



**Kauno technologijos universitetas**  
Cheminės technologijos fakultetas

**Pluoštinės kanapės (*Cannabis sativa* L.) panaudojimo  
galimybės polipropileno biokompozitų gamybai**  
Baigiamasis magistro projektas

---

**Mantas Kačiušis**  
Projekto autorius

**lekt. dr. Vesta Navikaitė-Šnipaitienė**  
Vadovė

---

**Kaunas, 2020**



**Kauno technologijos universitetas**  
Cheminės technologijos fakultetas

# **Pluoštinės kanapės (*Cannabis sativa* L.) panaudojimo galimybės polipropileno biokompozitų gamybai**

Baigiamasis magistro projektas  
Pramoninė biotechnologija (6211FX010)

---

**Mantas Kačiušis**  
Projekto autorius

**lekt. dr. Vesta Navikaitė-Šnipaitienė**  
Vadovė

**doc. dr. Joana Bendoraitienė**  
Recenzentė

---

**Kaunas, 2020**



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

Mantas Kačiušis

## **Pluoštinės kanapės (*Cannabis sativa* L.) panaudojimo galimybės polipropileno biokompozitų gamybai**

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad mano, Manto Kačiušio, baigiamasis projektas tema „Pluoštinės kanapės (*Cannabis sativa* L.) panaudojimo galimybės polipropileno biokompozitų gamybai“ yra parašytas visiškai savarankiškai ir visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

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

---

Mantas Kačiušis

Kačiušis, Mantas. Pluoštinės kanapės (*Cannabis sativa* L.) panaudojimo galimybės polipropileno biokompozitų gamybai. Magistro baigiamasis projektas vadovė lekt. dr. Vesta Navikaitė-Šnipaitienė; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų krypčių grupė): biotechnologijos, technologijų mokslai.

Reikšminiai žodžiai: pluoštinė kanapė (*Cannabis sativa* L.), spaliai, polipropilenas, biokompozitai, ekstruzija, injekcinis liejimas.

Kaunas, 2020. 61 p.

### **Santrauka**

Šiame darbe buvo ištirtas pluoštinės kanapės (*Cannabis sativa* L.) spalių panaudojimas polipropileno biokompozitų gamybai. Injekcinio liejimo būdu suformuotos 30-70 % pluoštinės kanapės spalių ir 30 ar 50 % celiuliozinio (medienos miltų) bei viskozinio pluošto turinčios polipropileno kompozicijos.

Tyrimo uždaviniams pasiekti atlikti cheminės sudėties nustatymo, ekstruzijos ir injekcinio liejimo procesai. Ištirtos mechaninės, terminės, vandens absorbcijos savybės bei atlikta biokompozitų morfologinė ir bioskaidumo analizė.

Darbe nustatyta pluoštinių kanapių spalių žaliavos cheminė sudėtis ir parinkti optimalūs ekstruzijos bei injekcinio liejimo parametrai kompozitams suformuoti. Tiriant mechanines savybes, nustatyta, kad didinant natūralaus užpildo kiekį kompozite, mažėjo bandinių ištįsos vertės, bet didėjo tamproso modulio ir stiprio lenkiat vertės. Nustatyta, kad terminės destrukcijos temperatūra mažėjo, didinant natūralaus užpildo kiekį, kiek didesniu terminiu stabilumu pasižymėjo celiuliozinio ir viskozinio pluošto turintys kompozitai. Morfologinė biokompozitų paviršiaus analizė parodė, kad nedidelis natūralaus užpildo kiekis lemia paviršiaus netolygumą, tačiau didėjant jo kiekiui paviršius tampa lygesnis. Atlikus kompozitų bioskaidumo tyrimą, nustatyta, kad aktyviau skaidomas 70 % spalių turintis biokompozitas, o 30 % kompozicijoje nustatytas ~1,9 karto mažesnis skaidymo intensyvumas.

Kačiušis, Mantas. Possibilities of using fibrous hemp (*Cannabis sativa* L.) for the production of polypropylene biocomposites. Master's Final Degree Project/supervisor lector dr. Vesta Navikaitė-Šnipaitienė; Faculty of chemical technology, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): biotechnology, technological sciences.

Keywords: hemp (*Cannabis sativa* L.), hurds, polypropylene, biocomposites, extrusion, injection molding.

Kaunas, 2020. 61 p.

### **Summary**

In this research the possibilities of using fibrous hemp hurds for polypropylene biocomposites production were investigated. The compositions containing 30-70 % of hemp hurds, 30/50 % of cellulosic (wood flour) or viscose fiber with polypropylene were obtained by injection molding method.

To achieve objectives of research, the chemical analyses of hemp hurds was carried out, extrusion and injection molding processes were optimized. The mechanical, thermal and water absorption properties were investigated and the morphological, biodegradability analysis of biocomposites were done.

In this research, the chemical composition of hemp hurds were identified and optimal extrusion and injection molding parameters were chosen. Exploring the mechanical properties of biocomposites was found that increasing of natural filler amount in composition, the elongation at break index was decreasing while Young modulus and flexural parameters was increasing. The thermal destruction temperature of biocomposites was decreasing when natural filler amount in composition was increasing. Slightly higher thermal stability was determined in composites with cellulosic or viscose fibres. The morphological surface analysis of biocomposites showed that less amount of filler determined uneven surface of composition. According to biodegradability experiment results, composite consist of 70 % of hemp hurds degradates faster comparing to composite with 30 % of hemp hurds (approximately 1.9 times lower degradation was established).

## Turinys

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Santrumpų ir terminų sąrašas.....</b>   | <b>8</b>  |
| <b>Įvadas.....</b>   | <b>9</b>  |
| <b>1. Literatūros apžvalga.....</b>  | <b>10</b> |
| 1.1. Biomasės struktūra ir panaudojimo galimybės.....  | 10        |
| 1.1.1. Celiuliozė.....   | 11        |
| 1.1.2. Hemiceliuliozė.....   | 12        |
| 1.1.3. Ligninas .....  | 12        |
| 1.2. Pluoštinės kanapės ( <i>Cannabis sativa</i> L.) paplitimas ir morfologija.....                | 13        |
| 1.2.1. Pluoštinės kanapės ( <i>Cannabis sativa</i> L.) cheminė sudėtis ir komponentai.....         | 14        |
| 1.2.2. Pluoštinės kanapės ( <i>Cannabis sativa</i> L.) panaudojimo perspektyvos.....               | 15        |
| 1.2.3. Pluoštinės kanapės ( <i>Cannabis sativa</i> L.) apdorojimo galimybės.....                   | 15        |
| 1.3. Plastikai .....   | 16        |
| 1.3.1. Polipropilenas .....  | 16        |
| 1.4. Biokompozitai .....   | 17        |
| 1.4.1. Matricos ir užpildo sąveika .....   | 18        |
| 1.4.2. Biokompozitų savybės.....   | 19        |
| 1.4.3. Projekto pagrindimas .....  | 19        |
| <b>2. Medžiagos ir tyrimų metodai*.....</b>  | <b>21</b> |
| 2.1. Ekstrakcinių medžiagų kiekio nustatymas .....   | 22        |
| 2.2. Lignino kiekio nustatymas .....   | 22        |
| 2.3. Hemiceliuliozės ir $\alpha$ -celiuliozės kiekio tyrimas .....                                 | 23        |
| 2.4. Pelenų kiekio nustatymas .....  | 23        |
| 2.5. Drėgmės kiekio biriose medžiagose nustatymas.....   | 24        |
| 2.6. Žaliavos paruošimas ir ekstrudavimas.....   | 24        |
| 2.7. Masinio takumo nustatymas .....   | 25        |
| 2.8. Injekcinis kompozicijų liejimas.....  | 26        |
| 2.9. Tempimo tyrimas.....  | 26        |
| 2.10. Lenkimo tyrimas.....   | 26        |
| 2.11. Vandens absorbcijos tyrimas .....  | 27        |
| 2.12. Termogravimetrinė analizė.....   | 27        |
| 2.13. Furjė transformacijos infraraudonoji spektroskopija.....                                     | 27        |
| 2.14. Skenuojamoji elektroninė mikroskopija.....   | 27        |
| 2.15. Bioskaidumo tyrimas .....  | 27        |
| 2.16. Rezultatų tikslumo ir patikimumo įvertinimas .....   | 30        |
| <b>3. Tyrimo rezultatai ir jų aptarimas* .....</b>   | <b>31</b> |
| 3.1. Pluoštinių kanapių spalių ir pluošto cheminė sudėtis.....                                     | 31        |
| 3.2. Biokompozitų iš natūralių užpildų ir polipropileno gavimas .....                              | 32        |
| 3.3. Biokompozitų iš natūralių užpildų ir polipropileno charakterizavimas .....                    | 34        |
| 3.4. Biokompozitų iš natūralių užpildų ir polipropileno mechaninių charakteristikų nustatymas..... | 36        |
| 3.4.1. Biokompozitų takumo tyrimas .....   | 36        |
| 3.4.2. Biokompozitų tempimo tyrimas .....  | 37        |
| 3.4.3. Biokompozitų lenkimo tyrimas .....  | 41        |

|   |           |
|---|-----------|
| 3.5. Biokompozitų iš natūralių užpildų ir polipropileno terminės savybės .....            | 42        |
| 3.6. Biokompozitų iš natūralių užpildų ir polipropileno vandens absorbcijos tyrimai ..... | 43        |
| 3.7. Biokompozitų iš natūralių užpildų ir polipropileno morfologiniai tyrimai .....       | 45        |
| 3.8. Biokompozitų iš natūralių užpildų ir polipropileno bioskaidumas .....                | 49        |
| <b>4. Rekomendacijų dalis .....</b>   | <b>51</b> |
| <b>Išvados .....</b>  | <b>53</b> |
| <b>Literatūros sąrašas .....</b>  | <b>54</b> |

\*Tyrimų planas ir dalis rezultatų gauta moksliniams tyrimams vadovaujant dr. Pauliui Pavelui Danilovui nuo 2019 m. rugsėjo mėn iki 2020 m. kovo 26 d.

## Santrumpų ir terminų sąrašas

### Santrumpos:

CDB – kanabidiolis

CEL – celiuliozinis (medienos miltų) pluoštas

CORD – viskozinis-cordenka pluoštas

CSK (angl. CSC) – celiuliozės sintazės kompleksas

DSK – diferencijuojamoji skenuojama kalorimetrija

MAPP – maleino rūgštimi modifikuotas polipropilenas

PKS – pluoštinių kanapių spalvai

PP – polipropilenas

TGA – termogravimetrinė analizė

THC – tetrahidrokanabinolis



## Įvadas

Žemės ūkio kilmės liekanų panaudojimas įvairių kompozicinių medžiagų sustiprinimui ir armavimui tapo vienu esminiu tyrimų objektu siekiant iširti bei pritaikyti lignoceliuliozines žemės ūkio kilmės žaliavas medžiagų kūrimui [1].

Galimybės kombinuoti plastikų junginius su natūraliomis (lignoceliuliozinėmis) žaliavomis atvėrė kelią naujų produktų kūrimui ir gamybai. Biokompozicinės medžiagos plačiai naudojamos statybos, konstrukcijų ir detalių gamybai. Antrinių žaliavų panaudojimas ir jų technologijos vystymas suteikia galimybę pereiti nuo dirbtinių pluoštų prie atsinaujinančių žaliavų naudojimo skirtingose kompozicinėse medžiagose.

Natūralūs pluoštai dėl aplinkosauginių ir ekonominių aspektų privalumų bei plataus ir efektyvaus pritaikymo pramonėje tapo vis labiau plėtojama tyrimų sritimi, todėl skirtingų žaliavų paieška ir tyrimai tampa vis aktualesni ieškant efektyvių gamtinių žaliavų panaudojimo galimybių kompozicinėms medžiagoms gaminti.

Biokompozitai apibūdinami, kaip kompozicinės medžiagos, kurių sudėtyje naudojami natūralūs pluoštai savo sudėtyje turintys didelį celiuliozės kiekį. Tai gali būti džiuatas, pluoštinės kanapės, kanapinis hibiskas ar sizalinė agava [2].

Pluoštinė kanapė (*Cannabis sativa* L.) – tai aukštu celiuliozės kiekiu (iki 74 %) pasižymintis pluoštinis augalas, lengvai auginamas ir perdirbamas, kuris be fitocheminių medžiagų panaudojimo galimybių, taip pat gali būti pritaikytas ir biokompozicinių medžiagų gamybai. Lietuvoje pastaraisiais metais ženkliai didėjo pluoštinės kanapės auginimo plotai, todėl manoma, kad ateityje šios kultūros paklausos poreikis dar labiau išaugs.

**Tyrimo tikslas** – suformuoti pluoštinių kanapių (*Cannabis sativa* L.) spalių, celiuliozinio ir viskozinio pluošto turinčius polipropileno biokompozitus ir iširti bei palyginti jų savybes.

### Tyrimo uždaviniai:

1. nustatyti pluoštinių kanapių spalių cheminę sudėtį;
2. parinkti optimalius ekstruzijos parametrus žaliavų homogenizavimui;
3. parinkti pluoštinių kanapių spalių, celiuliozinio ar viskozinio pluošto ir polipropileno turinčių biokompozitų suformavimo sąlygas;
4. iširti pluoštinių kanapių spalių, celiuliozinio ar viskozinio pluošto ir polipropileno turinčių biokompozitų mechanines savybes;
5. įvertinti pluoštinių kanapių spalių, celiuliozinio ar viskozinio pluošto ir polipropileno turinčių biokompozitų termines savybes;
6. nustatyti pluoštinių kanapių spalių, celiuliozinio ar viskozinio pluošto ir polipropileno turinčių biokompozitų vandens sorbcijos savybes
7. išanalizuoti pluoštinių kanapių spalių, celiuliozinio ar viskozinio pluošto ir polipropileno turinčių biokompozitų morfologinius pokyčius;
8. iširti pluoštinių kanapių spalių, celiuliozinio ar viskozinio pluošto ir polipropileno turinčių biokompozitų bioskaidumą.

