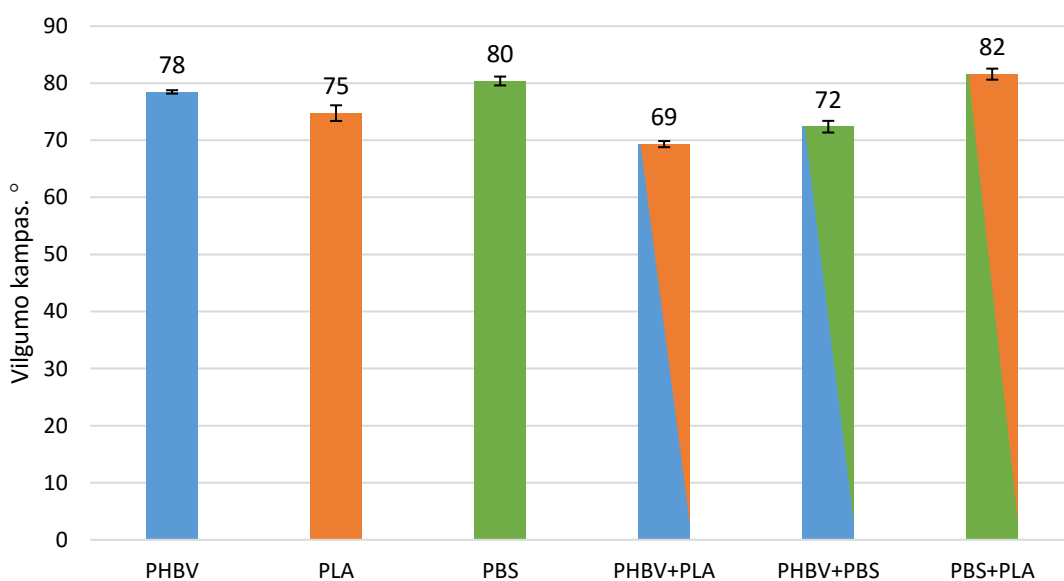
3.15 pav. Plėvelių iš bioskaidžių poliesterių ir jų mišinių su plastifikatoriais vilgumo kampo tyrimo diagrama

3.15 pav. matome trijų skirtingų bioskaidžių polimerų ir jų mišinių su plastifikatoriais vilgumo kampo tyrimo rezultatus. Iš paveikslu matyti, kad poli(3-hidroksibutirato-*ko*-3-hidroksivalerato) vilgumo kampas nuo 78° sumažėjo visais atvejais, kai polimeras buvo plastifikuojamas. Mažiausiai vilgumo kampas sumažėjo su plastifikatoriumi triacetinu, vilgumo kampas šiuo atveju 72°. Su polietilenglikoliu plastifikuoto polimero vilgumo kampas sumažėjo iki 67°. Polimeras labiausiai hidrofilinis pasidarė, kai buvo plastifikuotas su trietilcitratu, šiuo atveju vilgumo kampas sumažėjo iki 57°.

Iš polilaktido ir jo mišinių su plastifikatoriais suformuotose plėvelėse vilgumo kampas sumažėjo visais atvejais lyginant su plėvele, suformuota iš gryno polimero (vilgumo kampas 75°). Hidrofiliausias mišinys, kaip ir tyrime su PHBV, buvo PLA ir plastifikatoriaus trietilcitrato mišinys. Dviejuose mišiniuose – PLA su triacetinu ir PLA su polietilenglikoliu – vilgumo kampas buvo vienodas (70°).

Plėvelėje, suformuotoje iš poli(butileno sukcinato), buvo nustatytas 80° vilgumo kampas. Šio bioskaidaus polimero plėvelėse, kurios buvo suformuotos iš PBS ir plastifikatorių (triacetino, trietilcitrato, polietilenglikolio), vilgumo kampas ryškiai sumažėjo – atitinkamai iki 61°, 62° ir 64°.

Ištyrus visas plėvelių kompozicijas su plastifikatoriais pastebėta, kad visais atvejais plastifikuojant grynus polimerus iš jų išlietų plėvelių hidrofiliskumas padidėja, t. y. vilgumo kampas sumažėja.



3.16 pav. Plėvelių iš bioskaidžių poliesterių ir jų tarpusavio mišinių vilgumo kampo tyrimo diagrama

3.16 pav. matome trijų skirtingų bioskaidžių polimerų ir jų tarpusavio mišinių vilgumo kampo tyrimo rezultatus. Maišant poli(3-hidroksibutirato-*ko*-3-hidroksivalerato) polimerą su polilaktidu ir poli(butileno sukcinatu) suformuotos plėvelės tapo hidrofiliaškesnės, vilgumo kampas atitinkamai sumažėjo iki 69° ir 72°. Tarpusavyje sumaišius polilaktidą ir poli(butileno sukcinatą) suformuota plėvelė tapo šiek tiek hidrofobiškesnė, vilgumo kampas padidėjo iki 82°.

Apibendrinus vilgumo kampo tyrimo duomenis, galima teigti, kad maišant bioskaidžius polimerus su plastifikatoriais suformuotos plėvelės tampa hidrofiliškesnės. Biopolimerų tarpusavio mišiniuose suformuotos plėvelės taip pat tapo šiek tiek hidrofiliškesnės. Plėvelės tapo hidrofobiškesnės tik vienu atveju – sumaišius PBS su PLA.

3.6. Pralaidumo elektromagnetinei spinduliutei tyrimas

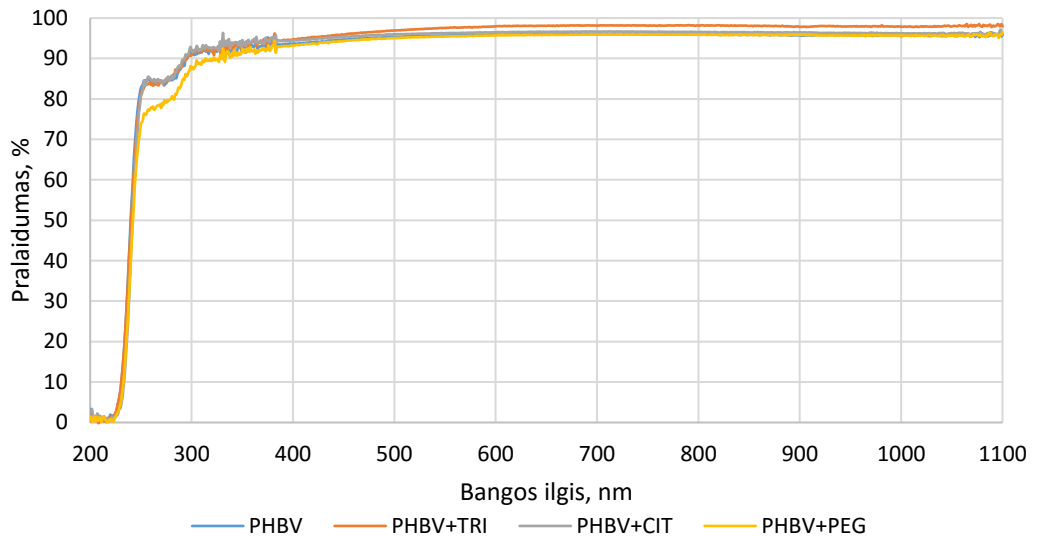
Suformuotoms plėvelėms buvo atliktas pralaidumo elektromagnetinei spinduliutei tyrimas. Šio tyrimo rezultatai labai svarbūs apibūdinant plastiko parametrus, kai jie naudojami pakavimui, ypač maisto produktų. Tokiu būdu galima sužinoti, kuri elektromagnetinė spinduliuotė buvo praleista ir gali padaryti tam tikrą poveikį produktui.

