



Kauno technologijos universitetas
Mechanikos inžinerijos ir dizaino fakultetas

Žemės ūkio augalinių atliekų įtaka polipropileno savybėms
Baigiamasis magistro projektas

Gabrielė Valaitytė

Projekto autorė

Doc. Dr. Kristina Žukienė

Vadovė

Kaunas, 2020



Kauno technologijos universitetas
Mechanikos inžinerijos ir dizaino fakultetas

Žemės ūkio augalinių atliekų įtaka polipropileno savybėms
Baigiamasis magistro projektas
Gamybos inžinerija (6211EX015)

Gabrielė Valaitytė
Projekto autorė

Doc. Dr. Kristina Žukienė
Vadovė

Doc. Dr. Vaida Jonaitienė
Recenzentė

Kaunas, 2020



Kauno technologijos universitetas
Mechanikos inžinerijos ir dizaino fakultetas
Gabrielė Valaitytė

Žemės ūkio augalinių atliekų įtaka polipropileno savybėms

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad mano, Gabrielės Valaitytės, baigiamasis projektas tema „Žemės ūkio augalinių atliekų įtaka polipropileno savybėms“ 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 mokėjusi.

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

(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

(parašas)



Kaunas technologijos universitetas
Mechanikos inžinerijos ir dizaino fakultetas

Baigiamojo magistro projekto užduotis

Studentui (-ei) – Gabrielei Valaitytei

1. Projekto tema –

Žemės ūkio augalinių atliekų įtaka polipropileno savybėms

(Lietuviškai)

The Influence of Agricultural Vegetable Waste on the Properties of Polypropylene

(Angliškai)

2. Projekto tikslas ir uždaviniai –

Darbo tikslas – ištirti polipropileno savybių gerinimo kviečių atliekų užpildais galimybes.

Uždaviniai:

1. išnagrinėti užpildus iš žemės ūkyje susidarančių organinių atliekų, tinkančius polipropileno savybių modifikavimui;
2. atlikti polipropileno kompozitų, su kviečių atliekomis, struktūros analizę;
3. atlikti polipropileno ir kviečių atliekų kompozitų savybių analizę;
4. įvertinti užpildų panaudojimo įtaką polipropileno kompozito žaliavos kainų kitimui.

3. Pradiniai projekto duomenys –

Nėra.

4. Pagrindiniai reikalavimai ir sąlygos –

Polipropileno ir augalinių atliekų kompozitą gauti sumaišant pradinis komponentus dvigubo sraigto ekstruderiu. Bandinius formuoti injekcinio formavimo būdu.

Tyrimus atlikti vadovaujantis galiojančiais standartais ir darbo metodologijomis. Kompozito tankį nustatyti pagal standarte ISO 2781:1988 – A metode pateiktą metodiką, o stiprį tempiant – pagal LST EN ISO 527-2 pateiktą metodiką. Kompozito struktūrą tirti skenuojančiu elektroniniu mikroskopu, mechanines savybes – universalia bandymų mašina. Apskaičiuoti ir išanalizuoti Jungo modulio, stiprio tempiant bei deformacijos priklausomybes nuo kompozito kiekio. Įvertinti polipropileno kompozito kainos priklausomybę nuo užpildų kiekio.

Projekto autorė

(Vardas, Pavardė)

(parašas)

(data)

Vadovė

(Vardas, Pavardė)

(parašas)

(data)

Krypties studijų programų

vadovė

(Vardas, Pavardė)

(parašas)

(data)

Gabrielė Valaitytė. Žemės ūkio augalinių atliekų įtaka polipropileno savybėms. Magistro baigiamasis projektas /vadovė doc. dr. Kristina Žukienė; Kauno technologijos universitetas, Mechanikos inžinerijos ir dizaino fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų krypčių grupė): Gamybos inžinerija (E10), Inžinerijos mokslai (E).

Reikšminiai žodžiai: kompozitai, polipropilenas, kviečiai, augalinės atliekos.

Kaunas, 2020. 49 p.

Santrauka

Plastiko gaminių poreikis nuolat didėja, todėl pastaraisiais metais vis daugiau dėmesio skiriama ekologiškų produktų kūrimui tame tarpe ir biokompozitų, nes jie yra mažiau žalingi aplinkai. Šios medžiagos pasižymi biologiniu skaidumu, sumažina priklausomybę nuo neatsinaujinančių šaltinių, šiltnamio dujų efekto. Šio darbo tikslas – ištirti polipropileno savybių gerinimo kviečių atliekų užpildais galimybes.

Polipropileno užpildu buvo parinktos kviečių atliekos. Analizuojant kompozito struktūrą nustatyta, kad šio užpildo dalelės nėra pilnai vilgomos polipropilenu, todėl polimero ir dalelės kontakto vietose susidaro defektai. Atlikti bandymai parodė, kad nedideli kviečių atliekų kiekiai – 5 % gerina polipropileno deformacines savybes, tačiau beveik nekeičia stiprumo. Didesni šių užpildų kiekiai, polipropileno mechanines savybes blogina. Tam įtakos turėjo dėl netinkamų technologinių parametru susidariusios poros bandiniuose, kurių dydis ir kiekis didėja, didėjant užpildo kiekiui iki 20 %. Atlikti ekonominiai skaičiavimai parodė, kad polipropileno ir kviečių atliekų kompozitas yra lengvesnis ir pigesnis, lyginant su nemonifikuotu polipropilenu, tačiau absorbuoja žymiai daugiau vandens.

Valaitytė, Gabrielė. The Influence of Agricultural Vegetable Waste on the Properties of Polypropylene. Master's Final Degree Project / supervisor doc. dr. Kristina Žukienė; Faculty of Mechanical Engineering and Design, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Production and Manufacturing Engineering (E10), Engineering Sciences (E).

Keywords: composites, polypropylene, wheat, vegetable waste.

Kaunas, 2020. 49 p.

Summary

The need for plastic products has been constantly increasing and in the recent years there has been an increasing focus on the development of eco-friendly products including biocomposites, which are less harmful to the environment. These substances are biodegradable, reduce dependence on non-renewable sources, greenhouse effect. The aim of this work is to explore the possibilities of improving the properties of polypropylene with wheat waste fillers.

Wheat waste was selected with polypropylene filler. Analyzing the structure of the composite, it was found that the particles of this filler are not completely wetted with polypropylene, which leads to defects at the polymer-particle contact points. Tests have shown that small quantities of wheat waste 5% increase the deformation properties of polypropylene, but almost no change in strength. Larger quantities of these fillers impair the mechanical properties of polypropylene. This was influenced by pairs of specimens due to improper technological parameters, which increase in size and volume with increasing filler content up to 20%. Economic calculations have shown that the composite of polypropylene and wheat waste is lighter and cheaper than unmodified polypropylene, but absorbs significantly more water.

Turinys

| | |
|--|-----------|
| Lentelių sąrašas | 8 |
| Paveikslų sąrašas | 9 |
| Santrumpų ir terminų sąrašas | 10 |
| Įvadas..... | 12 |
| 1. Literatūros apžvalga | 13 |
| 1.1. Poliolefinų savybės, panaudojimo sritys ir panaudojimo galimybės | 14 |
| 1.1.1. Polietilenas | 14 |
| 1.1.2. Polipropilenas | 16 |
| 1.2. Polimerų ir natūralių užpildų kompozitų gavimas, struktūra ir savybės | 17 |
| 1.3. Plastikų biologinis skaidumas | 21 |
| 1.4. Biologinis polimerų skaidymas | 23 |
| 2. Eksperimentinė dalis | 26 |
| 2.1. Naudotos medžiagos ir jų apibūdinimas..... | 26 |
| 2.2. Medžiagų ir kompozicijų struktūros ir savybių vertinimo metodikos..... | 29 |
| 2.2.1. Struktūros tyrimo metodai | 29 |
| 2.2.2. Mechaninių savybių nustatymo metodika | 29 |
| 2.2.3. Tankio nustatymas | 31 |
| 2.2.4. Vandens sugerties tyrimas | 31 |
| 2.2.5. Statistinis duomenų apdorojimas..... | 31 |
| 3. Tyrimo rezultatai ir jų apibūdinimas | 32 |
| 3.1. Kviečių atliekų įtaka PP struktūrai | 32 |
| 3.2. Kviečių atliekų įtaka PP savybėms..... | 33 |
| 4. Ekonominė dalis..... | 40 |
| Išvados | 43 |
| Literatūros sąrašas | 44 |

Lentelių sąrašas

| | |
|--|----|
| 1 lentelė. Kompozitų gamybos būdų parinkimo kriterijai | 19 |
| 2 lentelė. Naudotos medžiagos ir jų apibūdinimas | 26 |
| 3 lentelė. Bandinių trūkis ir konsistencija | 36 |
| 4 lentelė. Polipropileno kompozitų su kviečių atliekų užpildų, esant skirtingoms užpildo koncentracijoms, tankis | 38 |
| 5 lentelė. Plastiko kompozito su kviečių atliekų užpildu žaliavų kainos, Eur. | 40 |

Paveikslų sąrašas

| | |
|---|----|
| 1 pav. Polietileno formulė | 15 |
| 2 pav. Polipropileno formulė | 16 |
| 3 pav. PP ir kanapių pluošto kompozito gamybos stadijos | 20 |
| 4 pav. Biologiškai skaidžių plastikų ir biologinių plastikų tarpusavio ryšys | 23 |
| 5 pav. Bandinių paruošimo metodika | 27 |
| 6 pav. Dvigubo sraigto ekstruderis (MP Extruder, Graikija) | 27 |
| 7 pav. Granuliatorius | 28 |
| 8 pav. Injekcinio formavimo įrenginys..... | 29 |
| 9 pav. Dvigubo kastuvėlio formos bandinių matmenys: A – min 50 mm; B – 10±1 mm; C – 25±1 mm; D – 4±0,1 mm; E – 7±0,5 mm; F – 12,5±1; storis h= 3-4 mm | 30 |
| 10 pav. Plastikų kompozitai su kviečių atliekomis. Viršuje pateiktas kompozito su 0 % kviečių atliekų užpildu vaizdas, dešinėje – kompozito su 5 – 20 % užpildu vaizdas | 30 |
| 11 pav. PP trūkio paviršiaus morfologija, esant 5 % kviečių atliekų dalelių kiekiui (rodyklėmis parodytos susidariusios ertmės)..... | 33 |
| 12 pav. PP tempiamojo stiprio (a) ir ištiesos trūkimo metu (b) priklausomybė nuo kviečių atliekų dalelių kiekio | 34 |
| 13 pav. Jungo modulio priklausomybė nuo kviečių atliekų užpildo koncentracijos..... | 35 |
| 14 pav. Kompozitų jėgos – pailgėjimo kreivės | 35 |
| 15 pav. Vandens sugerties priklausomybė nuo kviečių atliekų kiekio po 48 h..... | 38 |
| 16 pav. Vandens absorbcijos priklausomybė nuo kompozitų mirkimo trukmės..... | 39 |
| 17 Pav. PP ir kviečių atliekų kompozito kainos priklausomybės nuo polipropileno kiekio | 41 |

Santrumpų ir terminų sąrašas

Santrumpos:

PP – polipropilenas;

PE – polietilenas;

PMP – polimetilpentenas;

POE – poliolefino elastomeras;

PIB – poliizobutilenas;

EPR – etileno propileno kopolimeras;

LDPE – mažo tankio polietilenas;

LLDPE – linijinis mažo tankio polietilenas;

HDPE, HDXLPE – didelio tankio polietilenas;

MDPE – vidutinio tankio polietilenas;

ULMWPE arba PE-WAX – labai mažos molekulinės masės polietilenas;

HMWPE – didelės molekulinės masės polietilenas;

PEX arba XLPE – polietilenas su skersiniais ryšiais;

VLDPE – labai mažo tankio polietilenas;

CPE – chlorintas polietilenas;

KM – kompozitinės medžiagos;

PET – polietileno tereftalatas;

NY – nailonas;

AcC – acetilo celiuliozė;

PHB – polihidroksibutiratas;

PPL – polipropilolaktonas;

PCL – polikaprolaktonas;

PMK – polimerinės matricos kompozitai;

SEM – skenuojantis elektroninis mikroskopas;

KM – kompozitinės medžiagos;

PLA – polilaktidas;

Terminai:

Pultruzija – nenutrūkstamas procesas, kuris leidžia gaminti nekintamo profilio ir neriboto ilgio kompozicinius profilius.

Fitocheminės medžiagos – natūraliai augaluose esantys chemikalai (graikiškai fitonas reiškia augalą). Jie augalams suteikia spalvą, kvapą ir skonį.

Biodestrukcija – tai cheminis medžiagų skilimas į mažesnes daleles, veikiant fermentams ir gyvais mikro/makro organizmais.

Depolimerizacija - medžiagos yra veikiamos aukšta temperatūra ir slėgiu esant vandeniui, tokiu būdu inicijuodamos vandeningą pirolizę. Dėl to medžiagų ilgosios grandinės polimerai skyla į trumpų grandinių monomeras.

Įvadas

Sparčiai mažėjantys gamtos išteklių priverčia permąstyti visas naudojamas gamybos technologijas ir atrasti naujų bei ekologiškų būdų, kurie padėtų juos išsaugoti arba padidinti daugkartinio panaudojimo galimybes.

Plastiko gaminių poreikis kas dieną vis didėja, todėl tiriamos ekologiškesnės ir netgi naudingos aplinkai alternatyvos. Pastaraisiais metais daug dėmesio buvo skiriama ekologiškų produktų kūrimui, įtraukiant bio – kompozitines medžiagas. Natūralių užpildų sustiprinti polimeriniai kompozitai šiuo metu yra kuriami kaip nauja alternatyva plastikams, nes jie yra mažiau žalingi aplinkai. Šios medžiagos pasižymi biologiniu skaidumu, sumažina priklausomybę nuo neatsinaujančių šaltinių, šiltnamio dujų efekto. Pastebėta, kad polimeriniai kompozitai su natūraliais užpildais yra žymiai greičiau yrantys ir pasižymi geresnėmis fizikinėmis savybėmis, lyginant su neužpildytais plastikais.

Šio darbo hipotezė – poliolefinų ir žemės ūkyje susidarančių augalinės kilmės atliekų užpildų kompozitas pasižymės geresnėmis fizikinėmis ir biologinio skaidumo savybėmis nei išieitiniai komponentai ir leis sumažinti neatsinaujančių gamtos išteklių sąnaudas.

Darbo tikslas – ištirti polipropileno savybių gerinimo kviečių atliekų užpildais galimybes.

Tikslui pasiekti iškelti **uždaviniai**:

1. išnagrinėti užpildus iš žemės ūkyje susidarančių organinių atliekų, tinkančius polipropileno savybių modifikavimui;
2. atlikti polipropileno kompozitų su kviečių atliekų užpildais struktūros analizę;
3. atlikti polipropileno ir kviečių atliekų kompozitų savybių analizę;
4. įvertinti užpildų panaudojimo įtaką polipropileno kompozito žaliavos kainų kitimui.

1. Literatūros apžvalga

Plastikų, o ypač poliolefinų, naudojimas pastaraisiais dešimtmečiais padidėjo dėl mažų sąnaudų, gerų mechaninių savybių ir mažos masės. Tačiau tai lėmė daug naujų iššūkių, nes natūralioje aplinkoje poliolefinai sunkiai skaidomi. Šie polimerai yra sukurti tam, kad išlaikytų funkcionalumą ir stabilumą, bet skyla į netoksiškus galutinius produktus, kurie randami aplinkoje. Poliolefinų skilimą sukelia oksidacijos reakcijos, kurioms vykstant plastikai skyla į mažus fragmentus, kurie vėliau galutinai suskaidomi [1].

Daugelis biologiškai skaidžių plastikų laikomi perspektyviu ekologinės problemos sprendimu, nes yra draugiški aplinkai. Jie gali būti gaunami iš atsinaujinančių žaliavų, tokių kaip žemės ūkio augalinės atliekos, taip sumažinant šiltnamio efektą sukeliančių dujų išmetimą [2].

Pastebima, kad maisto produktų gamybos procese atsiranda vaisių išspaudų atliekos ir šalutiniai produktai, kurie galėtų būti panaudoti dar kartą. Ši žaliava pasižymi vertingomis, natūraliomis medžiagomis, todėl ieškoma būdų kaip ją tinkamai panaudoti. M. Shrestha, siekdama atrasti jų naudą žmogui, tyrė šimtus vaisių išspaudų mėginių. Tyrimai parodė, kad šiose išspaudose yra antocianinų pigmentų, kurie pasižymi galimybe neutralizuoti laisvuosius radikalus, atsirandančius medžiagų apykaitos procese. Manoma, kad antocianinai pasižymi prevenciniu poveikiu Alzheimerio ligai [3].

Polimerinių kompozitų, modifikuotų žemės ūkio augalinėmis atliekomis, galimybių tyrimai svarbūs tiek moksliniu, tiek praktiniu požiūriu. Šių atliekų panaudojimas kuriant naujas medžiagas turi ne tik ekologinę, bet ir finansinę naudą, nes tai kur kas pigiau nei sintetinti naujas polimerines medžiagas [4]. Be to, agro užpildų naudojimas leidžia gauti polimerines medžiagas su geresnėmis mechaninėmis savybėmis, nei prieš tai buvusių medžiagų.

Darbo mokslinis naujumas siejamas su technologijų pažanga ir didėjančiu pasaulio gyventojų skaičiumi. Polimerinės medžiagos buvo plačiai pritaikytos visuose gyvenimo ir pramonės aspektuose. Tačiau daugelis įprastinių plastikų, tokių kaip polietilenas, polipropilenas, polistirenas, polivinilchloridas ir polietilentereftalatas yra biologiškai neskaidomi, o jų kiekio augimas aplinkoje kelia grėsmę planetai. Tačiau šią grėsmę galima sumažinti modifikuojant kitais priedais, taip paverčiant juos ekologiškesniais ir yrančiais aplinkoje [5]. Modifikavimui yra panaudojamos: gamtinės kilmės medžiagos, krakmolos.