## 1. Literatūros apžvalga

Kasdien didėjant įvairių pramoninių prekių vartojimo poreikiui bei augant gamybos apimtims sunaudojama daugybė skirtingų polimerinių medžiagų, kurių didžiausią dalį užima įvairios sintetinės kilmės bioskaidžios medžiagos [3]. Jų panaudojimas pramoninių prekių gamybai glaudžiai susijęs su skirtingų polimerų pritaikymo galimybėmis, kilme, taip pat ir ekonominiu aspektu bei atsiperkamumu.

Skirtingų medžiagų gamybai šiuo metu naudojami gamtiniai ir dirbtiniai polimerai. Gamtiniai polimerai gali būti gaunami iš celiuliozės turinčių žaliavų, natūralaus kaučiuko ar dervų. Sintetiniai arba dirbtiniai polimerai sukurti žaliavinės naftos pagrindu [4].

Vien tik sintetinių polimerų naudojimas įvairių gaminių formavimui sukelia tam tikrų neigiamų pasekmių, pavyzdžiui, blogai skaidosi, polimerinėms medžiagoms išgauti naudojami neatsinaujinantys išteklių, taip pat atsiranda problemų su šių produktų atliekų tvarkymu [5]. Natūralaus pluoštų panaudojimas kompozicijose su dirbtiniais polimerais pakeičia sintetinių medžiagų poreikį įvairių junginių gamybai, tokie pluoštai lengviau suyra, taip pat žaliavos prieinamumo galimybės yra labai plačios [6-7].

Natūralių ir dirbtinių pluoštų palyginamieji aspektai ir savybės [6] pateiktos 1.1 lentelėje:

### 1.1 lentelė. Natūralių ir dirbtinių pluoštų palyginimas

| Aspektai  | Savybės            | Natūralus pluoštai | Sintetiniai pluoštai |
|-----------|--------------------|--------------------|----------------------|
| Techninis | Mechaninės savybės | Vidutinės          | Aukštos              |
|           | Jautrumas drėgmei  | Aukštas            | Žemas                |
|           | Jautrumas karščiui | Aukštas            | Žemas                |
| Aplinkos  | Ištekliai          | Begaliniai         | Riboti               |
|           | Gamyba             | Žema               | Aukšta               |
|           | Perdirbimas        | Geras              | Vidutinis            |

Iš 1 lentelėje pateiktų duomenų akivaizdu, kad pagal tam tikras technines savybes natūralūs pluoštai nusileidžia sintetiniams, tačiau dėl plataus prieinamumo, perdirbimo ir lengvos biodegradacijos šie pluoštai panaudojami vis dažniau skirtingose pramonės šakose [8].

### 1.1. Biomasės struktūra ir panaudojimo galimybės

Natūralių gamtinių žaliavų poreikis įvairiose pramonės šakose didėja, todėl kuriant naujus, inovatyvius produktus siekiama, kad kuo didesnę gaminio dalį sudarytų natūralūs, gamtinės kilmės junginiai [9-10].

Sausoji biomasės dalis sudaryta iš lignoceliuliozinės biomasės į kurios sudėtį įeina celiuliozė ir ligninas. Lignoceliuliozinė biomasė skirstoma į keletą sričių pagal augalinės dalies išgavimo ar panaudojimo pobūdį: grynąją biomasę, kuri apima medžių, augalų, krūmynų biomasę; atliekų biomasę, kuri priskiriama visoms kultūrinėms augalų liekanoms iš skirtingų žemės ūkio sektoriaus

sričių po įvairių technologinių procesų (šiaudai, plaušai, pjuvenos ir kt. liekanos); energetinių augalų biomasę [12].

Lignoceliuliozinė žaliava naudojama bioetanolio, cheminių komponentų ar kompozicijų gamybai. Pritaikius specialias biorafinavimo technologijas ir perdirbimo metodus, pagrindiniai lignoceliuliozinės žaliavos komponentai (celiuliozė, hemiceliuliozė, ligninas) konvertuojami į naudingus cheminius junginius. Pavyzdžiui, atliekant celiuliozės ir hemiceliuliozės skaidymą gaunami cukrūs (gliukozė ir ksilozė), kurie vėlesniuose etapuose panaudojami šalutinių junginių sintezei. Gliukozė ir ksilozė konvertuojama į 5-hidroksimetilfurfurolą, furfural alkoholį ar levulino rūgštį [13]. Ligninas naudojamas fenoliniams, aromatiniais junginiams gauti [14].

### 1.1.1. Celiuliozė

Celiuliozė yra dažniausiai gamtoje natūraliai randamas polimeras būdingas augalams, kuris užima didžiausią dalį lignoceliuliozinės biomasės žaliavoje. Celiuliozės molekulės sudarytos iš D-gliukozės monomerų (žr. 1.1 pav.), sujungtų linijine grandine per  $\beta$ -1,4-D glikozidinius ryšius [15]. Molekulinė celiuliozės formulė –  $C_6H_{10}O_5$ . Celiuliozė visiškai netirpi vandenyje. Gliukozės molekulės per glikozidinius ryšius esant OH- grupėms suformuoja vandenilinius ryšius, kurie sudaro palankias sąlygas fibrilėms atsirasti [16].

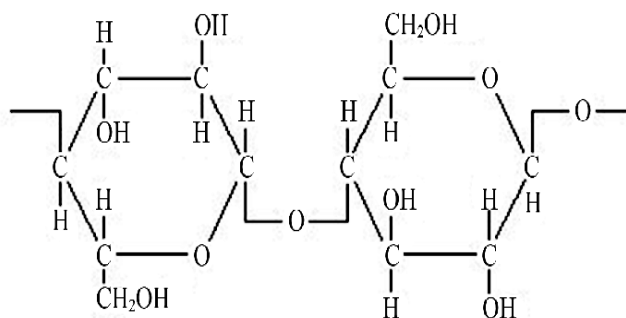
Celiuliozės fibrilės pasižymi aukštu tempimo stipriu ir yra svarbios augalinės ląstelės pirminės sienelės formavimuisi. Jos užtikrina sienelės standumą ir tvirtumą. Celiuliozės sintazė – pagrindinis fermentas atsakingas už celiuliozės molekulių formavimąsi [17]. Tam, kad susidarytų celiuliozė, kuri sujungta linijiniais gliukozės  $\beta$ -1,4-D glikozidiniais ryšiais reikalingas celiuliozės sintazės kompleksas – CSK (angl. CSC), kuris atskirų linijinių grandinių fragmentams, suformuojant mikrofibrilių darinius lemia savitą celiuliozės struktūrą ir fizines savybes. Celiuliozės biosintezė vyksta ląstelės plazminėje membranoje, o CSK geba judėti per membraną atlikdama sintezės funkciją [18].

Celiuliozės fibrilės sudaro kristalinę arba amorfinę formas. Naudojant stiprią rūgštį hidrolizuojamos amorfinės celiuliozės fibrilių sritys ir susidaro kristalinė nanoceliuliozė, kurios dalelių dydis siekia apie 100 nm. Vis dėlto, taikant branduolių magnetinio rezonanso (BMR)  $^{13}C$  spektroskopijos tyrimus nustatyta, kad kristalinė celiuliozė geba sudaryti mikrofibriles, kurių dalelių dydis sudaro 2,4 nm.

Nanoceliuliozinės dalelės pasižymi geromis mechaninėmis, terminėmis savybėmis bei bioskaidumu. Dėl šios priežasties nanokristalinė celiuliozė tinkama ir kompozitų gamyboje [15]. Celiuliozės mikrofibrilės pirminėje sienelėje atsakingos už mechanines savybes, suteikia formą ir reguliuoja augančių ląstelių kryptį didėjant sienelei. Antrinėje sienelėje celiuliozės mikrofibrilės lemia jos standumą bei stiprumą, taip užtikrinamos pagrindinių, mechaninių medienos savybių išlaikymą [18].

Amorfinės ir kristalinės celiuliozės molekulės dalys apibūdina turimo pluošto struktūrą. Kristalinėje celiuliozės srityje susidaro stiprus intramolekulinių jungčių kiekis, o tai neleidžia patekti kitoms molekulėms į vidų. Amorfinis regionas absorbuoja ir praleidžia dažus bei smulkias dalelių liekanas molekulėse. Celiuliozės molekulės poliškumas ir hidrofiliškumas, sąlygojamas hidrofiliinių -OH grupių buvimu ir susijungimu su vandens molekulėmis. Kitos ląstelės sienelės dalys (hemiceliuliozė, ligninas, pektinas, vašakai) palaiko vandens molekulių buvimą. Dėl šios priežasties, atsiranda

nesuderinamumas su ne poline, hidrofobine kompozicijos matrica ir tokiu būdu mažėja pluošto sustiprinimo efektas [20].

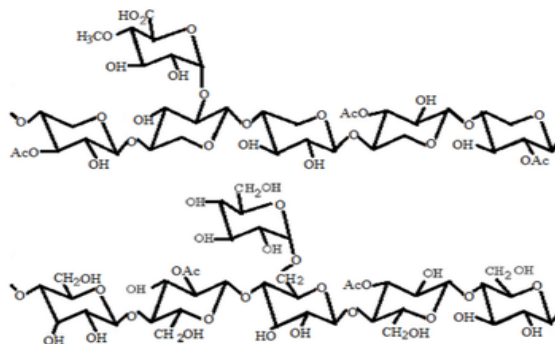


1.1 pav. Celiuliozės struktūrinė formulė [21]

### 1.1.2. Hemiceliuliozė

Hemiceliuliozė yra antras pagal gausumą natūraliai randamas polisacharidas, įeinantis į augalinės ląstelės sienelės sudėtį. Lignoceliuliozės biomasėje bendras hemiceliuliozės kiekis sudaro nuo 20 iki 35 % [22]. Ksilanai yra dažniausiai nustatomos hemiceliuliozės. Hemiceliuliozės skirstomos į paprastuosius cukrus pagal anglies skaičių molekulėje. Heterogeniniai polimerai gali būti pentozės (ksilozė, arabinozė) arba heksozės (manozė, gliukozė, galaktozė).

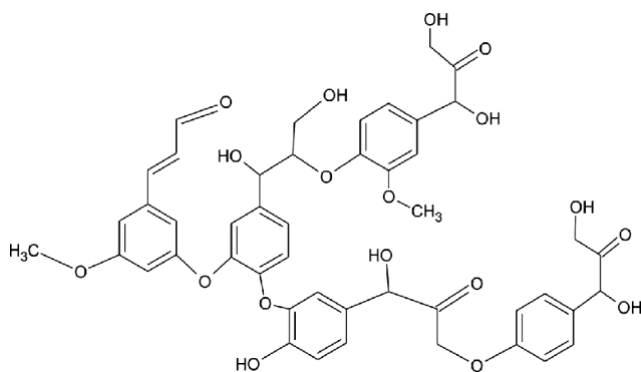
Hemiceliuliozė augalinės ląstelės struktūrinė aplinkoje atlieka svarbią funkciją surišant celiuliozės molekules ląstelės sienelėje. Taip pat sąveikoje su celiulioze užtikrina standumą ir lankstumą [23].



1.2 pav. Hemiceliuliozės struktūrinė formulė [24].

### 1.1.3. Ligninas

Ligninas yra antras pagal gausumą natūraliai aptinkamas polimeras lignoceliuliozinėje žaliavoje, bei pasižymintis sustiprinančiomis savybėmis biokompozituose. Dėl lignino struktūroje esančio aromatinio žiedo (1.3 pav.), o taip didelės molekulės reaktyvių funkcinių grupių užtikrinamas kompozicijų stabilumas, palaikomas aukštas anglies kiekis, pagerėja mechaninės savybės [25]. Literatūroje nurodoma, kad ligninas gali būti naudojamas kaip hidrofobinės matricos ir hidrofiliinio natūralaus užpildo rišiklis siekiant pagerinti suderinamumą tarp biokompozitą sudarančių medžiagų [26].



1.3 pav. Lignino struktūrinė formulė [27]

## 1.2. Pluoštinės kanapės (*Cannabis sativa* L.) paplitimas ir morfologija

Kanapė, kaip kultūrinis augalas buvo žinomas ir kultivuojamas jau nuo seniausių laikų. Jau keletą tūkstantmečių pr. m. e. atsiradusios ir paplitusios kanapės pirmose bendruomenių civilizacijose buvo naudojamos kaip statybinė ir konstrukcinė medžiaga įvairiems pastatams, medžiagoms gaminti [28-29]. Remiantis skirtingais literatūros šaltiniais manoma, kad patys pirmieji kanapių auginimo procesai prasidėjo centrinėje Azijos dalyje, todėl šis regionas laikomas kanapių gimtine [30-31].

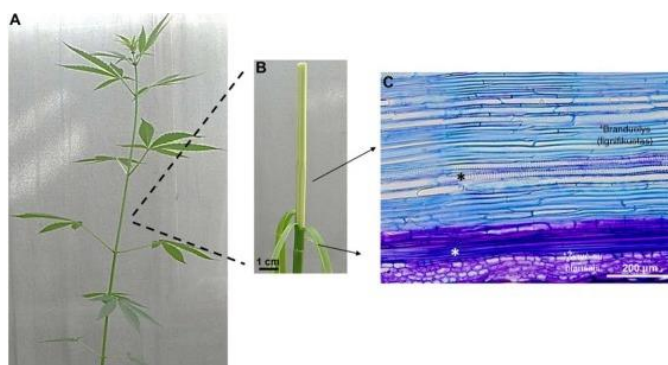
Kanapė – tai vienmetis kultūrinis augalas, priklausantis magnolijūnų (lot. *Magnoliophyta*) genčiai ir kanapinių (lot. *Cannabaceae*) šeimai. Šiuo metu išskiriamos šios kanapių rūšys: sėjamoji kanapė (lot. *Cannabis sativa*), indinė kanapė (lot. *Cannabis indica*) ir šiukšlyninė kanapė (*Cannabis ruderalis*) [32].

Botaninė charakteristika:

- karalystė: augalai (lot. *Plantae*);
- skyrius: Magnolijūnai (*Magnoliophyta*)
- klasė: Magnolijainiai (*Magnoliopsida*)
- poklasis: Dilenijažiedžiai (*Dilleniidae*)
- šeima: Kanapiniai (*Cannabaceae*)
- gentis: Kanapė (*Cannabis*)

Pluoštinės kanapės (*Cannabis sativa* L.) plačiai naudojamos įvairiose sėjomainos schemose, palaiko dirvožemio struktūrą, išlaiko nenualintą dirvą, padeda apsisaugoti nuo piktžolių [33].