Elektromagnetinės spinduliuotės spektro sritis skirstoma: ultravioletinė spinduliuotė (UV) (100 – 380) nm, regimoji sritis (VIS) (380 – 780) nm ir infraraudonoji spinduliuotė (IR) nuo 780 nm.

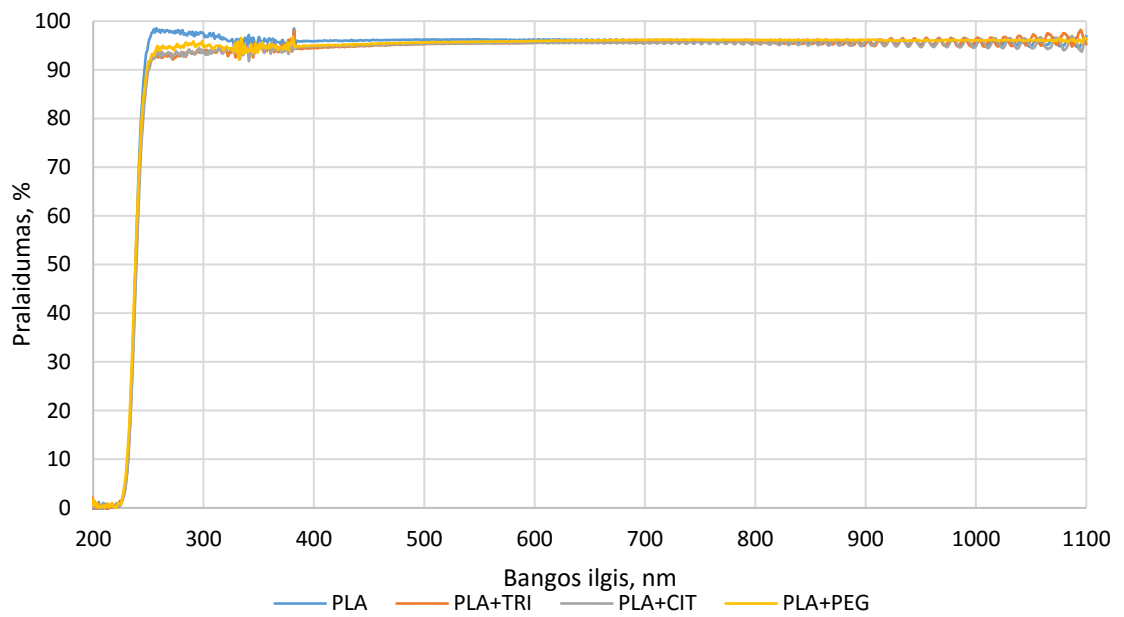
Tyrimo metu buvo išmatuoti grynų bioskaidžių polimerų, jų tarpusavio mišinių ir jų mišinių su plastifikatoriais pralaidumas (200 – 1100) nm diapazone. Visi tyrimo metu gauti rezultatai pateikiami (3.17 – 3.20) paveiksluose. 3.21, 3.22 ir 3.23 pav. pateikiamos tam tikrame bangų ilgio intervale pralaidumo rezultatų reikšmės. Integravimas buvo atliktas UV-B (280 – 315) nm UV-A (315 – 380) nm ir VIS (380-780) nm bangų ilgių intervale.

Iš tyrimo rezultato matyti, kad poli(3-hidroksibutirato-*ko*-3-hidroksivaeratas) ir polilaktidas pasižymėjo labai panašiu pralaidumu. Aiškiai matomas skirtumas yra UV-B spektro srityje – pagamintose iš PHBV plėvelėse pralaidumas šioje srityje yra 89 %, o polilaktide pralaidumas šioje srityje siekia 97 %. Poli(butileno sukcinato) plėvelių pralaidumas yra mažiausias, jeigu PLA ir PHBV tam tikrose srityse siekia 95 %, tai PBS pralaidumas visame (200 – 1100) nm diapazone nesiekia 60 %.

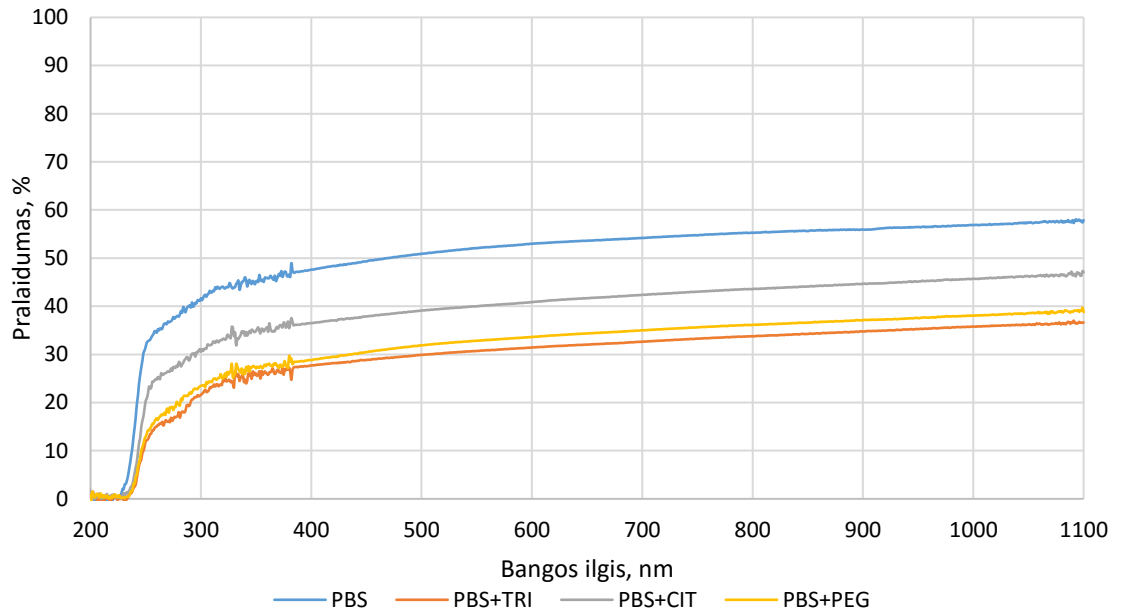
Plastifikuojant PHBV ir PLA nebuvo pastebėtas laibai žymus pralaidumo sumažėjimas ar padidėjimas. PHBV plėvelėse su polietilenglikoliu pralaidumas UV-B bangų srityje sumažėjo nuo 90 % sumažėjo iki 86 %. Kitais atvejais pralaidumas išliko praktiškai nepakitęs. Plastifikuojant PLA plėvelės visais atvejais UV-B bangų srityje pralaidumas sumažėjo 3 %, o likusiame diapazone pralaidumas praktiškai nepakito. Poli(butileno sukcinato) plėvelėse su plastifikatoriais visais atvejais pralaidumas visame diapazone sumažėjo. Labiausiai šis rodiklis sumažėjo su triacetinu – nuo 49 % iki 29 %. Santykinai mažiausiai poveikio pralaidumui turėjo trietilcitratas – pralaidumas sumažėjo nuo 49 % iki 39 %.