Šiuo metu kompozitinės medžiagos yra naudojamos daugelyje sričių. Jos tampa nepamainomos įvairiose pramonės šakose. Šių medžiagų gamyba sparčiai vystoma, todėl labai svarbu žinoti juos sudarančių išeitinių komponentų charakteristikas, jų kiekio, maišymo metodo įtaką kompozitų struktūrai ir savybėms [6].

Kompozitinės medžiagos gali būti išgaunamos iš įvairių medžiagų, tačiau dažniausiai kaip polimerinės matricos naudojamas polietilenas ir polipropilenas.

Siekiant padidinti polimerų polietileno ir polipropileno biologinį skaidumą nepabloginant jų mechaninių savybių ir sutaupant plastiko atliekas, jie bus modifikuojami žemės ūkio atliekomis, tokiomis kaip obuolių, kviečių išspaudos ar pluoštinių kanapių perdirbimo atliekomis. Šie kompozitai leis sutaupyti plastikų sunaudojimą bei bus ekologiškesni ir draugiškesni aplinkai.

1.1. Poliolefinų savybės, panaudojimo sritys ir panaudojimo galimybės

Poliolefinai tai – nesočiųjų olefinų (etileno, propileno, butileno) polimerai. Poliolefinas yra gaunamas iš paprasto olefino (dar vadinamo alkenu, turinčiu bendrąją formulę C_nH_{2n}) kaip monomeras. Pavyzdžiui, polietilenas yra poliolefinas, gaunamas polimerizuojant olefino etileną. Polipropilenas yra dar vienas paplitęs poliolefinas, pagamintas iš olefino propileno.

Dauguma pramoniniu mastu gaminamo poliolefinų gaminami vykdant polimerizacijos procesą, naudojant katalizatorius. Vienas iš pavyzdžių yra Ziegler-Natta katalizatoriaus panaudojimas polietileno polimerizacijai.

Termoplastiniai poliolefinai: polietilenas (PE), polipropilenas (PP), polimetilpentenas (PMP), polibuten-1 (PB-1);

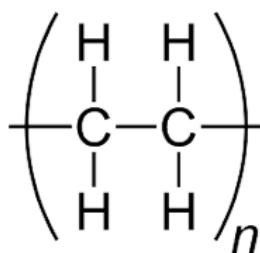
Poliolefino elastomerai (POE): poliizobutilenas (PIB), etileno propileno kopolimeras (EPR), etileno propileno dieno monomeras (M klasės) guma (EPDM guma).

Poliolefino agregatinė būseną svyruoja nuo skysčių iki kietų kietųjų medžiagų, priklausomai nuo jų molekulinės masės ir kristalino laipsnio. Poliolefino kristalumo laipsniai svyruoja nuo 0 % skystos amorfinės būsenos iki 60 % arba daugiau (standūs plastikai) [7].

1.1.1. Polietilenas

Polietilenas yra termoplastinis polimeras pasižymintis skirtinga kristaline struktūra ir plačiu taikymu, priklausomai nuo konkretaus tipo. Tai vienas iš plačiausiai gaminamų plastikų pasaulyje (kasmet pagaminama dešimtys milijonų tonų). Pirmą kartą mažo tankio polietilenas pagamintas naudojant aukšto slėgio procesą. XX a. 4-ajame dešimtmetyje buvo atrasta, kad etileno dujos gali būti paverstos į baltą kietą medžiagą. Norint kad įvyktų polimerizacijos procesas dujos turi būti stipriai suslegiamos ir kaitinamos. Vykstanti polimerizacijos reakcija yra atsitiktinė, jos metu pasigamina skirtingos masės molekulės. Tinkamai valdant reakcijos sąlygas galima pasiekti, kad vidutinis molekulių dydis (arba masė) būtų panašus. Proceso metu pasigaminusios molekulės yra labai šakotos. Komercinį procesą („Ziegler-Natta“ katalizatoriai), dėl kurių PE pasiekė tokią sėkmę, 1950-aisiais sukūrė Vokietijos ir Italijos mokslininkai Karl Ziegler ir Giulio Natta [8]. Šiuolaikiniai polietileno gamybos procesai paprastai skirstomi į aukšto ir žemo slėgio procesus. Aukšto slėgio procesai naudojami gaminant LDPE, tuo tarpu žemo slėgio procesų metu gaminamos didelio tankio polietileno ir linijinis žemo tankio polietileno atmainos.

Polietileno klasifikavimas: mažo tankio polietilenas (LDPE), linijinis mažo tankio polietilenas (LLDPE), didelio tankio polietilenas (HDPE) ir itin didelės molekulinės masės polipropilenas. Kitos klasifikacijos: vidutinio tankio polietilenas (MDPE), labai mažos molekulinės masės polietilenas (ULMWPE arba PE-WAX), didelės molekulinės masės polietilenas (HMWPE), didelio tankio polietilenas (HDXLPE), polietilenas su skersiniais ryšiais (PEX arba XLPE), labai mažo tankio polietilenas (VLDPE) ir chlorintas polietilenas (CPE) [8]. PE formulė pateikiama 1 paveikslėlyje.



1 pav. Polietileno formulė [8]

LDPE pagaminimas buvo atsitiktinis procesas. Lygiai taip pat atsitiktinai 1952 m. buvo pagamintas ir HDPE. Italų ir vokiečių mokslininkai sėkmingai pagamino aliuminio pagrindo katalizatorių, kurių naudojant etileno polimerizacijos procesas gali vykti esant daug mažesniai slėgiui. Šio proceso metu pagamintas polietilenas yra kietesnis, be to skiriasi jo tankis. Šias savybes lemia mažesnis grandinių šakotumas. Buvo pastebėta, kad HDPE susiformuoja labai tiesios etileno grandinės, be to molekulių svoris pasiskirstęs siauresniame ruože, o pačios grandinės gerokai ilgesnės. Šeštojo dešimtmečio pabaigoje šis procesas buvo pritaikytas LLDPE gamybai. LLDPE paprastai gaminamas kopolimerizuojant etileną su nedideliu keliu kito monomero, paprastai buteno, hekseno ar oktano [8].

LDPE yra sudarytas iš šakotų makromolekulių, amorfinis, todėl lankstus, ypač tinkamas plastikinėms plėvelėms, pavyzdžiui, pirkinių krepšiams. Tačiau LDPE pasižymi mažu tempimo stipriu.

Linijinis mažo tankio polietilenas (LLDPE) yra labai panašus į LDPE, tačiau LLDPE savybes galima keisti koreguojant sudedamąsias dalis, be to LLDPE gamybos procesas paprastai yra reikalaujantis mažiau energijos nei LDPE.

HDPE yra kristalinės struktūros, stiprus, didelio tankio, vidutiniškai standus plastikas. Jis dažnai naudojamas pieno dėžių, skalbinių ploviklių, šiukšliadėžių ir pjaustymo lentų gamyboje [9].

UHMW yra labai didelio tankio polietilenas, kurio molekulinė masė paprastai yra didesnė už HDPE. Jis gali būti susuktos struktūros, o jo tempimo stiprumas daug kartų didesnis už plieną, todėl dažnai įtraukiamas į didelio našumo įrangą, pvz. neperšaukamas liemenes [9].

Polietileno rūšys ir jo savybių apžvalga

Polietilenas yra priskiriamas termoplastikams. Šiai grupei priskiriamos medžiagos vertinant tai, kaip reaguoja į kaitinimą. Termoplastikai yra medžiagos, kurios pasiekusios lydymosi temperatūra pereina į skystą agregatinę būseną (LDPE ir HDPE ši temperatūra yra lygi 110 °C ir 130 °C), o atvėsintos sugrįžta į pradinę kietą būseną. Pagrindinė savybė kuria pasižymi termoplastikai yra tai, kad tokios medžiagos, gali būti išlydytos, atvėsintos ir vėl perlydytos pakartotinai nedarant jokios įtakos fizikinėms medžiagos savybėms. Todėl PE yra lengvai perdirbamas [9].

Skirtingos PE rūšys dėl besiskiriančios kristalinės struktūros pasižymi skirtingomis savybėmis. Kuo plastikas yra mažiau kristalinis (labiau amorfinis), tuo labiau jis turi tendenciją suminkštėti tolygiai, t.y. tuo platesnis temperatūros ruožas, kuriame pasikeičia medžiagos būseną iš kietos į skystą. Kristalinis plastikas elgiasi priešingai, turi gana aiškų ir labai greitą perėjimą iš kietos būsenos į skystą [10].

Pagrindinis polietileno trūkumas yra tai, kad jis yra brangesnis už polipropileną, o privalumas – nesudėtingas perdirbimas [11, 12, 13].

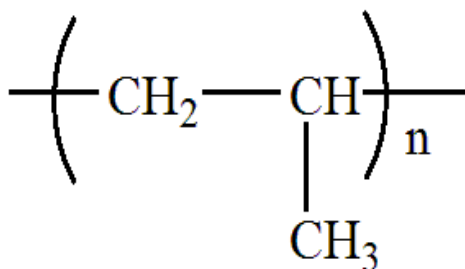
Polietileno gamybos ir panaudojimo sritys.

Dėl padidėjusio plastikinių medžiagų pranašumų per pastarąjį dešimtmetį jų panaudojimas labai išaugo. Kadangi neįmanoma išvengti plastiko suvartojimo, kuris sutampa su naujų technologijų plėtra, reikia ieškoti realių sprendimų dėl augančio plastikų naudojimo problemų [14].

Siekiant, kad polietileno perdirbimas būtų ekonomiškai, reikia atsižvelgti į keletą veiksnių. Šis procesas apima plastikų atliekų rūšiavimą, surinkimą, valymą ir perdirbimą.

1.1.2. Polipropilenas

Polipropilenas (PP) kartais vadinamas polipropenu. Bene didžiausias skirtumas tarp PE ir PP, yra tas, kad PP, pasiekęs tam tikrą lydymosi temperatūrą tampa lankstus ir lengvai formuojamas. Jį atvėsinus PP vėl sutvirtėja ir įgauna stabilią formą. Jo lydymosi temperatūra yra aukštesnė, be to ši medžiaga žymiai stabilesnė, lyginant su PE. PP gali atlaikyti daugkartinį lankstymą, todėl gali būti naudojamas judančiose ir besilankstančiose detalėse [15]. PP formulė pateikta 2 paveikslėlyje.



2 pav. Polipropileno formulė [15]

Yra du pagrindiniai PP tipai: homopolimeras ir kopolimeras. PP dažnai vadinamas plastikinės pramonės „plienu“ dėl įvairių būdų, kaip jį galima modifikuoti ar pritaikyti tam, kad geriausiai atitiktų konkretų tikslą. Tai paprastai pasiekama įvedant specialius priedus arba gaminant juos labai konkrečiu būdu [16].

Homopolimerinis PP yra bendros paskirties. Tuo tarpu blokinių kopolimero PP ir etileno atomų grupės išsidėstę blokuose (t.y. įprastu modeliu) ir juose yra nuo 5 iki 15 % etileno. Etilenas pagerina mechanines savybes, pavyzdžiui, atsparumą smūgiams [17].

PP galima naudoti mišiniuose su kitomis medžiagomis kaip ir PE. Pavyzdžiui, norint pasiekti didesnę lankstumą, PP gali būti maišomas su kaučiuku. Maišant polipropileną su mineraliniais priedais, galima pagaminti sintetinį popierių. Sintetinis popierius, tai popierius pagamintas iš plastiko, kurį galima lankstyti, ant kurio galima spausdinti, štampuoti logotipus ir pan. Toks popierius naudojamas įvairioms kortelėms, drėgmei atspariems žemėlapiams, meniu, lankstinukams ir panašioms produktams gaminti. Jis yra tvirtas, atsparus plėšimams, vandeniui. PP pasižymi aukštu šiluminio plėtimosi koeficientu, jis jautrus UV destrukcijai, atsparus chlorintiems tirpikliams, tačiau PP yra labai degus ir jautrus oksidacijai [18].

Plastiko gaminių rinkoje PE yra plačiau vartojama medžiaga, tačiau PP dažniau naudojamas automobilių pramonėje ir pakuočių gamyboje. Apie 70 proc. viso PP sunaudojama pakuotėms, skirtoms maistui, gaminti. Iš jo gaminami buteliai, maisto dėžutės ir indeliai, paletės. Lyginant su PP, PE yra inertiškesnis, skaidresnis, mažiau elektrinasi. PE paprastai yra brangesnis už PP [18].

Detalesnis palyginimas:

- PE gali būti visiškai skaidrus, tuo tarpu PP ne;
- PE turi didesnę atsparumą šalčiui;
- PE yra geras elektros izoliatorius, tačiau greitai elektrinasi. Šis trūkumas gali būti sumažinamas, pridendant antistatinių priedų;
- PP yra lengvas, turi didelį atsparumą įtrūkimams, rūgštims, organiniams tirpikliams ir elektrolitams. Be to, turi aukštą lydymosi temperatūrą, geras dielektrines savybes ir yra netoksiškas;
- PP, lyginant su polietilenu, nėra toks tvirtas;
- PP yra atsparesnis cheminėms medžiagoms ir organiniams tirpikliams [19].

Perdirbimo procesas ir jo nauda aplinkai

Perdirbimo procesas apima penkis etapus: surinkimą, rūšiavimą, valymą, perdirbimą lydant ir gaminant naujus produktus iš perdirbto PP [20]. Pagrindinė PP perdirbimo nauda yra žaliavinių, ribinių išteklių, pvz., naftos ir propeno dujų, suvartojimo mažinimas [21].

Plastikų ir PP perdirbimas yra labai panašus. Pirmiausia polipropilenas turi būti atskirtas nuo kitų polimerų, kad būtų galima perdirbti. PP dažnai maišomas su PET, kad būtų pagaminti plastikiniai gaminiai, pvz., gėrimų buteliai. Kadangi PP savitasis tankis yra $946 \text{ kg} / \text{cm}^3$, PP plauks ant vandens paviršiaus, o PET nuskęs, leisdamas atskirti polimerus. Polimerai taip pat gali būti atskirti naudojant jų takumo indeksą [21].

Jei įmanoma, prieš apdorojimą, PP taip pat turėtų būti rūšiuojamas pagal spalvą. Tai padidina gaminių kokybę.

Užtikrinus, kad PP yra homogeniškas, plastikas susmulkinamas arba granuliuojamas į „dribsnius“, kuriuos galima perparduoti kaip perdirbtą prekę. Perdirbtas PP taip pat gali būti apdorojamas toliau ir sumaišomas su kitais komponentais, kad gauti tankesnes plastikines granules, naudojant ekstruderį.

Galiausiai, polipropilenas paveikiamas temperatūra, kuri pakenkia plastiko struktūrai, dėl susilpnėjusių vandenilio ir anglies jungčių. Paprastai, PP gali būti perdirbamas keturis kartus, kol terminis skilimas neigiamai veikia polimerą [22].

Dauguma gaminių iš perdirbtų PP yra maišomi su neperdirbtu plastikumu santykiu 1: 3, kad būtų pagaminami nauji plastikiniai gaminiai.

1.2. Polimerų ir natūralių užpildų kompozitų gavimas, struktūra ir savybės

Terminas kompozitinės medžiagos (toliau – „KM“) taikomas dviejų ar daugiau medžiagų deriniui, kuris atitinka tam tikras sąlygas. Kompozitinę medžiagą galima apibrėžti kaip daugiafazę medžiagą, kuri sudaryta iš kelių komponentų, besiskiriančių sudėtimi ar faze, derinio. Tarp komponentų turi

egzistuoti ryškus paviršius, o visas derinys pasižymėti savybėmis, kurios nėra būdingos kiekvienam komponentui atskirai, kaip paprastame kelių medžiagų mišinyje. Kompozito komponentai neturi tirpti arba kitais būdais susigerti vienas kitame. Taip pat, tarp jų turi būti geras suderinamumas, tai yra pakankamai stipri adhezija [23, 24, 25].

Taigi kompozitas susideda iš: armuojančios medžiagos (stiprinančios mechanines savybes) ir rišančiosios matricos, kurioje paskirstyta armuojanti medžiaga.

Kompozite pagrindinę apkrovą priima armuojanti medžiaga, o rišančioji medžiaga – suriša armuojančią medžiagą, suteikia detalei stabilią formą. Tačiau rišančiosios medžiagos svarba yra labai didelė ir labai veikia galutines kompozito charakteristikas [26].

KM gali būti skirstomos tiek pagal armuojančią medžiagą, tiek pagal matricą. Skirstymas pagal armuojančią sistemą priklauso nuo armuojančios medžiagos komponentų formos. Kompozitus galima suskirstyti į pluoštinius ir dispersinius. Pluoštiniuose kompozituose armuojamąją sistemą sudaro dalelės, kurių ilgis daug didesnis už skersmenį. Pagal pluoštą armuojamosios sistemos gali būti dar skirstomos į ištisinio pluošto, monofilamentinį, trumpapluoštį, o pagal armuojančių sluoksnių kiekį – į vienasluoksnes ir daugiasluoksnes. Trumpapluoštė armuojamoji sistema priskirtina neištisinėms armavimo sistemoms, o trumpu pluoštu laikomos dalelės, kurių ilgio ir skersmens santykis ne mažesnis už 5, bet dažniausiai šis dydis yra apie 100. Pluošto skersmuo ne mažesnis už 1 mm [27].