Pluoštinių kanapių tiek vidiniai tiek ir išoriniai morfologiniai ypatumai (augalo aukštis, lapijos biomasė, didelis celiuliozės kiekis) sudaro prielaidas platesniam šių augalų panaudojimui. Didžiąja dalimi paminėti specifiniai ypatumai priklauso nuo genetinių faktorių ir selekcijos t. y., nuo jų veislės bei pasirinkimo. Priklausomai nuo to, kokia veislė auginama, pluoštinės kanapės užauga nuo 1 iki 3,5 ar 5 metrų ilgio, o dėl savitos lapijos šios rūšies augalai geba stelbti piktžoles auginant sutankintai [34].



**1.4 pav.** Pluoštinės kanapės anatinė sandara [35]

Remiantis žemės ūkio informacijos ir kaimo verslo centro pateiktais duomenimis, pastaraisiais metais pluoštinės kanapės auginimo plotai visoje Lietuvoje gerokai padidėjo. Pagal pateiktus duomenis 2017 metais pluoštinės kanapės sudarė 2479,39 ha bendrojo auginamo ploto. 2018 metais šie plotai padidėjo daugiau nei 1,5 karto – iki 3921,21 ha, o 2019 metais išaugo dar labiau – iki daugiau nei 2,3 karto palyginti su 2018 metais ir sudarė 9182,03 ha bendrojo ploto [36].

Pluoštinių kanapių auginimas ir panaudojimas griežtai apibrėžtas teisės aktais ir leidžiamas tik laikantis visų šiuo metu šalyje galiojančių įstatymų. Pluoštinės kanapės, kaip kultūrinio augalo auginimas Lietuvos Respublikos teritorijoje oficialiai įteisintas tik 2014 metais. Pagal visus šiuo metu galiojančius teisės aktus nurodoma, kad pluoštinių kanapių auginimui turi būti tiekiamas tik sertifikuota ir patikrinta sėkla, kurios bendras tetrahidrokanabinolio (THC) kiekis neviršija 0,2 %, o jos auginimą prižiūri ir kontroliuoja Valstybinė augalininkystės tarnyba prie Žemės ūkio ministerijos. Laikantis visų saugumo ir kokybės reikalavimų būtinas pasėlių tikrinimas, kurio metu imami mėginiai iš visų kultivuojamų laukų THC kiekiui nustatyti. Šiuos tyrimus atlieka akredituota Nacionalinio maisto ir veterinarijos rizikos vertinimo instituto laboratorija [37].

### **1.2.1. Pluoštinės kanapės (*Cannabis sativa* L.) cheminė sudėtis ir komponentai**

Tik praėjusio amžiaus antroje pusėje pradėta plačiau domėtis chemine kanapių sudėtimi ir junginių struktūromis. Pradėti tyrimai leido geriau charakterizuoti augalą, atskirų dalių struktūrą ir sudėtį. Praėjusio amžiaus 8-ojo dešimtmečio pradžioje atliekant chemines analizes identifikuoti 423 fitocheminiai komponentai [38]. Vėliau, 1995 metais, žinomų komponentų sąrašas papildytas dar 60 junginių grupe (iki 483), kurie leido tiksliau identifikuoti augalo struktūrą, fitocheminę charakteristiką ir sintezės būdus [39]. Po 10 metų atliekant tyrimus su kanapių fitochemine sudėtimi nustatyti dar 6 nauji junginiai [40].

Pluoštinės kanapės savo sudėtyje turi kanabinoidų, kurie skirstomi į dvi grupes: tetrahidrokanabinolį (THC) ir kanabidiolį (CBD). THC pasižymi psichoaktyviu poveikiu smegenims. Šiuo metu THC skiriamas ir medicininei praktikai, kaip skausmo malšinimo priemonė, taip pat siekiant sumažinti tam tikrų lėtinių ligų sukeltus padarinius. THC kiekis pluoštinėse kanapėse yra labai mažas, vos 0,2–0,3 % bendrame kiekyje, priešingai nei sėjamosiose kanapėse [41]. Šis požymis esminis atskiriant šiuos du identiškai atrodančius augalus. Pluoštinės kanapės pasižymi dideliu CBD kiekiu, kuris mažina THC aktyvumą [33].

Be prieš tai išvardintų pagrindinių komponentų pluoštinėse kanapėse (*Cannabis sativa* L.) nustatyta ir kitų cheminių junginių, tokių kaip terpenai, flavonoidai [42], fenoliai [43], lignanai, stilbenoidai, terpenoidai [39].

### 1.2.2. Pluoštinės kanapės (*Cannabis sativa* L.) panaudojimo perspektyvos

Pluoštinių kanapių augalinės dalys ir jų produktai dėl savo struktūros bei cheminės sudėties ypatybių itin plačiai pritaikomi įvairiose pramonės šakose ar produktų gamyboje. Pluoštinių kanapių sėklos pasižymi aukšta maistine verte ir savo sudėtyje turi organizmui itin naudingų medžiagų (vitaminų, mineralinių medžiagų, baltymų). Sėklose aptinkama ir nepakeičiamųjų riebalų rūgščių, tokių kaip linolo bei  $\alpha$ -linoleno rūgštys [44-45]. Taip pat jose gausu  $\gamma$ -linoleno ir stearino rūgšties. Dėl pakankamai didelio baltyminių medžiagų kiekio kanapių sėklos galėtų tapti puikia alternatyva pakeičiant sojų produktus [44]. Iš kanapių sėklų gaminamas kanapių aliejus, kuris pasižymi aukštu nesočiųjų riebalų rūgščių kiekiu [45].

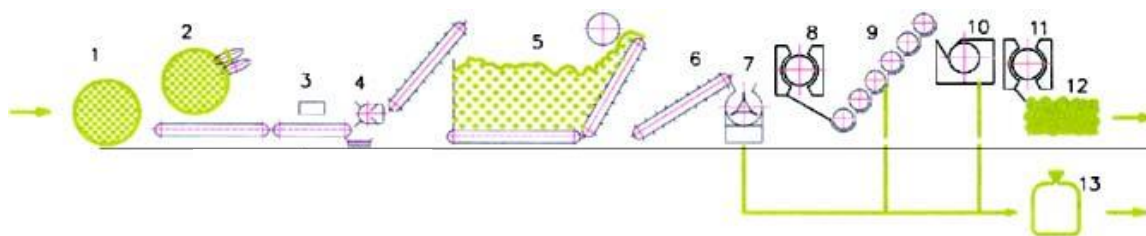
Apdirbant pluoštinių kanapių žaliavą gaunamas pluoštas arba šiaudai, kurie panaudojami konstrukcinėse ar statybinėse medžiagose. Šiuo atveju pluoštas tarnauja, kaip izoliacinė medžiaga statybiniuose blokeliuose, kombinuojant jį su tradiciniais užpildais [1, 46]. Amerikoje didžioji dalis statybinių kompozitų pagaminta iš pluoštinių kanapių šiaudų [46]. Naudojant pluoštines kanapes statybinėse konstrukcijose pastebėta, kad šios rūšies augalai pasižymi geromis sukibimo savybėmis su kitomis medžiagomis [47].

Pluoštinės kanapės taip pat naudojamos ir automobilių gamybos pramonėje. Šiuo metu daugumoje automobilių industrijos savo apdailos detalėse naudoja biokompozitų darinius, kurie gaunami iš natūralaus pluošto. Tokie didieji Vokietijos automobilių pramonės gigantai, kaip Mercedes, Audi, BMW ar Volkswagen pirmauja pasaulyje pagal biokompozitų naudojimą savo detalių gamybai, vidaus ir išorės apdailos elementams. Natūralus pluoštas dažniausiai gaunamas iš linų, pluoštinių kanapių ar sizalinės agavos (sizalo), o pagrindiniai plastikai naudojami šiems biokompozitams gaminti – poliesteris (PE) ar polipropilenas (PP) [6, 46].

### 1.2.3. Pluoštinės kanapės (*Cannabis sativa* L.) apdorojimo galimybės

Siekiant tvaraus ir ekonomiškai naudingo gamybos proceso būtinas kuo didesnis viso augalo dalių panaudojimas skirtingų produktų gamybai. Atliekant pilotinius bandymus Munder ir kiti bendraautoriai [48]. kartu su Kranemann Gartenbaumaschinen GmbH (Vokietija) kompanija, 2004 metais pasiūlė pilną technologinę liniją pluoštinių kanapių apdirbimui.

Šios schemos esmė (1.5 pav.) dekortikacijos mašina, kuri atskiria išorinį stiebo sluoksnį nuo vidinės dalies ir paruošia žaliavą tolimesniems technologiniams procesams.



1.5 pav. Pluoštinių kanapių žaliavos apdirbimo technologinė schema [48]

Technologinės linijos dalys:

1. Kanapių ritinys/ ryšulys;
2. Žaliavos smulkintuvas;
3. Metalų detektorius;
4. Akmenų surinktuvas;
5. Kanapių žaliavos dozavimo talpykla;
6. Konvejeris;
7. Dekortikacijos mašina;
8. Kondensėris;
9. Valymo įrenginys;
10. Smulkintuvas;
11. Kondensėris;
12. Pluošto balinimo įrenginys;
13. Spalviai

Pateiktos schemos principas paremtas besisukančių plaktukų principų. Pirmiausia žaliava yra susmulkinama (2) ir toliau keliauja į dozavimo talpyklą (5). Žaliava nuolatos veikiama didelio slėgio ir jėgos, todėl kartu atskiriamos ir pašalinės priemaišos. Tai užtikrina papildomai įrengtos sekcijos 3 ir 4, įvairių metalų ar akmenų surinkimui. Konvejerių pagalba (6) žaliava patenka į dekortikacijos mašiną (7), tuo pačiu atskiriant spalių priemaišas, kurios keliauja į papildomą talpyklą (13). Valymo įrenginyje. Pluoštai papildomai gali būti apdirbamas cheminiais reagentais (pvz.: natrio šarmu), tačiau šioje schemoje įterptas balinimo procesas (12), tam kad pluoštas įgautų ryškesnę spalvą. Nurodoma, kad šiame procese gali būti naudojamos pluoštinės kanapės, kurių ilgis nesiekia daugiau nei 3 metrų.

### **1.3. Plastikai**

Sparčiai plėtojantis pramonei ir augant suvartojamų prekių kiekiui didėja plastikų naudojimas. Plastikai šiuo metu vieni populiariausių sintetinių ar pusiau sintetinių organinių ir neorganinių junginių, kurie daugiausiai naudojami įvairių produktų (maisto, kosmetikos, farmacijos, chemikalų, detergentų) pakuočių gamybai [49-50].

Plastikai pakeitė iki tol naudotus popieriaus ar celiuliozės pagrindu sukurtus produktus, kurie skirti pakuočių gamybai [49]. Dėl geresnių fizinių ir cheminių plastikų savybių, tokių kaip lengvumas, stiprumas, atsparumas vandeniui šios polimerinės medžiagos tapo itin paklausios medžiagų gamybos pramonėje.

Dėl itin plataus namų ūkių ir pramonės šakų panaudojimo plastiko gamyba auga, tačiau didėjant suvartojimui atsiranda aplinkosauginių problemų, susijusių su panaudoto plastiko tvarkymu, perdurbimu ir panaudojimu antrinėje rinkoje. Žemas plastikų skaidumas ir sparti šių polimerų tarša viena esminių aplinkosaugos problemų siekiant išsaugoti ekologines zonas vandenynuose [51].

Plastikai gaunami iš anglies, naftos ar gamtinių dujų junginių. Plastikai gali būti skirstomi į ne skaidžius ir bioskaidžius plastikus. Vieni dažniausiai naudojamų plastikų šiuo metu yra polietilenas (PE), polivinilchloridas (PVC), polipropilenas (PP), polistirenas (PS), poliuretanai (PRU), polibutilentereftalatas (PBT), polietilentereftalatas (PET). Dėl stabilumo ir ilgaamžiškumo šios medžiagos tapo vienomis populiariausių pramonės reikmėms [49].

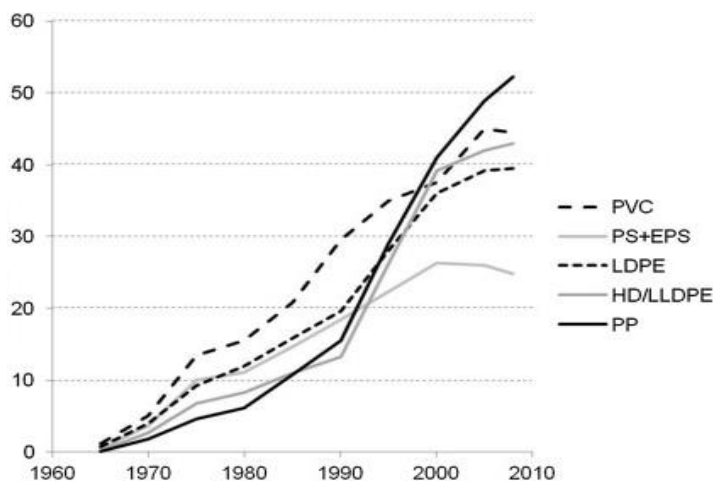
Termoplastiniai plastikai palyginti su termosetiniais polimerų plastikais pasižymi keliais privalumais naudojant juos su pluoštais. Tai – lankstumas, lengvas komplekso liejimo procesas ir kaina. Vis dėlto, esminis šių polimerų trūkumas – darbinė temperatūra, kuri negali siekti daugiau nei 230 °C norint išvengti terminės degradacijos. Aukštesnėje temperatūroje natūralūs pluoštai pradeda irti. Dažniausiai biokompozitams naudojami tokie termoplastiniai plastikai, kurių darbinė temperatūra neviršija 230 °C, pavyzdžiui PP ar PE. Tokie termoplastikai, kaip poliesteriai, polikarbonatai ar poliamidai nenaudojami biokompozituose, nes jų darbinė temperatūra viršija daugiau nei 250 °C. [52].

#### **1.3.1. Polipropilenas**

Polipropilenas vienas labiausiai naudojamų termoplastinių polimerų plastiko pramonėje, kompozitų gamyboje, tekstilės ir medicinos srityse. Pramoniniu ir komerciniu būdu izotaktinis polipropilenas pirmą kartą susintetintas 1957 metais [53].