3.17 pav. Plėvelių iš poli(3-hidroksibutirato-*ko*-3-hidroksivalerato) ir jo mišinių su plastifikatoriais pralaidumo kreivės

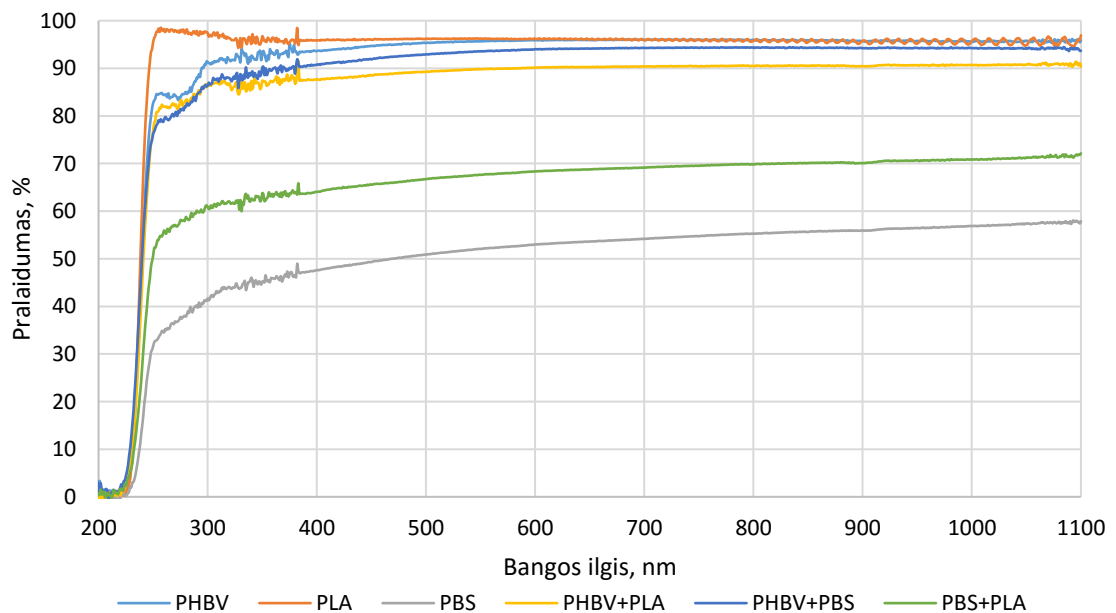


3.18 pav. Plėvelių iš polilaktidas ir jo mišinių su plastifikatoriais pralaidumo kreivės

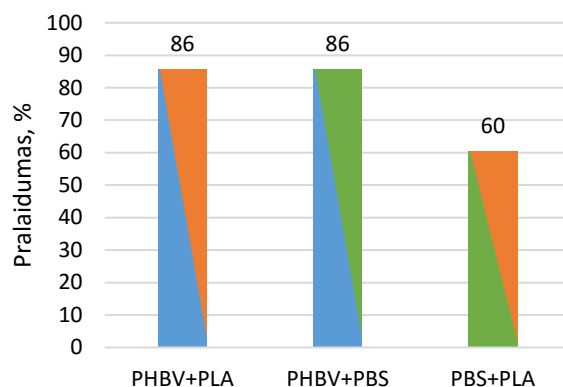
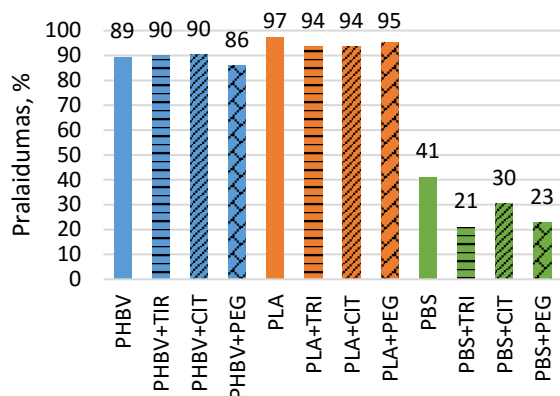


3.19 pav. Plėvelių iš poli(butileno sukcinato) ir jo mišinių su plastifikatoriais pralaidumo kreivės

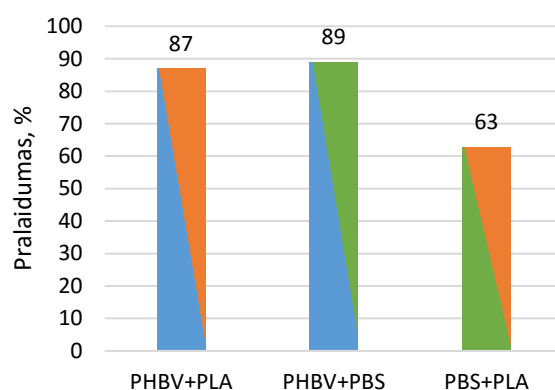
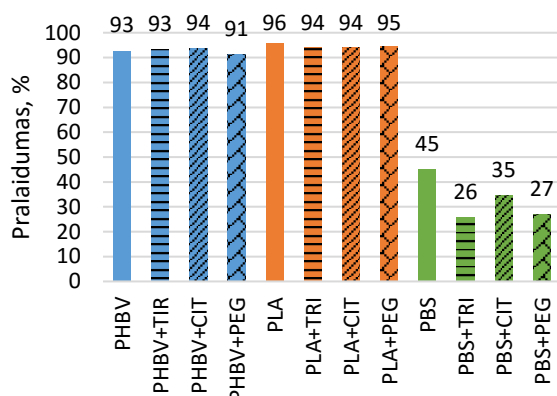
Bioskaidžių polimerų mišiniuose žymus pralaidumo sumažėjimas pastebimas ne visais atvejais. Mišiniuose su PHBV pralaidumas UV-B srityje yra panašus į gryno PHBV. PHBV ir PLA mišinyje rezultatas yra artimas gryno polimero tik UV-B srityje, o likusiame diapazone jis sumažėjo nuo 90 % iki 85 %. PHBV ir PBS pralaidumas praktiškai nesumažėjo – pastebimas sumažėjimas yra VIS srityje, čia rodiklis sumažėjo 3 %. PBS ir PLA mišinyje pralaidumas lyginant su grynu PBS padidėjo nuo 49 % iki 64 %, tačiau iš visų polimerų mišinių jis yra mažiausias.