Vienasluoksinės KM sudarytos iš vieno sluoksnio, o daugiasluoksniai kompozitai sudaryti iš sujungtų paviršiumi kelių sluoksnių. Savo ruožtu jie skirstomi į laminatus ir hibridinius. Laminatai yra lakštinė struktūra, sudaryta iš vienas ant kito esančių sluoksnių. Sluoksnių skaičius dažniausiai svyruoja nuo 4 iki 40. Dažnai kiekvienas sluoksnis sudarytas iš KM, kurioje armuojamosios sistemos (dažniausiai tai ištisinis pluoštas) orientacija yra vienkryptė, bet kryptis kinta tam tikra tvarka, pereinant nuo vieno sluoksnio į kitą. Hibridiniuose laminatuose armuojamąją sistemą sudaro mišrus pluoštas [26].

Dispersiniuose kompozituose armuojamąją sistemą sudaro atskiros dalelės, taigi tai yra neištisinė armuojamoji sistema. Dispersinių sistemų dalelių skiriamasis bruožas yra didžiausių ir mažiausių dalelių ašių santykis, kuris turi būti mažesnis už 5. Plokštelinėmis laikomos tokios armuojamosios sistemos, kuriose dalelių skersmens ir storio santykis didesnis už 2, tačiau dažniausiai jomis laikomos tokios dalelės, kuriose šis santykis viršija 5. Ūselinės dalelės apibūdinamos taip pat kaip ir trumpapluoštės, bet pluošto skersmuo jose mažesnis už 1 mm [26].

Renkantis medžiagas detalės iš kompozitų gamybai yra svarbu, kad:

- medžiagos būtų skirtos kompozitų gamybai;
- rišančioji ir armuojanti medžiagos būtų tarpusavyje suderinamos, užtikrinama adhezija;
- matricos medžiaga pasižymėtų didele kohezija;
- užtikrinamas tolygus armuojančios medžiagos pasiskirstymas matricoje;
- išlaikytas technologinius gamybos režimas [28].

Polimerinės matricos kompozitai (PMK) gaminami įvairiais būdais, kurie pasirenkami atsižvelgiant į naudojamų medžiagų savybes, ekonominius rodiklius, komponentų kiekį, gaminio formą ir dydį. Struktūrinių kompozitų gamybos būdai pateikiami 1 lentelėje.

Kompozitų gamybos būdai susideda iš keturių pagrindinių etapų:

- vilgymas ir impregnavimas;
- formos užpildymas;
- tankinimas;
- kietinimas.

1 lentelė. Kompozitų gamybos būdų parinkimo kriterijai [26]

| Būdas | Sparta | Kaina | Stipris | Dydis | Forma | Žaliavos |
|-----------------------------------|-------------------|-----------------|---------------------------|--|---------------------------|---|
| Formavimas su elastinga diafragma | maža | didelė | didelis | mažas - didelis | paprasta – sudėtinga | Epoksidinėje dervoje įmirkyti preperai ir audiniai |
| Rankinis formavimas | maža | vidutinė | vidutinis – didelis | vidutinis – didelis | paprasta – sudėtinga | audiniai ir juostos su poliesteriais ir epoksidinėmis dervomis |
| Gijų apvijimas | maža – didelė | maža – didelė | didelis | mažas – didelis | cilindrinė ir nesimetrinė | ištisinis pluoštas su poliesteriais ir epoksidinėmis dervomis |
| Pultruzija | didelė | maža – vidutinė | didelis išilgine kryptimi | begalinis ilgis, mažas – vidutinis skersine kryptimi | pastovi skersine kryptimi | ištisinis pluoštas su poliesteriais ir vinilesteriais |
| Rankinis injekcinis formavimas | vidutinė – didelė | maža | mažas | mažas – didelis | paprasta – sudėtinga | kuokšteliai su katalizatoriaus ir dervos mišiniu |
| Transferinis formavimas | vidutinė | maža – vidutinė | vidutinis | mažas – vidutinis | paprasta – sudėtinga | preformos ir audiniai su vinilesteriais ir epoksidinėmis dervomis |
| Liejimas slegiant | didelė | maža | vidutinis | mažas – vidutinis | paprasta – sudėtinga | lakštai |
| Štampavimas | didelė | vidutinė | vidutinis | vidutinis | paprasta – kontūrinė | termoplastiku impregnuoti audiniai |
| Injekcinis formavimas | didelė | maža | mažas – vidutinis | mažas | sudėtinga | kuokštelių granulės termoplastike |

Gaminant kompozitus iš termoreaktyviųjų ir termoplastinių matricų, vyksta skirtingi procesai, turintys privalumų ir trūkumų. Galima išskirti šiuos termoreaktyviųjų matricų plusus ir minusus: procesai lengvesni, nes matricos dažniausiai formuojamos iš skystų žaliavų, armuojančios medžiagos geriau vilgomos, įranga nėra labai brangi. Tačiau, ilga procesų trukmė, o sukietinus nėra galimybės iš to paties gaminių gauti kitos formos ir tokių gaminių perdirbimas yra labai didelė problema.

Pagrindiniai gamybos iš termoplastinių matricų privalumas: proceso ciklas trumpas, nes nevyksta cheminės reakcijos, galima pagaminti didelį produkcijos kiekį per trumpą laiką. Taip pat, termoplastinės matricos kompozitai gali būti performuojami, todėl žaliavos prarandame mažai. Šie kompozitai lengvai perdirbami. Tačiau esti ir trūkumų: šiai gamybai reikalinga masyvi ir brangi technika [5].

Paveikslėlyje 3 pateikiama PP ir kanapių pluošto kompozito gamyba. Proceso metu kanapių pluoštai ir PP granulės tiekiamos į dvigubo sraigto ekstruderį, sumaišomi impregnuojant kanapių pluoštą išlyditu PP. Homogenizuotas kompozitas išspaudžiamas per stačiakampę formą ir atvėsinamas. Juosta supjaustoma į 25 mm ilgio dalis ir tiekiami į mažos šlyties plastifikatorių. Čia 180° C temperatūroje išlydytas PP talpinamas į formą ir suspaudžiamas 17 MPa slėgyje, esant 77° C formų temperatūrai [26].



3 pav. PP ir kanapių pluošto kompozito gamybos stadijos [26]

Neseniai atrasta, kad polimerinių medžiagų modifikavimui galima panaudoti šalutinius žemės ūkio produktus. Tai gali būti vaisių - obuolių, alyvuogių išspaudos, kurios, sujungtos su polimerine medžiaga, iš esmės išlaiko pagrindinius pektino, baltymų, organinių rūgščių ir cukrų komponentus [23].

Obuolių išspaudos, tai šalutinis produktas susidarantis gaminant obuolių sultis, kuris sudaro apie 30% apdoroto šviežio obuolio svorio [25]. Šios išspaudos yra naudojamos kaip trąšos, tačiau nemaža jų dalis yra tiesiog pašalinama į sąvartynus. Tiriant jų sudėtį nustatyta, kad kietosios obuolių išspaudų liekanos yra sudarytos iš pektino, angliavandenių, skaidulų ir mineralų. Pektinas sudarytas iš 4-Dgalakturono rūgšties vieneto ir jo metilo esterio. Maistinių skaidulų kiekis obuolių išspaudose svyruoja nuo 33 iki 35 %. Obuolių išspaudose taip pat yra sveikų ir naudingų junginių, kurių sudėtyje yra didelis kiekis fitocheminių medžiagų, kaip Kvercetino glikozidai ir procianidinai [23]. Šis komponentas yra potencialus užpildas, kuris gali būti maišoma su kitais polimeriais.

Gaminių antioksidacinės savybės yra nauja plati mokslinių tyrimų erdvė, kuri kinta didėjant vartotojų poreikiams, keičiantis rinkos tendencijoms ir tradicinėms pakuotėms, kuriose antioksidantai jau yra įtraukti į polimerinių medžiagų sudėtį arba padengiami jų paviršiai, siekiant sumažinti maisto oksidaciją [24]. Šiuo metu daugiausia tyrimų atliekama, siekiant surasti natūralius antioksidantus ir atsisakoma sintetinių priedų. Natūralių užpildų tokių kaip: tokoferolių, augalų

ekstraktų, žolelių (rozmarino, raudonėlio, oregano) eterinių aliejų panaudojimas suteikiant tradicinėms pakuočių medžiagoms antioksidacines savybes yra saugus ir dažniausiai net naudingas žmogaus sveikatai būdas.

Kviečių šiaudai yra stiebas, likęs nuėmus kviečių grūdus. Tradiciškai, tai yra traktuojama kaip atliekos. Kviečių šiaudai sudaryti iš vidinių mazgų ($57 \pm 10\%$), mazgų ($10 \pm 2\%$), lapų ($18 \pm 3\%$), pelų ($9 \pm 4\%$) ir rachių ($6 \pm 2\%$). Kompozicinė kviečių šiaudų analizė atskleidė, kad jų sudėtyje yra celiuliozės (34–40 proc.), hemiceliuliozės (20–25 proc.) ir lignino (20 proc.). Kai kuriose šalyse ūkininkai juos degina, prisidedant prie oro taršos ir keliant pavojų visuomenės sveikatai. Tačiau šie stiebai vis dar turi vertę. Po derliaus nuėmimo paliktų kviečių stiebų gyvūnai negali valgyti, todėl jie paprastai naudojami kaip gyvulių pakratai arba paliekami laukuose, siekiant praturtinti dirvą.

Kviečių šalutinių produktų panaudojimas pridėtinės vertės produktams yra kritinis žingsnis siekiant tvarios biologinės ekonomikos. Kviečių šiaudai yra pagrindinis šalutinis produktas, gaunamas nuėmus kviečius ir panaudojus šias gausias, bet nebrangias medžiagas kaip atsinaujinančius išteklius pramoniniam naudojimui. Šiaudų derlių iš nuimtų kviečių galima paversti biologinėmis cheminėmis medžiagomis. Jos leidžia sutaupyti daug šiltnamio efektą sukeliančių dujų, nekonkuruoja su maisto atsargomis ir nedaro žalos ekosistemoms. Tyrėjai tikisi panaudoti milžiniškus kviečių šiaudų kiekius, kurie šiuo metu liko pūti Europos ūkiuose, kad sukurtų ekologiškesnių biocheminių medžiagų pagrindus.

Grūdų lukštai yra apsauginis apvalkalas, kurio nevalgo žmonės, todėl ūkininkai visada stengiasi nuimti grūdų lukštus po derliaus nuėmimo. Tradiciškai grūdų lukštai yra pašalinami dviem etapais: kūlimu (luobelės atsipalaidavimu), po kurio vykdomas luobelės nuvyniojimas (luobelės pašalinimo procesas). Tačiau kai kurių grūdų luobelė yra stora ir tvirtai pritvirtinta prie išorinio grūdų sėlenų sluoksnio.

Lukšto sudėtis lyginama su mediena. Lukštas sudarytas iš celiuliozės, lignino, hemiceliuliozės ir baltymų matricos. Luobelės struktūra yra puikus skydas bręstančioms grūdų sėkloms. Tie patys junginiai, kurie palaiko luobelės struktūrą, taip pat gali sukelti neigiamą efektą gaminiui, o skrudinant – sukelti aštrų degėsių skonį.

Lukštai, veikdami kaip mini tarpiklis, leidžia skysčiams tekėti per grūdus. Be lukštų, grūdai ir su jais susiję beta-gliukanai sukuria tirštą, į košę panašią masę. Be luobelėlių „struktūros“, grūdų sluoksnis labiau primena tešlos rutulį. Lukštai sukuria mikro dydžio poras, kurios leidžia skysčiams prasiskverbti pro juos.

Šalutiniai kviečių produktai yra naudingi kuriant naujus, tinkamų savybių turinčius produktus. Todėl tyrinėja šių žaliavų panaudojimą polimerinių medžiagų savybių modifikavimui.

1.3. Plastikų biologinis skaidumas

Biodestrukcija – tai cheminis medžiagų skilimas į mažesnes daleles, veikiant fermentams ir gyvais mikro/makro organizmais. Molekulių destrukcija vyksta skatinama fermentų aerobinėmis arba anaerobinėmis sąlygomis iki visiško elementų suskaidymo. Linijiniai polimerai yra labiau yrantys lyginant su šakotaisiais. Biologinio skaidumo tyrimai gali būti atliekami komposte, dirvožemyje, ore.

Biologinė įvairovė ir polimerų skaidančių mikroorganizmų atsiradimas skiriasi priklausomai nuo aplinkos, pvz., dirvožemio, jūros, komposto, aktyvaus dumblo ir kt. Apskritai, mikroorganizmų prilipimas prie plastiko paviršiaus, po kurio susidaro apšvitinto paviršiaus kolonizacija, yra pagrindiniai mechanizmai, susiję su plastikų skaidymu [29].

Fermentinis plastikų skaidymas hidrolizės būdu yra dviejų pakopų procesas: pirma, fermentas prisijungia prie polimerinio substrato, po to katalizuoja hidrolizinį skilimą. Polimerai suskaidomi į mažos molekulinės masės oligomerus, dimerus ir monomerus ir pagaliau mineralizuojami į CO₂ ir H₂O. Skaidrios zonos metodas su agaru plokštelėmis yra plačiai naudojamas polimerų destruktorių atrankos būdas ir įvairių mikroorganizmų degradacijos potencialo polimero atžvilgiu įvertinimas. Agarų plokštelės, turinčios emulguotų polimerų, yra inokuliuojamos mikroorganizmais ir polimerų skaidančių mikroorganizmų buvimas gali būti patvirtintas aiškių halogeninių zonų formavimu aplink kolonijas. Taip atsitinka, kai polimerą skaidantys mikroorganizmai išskiria ekstraląstelinius fermentus, kurie pasklinda per agarą ir išskiria polimerą į vandenyje tirpias medžiagas. Naudojant šį metodą buvo patvirtinta, kad PHB, polipropilolaktonas (PPL) ir polikaprolaktonas (PCL) destruktoriai yra plačiai paplitę skirtingose aplinkose [30].

Plastikų savybės yra susijusios su jų biologiniu skaidomumu. Biologinio skaidymo mechanizmą veikia ir cheminės, ir fizinės plastiko savybės, paviršinės sąlygos, paviršiaus plotas, hidrofiliinės ir hidrofobinės savybės, cheminė struktūra, molekulinė masė ir molekulinės masės pasiskirstymas, ir, stiklėjimo temperatūra, lydymosi temperatūra, elastingumo modulis, kristalumas ir kristalinė struktūra [31].

Molekulinė masė taip pat svarbi biologiniam skaidumui, nes ji lemia daugelį polimero fizinių savybių. Didinant polimerų molekulinę masę, mažėja jo skaidomumas. PCL, kurio molekulinė masė yra didesnė ($M_n > 4\ 000$), lėtai skaidoma lipazės (endo skilimo tipas), palyginti su mažos molekulinės masės bandiniais [32]. Be to, polimerų morfologija daro didelę įtaką jų biologinio skaidymo spartai. Kristališkumo laipsnis yra sekantis veiksnys, turintis įtakos polimerų biologiniam skaidymui, nes fermentai dažniausiai atakuoja amorfinės polimerų sritis. Amorfinėje srityje esančios molekulės yra laisvai supakuotos ir taip tampa jautresnės destrukcijai. Kristalinė polimerų sritis yra atsparesnė nei amorfinė [33].

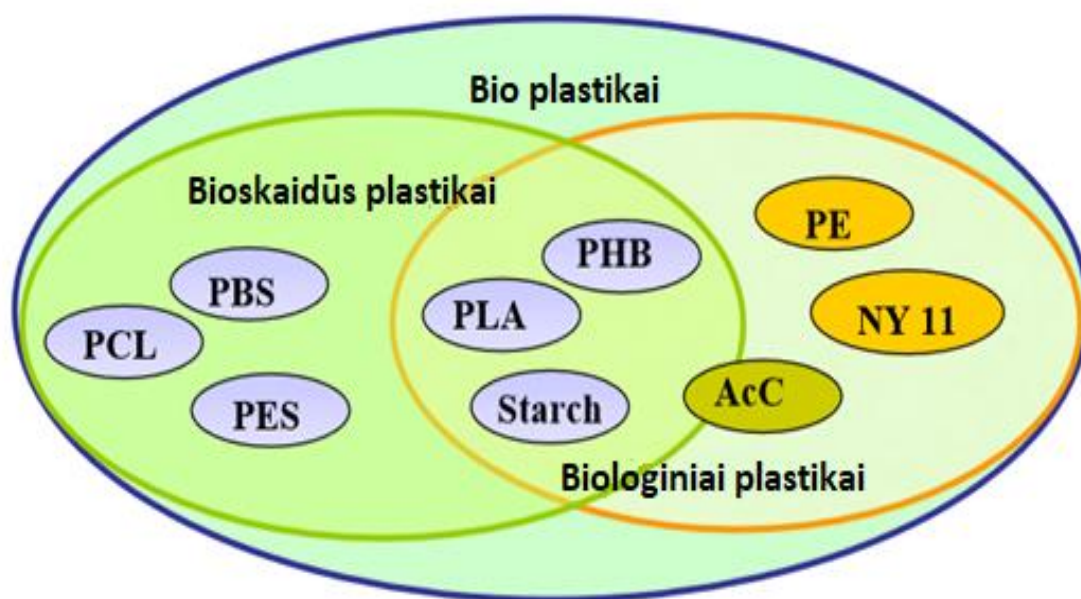
Poliolefinai - PE ir PP yra sukurti taip, kad išlaikytų funkcionalumą ir stabilumą, todėl inertiški skilimui dėl hidrofobiškumo suteikiančių CH₂ grupių pagrindinėje grandinėje. Per ilgą laiko tarpą jie gali skilti į netoksiškus galutinius produktus. Šį skilimą sukelia reakcijos su deguonimi, dėl kurių poliolefinai skyla į mažus fragmentus, kurie vėliau bioaziminiuojami [27]. Nors PP ir yra linkęs į oksidacinį skilimą, panašiai kaip PE, tačiau PP radikalas esantis β pozicijoje daro jį atsparesnį mikrobiologinėms atakoms. Jų skaidumo greitis priklauso nuo: drėgmės, oro, temperatūros, šviesos (foto-irimo), aukštos spinduliuotės, (UV, γ-radiacija) ir mikroorganizmų (bakterijos ir grybai) [28].