Polipropileno polimerą sudaro propeno (propileno) monomerai, kurie gaunami garų krekingo metodu iš žaliavinės naftos veikiant aukštai 700-950 °C temperatūrai. Iš pateiktų 1.6 paveikslu duomenų pastebėta, kad nuo praėjusio amžiaus vidurio, kai buvo atrastas ir chemiškai susintetintas propenas šio junginio gamybos kiekiai nuolat didėjo, o tai lėmė spartus pramonės vystymasis ir naujų produktų kūrimas.



\*PP (propenas)

**1.6 pav.** Pasaulinė propeno gamybos kaita [54]

Savo cheminėmis savybėmis polipropilenas panašus į polietileną (PE). Polipropilenas (PP) – tai linijinis, sudarytas iš nesočiųjų angliavandenilių polimeras pasižymintis cheminiu atsparumu tirpikliams ir elektrinėms savybėmis. Polipropilenui būdinga stereo molekulės struktūra, kurios savybės lemia metil- grupę prijungta prie pagrindinės anglies grandinės atomų.

PP aptinkamas trijų stereo formų pavidalu: a) izotaktinis (iPP); b) sindiotaktinis (sPP); c) ataktinis (aPP). Izotaktinio PP atveju metilo grupės išsidėsčiusios toje pačioje polimero grandinės vietoje. Kai PP yra sindiotaktinės struktūros, metilo grupės išsidėsto priešingoje pusėje, o ataktinio PP atveju metilo grupės pasiskirsčiusios atsitiktine tvarka per visą polimero grandinę. Nors visos PP struktūros techniškai svarbios, vis dėlto, spiralinė ir kristalinė iPP struktūra sąlygoja aukštesnę lydimosi temperatūrą palyginti su PE, o taip pat didina mechaninių savybių rodiklius [53, 55].

#### 1.4. Biokompozitai

Keičiantis požiūriui į aplinkosaugos problemas, aplinkos taršą, antrinių atliekų panaudojimą ir švarios gamtos išsaugojimą, įvyko didžiulis šuolis ekologiškų medžiagų tyrimuose siekiant iširti naujų, gamtinių junginių savybes, jų pritaikomumą ir bioskaidumą šių medžiagų kūrimui [56].

Kompozitai – tai junginiai, kurių viena dalis sudaryta iš atitinkamo polimero (matricos), o kitą medžiagos dalį sudaro užpildas iš vieno ar daugiau komponentų, kurio pagrindu suformuojama savitų savybių kompozicija. Daugelį metų kompozicijų formavimui naudotos medžiagos, kurios sunkiai suyra, tačiau pasižymi unikaliomis mechaninėmis savybėmis. Užpildams gali būti naudojamas kalcio karbonatas, talkas, stiklo pluošas, silicio dioksidas, kaolinas, žėrutis, grafitas, volastonitas, sintetinių medžiagų užpildai (PET, PVA) ar pluoštinės medžiagos, pasižyminčios itin geromis sustiprinančiomis savybėmis (anglis, aramidai) [57].

Vis dėlto, kompozicijos turinčios savo sudėtyje kietųjų užpildų reikalauja didesnio dėmesio ir priežiūros tvarkant tokių junginių atliekas. Dėl šios priežasties, tokios medžiagos privalo būti iškart utilizuotos į sąvartynus arba sudegintos, o tai reikalauja papildomų išlaidų ir kaštų [56].

Natūralių pluoštų ir užpildų panaudojimas kompozicijose ženkliai pagerinimo aplinkosauginę būklę, o taip pat išsprendė daugumą minėtų problemų. Neorganines medžiagas pakeitė organinės, sumažėjo neskaidaus plastiko naudojimas, o taip pat palengvėjo žaliavos prieinamumas, atpigo konstrukcinės medžiagos.

Natūralios žaliavos dažnai gaunamos iš augalinių liekanų, kurios panaudojamos, kaip kompozicijų užpildai. Pavyzdžiui medienos miltai ir pluoštas vieni labiausiai žinomų natūralių organinių užpildų skirtų kompozicijų formavimui. Medienos miltai gaunami po medienos pjovimo proceso ir gali būti naudojami biokompozitų gamybai. Medienos pluoštas išgaunamas termomechaniniu apdorojimo būdu [57]. Nurodoma, kad medienos pagrindu sudaryti užpildai kompozicijoms pasižymi šiomis savybėmis: mažesnis tankis, lankstumas optimalus stipris ir maža savikaina [58].

Pluoštų naudojimas biokompozituose aktualus dėl plačių žaliavos pasirinkimo galimybių, o tai pat savitų cheminių ir mechaninių savybių. Literatūroje aptinkama mokslinių publikacijų [59-61], kuriose nurodoma, kad linų pluoštas vienas tinkamiausių ir dažniausiai naudojamų natūralių užpildų kompozicijose. Tai žemo tankio ir pasižymintis aukšta mechaninių savybių jėga bei plačiai auginamas pluoštinis augalas tinkantis kompozicijų formavimui.

Pluoštinių kanapių pluoštas taip pat naudojamas kompozicijoms ruošti. Remiantis skirtingų autorių darbais nurodoma, kad sustiprinant biokompozitus pluoštinių kanapių pluoštu pasiekiami vieni optimaliausių mechaninių parametrų [62-63]. Moksliniuose darbuose aptinkama duomenų, kai ne tik polimerų plastikai panaudojami, kaip kompozicijos matrica, bet ir kitos medžiagos gali atlikti matricos funkciją. Benfratelo ir bendraautorai [64] tyrė kalkių ir pluoštinių kanapių spalių tinkamumą biokompozicinio betono gamybai bei įvertinimo jų termines ir struktūrines savybes. Jie nustatė, kad didesnė spalių koncentracija mažino terminį laidumą, o mechaninėms savybėms esminio poveikio neturėjo. Mokslininkai Bruijn ir Johansson [65] tyrinėdami kalkių spalių betoną nurodė, jog didesnės mišinio koncentracijos turėjo esminį poveikį didesniai terminiam laidumui, o sorbcinės savybės kito nežymiai.

Kitų pluoštų, tokių kaip sizalinė agava, kenafas ar džiuatas panaudojimas biokompozitų gamybai ir jų savybių tyrimai taip pat aprašomi kituose mokslinės literatūros šaltiniuose [66-70].

#### **1.4.1. Matricos ir užpildo sąveika**

Tam, kad kompozicijos sudedamosios dalys kuo geriau atitiktų vienas kitą, o pati kompozicija pasižymėtų reikiamomis savybėmis, būtinas tinkamas matricos ir medžiagos, kuri sustiprina kompoziciją, ryšys. Polimerų heterogeniškumas ir savitos atskirų dalių cheminės bei struktūrinės savybės nulemia būsimos kompozicijos charakteristikas [71]. Kiekviena kompozicijų matrica turi skirtingą cheminę struktūrą ir reaktyvumą, o nuo jos pasirinkimo ir ypatybių priklauso, kaip matricos ir pluošto molekulės sąveikaus kompozicijoje.

Tiek termoplastinės tiek ir termosetinės matricos turi tam tikrų teigiamų ar neigiamų ypatumų. Nurodoma, kad termosetinės matricos pasižymi puikiu terminiu stabilumu, cheminiu atsparumu, žemu klampumu, tačiau tokie pagrindai trapesni, neperdirbami ir neformuojami (ne tāsūs). Priešingai

nei termosetinės, termoplastinės matricos lengvai formuojamos, perdirbamos, atstatoma struktūra ir yra pakankamai tvirtos [72].

Izotaktinis PP apibūdinamas, kaip universalus ir plačiausiai naudojamas polimeras, tinkantis kompozicijų matrica [59]. Tai lemia žema darbinė temperatūra, reikalinga pluošto procesų apdirbimui, o taip pat kaina. PP pasižymi geromis mechaninėmis savybėmis, atsparumu aukštomis temperatūroms, mažu tankiu, stabilus erdvinėse struktūrose, pasiekiamas optimalus jėgos stipris, o taip pat gerai apdirbamas [52].

Dažniausiai biokompozitų matricos užpildais būna natūralūs pluoštai [46, 63, 66]. Pagrindinės matricos funkcijos yra apsauginė ir struktūrinė. Matrica apsaugo pluoštą nuo aplinkos poveikio, o taip pat suteikia formą ir supakuoja bei palaiko pluošto daleles [73].

#### **1.4.2. Biokompozitų savybės**

Dėl pluošto, matricos ir skirtingų žaliavų bei apdorojimo procesų charakteristikų nesuderinamumo įvyksta savitų biokompozitų savybių pokyčiai. Mechaninės savybės yra vienos universaliausių ir esminių ypatumų apibūdinančių kompozicijų technines savybes. Pagal šiuos parametrus nustatomi ir pasirenkami junginiai medžiagų gamybai. Pagrindinės tiriamos ir nustatomos biokompozitų mechaninės savybės – tempimas, lenkimas, gniuždymas.

Literatūroje aprašoma ir nurodoma, kad kompozicijų mechaninių savybių būvis priklauso nuo kompozicijos užpildo kiekio. Mokslininkai Bleach ir bendraautorai [74] tirdami dvifazio kalcio fosfato ir polipieno rūgšties (PLA) biokompozitus nurodė, kad atliekant tempimo eksperimentą su skirtingų koncentracijų bandiniais, stipris ties nutrūkimo riba mažėjo dėl plastiškumo praradimo. Taip pat padidinus užpildo kiekį didėja tarpai tarp matricos ir užpildo, o tai daro neigiamai įtaką mechaninių savybių rodikliams.

Terminės biokompozitų savybes iš esmės lemia užpildo kiekis. Yasmin ir bendraautorai [75] nurodė, kad didesnis grafito kiekis kompozicijoje užtikrina geresnį terminį stabilumą.

Vis dėlto biokompozitų savybių kaita ir dinamika ypač priklauso nuo papildomų veiksnių, pavyzdžiui tokių, kaip mirkymas ar tempimas. Remiantis literatūroje aprašomais ir atliktais tyrimais bei pateiktais duomenimis nustatyta, kad paveikus pluoštą NaOH tirpalu, mirkant ar laikant kompozicijas vandenyje tam tikrą laiką tarpą, šių kompozicijų mechaninės ar terminės savybės gerėjo [76-77].

#### **1.4.3. Projekto pagrindimas**

Siekiant sumažinti plastiko vartojimą, o taip pat pagerinti aplinkosauginę būklę ieškoma naujų būdų, skirtingų konstrukcinių medžiagų gamybai. Biokompozitai – tai medžiagos sudarytos iš polimero (matricos) ir lignoceliuliozinės žaliavos užpildo, naudojamo kompozicijos gamybai. Platus žaliavos pasirinkimas, o taip pat savitos techninės užpildų savybės skatina ieškoti alternatyvų mažinant plastikų sunaudojimą.

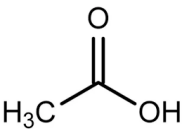
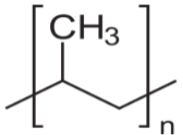
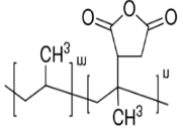
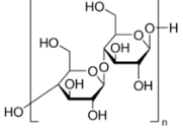
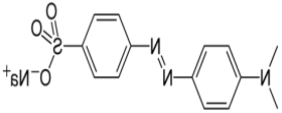
Pluoštinė kanapė (*Cannabis sativa* L.) vis labiau populiarėjantis pluoštinis augalas skirtas plačiam techninių produktų panaudojimui. Vienas tokių – biokompozicinės medžiagos. Pluoštinės kanapės spalviai lengvai gaunami ir apdirbami technologinio proceso metu, o esant optimalioms techninėms charakteristikoms atsirastų galimybė gaminti įvairias konstrukcines medžiagas (pvz.: pluoštinių kanapių spalių su polipropilenu plokštes).

Šiame darbe bus suformuoti pluoštinių kanapių (*Cannabis sativa* L.) spalių, celiuliozinio ir viskozinio pluošto turintys polipropileno biokompozitai bei ištirtos ir palygintos jų savybės. Tikslu įvertinti žaliavos tinkamumą biokompozitų gamybai. Pirmiausia bus atliktas cheminės sudėties nustatymas pluoštinių kanapių (*Cannabis sativa* L.) spaliuose. Pirmuosiuose tyrimų etapuose bus parinkti optimalūs ekstruzijos parametrai žaliavų homogenizavimui ir natūralių užpildų, turinčių polipropileno, biokompozitų suformavimo sąlygos. Injekcinio liejimo būdu suformavus pluoštinių kanapių spalių, celiuliozinio ar viskozinio pluošto turinčių polipropileno biokompozitus bus ištirtos jų mechaninės, terminės, vandens sorbcijos ir morfologinės savybės bei įvertintas bioskaidumas.

## 2. Medžiagos ir tyrimų metodai

Bandinių paruošimui ir tyrimams atlikti naudotos medžiagos pateiktos 2.1 lentelėje.