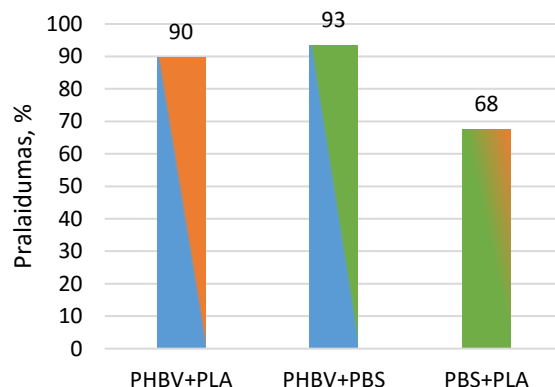
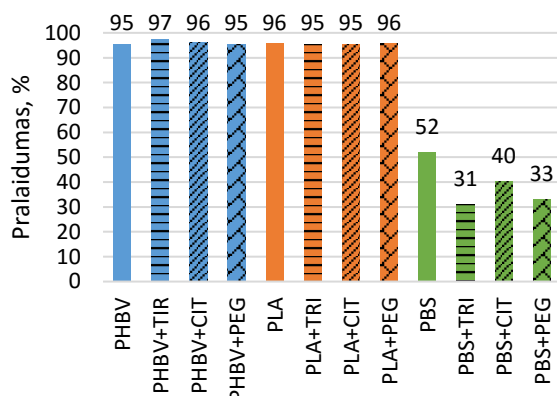
3.20 pav. Plėvelių iš bioskaidžių poliesterių ir jų tarpusavio mišinių pralaidumo kreivės



3.21 pav. Pralaidumo rezultatai UV-B srityje, bangos ilgis (280 – 315) nm



3.22 pav. Pralaidumo rezultatai UV-A srityje, bangos ilgis (315 – 380) nm

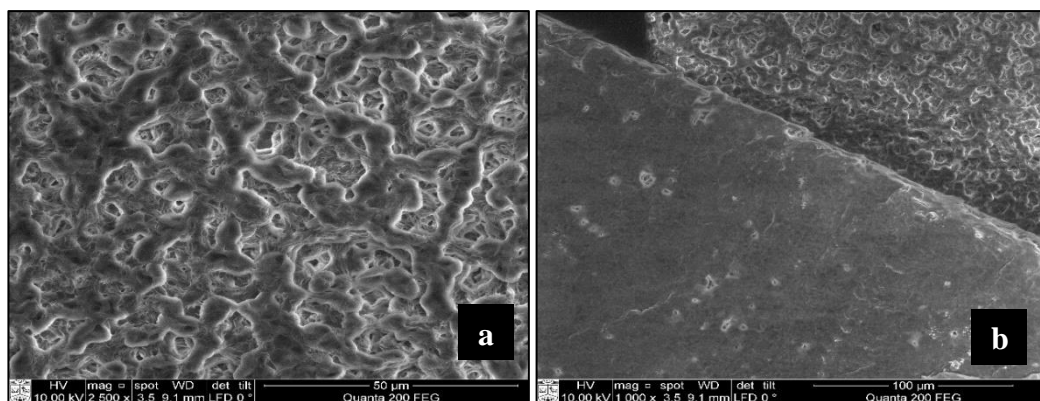


3.23 pav. Pralaidumo rezultatai VIS srityje, bangos ilgis (380 – 780) nm

Apibendrinant pralaidumo elektromagnetinei spinduliutei tyrimo duomenis, galima daryti išvadą, kad dviejuose iš trijų polimerų plastifikatoriai pralaidumo labai žymiai nesumažino. PHBV plėvelėse jis sumažėjo tik su polietilenglikoliu, o PLA plėvelėse su visais plastifikatoriais pralaidumas UV-B srityje sumažėjo tik 3 %. Didžiausią įtaką rodikliui turėjo PBS plėvelių plastifikavimas, plėvelėse su triacetinu jis sumažėjo 20 %. Bioskaidžių polimerų mišiniuose santykinai didžiausias sumažėjimas buvo pastebėtas PHBV ir PLA mišinyje. PBS ir PLA dėl dideliu pralaidumu pasižyminčio polimero (PLA) buvimo mišinyje, pralaidumas, lyginant su grynu PBS, padidėjo 15 %.

3.7. Mikroskopijos tyrimas

Suformavus plėveles iš poli(butileno sukcinato), pastebėta, kad iš jų labai greitai pasišalina tirpiklis ir jos tampa neskaidrios, baltos spalvos. Siekiant įvertinti plėvelių paviršiaus morfologiją buvo atliktas tyrimas su aukštos skiriamosios gebos skenuojančiu elektroniniu mikroskopu. Gautos nuotraukos pateikiamos 3.24 pav.



3.24 pav. Poli(butileno sukcinato) plėvelių SEM nuotraukos, (a) plėvelės viršutinis paviršius, (b) perlenkta plėvelė, viršutinis ir apatinis plėvelės paviršius

Iš nuotraukų matyti, kad suformuota plėvelė yra porėta. Nuotraukoje (b) plėvelė yra perlenkta ir galima matyti, kuri plėvelės pusė buvo prie liejimo pagrindo – ji yra mažiau porėta. Dėl šio plėvelės porėtumo ji nėra skaidri.

Apibendrinant galima daryti išvadą, kad 3.6 skyriuje aprašytame pralaidumo elektromagnetinei spinduliotei tyrime šių plėvelių pralaidumas buvo mažiausias dėl plėvelių porėtumo, kuris yra matomas SEM nuotraukose.