Tiriant polimerų savybes, skilimas dirvožemyje priklauso nuo aplinkos sąlygų. Analizuojant šias sąlygas siekiama geriau suprasti tris pagrindinius žingsnius, susijusius su daugialypės PP ir PE plėvelės biologiniu skaidymu dirvožemiuose: polimerinių plėvelių paviršių kolonizavimas dirvožemio mikroorganizmais, depolimerizacija ekstraląstelinėmis mikrobiologinėmis hidrolazėmis ir vėlesnę mikrobiologinę asimiliaciją bei hidrolizės panaudojimą. Reakcijų produktai skirti energijos gamybai ir biomasės formavimui [34, 35].

Dauguma sintetinių polimerų nėra skaidomi mikroorganizmų. Sprendžiant šią problemą yra ieškomos alternatyvos. Viena iš jų – bioskaidūs polimerai. Tokie polimerai išgaunami iš atsinaujinančių gyvūninės ar augalinės kilmės žaliavų arba gaminami biosintezės būdu. Didžiausias dėmesys kreipiamas į tai, kad šie polimerai greitai skiltų ir mineralizuotųsi, veikiant mikroorganizmams.

Biologiškai skaidžių plastikų ir biologinių plastikų tarpusavio ryšys parodytas 4 paveiksle. Polikaprolaktonas (PCL) ir polibutileno sukecinatas (PBS) yra naftos pagrindu, tačiau jie gali būti skaidomi mikroorganizmais. Kita vertus, poli (hidroksibutiratas) (PHB), polilaktido (PLA) ir krakmolo mišiniai gaminami iš biomasės arba atsinaujinančių išteklių, todėl yra biologiškai skaidomi.

Nepaisant to, kad polietilenas (PE) ir nailonas 11 (NY11) gali būti gaminami iš biomasės ar atsinaujinančių išteklių, jie nėra biologiškai skaidomi. Acetilo celiuliozė (AcC) yra biologiškai skaidoma arba biologiškai neskaidoma, priklausomai nuo acetilinimo laipsnio. AcC, kurių acetilinimas yra mažas, gali būti suskaidytas, o tie, kurių pakaitalų santykis yra didelis, nėra biologiškai skaidomi [36, 37, 38].



4 pav. Biologiškai skaidžių plastikų ir biologinių plastikų tarpusavio ryšys [36]

1.4. Biologinis polimerų skaidymas

Biologinis skaidymas apibrėžiamas kaip procesas, kuris vyksta dėl fermentų, kuriuos išskiria gyvi organizmai (bakterijos, grybai ir kt.), sukeliantys cheminį skaidymą. Polimeras suskaidomas į mažos molekulinės masės oligomeras (dėl fermentų, kuriuos išskiria mikroorganizmai) ir tada juos lengvai įsisavina mikrobai. Dėl galutinės destrukcijos susidaro CO₂ ir vanduo [39].

Faktoriai, turintys įtakos poliolefinų biologiniam skaidumui, yra šie:

- aktyvių funkcinių grupių trūkumas;
- hidrofobinė prigimtis;
- didelė molekulinė masė;
- fizinė forma (plėvelės, granulės, milteliai arba pluoštai);
- kristalinių ir amorfinių regionų pasiskirstymas;
- polimero struktūra (linijinė grandinė arba šakotoji grandinė);
- polimero cheminė sudėtis (mišiniai, priedai, UV stabilizatoriai ir antioksidantai ir kt.);
- mikroorganizmai, esantys mišrios kultūros pavidaļu aplinkoje;
- mikroorganizmo savybės, įskaitant jų gebėjimą gaminti biosurfaktantą ar kitus polisacharidus, hidrofobinis pobūdis bakterijų ląstelių sienelės ir t.t. [40].

Galima ištirti šiuos plastiko skaidumo tyrimo metodus: irimo komposte, dirvožemyje ir ore.

Irimas komposte. Tyrimai trunka iki 45 dienų. Mėginiai dedami į tarą, kurioje yra išlaikomos kompostavimo sąlygos. Šie indai patalpinami į reguliuojamos temperatūros vandens vonią. Siekiant užtikrinti temperatūros pastovumą, į vandens vonią patalpinamas maišytuvas [41]. Komposto mikroorganizmų išlikimui reikalingas O_2 , temperatūra ir vandens kiekis, todėl vanduo keičiamas kas dvi dienas [42].

Pirmąją dieną palaikoma 35 ± 5 °C vandens vonios temperatūra. Kitomis 4 dienoms temperatūra keliama iki 58 ± 5 °C. 28 dienas iš eilės vandens vonelė buvo nustatyta 50 ± 5 °C. Bandiniai prieš vertinimą džiovinami vakuuminėje džiovykloje 50 ± 1 °C temperatūroje 24 valandas. Tada mėginiai sveriami siekiant nustatyti svorio kritimą [43].

Irimas dirvožemyje. Laikymas dirvožemyje yra standartinis polimerų destruktijos tyrimo metodas. Mėginių biologinis skaidumas tiriamas pagal bandinių masės netektį dirvožemio aplinkoje [44]. Bandymo metu imami 3,28 g mėginiai ir laikomi dirvožemyje 80 dienų 5 cm gylyje. Dirvožemyje palaikoma 20 % drėgmė, injektuojant vandenį, kad mikroorganizmai būtų aktyvūs. Bandymo rezultatai fiksuojami po 30, 60 ir 80 parų, nuplovus vandeniu ir išdžiovinus vakuuminėje krosnyje 50 ± 1 °C temperatūroje 24 val. [45].

Irimas ore. Kompozitinių medžiagų irimo tyrimai atliekami laboratorijoje arba gamtinėmis sąlygomis. Tiek termoplastikai, tiek natūralūs pluoštai yra jautrūs aplinkos poveikiui, įskaitant temperatūrą, drėgmę, šviesą ultravioletinę (UV) spinduliuotę ir cheminius veiksnius, tokius kaip organiniai tirpikliai, ozonas, rūgštys ir bazės, nors daugelis polimerų pirmiausia skaidomi oksidacinėmis reakcijomis. Lauko oras yra dažnas oksidacijos aktyvatorius, kurį skatina fotocheminė reakcija, vadinama fotodestrukcija. Kai kurių termoplastikų fotodestrukcija gali sukelti polimero morfologijos pasikeitimą dėl grandinės skilimo [47]. Mėginiai sveriami ir paliekami natūraliame ore iki 80 dienų. Tada sveriami po 30, 60, 80 dienų, kad būtų galima nustatyti svorio kritimą.

Atliekami tyrimai, norint didinti šių nepalankių polimerų biologinio skilimo greitį. Modifikuojant polimerą arba inicijuojant skilimo procesą, generuojant laisvuosius radikalus ir kt [40]. Skilimo procesas gali būti greitinamas pasitelkiant šias operacijas:

1. Maišant biologiškai skylančius natūralius polimerus, tokius kaip celiuliozė ar krakmolas su sintetiniais polimerais (pvz. polilaktidas (PLA) Natūralus polimeras keičia fizines ir mechanines sintetinio polimero savybes. Tokių mišinių tinkamumo naudoti laikas mažėja,

nes natūralaus polimero, naudojamo kaip užpildo, skilimo greitis yra didesnis nei sintetinio polimero.

2. Polimerų maišymas su prooksidantais.
3. Išankstinis apdorojimas šilumine, UV, mikrobangų, didelės energijos spinduliuote ir cheminėmis medžiagomis.
4. Izoliuojant ir auginant mikroorganizmus, kurie gali veiksmingai suskaidyti šiuos polimerus.
5. Gerinti organizmų prisitvirtinimą ant nepalankių polimerų paviršiaus. Tai galima pasiekti naudojant paviršinio aktyvumo medžiagas arba skatinant mikroorganizmus gaminti paviršinio aktyvumo medžiagas [41].
6. Genetiškai modifikuojant mikroorganizmus [42].

Biologiškai skaidomas plastikas yra novatoriška priemonė plastiko perdirbimo problemai spręsti, pradedant kurti naujas medžiagas. Apskritai, plastikai yra vandenyje netirpios, termiškai elastingos polimerinės medžiagos. Plastikų biologiniam skaidumui turi įtakos tiek jų cheminės, tiek fizinės savybės.

2. Eksperimentinė dalis

2.1. Naudotos medžiagos ir jų apibūdinimas

Tyrimams naudotas polipropilenas (PP) – PPH HV 50 46.

PP užpildu naudotos kviečių atliekos.

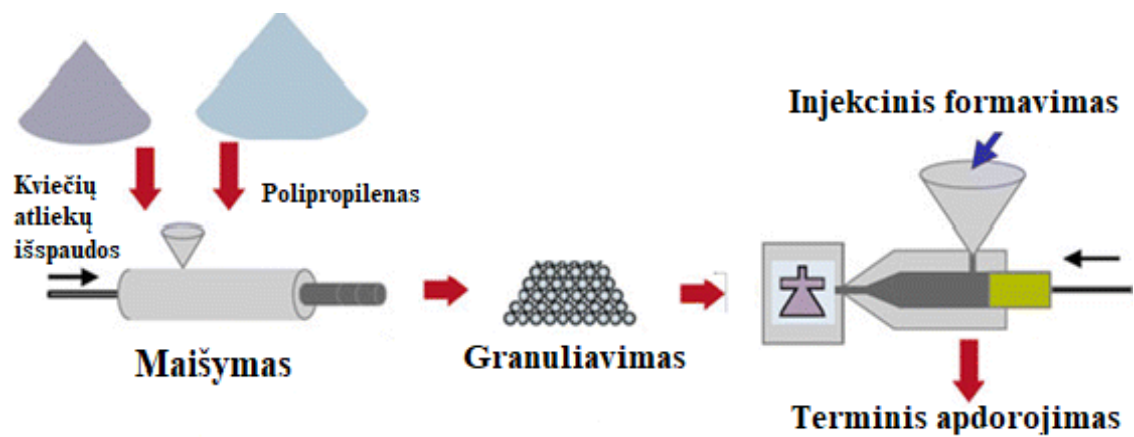
Atsparumui aplinkos poveikiui padidinti į PP sudėtį buvo įvedamas antioksidantas SONGNOX™ 21B (sudarytas iš fosfito ir fenolio antioksidantų santykiu 1:1).

Lentelėje 2 pateikiamos PP kompozito su augalinės kilmės atliekomis gamybai naudotos žaliavos ir jų charakteristikos.

2 lentelė. Naudotos medžiagos ir jų apibūdinimas

| Medžiaga | Apibūdinimas | Panaudojimas | Savybės |
|-------------------------------|---|--|--|
| Polipropilenas (PPH HV 5046) | Polipropilenas yra kietesnis, standesnis ir sunkiau pažeidžiamu paviršiumi lyginant jį su PE plastikumu. PP medžiaga tiekama grenulių pavidalu, standartinėmis spalvomis: šviesiai pilka RAL 7032 arba balta (baltos spalvos polipropileno prekinis pavadinimas „PP-DWST“)[48]. | Naudojamas pakuočių gamyboje. | Tankis: 0,92 g/cm ³ . Darbinė temperatūra: 0 ÷ +100 °C. |
| Kviečių atliekos | Kviečių atliekos (šiaudai) yra stiebas, likęs nuėmus kviečių grūdus. Kviečių šiaudai sudaryti iš vidinių mazgų (57 ± 10%), mazgų (10 ± 2%), lapų (18 ± 3%), pelų (9 ± 4%) ir rachių (6 ± 2%). | Kviečių atliekos naudojamos kaip trąša arba gyvulių pašaras. | Šiaudų sudėtyje yra celiuliozės (34–40 proc.), hemiceliuliozės (20–25 proc.) ir lignino (20 proc.). Tankis: 750–820 kg/m ³ . |
| Antioksidantas (SONGNOX™ 21B) | Sudarytas iš 66,7% SONGNOX™ 1680 ir 33,3% SONGNOX™ 1010. Suteikia ilgalaikį atsparumą karščiui - apsaugo fizikines savybes laikant ir naudojant produktą [52]. | Naudingas polikarbonato, ABS ir poliesterių stabilizavimui. | Apdorojant poliolefinus užtikrina puikų lydalo tėkmės srautą ir spalvų apsaugą. Užtikrina ilgalaikį šilumos stabilumą - apsaugo fizines savybes laikant ir naudojant [52]. |

Pavyzdžių paruošimo metodika pateikiama 5 paveiksle.



5 pav. Bandinių paruošimo metodika

Bandinių paruošimo metu naudoti įrenginiai pateikiami 6,7 ir 8 paveikslėliuose.

- Polipropileno ir kviečių atliekų kompozitas gautas naudojant dvigubo sraigto ekstruderį (MP Extruder, Graikija). Ekstruzijos metu granulių pavidalo PP, išlydomas ir formuojamas į reikiamo skerspjūvio ir dydžio granules. PP granulės ir kviečių atliekos dedamos į pakrovimo bunkerį ir per maitinimo angą patenka ant sraigto, kuris sukasi ekstruderio cilindre. Plastiką palaipsniui išlydomas dėka trinties ir kaitinimo elementų, išsidėsčiusių išilgai cilindrinio korpuso, vėliau plastiko lydalas sraigto pagalba transportuojamas ir iššvirškščiamas per formavimo galvutę, esančią ekstruderio cilindro gale [53].



6 pav. Dvigubo sraigto ekstruderis (MP Extruder, Graikija) [54].

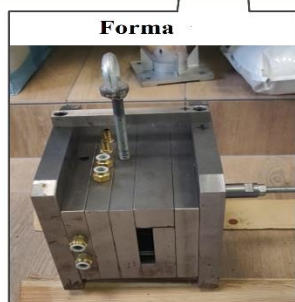
- Paruoštas kompozitas buvo granuliuojamas granulatoriumi (MP Palletizer, Graikija). Paprastai granuliavimas apima smulkių dalelių aglomeravimą į didesnes nuo 0,2 iki 4,0 mm granules, priklausomai nuo vėlesnio jų naudojimo [55]. Medžiaga išlydoma ir išspaudžiama plono strypo pavidalu. Vėliau atvėsinama vandens rezervuare ir smulkiai supjaustoma į mažas cilindrinės granules. Po šios gamybos stadijos buvo vykdomas džiovinimas 75°C temperatūroje 2 valandas [56].



7 pav. Granulatorius [57]

- Formavimas formose buvo vykdomas naudojant injekcinio formavimo mašiną „ENGEL ES 80/45 HL-Pro Series“ įpurškiant išlydytą medžiagą į formą [58,59]. Temperatūra žaliavų padavimo vietoje – 155°C – 160°C.





8 pav. Injekcinio formavimo įrenginys [60]

2.2. Medžiagų ir kompozicijų struktūros ir savybių vertinimo metodikos

Konstrucijų analizę sudaro mechanikos teorijų rinkinys, kuris reikalauja fizikinių įstatymų laikymosi, norint ištirti ir numatyti konstrukcijų elgseną. Konstrukcijų analizės objektai yra inžineriniai artefaktai, kurių vientisumas daugiausia vertinamas pagal jų sugebėjimą atlaikyti apkrovas. Konstrukcijų analizė apima mechanikos ir dinamikos sritis bei daugelį gedimų teorijų. Teoriniu požiūriu pagrindinis struktūrinės analizės tikslas yra deformacijų, vidinių jėgų ir įtempių apskaičiavimas [61].

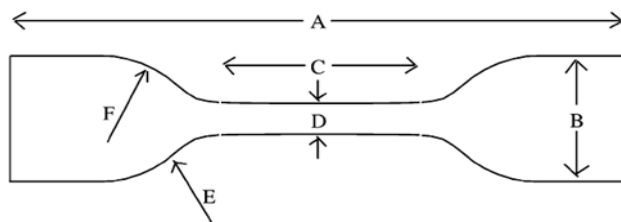
2.2.1. Struktūros tyrimo metodai

Tiriamų medžiagų ir jų kompozitų paviršiaus morfologija tirta skenuojančiu elektroniniu mikroskopu (SEM) ZEISS EVO MA10: skiriamoji geba – 3,5 nm, greitinanti įtampa – 30 kV (FEI, Jungtinės Amerikos Valstijos). Bandiniai skenuoti mažiausiai trijuose skirtinguose taškuose. Bandinių paviršius, kad nekauptų krūvio, buvo dengtas plonu aukso sluoksniu.