2.1 lentelė. Bandinių paruošimui ir tyrimams naudotos medžiagos

| Medžiaga (gamintojas)                                    | Cheminė formulė   | Papildomi duomenys    |
|--|---|-----------------------|
| Pluoštinių kanapių ( <i>Cannabis sativa</i> . L) spaliai | –   | –                     |
| Celiuliozinis (medienos miltų) pluoštas                  | –   | –                     |
| Viskozinis (Cordenka) pluoštas                           | –   | –                     |
| Kompostas (ASB Greenworld, Vokietija)                    | –   | –                     |
| Smėlis   | SiO <sub>2</sub>  | Baltijos jūros        |
| Etanolis (Stumbras, Lietuva)                             | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH  | 96 %, 50 %            |
| Toluenas (Eurochemicals, Lietuva)                        | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>   | 50 %                  |
| Natrio hipochloritas                                     | NaClO   | 1 g                   |
| Natrio hidroksidas                                       | NaOH  | 17,5 %, 8,3 %         |
| Vanduo   | H <sub>2</sub> O  | Distiliuotas          |
| Acto rūgštis (Eurochemicals, Lietuva)                    |    | Ledinė (99,8 %), 10 % |
| Polipropilenas   |  | –                     |
| Maleino rūgštimi modifikuotas polipropilenas (MAPP)      |  | –                     |
| Mikrokristalinė celiuliozė (Eurochemicals, Lietuva)      |  | –                     |
| Silikagelis (Eurochemicals, Lietuva)                     | SiO <sub>2</sub>  | Indikatorinis         |
| Metiloranžas (Eurochemicals, Lietuva)                    |  | –                     |
| Natrio kalkės (Sigma Aldrich, Vokietija)                 | –   | –                     |
| Kalcio chloridas (Reachem, Slovakija)                    | CaCl <sub>2</sub>   | Bevandenis            |
| Sieros rūgštis (Eurochemicals, Lietuva)                  | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  | Koncentruota (98%)    |

## 2.1. Ekstrakcinių medžiagų kiekio nustatymas

Siekiant įvertinti ekstrakcinių medžiagų kiekį pluoštinės kanapės spaliuose (PKS) ir pluošte, atlikta jų ekstrakcija naudojant Soksleto aparatą. Bandiniai prieš ekstrakciją pilnai išdžiovinti. Naudojant analitines svarstyklės ALS 120-4 (Kern & Sohn, Vokietija) pasverta 2,50 g absoliučiai sausos PKS ar pluošto žaliavos. Tiriamieji bandiniai patalpinami į specialiai paruoštus iš filtrinio popieriaus pagamintus paketėlius. Visų paketėlių galai užsandarinami surišant juos siūlu.

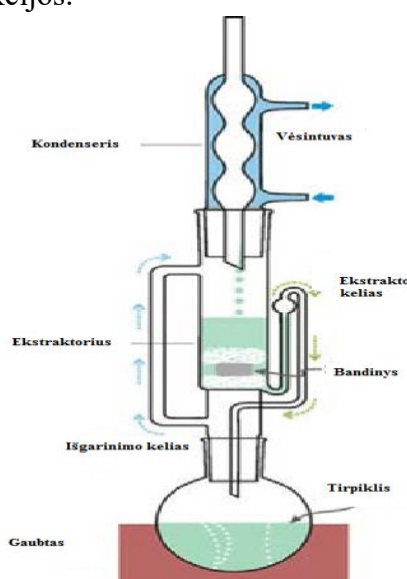
Bandiniai sudedami į paruoštą ekstrakcijai Soksleto aparatą (2.1 pav.). Tirpiklis ekstrakcijai – 50 % tolueno ir 50 % etanolio mišinys (lygiomis dalimis). Ekstrakcijos vykdymo trukmė – 18 valandų. Po ekstrakcijos tolueno ir etanolio mišinys pakeičiamas 96 % etanolio tirpalu. Ekstrakcija tęsiama dar 6 valandas. Ekstrakcijos pabaigoje bandiniai išimami iš Soksleto aparato ir išdžiovinami kaitinimo krosnyje 100 °C temperatūroje iki pastovios masės. Po džiovinimo bandiniai pasveriami, įvertinamas masės pokytis. Analogiškas eksperimentas atliktas du kartus.

Ekstrakcinių medžiagų kiekis apskaičiuojamas pagal žemiau pateiktą 2.1 formulę:

$$E = \frac{2,5-w_1}{2,5} \times 100 \quad (2.1)$$

čia  $E$  – ekstrakcinių medžiagų kiekis (%);

$w_1$  – bandinio masė (g) po ekstrakcijos.



2.1 pav. Soksleto ekstrakcijos aparatas [78]

## 2.2. Lignino kiekio nustatymas

Lignino kiekio nustatymas tiriamojoje žaliavoje atliekamas nustačius ekstrakcinių medžiagų kiekį bandiniuose. Šis metodas paremtas selektyviosios ekstrakcijos principu, kurios metu iš medžiagos pašalinamas ligninas ir gaunama holoceliuliozė.

Ekstrakcijos metu gauti bandiniai (žr. 1.1 sk.) buvo naudoti lignino kiekiui, pluoštinės kanapės spaliuose/ pluošte, nustatyti. Analitinėmis svarstyklėmis ALS 120-4 (Kern & Sohn, Vokietija) pasverta 1,50 g absoliučiai sausos spalių ir pluošto medžiagos. Visi bandiniai patalpinami į apvaliadugnę kolbą ir užpilami 125 ml distiliuotu vandeniu. Į kolbą įpilama 1 ml ledinės 99,8 % acto

rūgštis ir beriama 1 g natrio hipochlorito. Kolba sujungiama su šaldytuvu ir patalpinama į vandens vonelę. Visos reakcijos metu palaikoma 70 °C temperatūra ir nuolat maišoma. Reakcijos trukmė – 2 valandos. Reakcija kartojama, reakcijos mišinį papildant 1 ml ledinės acto rūgštis ir 1 g natrio hipochlorito. Reakcija kartojama tiek kartų, kol tiriamieji bandiniai tampa baltos spalvos. Šiuo atveju reakcija vykdyta tris kartus. Po reakcijos visi mėginiai nufiltruoti per stiklo pluošto filtrą naudojant Bunzeno kolbą. Po reakcijos gauta holoceliuliozė išdžiovinama iki sausų medžiagų. Masių skirtumas tarp pradinės medžiagos masės ir reakcijos pabaigoje gautos holoceliuliozės masės yra lignino kiekis pluoštinių kanapių spaliuose ir pluošte.

Lignino kiekis apskaičiuojamas pagal formulę:

$$L = \frac{(1,5-w_3) \times (1-E)}{1,5} \times 100 \quad (2.2)$$

čia  $L$  – lignino kiekis (%);

$w_3$  – holoceliuliozės kiekis (g);

$E$  – ekstraktinių medžiagų kiekis (%).

### 2.3. Hemiceliuliozės ir $\alpha$ -celiuliozės kiekio tyrimas

Lignoceliuliozinė biomasė sudaryta iš dviejų pagrindinių komponentų – tai celiuliozės ir hemiceliuliozės, kurios kartu apima holoceliuliozę. Hemiceliuliozė pasižymi tirpumo savybe praskiestų šarmų tirpaluose. Dėl šios priežasties, taikant žemiau pateiktą metodiką galima nustatyti hemiceliuliozės ir  $\alpha$ -celiuliozės kiekį pluoštinės kanapės spaliuose bei pluošte.

Ankstesnės reakcijos metu gauta holoceliuliozė (žr. 2.2 sk.) buvo naudota hemiceliuliozės ir  $\alpha$ -celiuliozės kiekiams nustatyti. Prieš reakciją holoceliuliozė buvo pilnai išdžiovinata ir pasverta 0,5 g šios medžiagos analitinėmis svarstyklėmis ALS 120-4 (Kern & Sohn, Vokietija). Holoceliuliozė užpilama 2,5 ml 17,5 % natrio šarmo tirpalu ir intensyviai maišoma. Natrio šarmo tirpalas periodiškai pilamas kas 5 minutes, kol pasiekama 30 min. reakcijos trukmė. Reakcija atliekama 20 °C temperatūroje. Nuo reakcijos pabaigos praėjus 5 min. į stiklinėlę įpilama 8,25 ml distiliuoto vandens ir paliekama 1 val. Paruošiami žinomos masės stiklo filtrai. Visas stiklinėlės turinys nufiltruojamas, praplaunamas su 25 ml 8,3 % natrio šarmo tirpalu, tada plaunama su 50 ml distiliuotu vandeniu, o vėliau su 3,75 ml 10 % acto rūgštimi ir pakartotinai su 50 ml distiliuotu vandeniu. Stiklo filtras su bandiniu džiovinamas kaitinimo spintoje 100 °C temperatūroje iki pastovios masės.

Po reakcijos apskaičiuojamas hemiceliuliozės bei  $\alpha$  – celiuliozės kiekis pagal formulę:

$$\text{Hemiceliuliozė} = \text{holoceliuliozė} - \alpha - \text{celiuliozė} \quad (2.3)$$

Gautas masės pokyčio kiekis po reakcijos ir prieš reakciją yra hemiceliuliozės kiekis pluoštinių kanapių spaliuose bei pluošte.

### 2.4. Pelenų kiekio nustatymas

Tiriamuosiuose pluoštinių kanapių spalių ir pluošto bandiniuose buvo nustatytas peleninių medžiagų kiekis. Analitinėmis svarstyklėmis ALS 120-4 (Kern & Sohn, Vokietija) pasverta 4,8 g absoliučiai sausos bandinio medžiagos. Tiriamieji bandiniai apdeginami atviroje liepsnoje iki anglies pavidalo. Likusi nesudegusi dalis dedama į mufelinę krosnį, kurioje tiriamoji žaliava deginama iki pelenų 2-3

val. 950 °C temperatūroje. Bandiniai atvėsunami, išimami ir dedami į eksikatorių. Po deginimo gauti pelenai pilnai išdžiovinami kaitinimo krosnyje 105 °C temperatūroje iki pastovios masės. Po džiovavimo bandiniai pasveriami, įvertinamas gautas masės pokytis (g) prieš ir po deginimo.

Pelenų kiekis ( $P$ ) apskaičiuojamas pagal formulę:

$$P (\%) = \frac{\text{bandinio masė po deginimo} \times 100}{\text{bandinio masė prieš deginimą}} \quad (2.4)$$

## 2.5. Drėgmės kiekio biriose medžiagose nustatymas

Drėgmės kiekis biriuose bandiniuose nustatytas naudojant automatinį drėgmės analizatorių MRS 120-3 (Kern & Sohn, Vokietija) su halogeniniu-kvarciniu šildytuvu. Drėgmės kiekis ( $w$ ) apskaičiuotas pagal formulę:

$$w = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100 \% \quad (2.5)$$

čia  $m_0$  – pradinis medžiagos kiekis (g);  $m_1$  – medžiagos kiekis po džiovavimo (g).

Absoliučiai sausų medžiagų kiekis ( $SM$ , %) apskaičiuojamas pagal formulę:

$$SM = 100 - w \quad (2.6)$$

## 2.6. Žaliavos paruošimas ir ekstrudavimas

Biokompozitų gamybai lignoceliuliozinė žaliava turi būti tinkamai paruošta ir homogenizuota. Siekiant užtikrinti kuo geresnę ekstruzijos proceso eigą būtina paruošti tiriamąją žaliavą kuo vienesnę.

Prieš ekstruziją pluoštinės kanapės (*Cannabis sativa* L.) spaliai atskirti rankiniu būdu nuo likusių pluošto gijų ir susmulkinti iki kuo vienesnės dydžio frakcijos. Susmulkinti spaliai persijoti per 1 mm dydžio sietą ir tokiu būdu atskirti nuo stambesnių spalių grudelių. Stambesnės frakcijos papildomai permaltos per 2 mm dydžio sietą esant 6000 aps/min greičiui, naudojant ultracentrifuginį laboratorinį malūną ZM-200 (Retsch, Vokietija).

Siekiant suformuoti norimas biokompozicijas pluoštinių kanapių spaliai celiuliozinis (medienos miltų) ir viskozinis-cordenka pluoštas homogenizuotas su polipropilenu (PP) bei maleino rūgštimi modifikuotu polipropilenu (MAPP), kuris pagerina kompozicijos komponentų suderinamumą ir sukibimą esant hidrofobiniam plastiko paviršiui. Suformuotų ir gautų skirtingų smulkintų pluoštinių kanapių spalių (PKS), celiuliozinio (CEL) ir viskozinio-cordenka (CORD) pluošto žaliavų sudėtis pateikta 2.2 lentelėje.

2.2 lentelė. Ekstruzijos būdu gautų kompozicijų sudėtis

| Kompozicija | Natūralaus užpildo kiekis, % | PP kiekis, % | MAPP kiekis, % |
|-------------|------------------------------|--------------|----------------|
| 30PKS/70PP  | 30                           | 67,7         | 2,3            |
| 40PKS/60PP  | 40                           | 67,0         | 3,0            |
| 50PKS/50PP  | 50                           | 66,3         | 3,7            |
| 60PKS/40PP  | 60                           | 65,5         | 4,5            |
| 70PKS/30PP  | 70                           | 64,8         | 5,2            |
| 30CEL/70PP  | 30                           | 67,7         | 2,3            |
| 50CEL/50PP  | 50                           | 66,3         | 3,7            |
| 30CORD/70PP | 30                           | 67,7         | 2,3            |



|             |    |      |     |
|-------------|----|------|-----|
| 50CORD/50PP | 50 | 66,3 | 3,7 |
|-------------|----|------|-----|

Ekstruduota žaliava gauta ir homogenizuota dviejų sraigčių reakciniu ekstruderiu ZE 40 (Krauss Maffei Berstoff, Vokietija) su aukšto slėgio reagento dozavimo siurbliu Prominent Meta (ProMinent, Vokietija). Norint gauti atitinkamą kompoziciją, pilnai paruoštos žaliavos (pluoštinių kanapių spaliai, celiuliozės ir viskozinio pluošto, PP bei MAPP) sumaišomos ir tiesiai tiekiamos į ekstruderį. Bendras kompozicijos kiekis – 500 g. Ekstruderio greitis ekstrudavimo metu – 50 aps/min. Viso proceso metu skirtingose ekstruderio darbinėse zonose buvo palaikomos nekintančios temperatūros pateiktos 2.3 lentelėje.

**2.3 lentelė.** Ekstrudavimo mašinos darbinių zonų temperatūros režimai

| Darbinės zonos eilės numeris | 1  | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   | 8   | 12  | 13  | 25  |
|------------------------------|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Temperatūra (°C)             | 20 | 165 | 175 | 175 | 175 | 175 | 175 | 175 | 175 | 175 | 175 |

Ekstruduota žaliava veikiant aukštam 20–50 bar slėgiui ir temperatūrai tampa plastiška bei taši. Dėl šios priežasties susiformuoja ilgos apdirbtos medžiagos gijos, kurios atvėsdamos praranda plastiškumą. Tokiu būdu tolimesnio technologinio proceso metu gautos gijos, granuliavimo mašina susmulkinamos į mažas, panašaus ir vienodo dydžio granules.

## 2.7. Masinio takumo nustatymas

Norint nustatyti ekstruzijos būdu suformuotų kompozicijų takumą ir gebėjimą tinkamai tekėti esant tam tikrai apkrovai bei temperatūrai ištirtas masinio takumo rodiklis, naudojant ekstruzinį plastomatį Thermo C-Flow (Zwick Roell, Vokietija).