Rekomendacijos

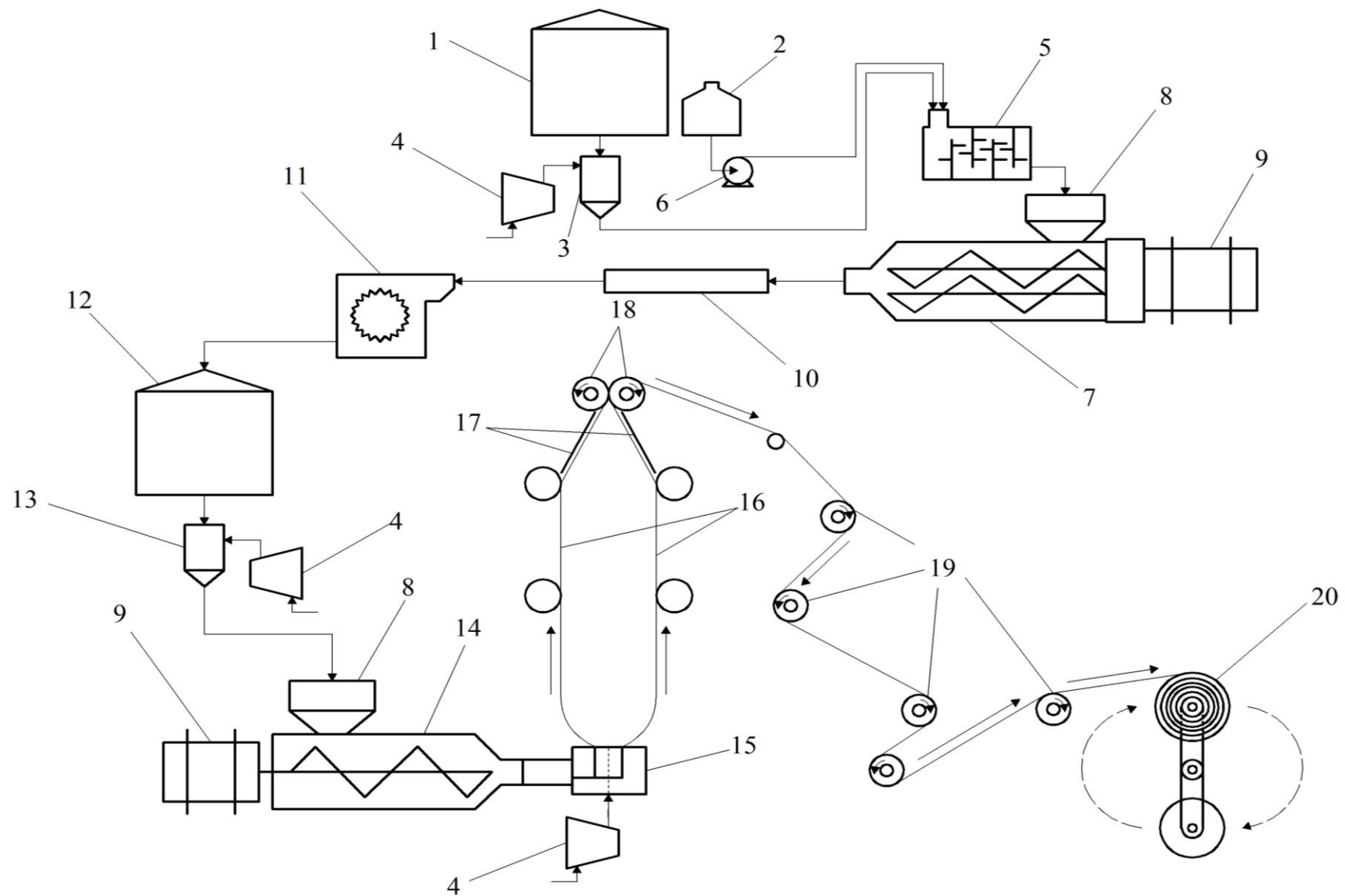
Įvertinus visus atliktų tyrimų rezultatus, nustatyta, kad maišant poliesterius tarpusavyje nepastebėtas jų savybių pagerėjimas. Todėl polimerų tarpusavio maišymas nėra tinkamas sprendimas, siekiant pagerinti poliesterių plėvelių savybes. Atlikus plėvelių plastifikavimą buvo pastebėtas jų savybių, ypač elastingumo pagerėjimas. Ištyrus visų kompozicijų plėveles, pastebėta, kad geriausiomis mechaninėmis ir fizikinėmis savybėmis pasižymėjo polilaktido plėvelės, kurios buvo plastifikuotos su triacetinu. Dėl šių priežasčių rekomenduojama rinktis šį poliesterio ir plastifikatoriaus derinį. Gaminį iš šios kompozicijos, pvz., plėvelių gamybai, rekomenduojama naudoti 4.1 pav. pateiktą plėvelių pučiamojo formavimo technologinę liniją. 4.1 lentelėje nurodomos technologinės schemos dalys.

4.1 lentelė. Plastifikuotų polilaktido plėvelių pučiamojo formavimo technologinės schemos dalys

Eilės numeris	Pavadinimas
1	Polimero granulių bunkeris
2	Plastifikatoriaus talpa
3	Tarpinė talpykla
4	Kompresorius
5	Maišytuvas
6	Siurblys
7	Dvisraigtis ekstruderis
8	Dozavimo zona
9	Elektros variklis
10	Aušinimo vonia
11	Granuliatorius
12	Plastifikuotų granulių laikymo talpa
13	Tarpinė talpykla
14	Viensraigtis ekstruderis
15	Žiedinė galvutė
16	Cilindro formos plėvelė
17	Glaudinimo plokštės
18	Traukiantieji velenai
19	Poliruoti ir traukiantieji velenai
20	Vyniotuvas

Iš granulių bunkerio (1) polilaktidas patenka į tarpinę talpyklą (3), kompresoriaus (4) pagalba, pneumatinio transportavimo principu, jis iš jos tiekiamas į maišytuvą (5). Siurbliu (6) trietilcitratas iš laikymo talpos (2) taip pat tiekiamas į maišytuvą. Iš maišytuvo polilaktidas sumaišytas kartu su triacetinu tiekiamas į dvistraigčio ekstruderio (7) dozavimo zoną (8). Ekstruderio velenai yra sukami elektros variklių (9) pagalba. Suformuotas plastifikuotas gaminys patenka į aušinimo vonią (10), kur yra atvėsinamas ir iš jos tiekiamas į granuliatorių (11). Po granuliatoriaus tarpinis gaminys patenka į plastifikuotų granulių laikymo talpą (12). Iš jos granulės tiekiamos į tarpinę talpyklą (13) ir

kompresoriaus pagalbą tiekiamas į viensraigčio ekstruderio (14) dozavimo zoną. Lydalas per žiedinę galvutę (15), kompresoriaus pagalba, yra išpučiamas į cilindro formos plėvelę (16). Plėvelė taip yra ne tik formuojama, bet ir atvėsinama. Išpūsta plėvelė yra suglaudinama glaudinimo plokščių (17) ir traukiančių velenų (18) pagalba. Suformuotas gaminys toliau keliauja poliruotais ir traukiančiais velenais (19) iki pakavimo zonos. Pakavime, vyniotuvo (20) pagalba, suformuota plastifikuota polilaktido plėvelė yra suvyniojama ant įvorių.



4.1 pav. Triacetinu plastifikuoto polilaktido plėvelių pučiamojo formavimo technologinė schema

Darbų sauga


Darbo vietoje darbuotoją gali veikti fiziniai, fizikiniai, cheminiai, biologiniai, ergonominiai ar psichologiniai veiksniai, kurie gali neigiamai paveikti darbuotojo sveikatą. Darbuotoją vienu metu gali veikti keli šie veiksniai. Šio tyrimo metu nustatyti fizikiniai ir cheminiai veiksniai, galintys sukelti pavojų, todėl, kad būtų užtikrintas saugus darbas ir užkirstas kelias nelaimingam atsitikimui, būtina atlikti šiuos veiksmus:

- Nustatyti pavojingas chemines medžiagas ir jų sukeliamus veiksnius;
- Perskaityti cheminių medžiagų saugos duomenų lapus;
- Naudoti tinkamas individualias apsaugos priemones;
- Išklaudyti saugos darbo su prietaisais instruktažą.

Šio darbo metu buvo naudojamos šios cheminės medžiagos: chloroformas, triacetinas, trietilcitratas, polietilenglikolis, poli(3-hidroksibutirato-ko-3-hidroksivaleratas), polilaktidas, poli(butileno sukcinatas). Prieš dirbant su šiomis medžiagomis buvo išklaudytas saugaus darbo instruktažas, susipažinta su šių cheminių medžiagų ženklinimu pagal CLP reglamentą. CLP – tai reglamentas (EB) Nr. 1272/2008, reglamentuojantis cheminių medžiagų ir mišinių klasifikavimą, ženklinimą ir pakavimą. Jis įsigaliojo 2009 m. sausio 20 d. ir taikomas visoje Europos Sąjungoje.