2.2.2. Mechaninių savybių nustatymo metodika

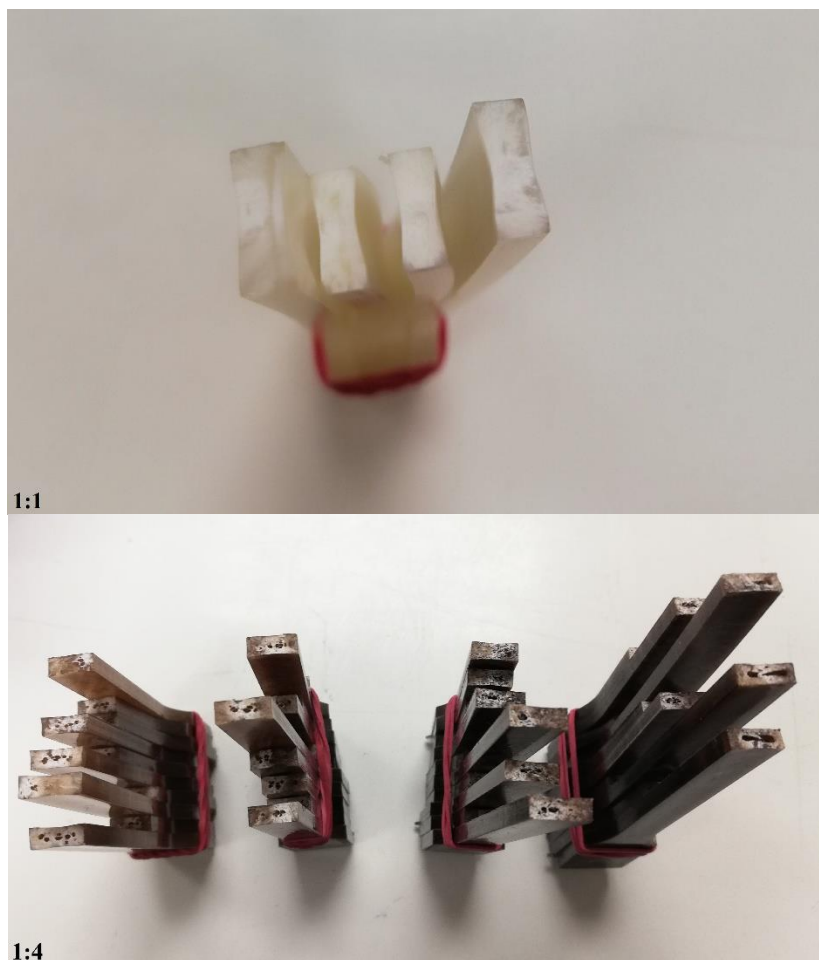
Mechaninės bandinių savybes nustatytos vienašio tempimo bandymu universalia bandymo mašina „H25KT“ („Tinius Olsen“, Anglija), esant viršutinio veržtuvo judėjimo greičiams 2 ir 20 mm/min.

Tempimo savybėms įvertinti naudoti injekcinio formavimo būdu gauti dvigubo kastuvėlio formos bandiniai su 50 × 10 mm dydžio darbine zona (9 pav.).



9 pav. Dvigubo kastuvėlio formos bandinių matmenys: A – min 50 mm; B – 10 ± 1 mm; C – 25 ± 1 mm; D – $4 \pm 0,1$ mm; E – $7 \pm 0,5$ mm; F – $12,5 \pm 1$; storis $h = 3-4$ mm

10 pav. pateikti naudotų bandinių vaizdai. Tirtos penkios PP kompozito grupės, su skirtingais kviečių atliekų užpildų kiekiais: 0, 2, 5, 10, 20 %.



10 pav. Plastikų kompozitai su kviečių atliekomis. Viršuje pateiktas kompozito su 0 % kviečių atliekų užpildu vaizdas, apačioje – kompozito su 5 – 20 % užpildu vaizdas

Kiekvienam eksperimento taškui gauti buvo atlikta iki 5 matavimų.

Žinoma, kad kompozito savybėms didelę įtaką turi užpildo dalelių dispergavimo kokybė ir adhezinė sąveika. Atlikti bandymai atskleidė, kad užpildo tinkamumas ir sąveika su PP pagerina kompozito mechanines savybes.

Esant dideliame užpildo kiekiui, ne visos jo dalelės yra suvilgomos polimeru, todėl kai kuriose kompozito vietose susidaro defektai, poros, mažinantys jo stiprumą ir deformacinį pajėgumą.

2.2.3. Tankio nustatymas

Tankis nustatytas pagal standarte ISO 2781:1988 – A metode pateiktą metodiką. Bandiniai buvo sveriami ore ir vandenyje elektroninių laboratorinių svarstyklių AM104-S ir tankio nustatymo priemonėmis.

Matavimo metu vandens temperatūra – $T = 16 \text{ }^\circ\text{C}$ ir tankis $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$. Bandinio tankis ρ_{bandinio} apskaičiuojamas pagal 1 formulę:

$$Q_{\text{bandinio}} = \frac{m_{\text{ore}}}{m_{\text{vandenyje}}} \cdot Q_{\text{vandens}} \quad (1)$$

čia: m_{ore} ir $m_{\text{vandenyje}}$ – bandinio masė ore ir vandenyje, mg.

Tankio nustatymo rezultatai pateikiami kaip trijų matavimų vidurkis.

2.2.4. Vandens sugerties tyrimas

Drėgmės/vandens absorbcija yra plastiko ar polimero gebėjimas absorbuoti drėgmę iš aplinkos. Atliekant vandens sugerties tyrimą, bandiniai dvi dienas buvo džiovinami krosnyje ir po to dedami į eksikatorius, kad atvėstų. Atvėsus, bandiniai pasveriami, tada laikomi distiliuotame vandenyje $50 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje. Bandiniai ištraukiami, nusausinami audiniu be pūkelių ir pasveriami laboratorinėmis svarstyklėmis AM104-S. Jų vandens sugertis apskaičiuojama pagal 2 formulę:

$$\Delta W = \frac{W_0 - W_t}{W_0} \cdot 100 \%; \quad (2)$$

čia W_0 – pradinė bandinių masė, g; W_t – bandinių masė po išlaikymo vandenyje, g.

2.2.5. Statistinis duomenų apdorojimas

Duomenų patikimumas vertintas skaičiuojant tyrimų rezultatų matematinį vidurkį, standartinį nuokrypį ir standartinę sklaidą.

3. Tyrimo rezultatai ir jų apibūdinimas

Pagrindiniai kasetinio augalinio pluošto kaip užpildų naudojimo plastikuose pranašumai yra mažas tankis, neabrazyvumas, galimas aukštas užpildymo lygis, geros standumo savybės. Šie kompozitai lengvai perdirbami [62].

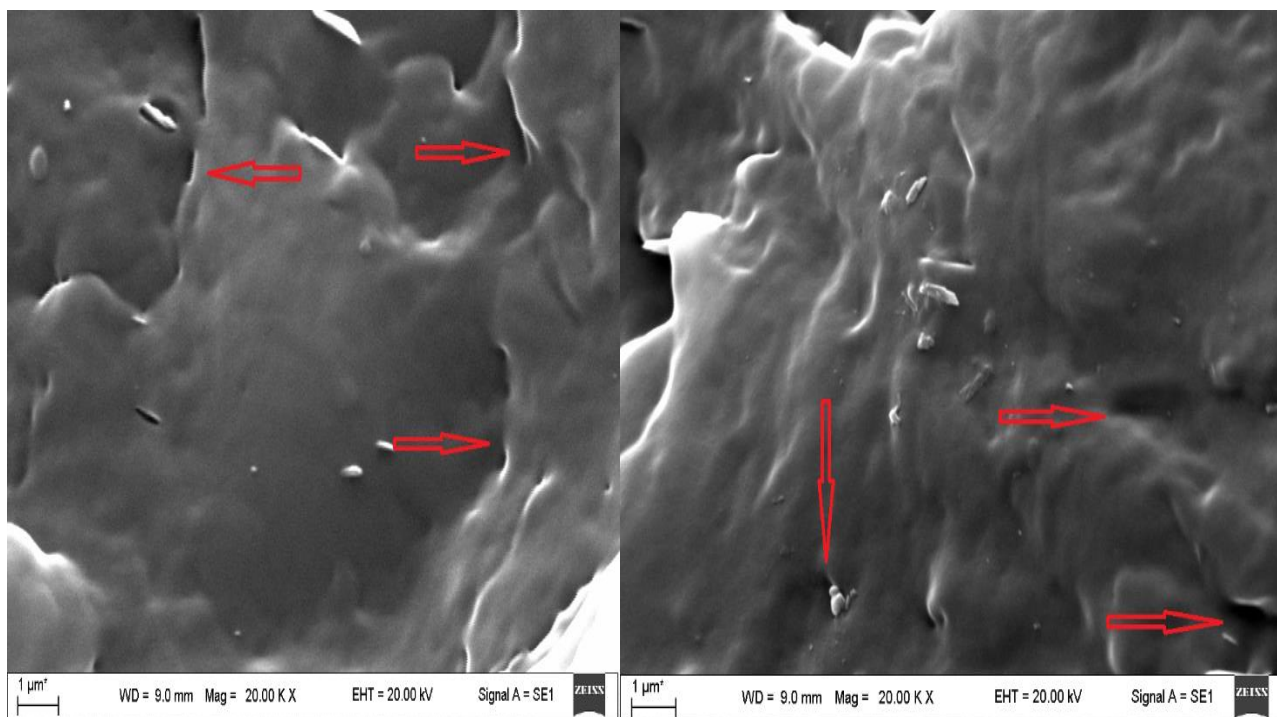
Pagrindinis augalinio pluošto naudojimo trūkumas yra žemesnė leistina perdirbimo temperatūra dėl lignoceliuliozės skilimo galimybės, galinčios turėti įtakos polimerų savybėms. Tokių užpildų darbinė temperatūra yra iki ~200 °C, nors trumpesniam laikotarpiui galima naudoti aukštesnę temperatūrą [63].

Antrasis trūkumas yra didelė natūralių pluoštų drėgmės sugertis. Dėl drėgmės absorbcijos pluoštai gali išbrinkti, todėl negalima ignoruoti kompozitų užpildytų augalinio pluoštu stabilumo. Neįmanoma visiškai pašalinti drėgmės absorbcijos, nenaudojant brangių barjerines savybes suteikiančių medžiagų. Pluošto drėgmės absorbcija gali būti sumažinta juos chemiškai modifikuojant, tačiau šiuo atveju padidėja pluošto sąnaudos. Geras pluošto ir matricos sukibimas taip pat gali sumažinti kompozito absorbcijos vandens greitį ir kiekį [64].

3.1. Kviečių atliekų įtaka PP struktūrai

Termoplastikų modifikavimas, įmaišant augalinius užpildus, yra vienas iš metodų keisti polimerų savybes arba suteikti jiems naujų. Tyrimo tikslas – ištirti kviečių atliekų įmaišymo įtaką PP struktūros ir savybių pokyčiui.

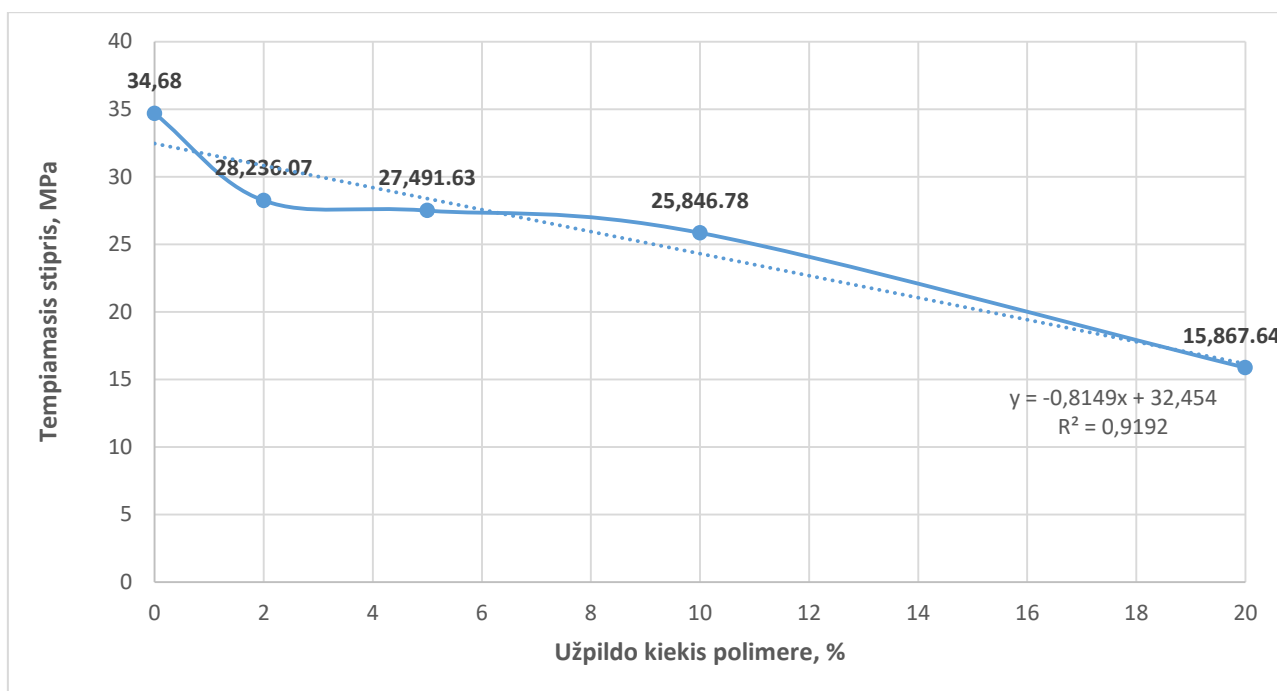
11 paveikslėlyje pateikti PP paviršiaus SEM vaizdai po mechaninių savybių vertinimo, esant 5 % kviečių atliekų užpildo kiekiui. Matyti, kad kviečių atliekų dalelės pasiskirsto nevienodai. Taip pat, skiriasi dalelių dydžiai: dalelės ilgis svyruoja tarp 0,0006 nm – 0,0012 nm, o plotis – tarp 0,0002 nm – 0,0004 nm. Šio užpildo ir polimerinės matricos kontakto riboje matomos ertmės, kurios pažymėtos raudonomis rodyklėmis, dėl blogo atliekų dalelių paviršiaus vilgymo polimeru. Galima tikėtis, kad silpna sąveika tarp kviečių atliekų dalelių ir polipropileno turės įtakos modifikuoto PP mechaninėms savybėms.

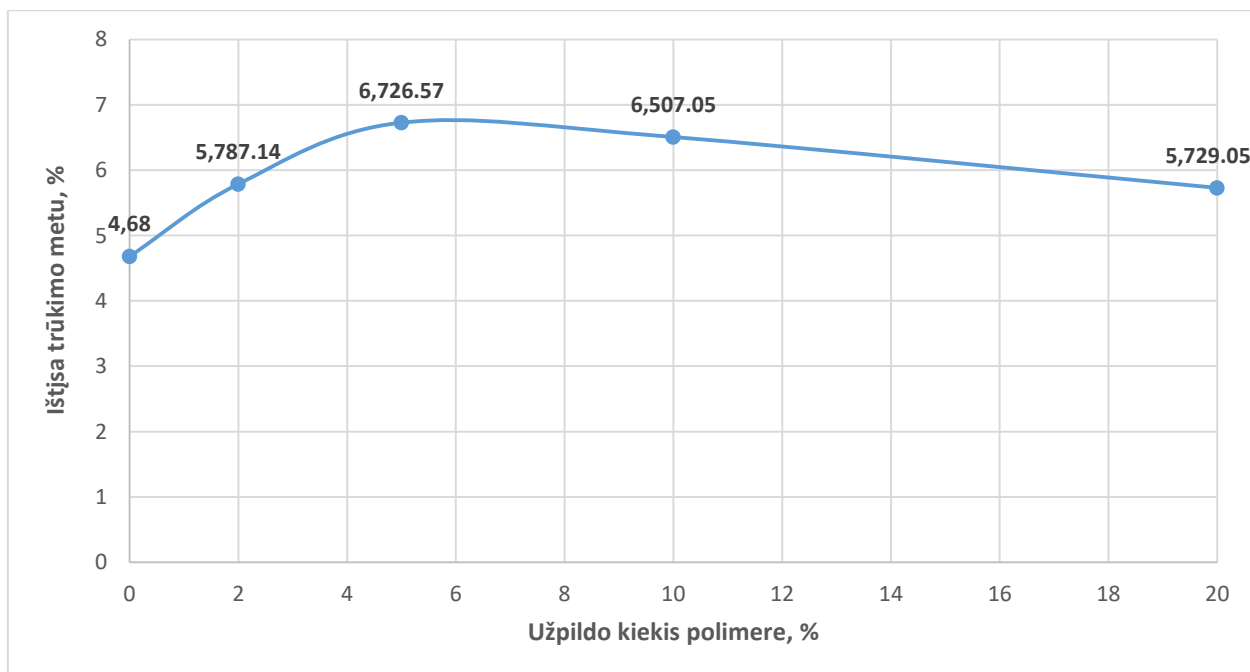


11 pav. PP trūkio paviršiaus morfologija, esant 5 % kviečių atliekų dalelių kiekiui (rodyklėmis parodytos susidariusios ertmės)

3.2. Kviečių atliekų įtaka PP savybėms

Kviečių atliekų dalelių kiekio įtaka PP mechaninėms savybėms tempiant pateikta 12 paveiksle. Nemodifikuoto polipropileno tempiamasis stipris yra 34,68 MPa. Kviečių atliekų užpildo įmaišymas tolygiai mažina PP stiprį tempiant. PP stipris tempiant sumažėja 22 %, esant 20 % užpildų polimerinėje medžiagoje. Šių rezultatų variacijos koeficiento reikšmės neviršija 10 % ir pasiskirsto intervale nuo 0,14 iki 6,17 %, todėl galime teigti, kad rezultatai yra patikimi.