Po granuliavimo gauta tiriamoji medžiaga pasveriama ir pakraunama į plastomačio cilindrą. Cilindro temperatūra – 190 °C, kuri palaikoma per visą matavimų periodą. Kai cilindras pilnai užkrautas, įstatomas stūmoklis, kurio pagalba klampioji medžiaga išteka pro cilindro galvutę. Pakrovimo trukmė neturėtų viršyti 1 minutės, o pilnai užkrautame cilindre, tiriamasis bandinys išlaikomas 3 minutes, o taip pat, kol nusistovi temperatūra.

Tuomet stūmoklis papildomai apkraunamas nustatytos masės svarsčiais. Šio eksperimento apkrovos svoris – 15 kg. Papildomai apkrauta medžiaga dėl svorio teka žemyn. Tam tikrais laiko intervalais pratekęs bandinys nukertamas specialiu nukirtimo peiliuku. Žaliavai nebetekant pro galvutę, o stūmokliui pasiekus apatinę ribą matavimas užbaigiamas, surinktos bandinio gijos pasvertos analitinėmis svarstyklėmis ALS 120-4 (Kern & Sohn, Vokietija). Analogiškas eksperimentas atliktas tris kartus.

Tiriamųjų medžiagų masinio takumo rodiklis gali būti apskaičiuojamas pagal formulę:

$$MFR(\theta, m_{nom}) = \frac{t_{ref} \times m}{t} \quad (2.7)$$

čia  $\theta$  – klampios medžiagos masės temperatūra, 190 °C;

$m_{nom}$  – nominali apkrova, 15 kg;

$m$  – po bandymo gautų gijų masė, g;

$t_{ref}$  – atskaitinis eksperimento vykdymo laikas, s;

$t$  – bandinio nukirtimo intervalas, s.

## 2.8. Injekcinis kompozicijų liejimas

Žinant kiekvienos atskiros medžiagos takumą galima suformuoti norimas biokompozicines medžiagas. Pluoštinės kanapės spalių, celiuliozinio ir viskozinio pluoštų kompozicijos suformuotos naudojant HAAKE MiniJet Pro (ThermoFisher Scientific, JAV) injekcinio liejimo aparatą. Atliekant liejimo procedūrą gaunami 60x10x1 mm dydžio, pailgi, stačiakampio formos biokompozitai. Prieš pasiruošiant liejimo procesui, pasveriami 5 g susmulkintos, granuluotos tiriamosios žaliavos.

Injekcinio liejimo aparatas sudarytas iš cilindro ir liejimo formos. Tam, kad bandiniai būtų pilnai išliejami ir suformuotos norimos kompozicijos, nustatomos cilindro ir liejimo formos temperatūros ( $T_c$  ir  $T_f$ ), reikalingos atitinkamų medžiagų išliejimui, palaikomas pakankamas slėgis ir trukmė. Prieš atliekant liejimo procedūrą, cilindre palaikoma nustatyta temperatūra ne mažiau 10 minučių. PKS, CEL, CORD ir PP kompozicijų išliejimui taikyti injekcinio liejimo parametrai pateikti 2.4 lentelėje.

2.4 lentelė. Kompozicijų liejimo parametrai

| Kompozicija | Cilindro temperatūra (°C) | Liejimo formos temperatūra (°C) | Slėgis (bar) | Laikas (s) |
|-------------|---------------------------|---------------------------------|--------------|------------|
| PKS – 30 %  | 190                       | 50                              | 800          | 30         |
| PKS – 40 %  | 190                       | 70                              | 800          | 30         |
| PKS – 50 %  | 200                       | 100                             | 800          | 30         |
| PKS – 60 %  | 230                       | 130                             | 800          | 30         |
| PKS – 70 %  | 230                       | 160                             | 800          | 30         |
| CEL – 30 %  | 190                       | 90                              | 800          | 30         |
| CEL – 50 %  | 200                       | 100                             | 800          | 30         |
| CORD – 30 % | 210                       | 120                             | 800          | 30         |
| CORD – 50 % | 230                       | 130                             | 800          | 30         |
| PP – 100 %  | 190                       | 75                              | 800          | 30         |

Cilindras pakraunamas ~5 g medžiagos. Medžiagos pakrovimas neturi viršyti 1 minutės, laukiama, kol nusistovi nustatytoji liejimo temperatūra įstatomas nustatytos formos stūmoklis, kurio pagalba tiriamoji medžiaga supresuojama ir paruošiama liejimo procesui. Liejimo proceso metu tikslus medžiagos kiekis įšvirksčiamas į uždara liejimo formą. Cilindro korpusas įstatomas į liejimo formą ir atliekama procedūra. Pasibaigus bandinio liejimui, suformuota kompozicija atvėsinama ir pašalinama iš formos.

## 2.9. Tempimo tyrimas

Mechaninės PKS, CEL ir CORD kompozicijų bei PP savybės pradėtos tirti atliekant biokompozitų tempimo tyrimą. Tempimo eksperimentas atliktas naudojant tempimo mašiną M500-50 CT (Testometric, Jungtinė Karalystė). Bandymui naudoti injekcinio liejimo metu suformuoti biokompozitai. Tiriamasis mėginys įstatomas tarp dviejų lygiagrečiai esančių gnybtų. Bandinys tempiamas ir matuojamas iki nutrūkimo ribos. Pradinis atskaitos taškas – 0 N. Tempimo tyrimui atlikti taikyti šie parametrai: atstumas tarp gnybtų – 40 mm; bandinio plotis – 10 mm; storis – 1 mm; tempimo greitis – 1 mm/min. Kiekvienai kompozicijai atlikta ne mažiau 5 pakartojimų.

## 2.10. Lenkimo tyrimas

Biokompozitų lenkimo tyrimas atliktas naudojant kietųjų medžiagų analizatorių RSA-G2 (TA Instruments, JAV). Bandinys spaudžiamas žemyn ir veikiamas viršutinio stūmoklio iki tol, kol

pasiekama maksimali jėgos įlenkimo riba. Matavimo metu brėžiama tiesė ir apskaičiuojamas galutinis pailgėjimas bei nustatomas jėgos atitikmuo (N).

### **2.11. Vandens absorbcijos tyrimas**

Vandens absorbcinė geba PKS, CEL ir CORD pluoštais užpildytose kompozicijose ištirta laikant bandinius distiliuotame vandenyje  $23 \pm 2$  °C temperatūroje. Prieš eksperimentą tiriamieji bandiniai išdžiovinti kaitinimo spintoje  $50 \pm 2$  °C temperatūroje, atvėsinti eksikatoriuje ir pasverti analitinėmis svarstyklėmis ALS 120-4 (Kern & Sohn, Vokietija). Bandiniai perkeliama į laboratorines stiklines su distiliuotu vandeniu. Vandens kiekis stiklinėse turėtų siekti ne mažiau nei 8 ml/cm<sup>2</sup> bandinio ir 300 ml vandens arba tiek, kad bandiniai būtų pilnai apsemti.

Bandinių vandens absorbcijos geba paremta jų išbuvimu vandenyje tam tikrą laiką. Tiriamosios kompozicijos po išbuvimo distiliuotame vandenyje nuolat pasveriamos ir stebimas jų masės pokytis. Svėrimai atliekami išimant bandinius iš vandens ir pašalinant perteklinę drėgmę. Bandinio ištraukimas iš vandens ir svėrimas neturėtų užtrukti ilgiau nei 1 minutę. Analitinėmis svarstyklėmis svėrimai atliekami po 2, 4 ir 24 valandų nuo panardinimo į distiliuotą vandenį. Vėlesni svėrimai atliekami kas 24 valandas. Tyrimas vykdomas tol, kol pastebima masės pusiausvyra arba tol, kol masė ženkliai nebekinta. Eksperimentas atliktas trimis pakartojimais.

### **2.12. Termogravimetrinė analizė**

PKS, CEL, CORD ir PP kompozicijų terminių savybių įvertinimui atlikta termogravimetrinė (TGA) analizė naudojant TGA 4000 (Perkin Elmer, JAV) terminį analizatorių. Bandinių masės pokyčiai nustatyti  $10$  °C/min temperatūros kėlimo greičiu esant  $40$ – $600$  °C temperatūros intervalui azoto aplinkoje. Analizei atlikti pasverta  $10$  mg kiekvienos kompozicijos bandinio. Azoto dujų srauto debitas –  $20$  ml/min.

### **2.13. Furjė transformacijos infraraudonoji spektroskopija**

PKS, CEL, CORD ir PP kompozicijos charakterizuotos užrašant šių medžiagų infraraudonuosius (IR) spektrus naudojant Furjė transformacijos IR spektrometrą FT-IR Frontier (Perkin Elmer, JAV). Matuotas standartinis lauko spektras. Biokompozitų spektrai užrašyti pagrindinėje IR spektro srityje nuo  $4000$  iki  $650$  cm<sup>-1</sup>.

### **2.14. Skenuojamoji elektroninė mikroskopija**

PKS, CEL, CORD ir PP kompozicijų SEM nuotraukos gautos aukštos skiriamosios gebos skenuojančiu elektroniniu mikroskopu su „Šotki“ tipo elektronų patranka FEI Quanta 200 FEG.

### **2.15. Bioskaidumo tyrimas**

Bioskaidumo bandymas atliktas pagal tarptautinį ISO 14855-2:2007 standartą. Eksperimentas paremtas bandinių aerobiniu mikrobiniu bioskaidumu kontroliuojamajame dirvožemyje. Tyrimas atliktas naudojant MODA-6 (SAIDA FDS Inc., Japonija) bioskaidumo oksidacinį analizatorių. Bandymo aparatūrinė schema pateikta 2.2 paveiksle. Kompoziciniai bandiniai užkasti po universaliojo durpių substrato ir smėlio mišiniu lygiomis dalimis  $50/50$  %, kurio pH  $7,2$ . Substrato elektrinis laidis  $40$  mS/ m. Kompostas paruoštas persijojant jį per  $2$  mm dydžio sietą, sumaišytas su smėliu ir vandeniu, pakankamam drėgmės kiekiui komposto žemėje palaikyti. Bendras komposto

žemės drėgmės kiekis prieš eksperimentą siekė – 39 %. Bioskaidumo analizatorius MODA-6 (2.3 pav.) paruošiamas užpildant skirtingas kolonas veikliosiomis medžiagomis (žr. 2.2 pav.). Drėgmės pašalinimo kolonos užpildytos oranžiniu indikatoriniu silikageliu vandens absorbcijai. Absorbcijos kolonos užkrautos natrio kalkėmis (76 % kalcio hidroksido, 3 % natrio šarmo, 1 % kalio šarmo ir 20 % vandens), ir natrio talko granulėmis (90 % natrio šarmo ir 10 % talko), CO<sub>2</sub> dujų absorbcijai.

Antrosios absorbcijos kolonos užpildytos bevandeniu kalcio chloridu (4/5) ir silikageliu (1/5) – CO<sub>2</sub> absorbavimui. Paruošiamas 1 M sieros rūgšties tirpalas viršutinių kolonų užpildymui. Į šešias kolonas pilama 250 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpalo, o apatinės kolonos užpildomos tokiu pat kiekiu distiliuoto vandens. Reakcijos virsmui stebėti į viršutines kolonas su sieros rūgštimi įpilta keletas lašų metiloranžo indikatoriaus. Reakcijos kolonos užkraunamos paruošta kompostine žeme ir skirtingais bioskaidumo tiriamaisiais bandiniais. Kolonų su tiriamosiomis medžiagomis sudėtis pateikta 2.5 lentelėje.

**2.5 lentelė.** Reakcijos kolonų užpildymas

| 1 kolona             | 2 kolona       | 3 kolona                                     | 4 kolona                               | 5 kolona               | 6 kolona               |
|----------------------|----------------|--|--|------------------------|------------------------|
| Kompostas (kontrolė) | Kompostas + PP | Kompostas + malti pluoštinių kanapių spalvai | Kompostas + mikrokristalinė celiuliozė | Kompostas + 30PKS/70PP | Kompostas + 70PKS/30PP |

Bioskaidumo tyrimas atiliktas 58 °C temperatūroje. Kasdien vertinamas absorbcijos kolonų (užpildytų natrio talko ir natrio kalkių mišiniu) masės pokytis, sveriant. Tyrimo pabaigoje įvertinamas bioskaidumo pokytis ir apskaičiuojamas teorinis anglies kiekis bei procentinis tiriamųjų bandinių skaidymo kitimas palyginant pradinį ir galutinį reakcijos CO<sub>2</sub> kiekį tyrimo pabaigoje. Teorinis anglies dioksido *ThCO<sub>2</sub>* kiekis (g) apskaičiuojamas pagal formulę:

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

čia *m* – bandinio masė (g), įdėta į reakcijos koloną;

*w<sub>c</sub>* – anglies kiekis bandinyje, nustatomas iš cheminės formulės ar elementinės analizės ir išreiškiamas masės frakcija.