Pagal (EB) Nr. 1272/2008 reglamentą ženklinimas naudojamas tik chloroformui, visos kitos medžiagos pagal šį reglamentą yra nepavojingos ir jų sudėtyje nėra komponentų, kurie laikomi biologiškai besikaupiančiais ir toksiškais, tačiau net ir dirbant su jomis reikia vengti tiesioginio kontakto su oda, vengti patekimo į akis ar burną. Chloroformo ženklinimas pagal (EB) Nr. 1272/2008 reglamentą pateikiamas 5.1 lentelėje.

5.1 lentelė. Chloroformo ženklinimas pagal (EB) Nr. 1272/2008 reglamentą

Pavojingumo frazė		Atsargumo frazės		Piktogramos
H302	Kenksminga prarijus	P202	Nenaudoti, jeigu neperskaityti ar nesuprasti visi saugos įspėjimai	
H331	Toksiška įkvėpus	P260	Neįkvėpti rūko / garų / aerozolio.	
H315	Dirgina odą	P302+P352	Patekus ant odos: plauti dideliu kiekiu muilo ir vandens.	
H319	Sukelia smarkų akių dirginimą	P304+P340	Įkvėpus: išnešti nukentėjusį į gryną orą: jam būtina ramybė ir padėtis, leidžianti laisvai kvėpuoti.	
H351	Įtariama, kad gali sukelti vėžį	P305+P351+P338	Patekus į akis: kelias minutes atsargiai plauti vandeniu. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis.	
H361d	Įtariama, kad gali pakenkti negimusiam vaikui			
H372	Kenkia organams, jeigu medžiaga veikia ilgai arba kartotinai	P308+P313	Esant sąlyčiui arba jeigu numanomas sąlytis: kreiptis į gydytoją.	

Dirbant su tyrime naudotomis cheminėmis medžiagomis buvo naudojamos šios individualios apsaugos priemonės: akių apsauga (akiniai), rankų ir odos apsauga (chalatas, pirštinės). Tam, kad būtų išvengta patekimo į kvėpavimo takus, buvo dirbama traukos spintoje.

Pirmosios pagalbos priemonės dirbant su chloroformu: įkvėpus nedelsiant kreiptis į gydytoją, pasireiškus kvėpavimo sutrikimams arba kvėpavimui sustojus – daryti dirbtinį kvėpavimą; patekus ant odos ją nuplauti, sudirginus odą kreiptis į gydytoją; patekus į akis, jas atmerkus ne mažiau 10 min skalauti švairiu vandeniu, jei peršti, kreiptis į gydytoją; prarijus praskalauti burną (jei nukentėjusysis turi sąmonę). Pasijutus blogai kreiptis į gydytoją, jeigu įmanoma, parodyti gaminio etiketę.

Svarbiausi simptomai uždelsus: akies paraudimas, ašaros; lokalizuotos odos paraudimas, dirginimas; pilvo skausmai, pykinimas, vėmimas; kvėpavimo takų dirginimas, gali pasireikšti galvos skausmas ir svaigimas, vėliau net sąmonės netekimas.

Išvados

1. Iš polimerinių tirpalų sukamojo liejimo būdu suformavus vienkomponentes poliesterines plėveles bei ištyrus jų savybes, nustatyta, jog:
 - 1.1. didžiausiu, virš 95 % pralaidumu elektromagnetinei spinduliuotei ultravioletinių bangų srityje pasižymi polilaktido plėvelės, mažiausiu (<50 %) - poli(butileno sukcinatas); regimosios šviesos bangų srityje didžiausiu, virš 95 % pralaidumu pasižymi polilaktido ir poli(3-hidroksibutirato-*ko*-3-hidroksivalerato) plėvelės, mažiausiu poli(butileno sukcinato) plėvelės;
 - 1.2. elastingiausios, tačiau mažiausio stiprio yra poli(butileno sukcinato) plėvelės, o standžiausios ir didžiausio stiprio polilaktido plėvelės, kurių tampros modulis siekia 3500 N/mm², o maksimalaus stiprio vertė 57 MPa;
 - 1.3. išanalizavus terminių tyrimų rezultatus, nustatyta, kad didžiausiu terminiu stabilumu pasižymėjo poli(butileno sukcinato) plėvelės, jų destrukcijos temperatūra siekia 369 °C. Mažiausiu terminiu stabilumu pasižymėjo poli(3-hidroksibutirato-*ko*-3-hidroksivalerato) destrukcijos temperatūra siekia 285 °C. Didžiausia lydymosi temperatūra pasižymi polilaktido plėvelės (175 °C), o mažiausia poli(butileno sukcinato) plėvelės (114 °C).
2. Suformavus skirtingų poliesterių tarpusavio mišinių plėveles ir ištyrus jų savybes, nustatyta, jog:
 - 2.1. mišinių su poli(butileno sukcinatu) pralaidumas elektromagnetinei spinduliuotei mažesnis, nei vienkomponenčių poli(3-hidroksibutirato-*ko*-3-hidroksivalerato) ir polilaktido plėvelių, tačiau didesnis, nei vienkomponenčių poli(butileno sukcinato) plėvelių; didžiausiu pralaidumu pasižymėjo poli(3-hidroksibutirato-*ko*-3-hidroksivalerato) ir poli(butileno sukcinato) mišinio plėvelės, o mažiausiu polilaktido ir poli(butileno sukcinato) mišinio plėvelės;
 - 2.2. mišinių mechaninės charakteristikos nėra geresnės, nei vienkomponenčių plėvelių; plėvelių iš poliesterių mišinių su poli(butileno sukcinatu) maksimalus stipris tempiant mažesnis, nei vienkomponenčių poli(3-hidroksibutirato-*ko*-3-hidroksivalerato) ir polilaktido plėvelių, tačiau didesnis, nei vienkomponenčių poli(butileno sukcinato) plėvelių. Polilaktido ir poli(3-hidroksibutirato-*ko*-3-hidroksivalerato) mišinio plėvelių maksimalus stipris tempiant mažesnis, nei jų vienkomponenčių plėvelių;
 - 2.3. plėvelių iš poliesterių mišinių terminės destrukcijos pradžia nesiskiria nuo mažesnio terminio stabilumo polimerinio komponento destrukcijos temperatūros. Dvikomponentėse plėvelėse randami atskiriems komponentams priskirtini faziniai virsmai, kurių charakteringosios temperatūros vienkomponentėje ir dvikomponentėje plėvelėje sutampa.
3. Suformavus skirtingais plastikiais plastifikuotų poliesterių plėveles ir ištyrus jų savybes, nustatyta, jog:
 - 3.1. triacetinu, trietilcitratu ir polietilenglikoliu plastifikuotų poli(3-hidroksibutirato-*ko*-3-hidroksivalerato) ir polilaktido plėvelių pralaidumas elektromagnetinei spinduliuotei reikšmingai nesiskiria vienkomponenčių plėvelių, tačiau plastifikuotų poli(butileno sukcinato) plėvelių pralaidumas visais atvejais sumažėjo daugiau, nei penktadaliu;
 - 3.2. lyginant su neplastifikuotomis vienkomponentėmis plėvelėmis, plastifikuotų plėvelių maksimalus stipris tempiant bei tampros modulis mažesnis, tačiau pailgėjimas iki nutrūkimo didesnis, išskyrus polietilenglikoliu plastifikuoto poli(butileno sukcinato) plėveles, kuomet pastebėtas pailgėjimo iki nutrūkimo sumažėjimas;
 - 3.3. išskyrus polietilenglikoliu plastifikuoto polilaktido plėvelės atveju, plastikliai neturi įtakos polimerų destrukcijos temperatūrai. Plastifikuojant poliesterius, nežymiai sumažėja jų lydymosi temperatūra ir kristališkumo laipsnis.