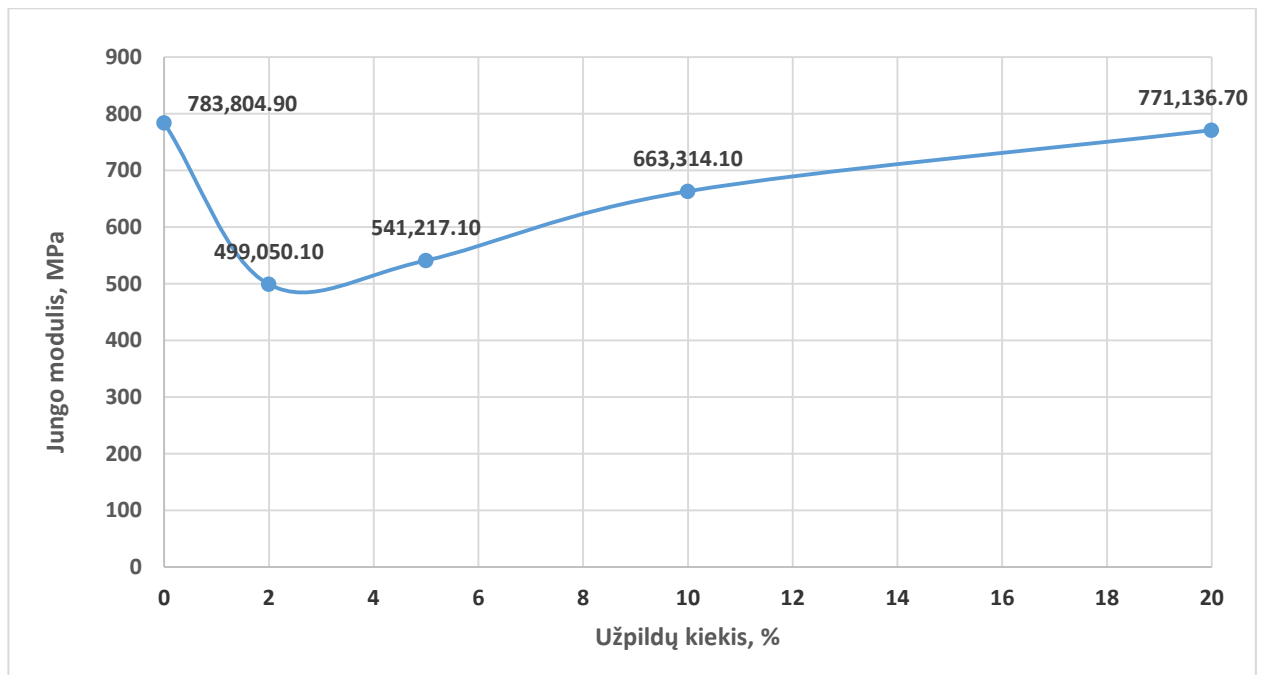


12 pav. PP tempiamojo stiprio (a) ir ištįsos trūkimo metu (b) priklausomybė nuo kviečių atliekų dalelių kiekio

Pateiktame grafike matoma, kad ištįsa trūkimo metu kinta keičiantis kviečių atliekų kiekiui. Esant 5 % ir 10 % užpildų kiekiui, PP ištįsa trūkimo metu padidėja apie 40 %. Tačiau toliau didinant užpildo kiekį iki 20 %, ištįsa trūkimo metu sumažėja 22 %. Šių rezultatų variacijos koeficiento reikšmės neviršija 10 % ir pasiskirsto intervale nuo 0,72 iki 9,71 %, todėl galime teigti, kad rezultatai yra patikimi.

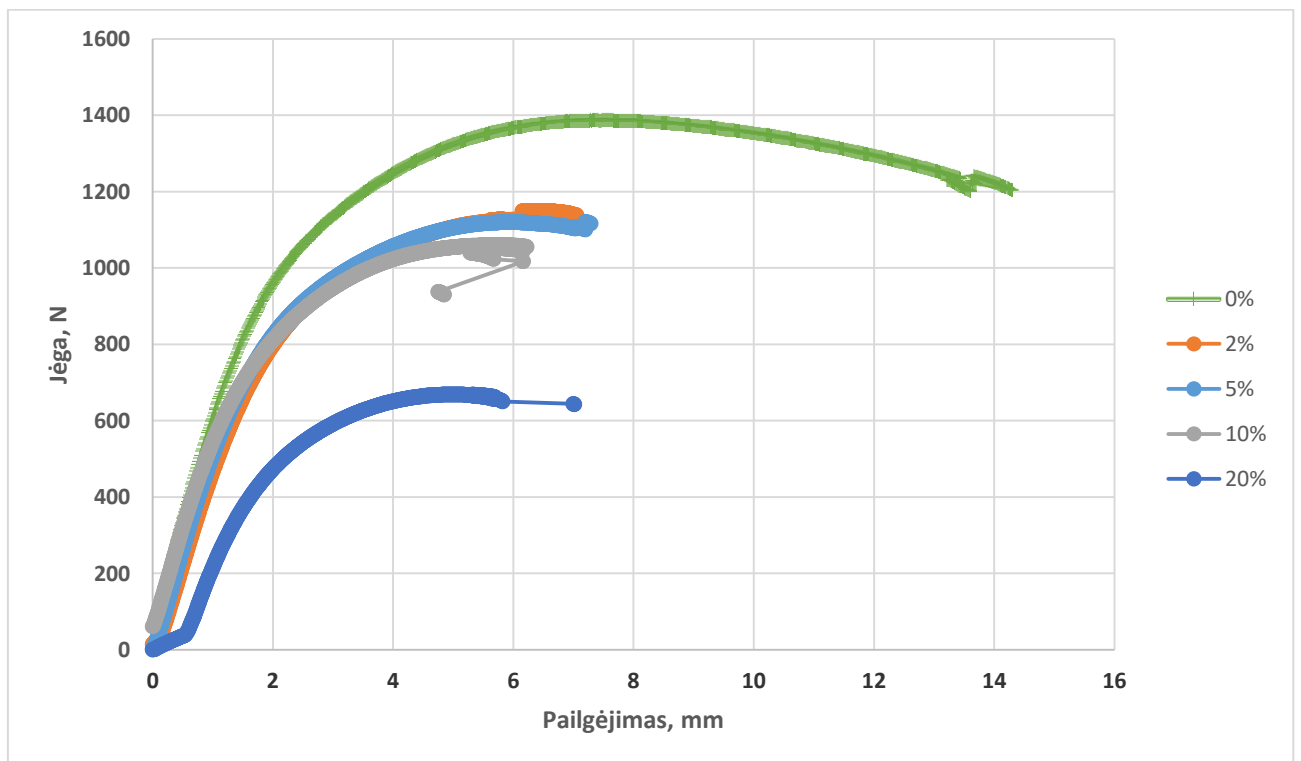
13 paveiksle pateikiama PP Jungo modulio priklausomybė nuo kviečių atliekų užpildo kiekio. Jungo modulis – fizikinis dydis, nusakantis medžiagos atsparumą gniuždymui ar tempimui. Jis apibrėžiamas kaip įtempio ir santykinio pailgėjimo (deformacijos) santykis [53].

Iš grafiko matome, kad didžiausia Jungo modulio vertė yra nemodifikuoto PP, kuris kambario temperatūroje yra atspariausias mechaniniam poveikiui, lyginant su PP/kviečių atliekų kompozitais. Mažiausia Jungo modulio vertė yra kompozito, savo sudėtyje turinčio 2% kviečių atliekų. Didėjant kviečių atliekų kiekiui, didėja ir Jungo modulis, tačiau jis nepasiekia nemodifikuoto PP vertės. Žinoma, kad kompozitų Jungo modulio kitimas kiekio priklauso nuo daugelio veiksnių, tokių kaip naudojamo užpildo dalelių orientacija, sąveika su polimerine matrica, užpildo Jungo moduliui ir kt. [65,66]. Dispersinių užpildų panaudojimas gali pakeisti polimerų grandinių molekulinę struktūrą tiek pluošto-polimero tarpfazinėje riboje, tiek ir pačioje polimerinėje matricoje [67,68,69]. Šių rezultatų variacijos koeficiento reikšmės neviršija 10 % ir pasiskirsto intervale nuo 0,81 iki 0,97 %, tai parodo rezultatų patikimumą.



13 pav. Jungo modulio priklausomybė nuo kviečių atliekų užpildo koncentracijos

14 paveikslėlyje matoma, kad kompozitų jėgos – pailgėjimo kreivių forma visų tirtų bandinių atveju yra analogiška. Iš paveikslo matyti, kad nemodifikuoto PP bandiniai suyra esant žymiai didesnei jėgai ir deformacijai.



14 pav. Kompozitų jėgos – pailgėjimo kreivės

Grafike matoma, kad bandiniai, kurių sudėtyje kviečių atliekos sudaro 2 ir 5 % pasižymi didesniu pailgėjimu, lyginant su bandiniais, kuriuose atliekos sudaro didesnę kompozito procentinę dalį.

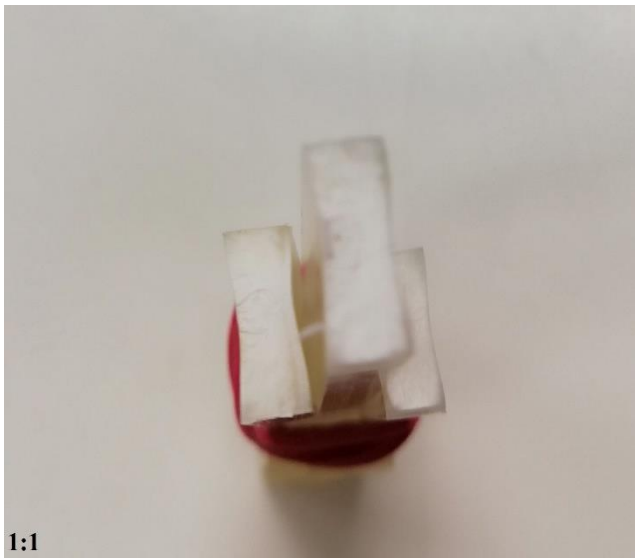
Bandiniai, kurių sudėtyje nėra kviečių atliekų tempiant ilgėja dvigubai. Tai parodo, kad atliekos turi įtakos kompozitų mechaninėms savybėms. Didėjant kviečių atliekų kiekiui, didėja ir jėga trūkimo metu. Kai kviečių atliekos sudaro 2 % kompozito, jėga trūkimo metu yra lygi 7,1 N, esant 5 % – 5,2 N, o 20 % – tik 7,02 N. Taigi bandiniams su 20 % kviečių atliekų reikia dvigubai mažesnės jėgos suardyti bandinį, lyginant su kitomis bandinių grupėmis. Be to, pagal kreivių formą matyti, kad ši bandinių grupė yra standžiausia. Rezultatai susiję su tuo, kad kai kuriose kompozito vietose susidaro poros – defektai, mažinantys jo stiprumą ir deformacinį pajėgumą (2 lentelė). Šios poros atsirado maišymo ar bandinių formavimo procesų metu, kai nebuvo pakankamai išmaišomi užpildai [70].



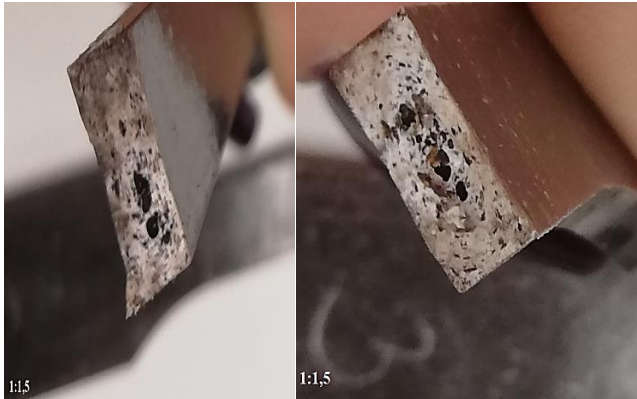
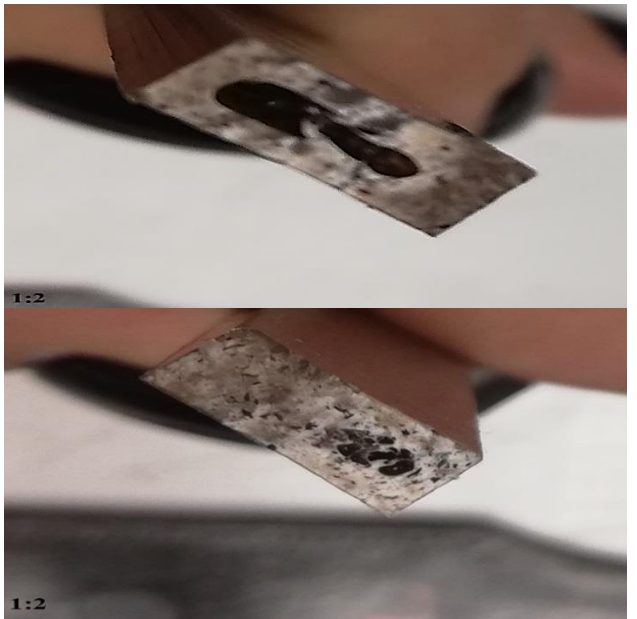
14 paveiksle pateiktų rezultatų variacijos koeficiento reikšmės neviršija 10 % ir pasiskirsto intervale nuo 0,14 iki 9,7 %, tai parodo, kad rezultatai yra patikimi.

Bandinių akytumas (poros) atsiradusios dėl įstrigusio oro ar jo patekimo PP ir kviečių atliekų mišinio paruošimo ar bandinių formavimo procesų metu ir gali ženkliai pabloginti kompozitų savybes [71]. Žinoma, kad porų susidarymas neturi įtakos kompozito stiprumui, kai porų koncentracija yra mažesnė nei 2,25 %, o didelio poringumo bandiniuose tiesiškai mažėja iki 40 % [72,73].

3 lentelėje pateikiami PP ir kviečių atliekų kompozitų trūkio vietos vaizdai, jų analizė ir vidutiniai porų skersmenys bandinyje. Lentelėje bandiniai išdėstyti nuo mažiausio – 2 % iki didžiausio – 20 % kviečių užpildo kiekio. Iš lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad bandinio spalvos ir porų dydžio kitimas priklauso nuo augalinės kilmės atliekų kiekio, didėjant kviečių atliekų kiekiui – bandiniai tamsėja, o porų skersmuo didėja.

3 lentelė. Bandinių skersmens vaizdas po suirimo tempiant ir jų analizė

| Užpildo kiekis, % | Vaizdas bandinio trūkio vietoje | Porų skersmuo, mm | Bandinio spalva ir tekstūra |
|-------------------|--|-------------------|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 0 |  | Iki 0,1 | Bandiniai šviesūs, dramblio kaulo spalvos. Dalelės išsidėsčiusios tolygiai. |

| 1 | 2 | 3 | 4 |
|----|--|------|--|
| 2 |  | 1,15 | Bandiniai tamsesni, šviesiai rudos spalvos. Matomos poros ir netolygus dalelių pasiskirstymas. |
| 5 |  | 0,6 | Bandiniai rudos spalvos. Porų nedaug. Dalelės pasiskirsčiusios netolygiai. |
| 10 |  | 2,1 | Bandiniai tamsiai rudos spalvos. Didelis porų kiekis. Dalelės pasiskirsčiusios netolygiai. |
| 20 |  | 2,97 | Bandiniai labai tamsiai rudi. Matomos didelės poros. Dalelės pasiskirsčiusios netolygiai. |

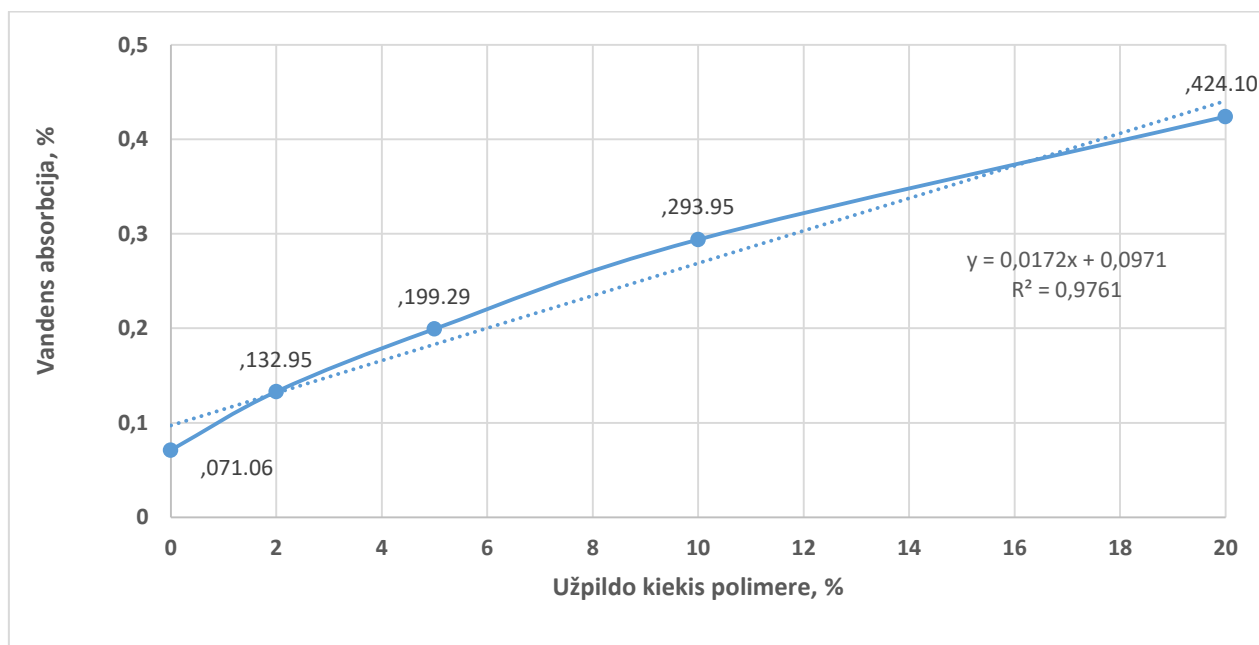
Norint įvertinti galimus gaminių iš PP masės pokyčius po modifikavimo, atlikto tankio skaičiavimo (4 lentelė). 4 lentelėje pateikti duomenys rodo, kad didėjant kviečių atliekų užpildo kiekiui, mažėja kompozito tankis. Taip yra todėl, kad nemodifikuoto polipropileno tankis yra apie $0,946 \text{ g/cm}^3$, o pačių kviečių – apie $0,8 \text{ g/cm}^3$. Tankio sumažėjimas lems gaminių masės sumažėjimą.