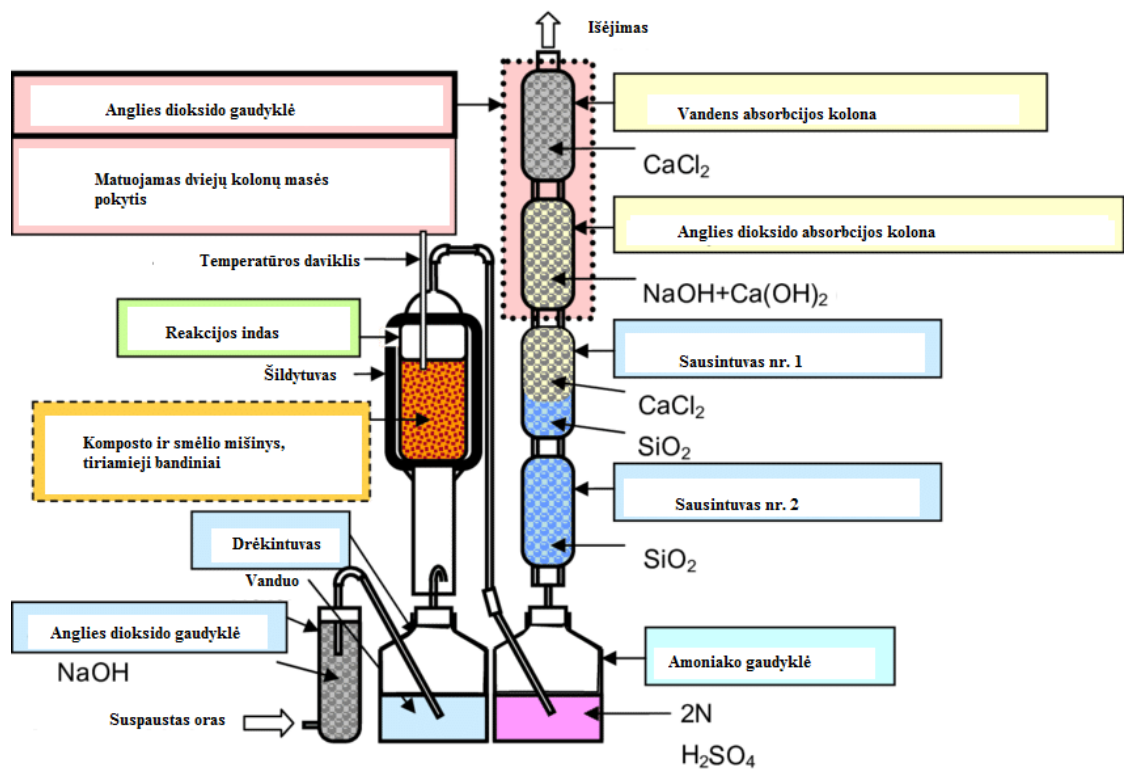
Procentinis bandinių bioskaidumas *D<sub>t</sub>* apskaičiuojamas pagal formulę:

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

čia  $\Sigma(CO_2)_T^t$  – suminis anglies dioksido kiekis (g) reakcijos kolonoje *V<sub>T</sub>* tarp bandymo pradžios ir laiko *t*;

$\Sigma(CO_2)_B^t$  – suminio anglies dioksido kiekio vidurkis (g) tusčioje (kontrolinėje) kolonoje *V<sub>B</sub>* tarp bandymo pradžios ir laiko *t*;

*ThCO<sub>2</sub>* – teorinis anglies dioksido kiekis (g) tiriamojame medžiagoje.



2.2 pav. MODA įrangos aparatūrinė schema [79]



2.3 pav. MODA-6 bioskaidumo aparatūra

## 2.16. Rezultatų tikslumo ir patikimumo įvertinimas

Bandymų rezultatai buvo apskaičiuojami kaip aritmetiniai vidurkiai pagal formulę:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^N X_i}{N} \quad (2.10)$$

čia:  $X$  – aritmetinis vidurkis;  $N$  – bandymų skaičius;  $X_i$  – vieno bandymo rezultatas.

Standartinis nuokrypis apskaičiuotas pagal formulę:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (\bar{X} - X_i)^2}{N-1}} \quad (2.11)$$

čia:  $\sum_{i=1}^N (\bar{X} - X_i)^2$  – nuokrypių nuo aritmetinio vidurkio kvadratų suma visiems bandymams.

### 3. Tyrimo rezultatai ir jų aptarimas

#### 3.1. Pluoštinių kanapių spalų ir pluošto cheminė sudėtis

Pluoštinė kanapė (*Cannabis sativa* L.) yra vienas tvirčiausių ir stipriausių pluoštinių augalų palyginti su kitomis auginamomis kultūromis. Dėl šios priežasties pluoštinės kanapės tinka, kaip sustiprinanti medžiaga kompozicijoms [80].

Didžiausia pluoštinių kanapių pluošto dalis išsidėsčiusi išilgai floemos audinio, kuriame pluošto ląstelės apima pagrindinę stiebo dalį, kuris sudarytas iš 70-74 % celiuliozės, 17,9-22,4 % hemiceliuliozės ir 3,5-5,7 % lignino [72]. Pluošto tvirtumas priklauso nuo stiebo cheminės sudėties ir savybių. Ląstelės sienelę sudaro pirminis ir antrinis sienelės sluoksnis, sudarytas iš celiuliozės mikrofibrilių, kurios užtikrina pluošto standumą esant vandeniliniams ryšiams [81]. Pluoštinių kanapių spaliai pasižymi mažu tankiu, todėl yra porėti. Dėl šios priežasties spaliai absorbuoja didelį kiekį vandens [82]. Pluoštinių kanapių spaliai naudojami pastatų konstrukcinių medžiagų mišinio gamybai, taip sumažinant drėgmę pastatų blokuose [83].

Siekiant nustatyti tiriamosios žaliavos tinkamumą biokompozitų gamybai atliktas cheminės sudėties nustatymas pluoštinių kanapių (*Cannabis sativa* L.) spaliuose ir pluošte. 3.1 paveiksle pateiktos tyrimams naudotų medžiagų nuotraukos, o gauti cheminės sudėties tyrimo rezultatai pateikti 3.1 ir 3.2 lentelėse.



(a)

(b)

**3.1 pav.** Pluoštinės kanapės pluoštas – a; spaliai – b

Pagal gautus duomenis nustatyta, kad pluoštinių kanapių spaliai savo sudėtyje turėjo šiek tiek daugiau ekstraktinių medžiagų ir lignino, lyginant su kanapių pluošto sudėtimi. Šiuo atveju, pluoštinių kanapių spaliuose ekstraktinių medžiagų ir lignino kiekis sudarė, atitinkamai,  $7,8 \pm 0,30$  ir  $17,1 \pm 0,45$  %. Tuo tarpu, pluoštinių kanapių pluošte šių medžiagų nustatyta, atitinkamai,  $6,7 \pm 0,66$  ir  $15,5 \pm 0,49$  %.

**3.1 lentelė.** Pluoštinių kanapių spalų sudėtis

| Spaliai                |                    |
|------------------------|--------------------|
| Ekstraktinės medžiagos | $7,80 \pm 0,30$ %  |
| Ligninas               | $17,10 \pm 0,45$ % |
| Bendra holoceliuliozė: | 74,00 %            |
| Hemiceliuliozė         | $35,30 \pm 0,69$ % |
| $\alpha$ -celiuliozė   | $38,70 \pm 0,59$ % |

|                                 |             |
|---------------------------------|-------------|
| Pelenai                         | 1,10±0,15 % |
| Bendras sausųjų medžiagų kiekis | 100,00 %    |

### 3.2 lentelė. Pluoštinių kanapių pluošto sudėtis

| Pluoštas                        |              |
|---------------------------------|--------------|
| Ekstrakcinės medžiagos          | 6,70±0,66 %  |
| Ligninas                        | 15,50±0,49 % |
| Bendra holoceliuliozė:          | 76,10 %      |
| Hemiceliuliozė                  | 16,80±0,88 % |
| α -celiuliozė                   | 59,30±0,88 % |
| Pelenai                         | 1,70±0,35 %  |
| Bendras sausųjų medžiagų kiekis | 100,00 %     |

Charakterizuojant žaliavą ir remiantis 3.1 ir 3.2 lentelėse pateiktais duomenimis matyti, kad pluoštinių kanapių spaliai ir pluoštas, vertinant bendrą holoceliuliozės kiekį, turėjo panašų šio polisacharido kiekį. Tačiau kanapių pluoštas savo sudėtyje turėjo ženkliai didesnę α-celiuliozės kiekį, apie 1,5 karto daugiau nei spalių žaliava.

Pluoštinės kanapės celiuliozės kiekio svyravimai priklauso nuo konkrečios veislės, auginimo sąlygų, abiotinių veiksnių bei biocheminių virsmų ir reakcijų veikiant celiuliozės sintazei. Troëdec ir bendraautorai [84] atlikdami cheminių medžiagų poveikį pluoštui bei tiriant mechanines savybes taip pat nustatė, kad celiuliozės bendras kiekis pluošte – 58,7 %. Kitose publikacijose pateikiama, kad nustatyti celiuliozės kiekiai pluošte gali būti dar didesni ir svyruoja nuo ~60 iki ~75 % [85].

### 3.2. Biokompozitų iš natūralių užpildų ir polipropileno gavimas

Keičiantis požiūriui į aplinkosaugą ir siekiant tausojančios aplinkos bei kuo didesnio natūralių produktų vartojimo neišvengiamai susiduriama su šių gaminių trūkumu. Dėl šios priežasties siekiama iširti ir pritaikyti natūralius pluoštų užpildus, skirtingų biokompozitų su termoplastinėmis polimerų matricomis, gamybai. Tuo pačiu, neprarandant tinkamų mechaninių savybių, optimalaus atsparumo terminiams procesams, suderinamumo tarp užpildo ir matricos bei bioskaidumo rodiklių.

Atlikus ekstruzijos ir injekcinio liejimo technologinius procesus šiame darbe buvo suformuotos 9 polipropileno kompozicijos, turinčios nuo 30 iki 70 % pluoštinės kanapės spalio (PKS), 30 % ar 50 % celiuliozės (medienos miltų) pluošto (CEL), 30 % ar 50 % viskozinio-cordenka pluošto (CORD).

Šiame eksperimente celiuliozinis ir viskozinis pluoštai pasirinkti kaip palyginamieji pluoštai dėl jų plataus naudojimo. Celiuliozės pluoštas pigus, plačiai paplitęs ir pasižymintis optimaliomis savybėmis. Viskozinis pluoštas vienas plačiausiai naudojamų ir gausiausiai aptinkamų šiuo metu rinkoje esančių pluoštų, kuris daugiausiai naudojamas tekstilės pramonėje, celofaninių pakuočių gamyboje.

Biokompozitų gamybai žaliava turi būti tinkamai paruošta ir perdirbta bei homogenizuota. Siekiant užtikrinti geresnę ekstruzijos proceso eigą buvo svarbu paruošti žaliavą kuo vienodesnę. Todėl prieš ekstruziją pluoštinės kanapės (*Cannabis sativa* L.) spalio buvo mechaniškai susmulkinti (3.2 pav. a dalis). Kita kompozitų sudedamoji žaliava buvo polipropileno granulės (3.2 pav. b dalis).





(a)



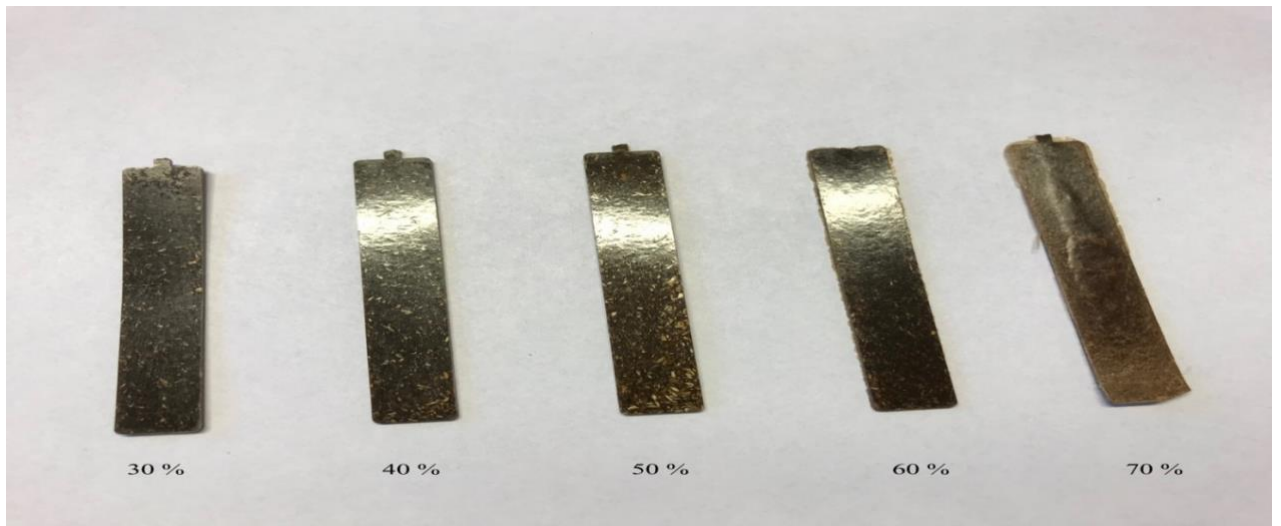
(b)

**3.2 pav.** Malti pluoštinės kanapės spaliai – a; polipropilenas – b

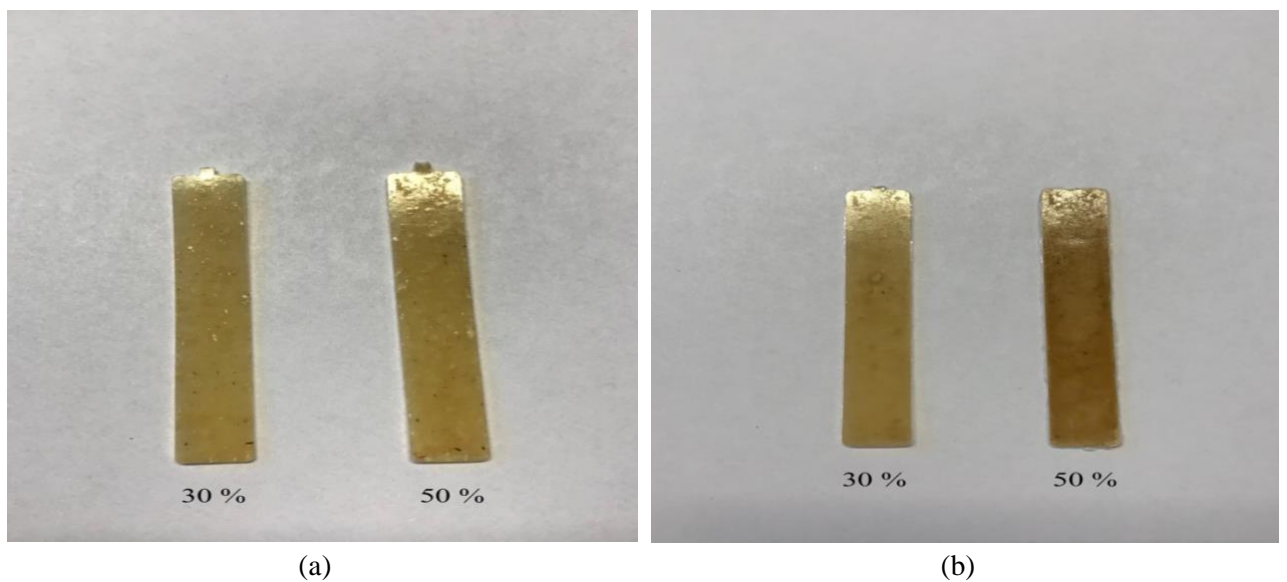
Siekiant suformuoti norimas biokompozicijas, PKS, CEL ir CORD pluoštai homogenizuoti su polipropilenu (PP) bei maleino rūgštimi modifikuotu polipropilenu (MAPP), kuris pagerina kompozicijos komponentų suderinamumą ir sukibimą esant hidrofobiniam plastiko paviršiui. Injekcinio liejimo būdu suformuotų kompozicijų sudėtis pateikta 3.3 lentelėje, o biokompozitų nuotraukos 3.3 ir 3.4 paveiksluose.