Literatūros sąrašas

1. HEIDBREder, L.M., I. BABLOK, S. DREWS, C. MENZEL. Tackling the Plastic Problem: A Review on Perceptions, Behaviors, and Interventions. *Science of The Total Environment*. 2019, **668**, 1077-1093, ISBN: 0048-9697. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.437>.
2. BÁTORI, V., et al. Anaerobic Degradation of Bioplastics: A Review. *Waste Management*. 2018, **80**, 406-413, ISBN: 0956-053X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.09.040>.
3. KARAN, H., et al. Green Bioplastics as Part of a Circular Bioeconomy. *Trends in Plant Science*. 2019, **24**, 237-249, ISBN: 1360-1385. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tplants.2018.11.010>.
4. BORDES, P., E. POLLET, L. AVÉROUS. Nano-Biocomposites: Biodegradable Polyester/Nanoclay Systems. *Progress in Polymer Science*. 2009, **34**, 125-155, ISBN: 0079-6700. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.10.002>.
5. AVEROUS, L. and N. BOQUILLON. Biocomposites Based on Plasticized Starch: Thermal and Mechanical Behaviours. *Carbohydrate Polymers*. 2004, **56**, 111-122, ISBN: 0144-8617. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2003.11.015>.
6. FARAH, S., D.G. ANDERSON, R. LANGER. Physical and Mechanical Properties of PLA, and their Functions in Widespread Applications — A Comprehensive Review. *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2016, **107**, 367-392, ISBN: 0169-409X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.06.012>.
7. LOPES, M.S., A.L. JARDINI, R.M. FILHO. Poly (Lactic Acid) Production for Tissue Engineering Applications. *Procedia Engineering*. 2012, **42**, 1402-1413, ISBN: 1877-7058. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.07.534>.
8. MURARIU, M. and P. DUBOIS. PLA Composites: From Production to Properties. *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2016, **107**, 17-46, ISBN: 0169-409X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.04.003>.
9. JAMSHIDIAN, M., et al. Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. 2010, 9 (5), 552-571, ISSN: 1541-4337. DOI: [10.1111/j.1541-4337.2010.00126.x](https://doi.org/10.1111/j.1541-4337.2010.00126.x).
10. NOFAR, M., et al. Poly (Lactic Acid) Blends: Processing, Properties and Applications. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2019, **125**, 307-360, ISBN: 0141-8130. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.12.002>.
11. AURAS, R., HARTE, B. and SELKE, S. An Overview of Polylactides as Packaging Materials. *Macromolecular Bioscience*. 2004, 4 (9), 835-864, ISSN 1616-5187. DOI [10.1002/mabi.200400043](https://doi.org/10.1002/mabi.200400043).
12. RASAL, R.M., A.V. JANORKAR, D.E. HIRT. Poly(Lactic Acid) Modifications. *Progress in Polymer Science*. 2010, **35**, 338-356, ISBN: 0079-6700. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.12.003>.
13. LIM, L.-T., R. AURAS, M. RUBINO. Processing Technologies for Poly(Lactic Acid). *Progress in Polymer Science*. 2008, **33**, 820-852, ISBN: 0079-6700. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.05.004>.
14. SAEIDLOU, S., M.A. HUNEAULT, H. LI, C.B. PARK. Poly(Lactic Acid) Crystallization. *Progress in Polymer Science*. 2012, **37**, 1657-1677, ISBN: 0079-6700. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.07.005>.

15. CHODAK, I. Chapter 22 - Polyhydroxyalkanoates: Origin, Properties and Applications. *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*. 2008, 451-477, ISBN: 9780080453163. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-045316-3.00022-3>.
16. MASOOD, F. Chapter 8 - Polyhydroxyalkanoates in the Food Packaging Industry. *Nanotechnology Applications in Food. Flavor, Stability, Nutrition and Safety*. 2017, 153-177, ISBN: 9780128119426. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811942-6.00008-X>.
17. MOHANTY, A.K., MISRA, M. and DRZAL, L.T. *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites*. 2005 ISBN: 9780849317415. DOI: <https://doi.org/10.1201/9780203508206>.
18. SÖDERGÅRD, A. and M. STOLT. Properties of Lactic Acid Based Polymers and their Correlation with Composition. *Progress in Polymer Science*. 2002, **27**, 1123-1163, ISBN: 0079-6700. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(02\)00012-6](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(02)00012-6).
19. JAIN, A., W. KHAN, A. KYZIOŁ. Chapter 10 - Particulate Systems of PLA and its Copolymers. *Materials for Biomedical Engineering. Thermoset and Thermoplastic Polymers*. 2019, 349-380, ISBN: 9780128168745. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816874-5.00010-4>.
20. GUPTA, B., N. REVAGADE, J. HILBORN. Poly(Lactic Acid) Fiber: An Overview. *Progress in Polymer Science*. 2007, **32**, 455-482, ISBN: 0079-6700. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.01.005>.
21. SOLIMANDO, A., et al. Preparation and Characterization of Biodegradable Amphiphilic Polymers and Nanoparticles with High Protein-Loading Capacity. *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*. 2014, **29** (4), 330-349, ISSN: 0883-9115. DOI: 10.1177/0883911514537729.
22. BURG, K.J.L., et al. Parameters Affecting Cellular Adhesion to Polylactide Films. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*. 1999, **10** (2), 147-161, ISSN: 0920-5063. DOI: 10.1163/156856299X00108.
23. VYTEJČKOVÁ, S., et al. Testing of Polybutylene Succinate Based Films for Poultry Meat Packaging. *Polymer Testing*. 2017, **60**, 357-364, ISBN: 0142-9418. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.04.018>.
24. KANEMURA, C., S. NAKASHIMA, A. HOTTA. Mechanical Properties and Chemical Structures of Biodegradable Poly(Butylene-Succinate) for Material Reprocessing. *Polymer Degradation and Stability*. 2012, **97**, 972-980, ISBN: 0141-3910. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.03.015>.
25. GEORGUSOPOULOU, I., S. VOUYIOUKA, P. DOLE, C.D. PAPASPYRIDES. Thermo-Mechanical Degradation and Stabilization of Poly(Butylene Succinate). *Polymer Degradation and Stability*. 2016, **128**, 182-192, ISBN: 0141-3910. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.03.012>.
26. JAMALUDDIN, N., M.T. RAZAINA, Z.A.M. ISHAK. Mechanical and Morphology Behaviours of Polybutylene (Succinate)/Thermoplastic Polyurethaneblend. *Procedia Chemistry*. 2016, **19**, 426-432, ISBN: 1876-6196. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.proche.2016.03.034>.
27. SINHA RAY, S. and M. BOUSMINA. Biodegradable Polymers and their Layered Silicate Nanocomposites: In Greening the 21st Century Materials World. *Progress in Materials Science*. 2005, **50**, 962-1079, ISBN: 0079-6425. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2005.05.002>.
28. CHEN, R., et al. Thermal Behavior, Dynamic Mechanical Properties and Rheological Properties of Poly(Butylene Succinate) Composites Filled with Nanometer Calcium Carbonate. *Polymer*