4 lentelė. Polipropileno kompozitų su kviečių atliekų užpildu, esant skirtingoms užpildo koncentracijoms, tankis

| Užpildo kiekis, % | Tankis, g/cm^3 |
|-------------------|-------------------------|
| 0 | 0,911 |
| 2 | 0,913 |
| 5 | 0,902 |
| 10 | 0,846 |
| 20 | 0,835 |

Žinoma, kad augaliniai lignoceliuliozės užpildai yra hidrofiliniai ir linkę absorbuoti drėgmę dėl paviršiuje esančių OH grupių. Tuo tarpu poliolefinai yra hidrofobiniai, taigi jie sugeria mažai vandens. Remiantis tuo, toliau tirta kviečių atliekų užpildo kiekio įtaka PP vandens sugerčiai. 15 paveiksle matyti, kad kompozito vandens sugertis didėja ilgėjant poveikio trukmei ir didėjant užpildo kiekiui.

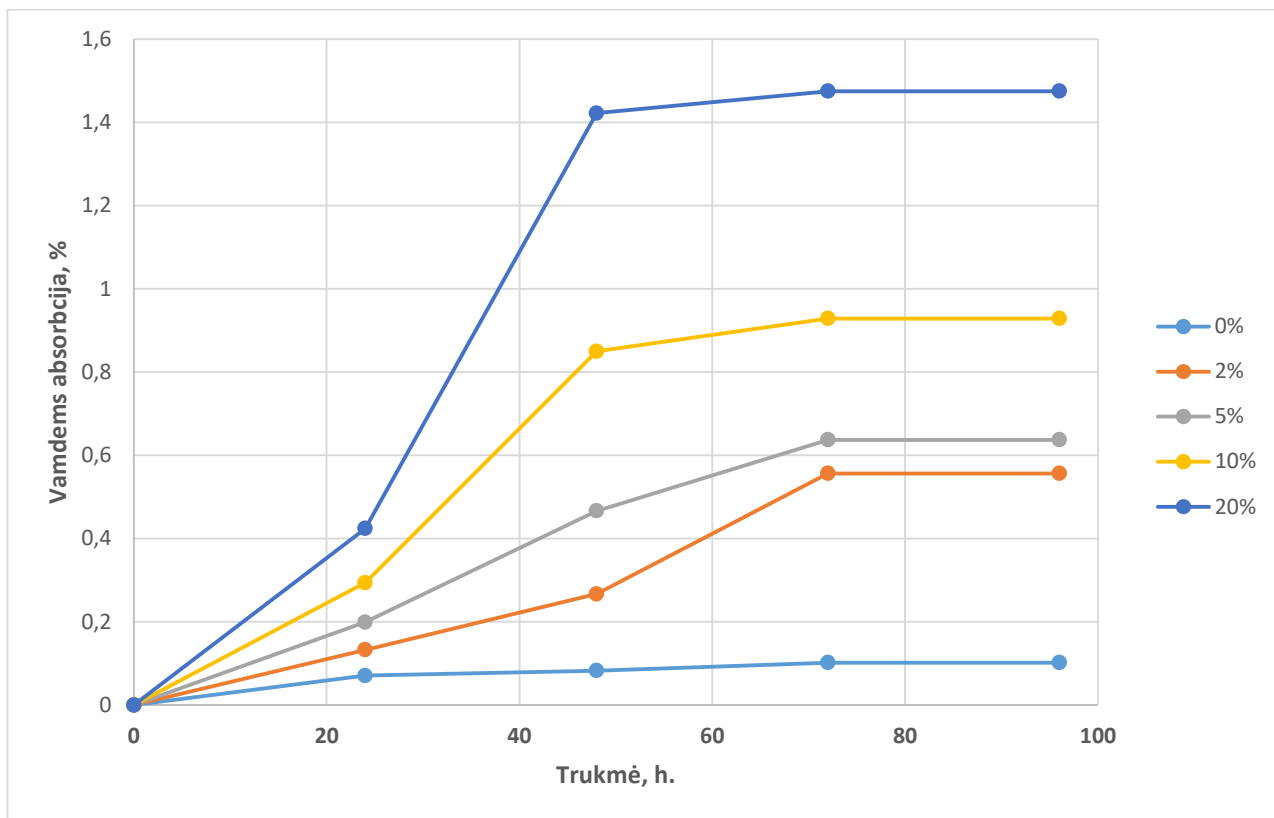
15 paveiksle pateiktų rezultatų variacijos koeficiento reikšmės neviršija 10 % ir pasiskirsto intervale nuo 1,16 iki 9,97 %, tai parodo, kad rezultatai yra patikimi.



15 pav. Vandens sugerties priklausomybė nuo kviečių atliekų kiekio po 48 h

PP vandens sugertis po 48 val. yra lygi 0,07 %, tuo tarpu įvedus 2 % užpildą ji padidėja 1,8 karto. Toliau didinant kviečių atliekų kiekį iki 5 % kompozite vandens sugertis padidėja jau 2,7 karto, iki 20 % – 6 kartus lyginant su nemodifikuotu PP.

16 paveiksle matoma vandens absorbcijos priklausomybė nuo kompozitų mirkymo trukmės. Vandens sugertis didėja priklausomai nuo kompozitų išlaikymo trukmės vandenyje, kol išbrinksta ir pasiekia bandinio maksimalią sugertį. Gryno PP vandens absorbcija po 72 valandų PP vandens absorbcija pasiekia plato ir toliau gaminio svoris nebekinta. Iš grafiko matyti, kad didžiausia vandens sugertimi po 96 valandų mirkymo pasižymi kompozitas, kurio sudėtyje yra 20 % kviečių atliekų. Šiuo atveju kompozito vandens sugertis padidėja 14 kartų lyginant su nemodifikuotu PP. Mažiausiai – 0,56 % ir 0,64 % vandens sugeria kompozitai, kurių sudėtyje kviečių atliekos sudaro atitinkamai 2 ir 5 %.



16 pav. Vandens absorbcijos priklausomybė nuo kompozitų mirkymo trukmės

16 paveiksle pateiktų rezultatų variacijos koeficiento reikšmės neviršija 10 % ir pasiskirsto intervale nuo 6,18 iki 8,95 %, tai parodo rezultatų patikimumą.

Kompozito struktūroje esanti drėgmė yra vienas iš veiksnių, sukeliančių medžiagos senėjimą. Be to, dėl per didelės drėgmės gali sumažėti plastiko klampa, kuri apsunkina polimero perdirbimą. Drėgmės buvimas kompozito struktūroje taip pat turi įtakos gaminio šilumos izoliacijai ir dielektrinėms savybėms, matmenų ir masės pokyčiui, mechaninių (elastingumo, tempimo stiprio, smūgio stiprumo) ir elektrinių charakteristikų pokyčiui. Be to, medžiagos drėgmė taip pat turi įtakos detalės išvaizdai.

4. Ekonominė dalis

Nors rinkoje vis dar vyrauja bendros paskirties polimerai, kurie plačiai naudojami pakuočių gamybai, dėl didelės įvairovės ir mažos kainos, tačiau jie pasižymi žalingu poveikiu aplinkai. Šiuo metu yra atliekami tyrimai, kurių tikslas – atrasti skaidžias ir pigias plastiko alternatyvas. Biologiškai skaidžios medžiagos suteikia unikalumo konkrečiose programose, tokiose kaip maisto atliekų surinkimas. Be to, šios plastiko alternatyvos turėtų tenkinti ISO 18606, EN 13432 ir EN 14995 standartų reikalavimus [74,75,76,77].

Daugiau kaip 90 % produktų iš plastikų ir žemės ūkio augalinių atliekų kompozitų irimas trunka mažiau nei šešis mėnesius. Biologiškai skaidūs polimerai gali taip pat būti gaminami iš skirtingų biologinių šaltinių, tokių kaip iškastinių žemės ūkio atliekų. Taip pat, žinoma, kad biologiškai skaidžios plastikų alternatyvos yra skaidomos mikroorganizmų, todėl sumažėja aplinkos taršos problema [78].

Ateityje planuojamas plastiko apmokestinimas, kuris turės įtakos augančiai plastikui kainai. Jei ir toliau bus taip intensyviai kuriamos plastiko alternatyvos, mažės įmonių, kurios jį gamina, dėl to kils ir plastiko kaina. Todėl, augalinių užpildų panaudojimas plastikų modifikavimui yra puiki idėja, siekiant sumažinti plastiko sunaudojimą.

2019 m. birželio 5 d. išleista Europos Parlamento ir Tarybos direktyva (ES) 2019/904 „Dėl tam tikrų plastikinių gaminių poveikio aplinkai mažinimo“. Ši direktyva susijusi su plastiko gamintojų įsipareigojimu riboti plastiko gaminių gamybą iš neperdirbamų žaliavų ir užkirsti kelią tam tikrų vienkartinį plastikinių gaminių poveikiui aplinkai. Direktyvoje numatyta, kad iki 2021 metų ES valstybės turės parengti nacionalinius tikslus, kaip per ketverius metus – nuo 2022-ųjų iki 2026-ųjų – reikšmingai sumažinti išsinešti skirtos maisto taros naudojimą, taip pat plastikinių gėrimų indelių, jų dangtelių ar kamštelių naudojimą [79].

5 lentelėje pateikiamos plastiko kompozito su kviečių atliekų užpildu žaliavų kainos. Analizuojant nemodifikuoto polipropileno ir kompozito žaliavų savikainas, matyti, kad kompozitai yra pigesnė alternatyva.

5 lentelė. Plastiko kompozito su kviečių atliekų užpildu žaliavų kainos, Eur.

| Sudedamoji kompozito dalis | Komponento kiekis, % | Kilogramo kaina, Eur |
|-------------------------------|----------------------|----------------------|
| Polipropilenas (PPH HV 50 46) | 80-95 | iki 3* |
| Kviečių atliekos | 5-20 | 0,22* |
| Antioksidantas (SONGNOX™ 21B) | 0,01 | 3,70* |

Naudojant nemodifikuotą PP vienas kilogramas žaliavos kainuotų nuo 2,2 iki 3 Eur. Tačiau, siekiant sumažinti plastiko suvartojimą, keičiant dalį plastiko kviečių atliekomis, PP kiekis gali būti ženkliai sumažintas. Tarkim, gaminant kompozitą, kuriame 5% plastiko keičiami augalinėmis atliekomis, jo komponentų savikaina gaunama:

Polipropileno 0,95 kg, kaina-2,85 Eur.

Kviečių atliekų 0,0 5kg, kaina- 0,011 Eur

Antioksidanto 0,0001kg, kaina- 0,037 Eur.

Galutinė kompozito sudedamųjų dalių kaina: 2,898 Eur/kg.

Kai užpildo kiekis 10 %:

Polipropileno 0,90kg, kaina-2,70 Eur.

Kviečių atliekų 0,10kg, kaina- 0,22 Eur

Antioksidanto 0,0001kg, kaina- 0,037 Eur.

Galutinė kompozito sudedamųjų dalių suma: 2,759 Eur/kg.

Kai užpildo kiekis 15 %:

Polipropileno 0,85kg, kaina-2,55 Eur.

Kviečių atliekų 0,15kg, kaina- 0,033 Eur

Antioksidanto 0,0001kg, kaina- 0,037 Eur.

Galutinė kompozito sudedamųjų dalių suma: 2,620 Eur/kg.

Kai užpildo kiekis 20 %:

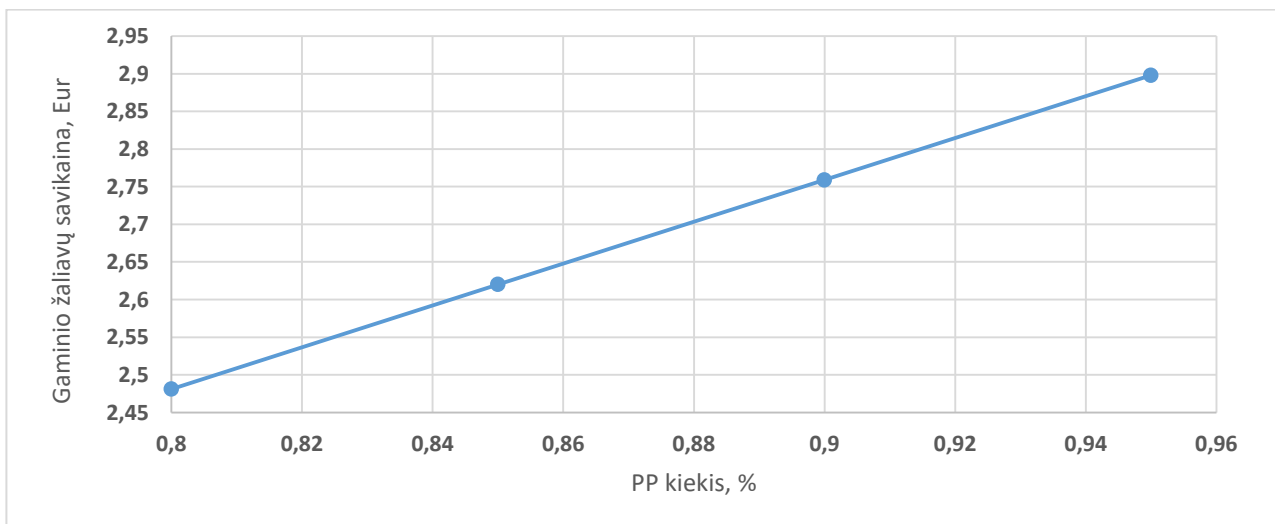
Polipropileno 0,80kg, kaina-2,40 Eur.

Kviečių atliekų 0,20kg, kaina- 0,044 Eur

Antioksidanto 0,0001kg, kaina- 0,037 Eur.

Galutinė kompozito sudedamųjų dalių suma: 2,481 Eur/kg.

Polipropileno kompozito kainos priklausomybė nuo kviečių atliekų kiekio pateikta 17 paveiksle. Jame matyti tiesinė gaminio žaliavų priklausomybė nuo polipropileno kiekio. Mažėjant kviečių atliekų kiekiui, didėja gaminio žaliavų savikaina.



17 Pav. PP ir kviečių atliekų kompozito kainos priklausomybės nuo polipropileno kiekio

Žemės ūkio atliekų kaina paprastai yra mažesnė nei plastiko, o didelis jo kiekis polimere gali padėti žymiai sumažinti polimero sąnaudas. Lignoceliuliozės užpildai yra nedidelio kietumo, nėra abrazyvūs, todėl galimas didesnis plastiko užpildymo lygis lyginant su kitais užpildais. Sumažėjęs įrangos dilimas ir vėlesnis įrankių perdirbimo išlaidų sumažinimas naudojant žemės ūkio augalines

atliekas yra neabejotinas veiksnys, į kurį plastikų pramonė atsižvelgs vertindama šiuos natūralius užpildus. Tikimasi, kad šios natūralios medžiagos ateityje sukurs savo nišą plastiko užpildų rinkoje [80]. Atsižvelgiant į naftos trūkumą ir spaudimą mažinti priklausomybę nuo naftos produktų, didėja susidomėjimas maksimaliai naudoti atsinaujinančias medžiagas. Žemės ūkio išteklių naudojimas kaip žaliavų šaltinis gali skatinti ūkininkavimo ir kaimo vietovių plėtrą. Tinkami moksliniai tyrimai ir žemės ūkio produktų užpildų / pluoštu užpildytų plastikų plėtra galėtų paskatinti žemės ūkio medžiagų naudojimą ne maisto reikmėms, kuriant pridėtinę vertę.

Pažangus dizainas ir tvarios medžiagos, tokios kaip kviečių atliekos - gali būti pagrindinė efektyvesnio perdirbimo galimybė plastikų pramonėje. Gebėjimas sumažinti proceso sudėtingumą ir sąnaudas, yra puikus sprendimas, mažinant atliekų kiekį. Europos komisija siūlo uždrausti naudoti plastiką gaminant ausų krapštukus, vienkartinius peilius, šaukštus ir šakutes, šiaudelius ir pagaliukus balionams [81].

Vykdamas bet kokią komercinę plėtrą, turi būti užtikrintas ilgalaikis išteklių tiekimas. Siekiant užtikrinti nenutrūkstamą kviečių atliekų tiekimą, žemės ūkio naudmenas turėtų valdyti vadovaujantis iniciatyvia žemės valdymo sistema, kurios tikslas yra tvarus žemės ūkis ir sveikų ekosistemų skatinimas. Ekosistemų valdymas nėra išsaugojimo eufemizmas, kuris gali reikšti gerybinį aplaidumą [82]. Tvarus žemės ūkis reiškia pusiausvyrą tarp žemės ūkio paskirties žemių išsaugojimo ir panaudojimo tiek socialiniams, tiek ekonominiams poreikiams tenkinti, pradedant nuo vietinių, nacionalinių ir pasaulinių taškų [83].