- Testing*, 2015, **42**, 160-167, ISBN: 0142-9418. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2015.01.015>.
29. SINHA RAY, S., OKAMOTO, K. and OKAMOTO, M. Structure - Property Relationship in Biodegradable Poly(Butylene Succinate)/Layered Silicate Nanocomposites. *Macromolecules*. 2003, 36 (7), 2355-2367, ISSN: 0024-9297. DOI: 10.1021/ma021728y.
 30. WANG, J., et al. Fully Biodegradable Blends of Poly(Butylene Succinate) and Poly(Butylene Carbonate): Miscibility, Thermal Properties, Crystallization Behavior and Mechanical Properties. *Polymer Testing*. 2012, **31**, 39-45, ISBN: 0142-9418. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2011.09.005>.
 31. WANG, X., et al. Synergistic Effect of Graphene on Antidripping and Fire Resistance of Intumescent Flame Retardant Poly(Butylene Succinate) Composites. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2011, 50 (9), 5376-5383, ISSN: 0888-5885. DOI: 10.1021/ie102566y.
 32. LIU, W., X. ZHANG, H. LI, Z. LIU. Effect of Surface Modification with 3-Aminopropyltriethoxy Silane on Mechanical and Crystallization Performances of ZnO/Poly(Butylenesuccinate) Composites. *Composites Part B: Engineering*. 2012, **43**, 2209-2216, ISBN: 1359-8368. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.02.021>.
 33. RAZA, Z.A., S. ABID, I.M. BANAT. Polyhydroxyalkanoates: Characteristics, Production, Recent Developments and Applications. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2018, **126**, 45-56, ISBN: 0964-8305. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2017.10.001>.
 34. MOŹEJKO-CIESIELSKA, J. and R. KIEWISZ. Bacterial Polyhydroxyalkanoates: Still Fabulous? *Microbiological Research*. 2016, **192**, 271-282, ISBN: 0944-5013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.micres.2016.07.010>.
 35. Muhammadi, Shabina, AFZAL, M. and HAMEED, S. Bacterial Polyhydroxyalkanoates-Eco-Friendly Next Generation Plastic: Production, Biocompatibility, Biodegradation, Physical Properties and Applications. *Green Chemistry Letters and Reviews*. 2015, 8 (3-4), 56-77, ISSN: 1751-8253. DOI: 10.1080/17518253.2015.1109715.
 36. RAI, R., et al. Medium Chain Length Polyhydroxyalkanoates, Promising New Biomedical Materials for the Future. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2011, **72**, 29-47, ISBN: 0927-796X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mser.2010.11.002>.
 37. GHYSELS, S., et al. Targeted Poly(3-Hydroxybutyrate-Co-3-Hydroxyvalerate) Bioplastic Production from Carbon Dioxide. *Bioresource Technology*. 2018, **249**, 858-868, ISBN: 0960-8524. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.10.081>.
 38. SHABNA, A., et al. Indigenously Produced Polyhydroxyalkanoate Based Co-Polymer as Cellular Supportive Biomaterial. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. 2014, 102 (10), 3470-3476, ISSN: 1549-3296. DOI: 10.1002/jbm.a.35029.
 39. SAVENKOVA, L., et al. Mechanical Properties and Biodegradation Characteristics of PHB-Based Films. *Process Biochemistry*. 2000, **35**, 573-579, ISBN: 1359-5113. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(99\)00107-7](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(99)00107-7).
 40. CHOI, J.S. and W.H. PARK. Effect of Biodegradable Plasticizers on Thermal and Mechanical Properties of Poly(3-Hydroxybutyrate). *Polymer Testing*. 2004, **23**, 455-460, ISBN: 0142-9418. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2003.09.005>.
 41. SUDESH, K., H. ABE, Y. DOI. Synthesis, Structure and Properties of Polyhydroxyalkanoates: Biological Polyesters. *Progress in Polymer Science*. 2000, **25**, 1503-1555, ISBN: 0079-6700. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(00\)00035-6](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(00)00035-6).

42. VIEIRA, M.G.A., M.A. DA SILVA, L.O. DOS SANTOS, M.M. BEPPU. Natural-Based Plasticizers and Biopolymer Films: A Review. *European Polymer Journal*. 2011, **47**, 254-263, ISBN: 0014-3057. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2010.12.011>.
43. SEJIDOV, F.T., Y. MANSOORI, N. GOODARZI. Esterification Reaction using Solid Heterogeneous Acid Catalysts Under Solvent-Less Condition. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2005, **240**, 186-190, ISBN: 1381-1169. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.06.048>.
44. BIAŁECKA-FLORJAŃCZYK, E. and Z. FLORJAŃCZYK. Chapter 22 - Solubility of Plasticizers, Polymers and Environmental Pollution. *Thermodynamics, Solubility and Environmental Issues*. 2007, 397-408, ISBN: 9780444527073. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-044452707-3/50024-0>.
45. SOTHORNVIT, R. and J.M. KROCHTA. 23 - Plasticizers in Edible Films and Coatings. *Innovations in Food Packaging. Food Science and Technology*. 2005, 403-433, ISBN: 9780123116321. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-012311632-1/50055-3>.
46. RAHMAN, M. and C.S. BRAZEL. The Plasticizer Market: An Assessment of Traditional Plasticizers and Research Trends to Meet New Challenges. *Progress in Polymer Science*. 2004, **29**, 1223-1248, ISBN: 0079-6700. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2004.10.001>.
47. YANG, X., XU, H., ODELIUS, K. and HAKKARAINEN, M. Poly(Lactide)-G-Poly(Butylene Succinate-Co-Adipate) with High Crystallization Capacity and Migration Resistance. *Materials*. 2016, 9 (5), ISSN: 1996-1944. DOI: 10.3390/ma9050313.
48. ZHANG, K., MOHANTY, A.K. and MISRA, M. Fully Biodegradable and Biorenewable Ternary Blends from Polylactide, Poly(3-Hydroxybutyrate-Co-Hydroxyvalerate) and Poly(Butylene Succinate) with Balanced Properties. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2012, 4 (6), 3091-3101, ISSN: 1944-8244. DOI: 10.1021/am3004522.