Išvados

1. Daugelis biologiškai skaidžių plastikų laikomi perspektyviu ekologinės problemos sprendimu. Poliolefinai, turintys tik metilo radikalus, pasižymi didele molekuline mase, hidrofobiniu paviršiumi, dėl ko jie sunkiai skaidomi mikroorganizmų, todėl žinios apie polimerų skaidumo mechanizmus mikroorganizmais ir fermentais atveria naujas perspektyvas ne tik biologiškai skaidiems plastikams bet ir plastikų kompozitams modifikuotiems augaliniais užpildais.
2. Darbe polipropileno kompozito užpildu buvo pasirinktos kviečių atliekos, nes jos yra mažo tankio, neabrazyvios, gali pagerinti kompozito mechanines savybes.
3. Kompozitų struktūros analizė atlikta skenuojančiu elektroniniu mikroskopu parodė, kad kviečių atliekų dalelės yra vamzdelio formos, jų ašių santykis artimas 3, tačiau kompozite jos pasiskirsto netolygiai ir pasižymi bloga tarpfazine sąveika dalelės ir polimerinės matricos kontakto riboje.
4. Išanalizavus polipropileno ir kviečių atliekų kompozitų mechanines savybes nustatyta, kad kviečių atliekos pagerina polipropileno deformacines savybes. Didėjant kviečių atliekų kiekiui, didėja ir Jungo modulis, tačiau šie pildai nežymiai mažina stiprį tempiant dėl susidariusių porų bandinyje.
5. Pagrindinis žemės ūkio atliekų – kviečių atliekų panaudojimo polipropileno kompozicijoje trūkumas yra žemesnė leistina perdirbimo temperatūra dėl lignoceliuliozės skilimo ir (arba) dėl lakiųjų emisijų, lemiančių porų susidarymą gaminyje ir mažinančių kompozito mechanines savybės.
6. Didelė kviečių atliekų drėgmės sugertis didina polipropileno sugertį. Esant kompozite 20 % šio užpildo, polipropileno vandens sugertis padidėja 14 kartų.
7. Kviečių atliekos mažina kompozito tankį, esant 5 % atliekų polimere, kompozito tankis sumažėja 1,01 karto. Tuo tarpu kviečių atliekų kiekį padidinus iki 20 %, kompozito tankis sumažėja iki 1,09 karto, kas sumažina gaminių iš šio kompozito masę.
8. 20 % polipropileno keičiant kviečių atliekomis kompozito žaliavų savikaina mažėja 3,45 %, taip yra todėl, kad kviečių atliekos yra nebrangi, bet vertinga žaliava kompozito gamybai, kuri sumažina priklausomybę nuo neatsinaujinančių šaltinių, šiltnamio dujų efekto.

Literatūros sąrašas

1. AMMALA, Anne, et al. An overview of degradable and biodegradable polyolefins. *Progress in Polymer Science*, 2011, 36.8: 1015-1049.
2. ROWELL, Roger M., et al. Utilization of natural fibers in plastic composites: problems and opportunities. *Lignocellulosic-plastics composites*, 1997, 13: 23-51
3. DOBSON, Gary, et al. Lipophilic components in black currant seed and pomace extracts. *European journal of lipid science and technology*, 2012, 114.5: 575-582.
4. TOKIWA, Y. Biodegradation of polycarbonates. In *Miscellaneous Biopolymers and Biodegradation of Polymers*; Matsumura, S., Steinbuchel, A., Eds.; WILEH-VCH Verlag GmbH: Weinheim, Germany, 2002; Volume 9, pp. 417-422.
5. TOKIWA, Yutaka, et al. Biodegradability of plastics. *International journal of molecular sciences*, 2009, 10.9: 3722-3742.
6. BUIKA, Gintaras. *Polimeriniai kompozitai: Mokomoji knyga*. Vilnius: Vilniaus pedagoginio universiteto leidykla: 2008. ISBN 9786090203415
7. SHORTEN, D. W. Polyolefins for food packaging. *Food chemistry*, 1982, 8.2: 109-119.
8. Interaktyvus [žiūrėta 2019-04-28]. Prieiga per:
<<http://www.polietilenas.lt/kas-yra-polietilenas-ir-kam-jis-naudojamas/>>
9. Interaktyvus [žiūrėta 2019-04-28]. Prieiga per:
<<https://www.plasteda.lt/lt/info/225-mazo-tankio-polietilenas-ldpe>>
10. CHEN, Y.; KATAN, J. Effect of solar heating of soils by transparent polyethylene mulching on their chemical properties. *Soil Science*, 1980, 130.5: 271-277.
11. Interaktyvus [žiūrėta 2019-04-28]. Prieiga per:
<<http://www.polietilenas.lt/category/uncategorized/>>
12. NADZEIKIENĖ, Jūratė. *Aplinkos apsaugos inžinerija*. 2012.
13. Interaktyvus [žiūrėta 2019-04-28]. Prieiga per:
<<http://www.polietilenas.lt/tag/polietilenas/>>
14. MERAN, Cemal; OZTURK, Orkun; YUKSEL, Mehmet. Examination of the possibility of recycling and utilizing recycled polyethylene and polypropylene. *Materials & Design*, 2008, 29.3: 701-705.
15. Interaktyvus [žiūrėta 2019-04-28]. Prieiga per:
<<http://lt.cnsantongplastic.com/info/what-is-polypropylene-pp-and-what-is-it-use-25907399.html>>

16. ARBELAIZ, A., et al. Mechanical properties of short flax fibre bundle/polypropylene composites: Influence of matrix/fibre modification, fibre content, water uptake and recycling. *Composites Science and Technology*, 2005, 65.10: 1582-1592.
17. ACHILIAS, D. S., et al. Chemical recycling of plastic wastes made from polyethylene (LDPE and HDPE) and polypropylene (PP). *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 149.3: 536-542.
18. ACHILIAS, D. S., et al. Chemical recycling of plastic wastes made from polyethylene (LDPE and HDPE) and polypropylene (PP). *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 149.3: 536-542.
19. KUMAR, Sachin; PANDA, Achyut K.; SINGH, Raghubansh Kumar. A review on tertiary recycling of high-density polyethylene to fuel. *Resources, Conservation and Recycling*, 2011, 55.11: 893-910.
20. DE LA PUENTE, Gabriela; KLOCKER, C.; SEDRAN, U. Conversion of waste plastics into fuels: Recycling polyethylene in FCC. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, 36.4: 279-285.
21. Interaktyvus [žiūrėta 2019-04-28]. Prieiga per:
<http://www.polietilenas.lt/kuo-polipropilenas-skiriasi-nuo-polietileno/>
22. BAHLOULI, N., et al. Mechanical behavior of composite based polypropylene: recycling and strain rate effects. In: *Journal de Physique IV (Proceedings)*. EDP sciences, 2006. p. 1319-1323.
23. SREBRENKOSKA V. Environmentally friendly technologies for new polymer composite materials: challenges and opportunities.
24. GAIKWAD, Kirtiraj K.; LEE, Jin Yong; LEE, Youn Suk. Development of polyvinyl alcohol and apple pomace bio-composite film with antioxidant properties for active food packaging application. *Journal of food science and technology*, 2016, 53.3: 1608-1619.
25. JIANG, Yan; SIMONSEN, John; ZHAO, Yanyun. Compression-molded biocomposite boards from red and white wine grape pomaces. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 119.5: 2834-2846.
26. LU SL, WILLIAMS TR, inventors; 3M Co, assignee. Microstructure-bearing composite plastic articles and method of making. United States patent US 5,175,030. 1992 Dec 29.
27. SCHILAGER WC, inventor; Uniroyal Inc, assignee. Method of making a composite plastic article of manufacture. United States patent US 3,654,012. 1972 Apr 4.
28. JOSHI, Vinod Kumar; PARMAR, Mukesh; RANA, Neerja S. Pectin Esterase Production from Apple Pomace in Solid-State and Submerged Fermentations. *Food Technology & Biotechnology*, 2006, 44.2.

29. SANDER, Michael. Biodegradation of Polymeric Mulch Films in Agricultural Soils: Concepts, Knowledge Gaps, and Future Research Directions. Environmental science & technology, 2019.
30. KUBOWICZ, Stephan; BOOTH, Andy M. Biodegradability of plastics: challenges and misconceptions. 2017.
31. Suyama, T.; Tokiwa, Y.; Oichanpagdee, P.; Kanagawa, T.; Kamagata, Y. Phylogenetic affiliation of soil bacteria that degrade aliphatic polyesters available commercially as biodegradable plastics. Appl. Environ. Microbiol. 1998a, 64, 5008-5011.
32. Iwata, T.; Doi, Y. Morphology and enzymatic degradation of poly(L-lactic acid) single crystals. Macromolecules 1998, 31, 2461-2467. 14.
33. Interaktyvus [žiūrėta 2019-04-28]. Prieiga per:
<http://www.compositus.lt/category/kompozitai-ir-ju-gamyba-keletas-svarbiu-pastabu>
34. AMMALA, Anne, et al. An overview of degradable and biodegradable polyolefins. Progress in Polymer Science, 2011, 36.8: 1015-1049.
35. ARUTCHELVI, J., et al. Biodegradation of polyethylene and polypropylene. 2008.
36. Nishida, H.; Tokiwa, Y. Distribution of poly(β -hydroxybutyrate) and poly(ϵ -caprolactone) aerobic degrading microorganisms in different environments. J. Environ. Polym. Degrad. 1993a, 1, 227-233.
37. Mergaert, J.; Swings, J. Biodiversity of microorganisms that degrade bacterial and synthetic polyesters. J. Ind. Microbiol. 1996, 17, 463-469. 10.
38. Tokiwa, Y.; Suzuki, T. Hydrolysis of polyesters by *Rhizopus delemar* lipase. Agric.Biol. Chem. 1978, 42, 1071-1072. 13.
39. L. TILSTRA, and D. JOHNSONBAUGH, "The biodegradation of blends of polycaprolactone and polyethylene exposed to a defined consortium of fungi", Journal of Environmental Polymer Degradation, vol. 1, pp. 257-267, 1993.
40. A. Iwamoto and Y. Tokiwa, "Enzymatic degradation of plastics containing polycaprolactone", Polymer Degradation and Stability, vol. 45, pp. 205-213, 1994.
41. E. Chiellini, A. Corti, and S. D'Antone, "Oxo-biodegradable full carbon backbone polymers – biodegradation behavior of thermally oxidized polyethylene in an aqueous medium", Polymer Degradation and Stability, vol. 92, pp. 1378-1383, 2007.
42. Tsuji, H.; Miyauchi, S. Poly(L-lactide) 6. Effects of crystallinity on enzymatic hydrolysis of poly(L-lactide) without free amorphous region. Polym. Degrad. Stab. 2001, 71, 415-424. 15.
43. Tokiwa, Y.; Suzuki, T. Hydrolysis of copolyesters containing aromatic and aliphatic ester blocks by lipase. J. Appl. Polym. Sci. 1981, 26, 441-448. 16.
44. Tokiwa, Y.; Suzuki, T.; Ando, T. Synthesis of copolyamide-esters and some aspects involved in their hydrolysis by lipase. J. Appl. Polym. Sci. 1979, 24, 1701-1711.

45. SIDDIQUEE, Kh Mumtahrenah, et al. Investigation of an optimum method of biodegradation process for jute polymer composites. *Am J Eng Res*, 2014, 3.1: 200-206.
46. KIM, Hee-Soo, et al. Biodegradability of bio-flour filled biodegradable poly (butylene succinate) bio-composites in natural and compost soil. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91.5: 1117-1127.
47. KUMAR, R.; YAKUBU, M. K.; ANANDJIWALA, R. D. Biodegradation of flax fiber reinforced poly lactic acid. 2010.
48. HOTTA, S.; PAUL, Donald R. Nanocomposites formed from linear low density polyethylene and organoclays. *Polymer*, 2004, 45.22: 7639-7654.
49. LIOPO, Valerij, et al. Natural Layer Silicate as a Modifier for Polymeric Nanocomposites. *Statybinės Konstruktijos ir Technologijos*, 2010, 2.1: 5-11.
50. KOZLOVSKA, Justyna. Saproelio panaudojimo šilumos gamybai tyrimai ir aplinkosauginis vertinimas. 2012. PhD Thesis. VGTU leidykla „TECHNIKA“.
51. ŽILINSKAS, Edvardas. Mineralinių priedų kiekio poveikis betono savybėms. 2014. PhD Thesis. Vilnius Gediminas Technical University.
52. AHN, Seong Ho; KIM, Dae Su. Effects of Melt-blending Condition and Additives on Mechanical Properties of Wood/PP Composites. *Polymer Korea*, 2013, 37.2: 204-210.
53. BAUSER, M.; SIEGERT, Klaus. Extrusion. ASM international, 2006.
54. Interaktyvus [žiūrėta 2019-11-28]. Prieiga per:
<<https://www.insta-pro.com/en/equipment/extruders/>>
55. AHLGRIMM, Michael, et al. Method for starting up a processing plant for producing plastics material granulate and processing plant for producing plastics material granulate. U.S. Patent No 9,393,717, 2016.
56. NZEREM, Petrus. Rheological Studies of Feedstock for the Hydrocracking of Waste Plastics. 2013. PhD Thesis. The University of Manchester (United Kingdom).
57. Interaktyvus [žiūrėta 2019-11-28]. Prieiga per:
<<https://www.gama-pardubice.cz/en/granulator-tl-700.html?>>
58. RIVAS BOLIVAR, Andy J. Life cycle sustainability analysis (lcsa) of polymer-based piping for plumbing applications. 2017.
59. HALINEN, Juho, et al. 3D printing-increasing competitiveness in technical maintenance. 2017.
60. Interaktyvus [žiūrėta 2019-11-28]. Prieiga per:
<<http://www.danzaplast.com/injection%20moulding%20machines/Engel%20ES%2080%20-%2045%20HL%2040871.htm> >

61. OLA-KOYI, S. Joseph Bankola; ODULE, Oluwakemi Adesimbo. A Structural Analysis of the Principle of Causality in a Film, "Efunsetan Aniwura".
62. GARROTE, G. D. H. P., et al. Hydrothermal processing of lignocellulosic materials. *Holz als Roh und Werkstoff*, 1999, 57: 191-202.
63. GANSTER, Johannes; FINK, Hans-Peter. Novel cellulose fibre reinforced thermoplastic materials. *Cellulose*, 2006, 13.3: 271-280.
64. POMMET, Marion, et al. Intrinsic influence of various plasticizers on functional properties and reactivity of wheat gluten thermoplastic materials. *Journal of cereal science*, 2005, 42.1: 81-91.
65. KALIA, Susheel; KUMAR, Anil; KAITH, B. S. Sunn hemp cellulose graft copolymers polyhydroxybutyrate composites: morphological and mechanical studies. *Advanced Material Letters*, 2011, 2.1: 17-25.
66. BENOIT, Gordon L. Method of producing an internally reinforced thermoplastic film and film and articles produced therefrom. U.S. Patent No 4,592,938, 1986.
67. TRAN, Chieu D., et al. Chitosan-cellulose composite materials: preparation, characterization and application for removal of microcystin. *Journal of hazardous materials*, 2013, 252: 355-366.
68. MORESTIN, Fabrice; BOIVIN, Maurice. On the necessity of taking into account the variation in the Young modulus with plastic strain in elastic-plastic software. *Nuclear Engineering and Design*, 1996, 162.1: 107-116.
69. WANG, James C. Young's modulus of porous materials. *Journal of materials science*, 1984, 19.3: 801-808.
70. PRITZ, T. Dynamic Young's modulus and loss factor of plastic foams for impact sound isolation. *Journal of Sound and Vibration*, 1994, 178.3: 315-322.
71. MADSEN, Bo; THYGESEN, Anders; LILHOLT, Hans. Plant fibre composites—porosity and stiffness. *Composites Science and Technology*, 2009, 69.7-8: 1057-1069.
72. ZHANG, Ming Qiu; RONG, Min Zhi; LU, Xun. Fully biodegradable natural fiber composites from renewable resources: all-plant fiber composites. *Composites Science and Technology*, 2005, 65.15-16: 2514-2525.
73. SUKITPANEENIT, Panu; CHUNG, Tai-Shung. High performance thin-film composite forward osmosis hollow fiber membranes with macrovoid-free and highly porous structure for sustainable water production. *Environmental science & technology*, 2012, 46.13: 7358-7365.
74. LILHOLT, H., et al. Natural composites based on cellulosic fibres and polypropylene matrix. Their processing and characterization. In: *Proceedings of ICCM*. 1999.

75. KAWECKA, Agnieszka. Realization of the Sustainable Packaging Idea. Case Studie from Polish and European Market. *Zeszyty Naukowe Wyższej Szkoły Ekonomiczno-Społecznej w Ostrołęce*, 2016, 22: 343-354.
76. BRIASSOULIS, Demetres; DEJEAN, Cyril. Critical review of norms and standards for biodegradable agricultural plastics part I. Biodegradation in soil. *Journal of Polymers and the Environment*, 2010, 18.3: 384-400.
77. ISO 18606:2013 „Pakavimo ir aplinkos — organiško rūšiavimo ir perdirbimo“ reglamentas.
78. EN 13432:2000 Pakavimo standartas, EN 14995:2006 plastikų standartas.
79. KRZAN, Andrej, et al. Standardization and certification in the area of environmentally degradable plastics. *Polymer degradation and stability*, 2006, 91.12: 2819-2833.
80. MÜLLER, Günter, et al. End-of-life Solutions for Fibre and Bio-based Packaging Materials in Europe. *Packaging Technology and Science*, 2014, 27.1: 1-15.
81. HORVAT, Petra; KRŽAN, Andrej. Certification of bioplastics. *Plastice, Innovative value chain development for sustainable plastici in Central Europe*, 2012.
82. AL-SALEM, S. M.; LETTIERI, Paola; BAEYENS, J. Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review. *Waste management*, 2009, 29.10: 2625-2643.
83. NKWACHUKWU, Onwughara Innocent, et al. Focus on potential environmental issues on plastic world towards a sustainable plastic recycling in developing countries. *International Journal of Industrial Chemistry*, 2013, 4.1: 34.
84. WILLIAMS, Elizabeth A.; WILLIAMS, Paul T. Analysis of products derived from the fast pyrolysis of plastic waste. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 1997, 40: 347-363.