**3.3 lentelė.** Injekcinio liejimo būdu suformuotų kompozicijų sudėtis

| Kompozicija | Natūralaus pluošto kiekis (%) | PP kiekis (%) | MAPP kiekis (%) |
|-------------|-------------------------------|---------------|-----------------|
| 30PKS/70PP  | 30                            | 67,7          | 2,3             |
| 40PKS/60PP  | 40                            | 67            | 3               |
| 50PKS/50PP  | 50                            | 66,3          | 3,7             |
| 60PKS/40PP  | 60                            | 65,5          | 4,5             |
| 70PKS/30PP  | 70                            | 64,8          | 5,2             |
| 30CEL/70PP  | 30                            | 67,7          | 2,3             |
| 50CEL/70PP  | 50                            | 66,3          | 3,7             |
| 30CORD/70PP | 30                            | 67,7          | 2,3             |
| 50CORD/70PP | 50                            | 66,3          | 3,7             |
| 100PP       | 0                             | 100           | 0               |



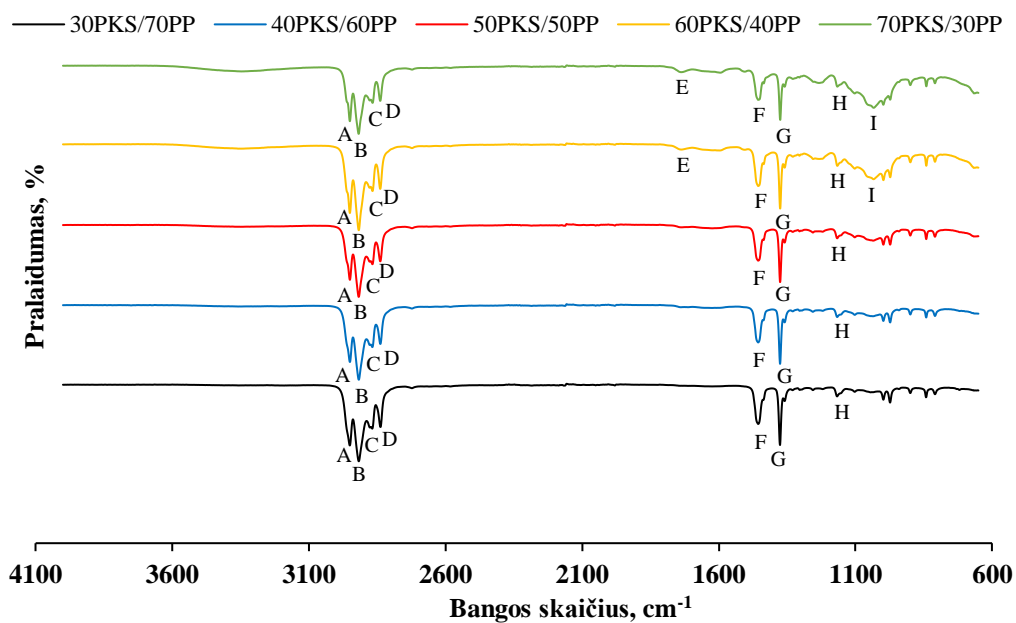
**3.3 pav.** Injekcinio liejimo būdu suformuoti pluoštinės kanapės (*Cannabis sativa* L.) spalių turintys polipropileno biokompozitai



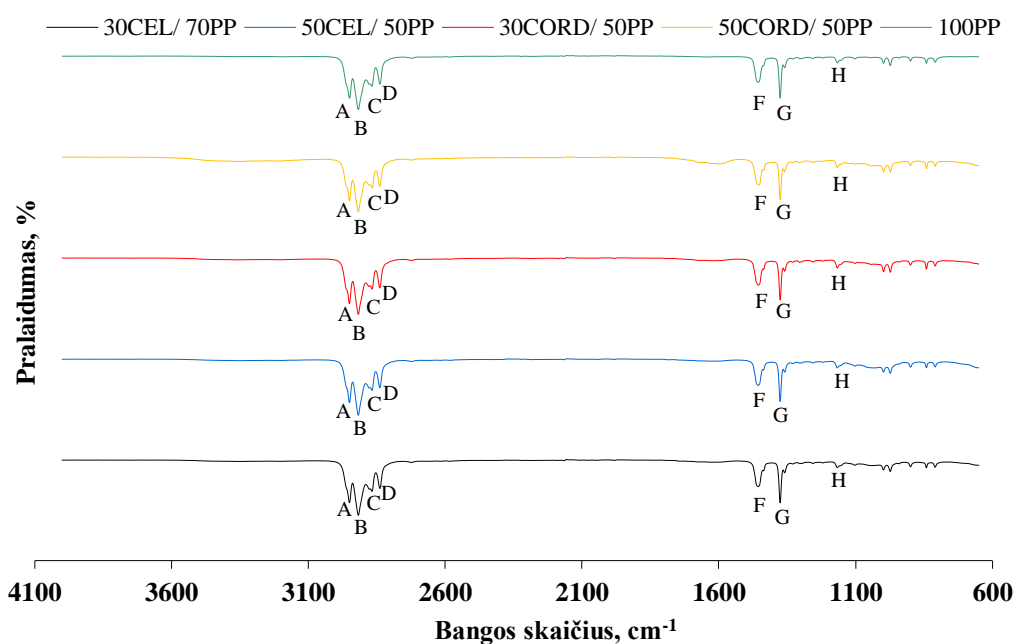
**3.4 pav.** Injekcinio liejimo būdu suformuoti biokompozitai: a – CEL/PP; b –CORD/PP

### 3.3. Biokompozitų iš natūralių užpildų ir polipropileno charakterizavimas

Norint charakterizuotos spalių, celiuliozinio ar viskozinio pluoštų turinčius polipropileno biokompozitus buvo atlikta jų analizė Furjė transformacijos infraraudonosios spektroskopijos (FT-IR) metodu. Biokompozitų spektrai lyginti su gryno PP spektru (3.5 ir 3.6 pav.).



**3.5 pav.** Pluoštinių kanapių spalių turinčių polipropileno biokompozitų FT-IR spektrai



**3.6 pav.** Celiuliozinio ar viskozinio pluošto turinčių polipropileno biokompozitų FT-IR spektrai

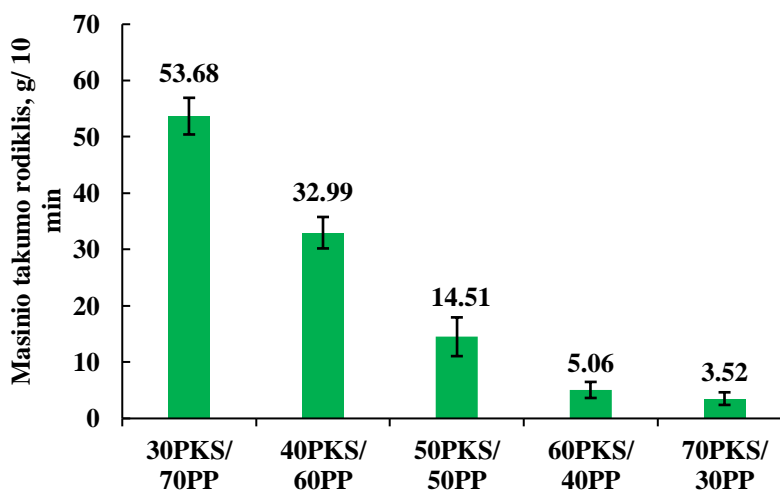
Kaip matyti iš 3.5 ir 3.6 pav. pateiktų FT-IR spektrų, spalių, celiuliozinio ar viskozinio pluoštų turinčių biokompozitų ir gryno PP spektrai mažai skiriasi, ypač esant mažesniajam natūralaus užpildo kiekiui kompozite. PP yra priskiriamos smailės A, B, C ir D ( $2951$ ,  $2919$ ,  $2869$  ir  $2840$   $\text{cm}^{-1}$ ), rodančios C-H grupės valentinius virpesius. Taip pat smailės F, G ir H ( $1456$ ,  $1376$  ir  $1163$   $\text{cm}^{-1}$ ) žyminčios, atitinkamai,  $\text{CH}_2$  deformacinius,  $\text{CH}_3$  deformacinius ir  $\text{CH}_3$  simetrinius valentinius virpesius polipropilene. Likusios spektre smailės E ir I yra priskiriamos natūraliame užpilde esančioms funkcinėms grupėms. Absorbcijos smailė ties  $1734$   $\text{cm}^{-1}$  (E) rodo esterinį ryšį tarp pluoštinės kanapės spalių ir MAPP (suderinamumo agento). Be to, ši smailė matoma tik 70PKS/30PP ir 60PKS/40PP kompozituose, turinčiuose didžiausią natūralaus užpildo kiekį. Smailė I matoma

apytiksliai ties 1033  $\text{cm}^{-1}$  bangos skaičiumi, žymi C–O ir –C–O–C funkcines grupes, esančias lignine ir celiuliozėje [86].

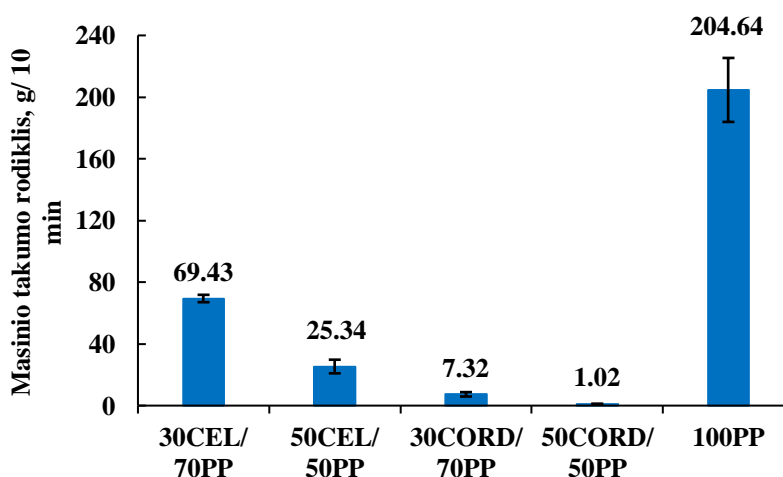
### 3.4. Biokompozitų iš natūralių užpildų ir polipropileno mechaninių charakteristikų nustatymas

#### 3.4.1. Biokompozitų takumo tyrimas

Atlikus žaliavų homogenizavimą ir pritaikius ekstruzijos metodą norint nustatyti lignoceliuliozinės žaliavos tinkamumą biokompozicijų liejimui atliktas masinio takumo rodiklio (MTR) nustatymo metodas (3.7 ir 3.8 pav.)



3.7 pav. Masinio takumo rodiklio priklausomybė nuo PKS kiekio kompozite



3.8 pav. Masinio takumo rodiklio priklausomybė nuo CEL ar CORD kiekio kompozite

Remiantis gautais rezultatais nustatyta, kad didžiausiu takumo greičiu pasižymėjo kontrolinė, 100 % polipropileno žaliava (žr. 3.8 pav.). Šiuo atveju fiksuotas beveik 4 kartus didesnis PP takumas palyginti su takiausia 30 % pluoštinių kanapių spalių biokompozicija. Atsižvelgiant į 3.7 ir 3.8 paveiksluose pateiktus duomenis pastebėta, kad biokompozicijų takumas mažėja didėjant natūralaus pluošto užpildui. Celiulioziniu pluoštu užpildytos 30CEL/70PP ir 50CEL/50PP kompozicijos pasižymėjo iš esmės didesniais takumo rodikliais palyginti su PKS ir CORD kompozicijomis,

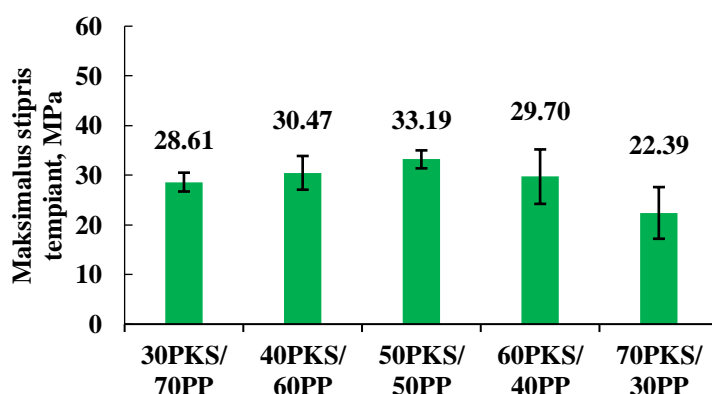
turinčiomis tą patį natūralaus užpildo kiekį. Padidinus pluoštinių kanapių spalių užpildo kiekį nuo 30 % iki 40 % takumas sumažėjo 62 %.

Didinant lignoceliuliozinės žaliavos kiekį užpilduose nustatyta, kad tekėjimo greitis mažėjo dar intensyviau. Nustatyta, kad 50PKS/50PP, 60PKS/40PP ir 70PKS/30PP kompozicijose takumo greitis sumažėjo nuo 73 iki 93,4 % palyginti su 30PKS/PP70 (3.7 pav.). Nustatyta, kad 30CEL/70PP ir 50CEL/50PP kompozicijos pasižymėjo apie 23 ir 43 % didesniais rodikliais nei tos pačios koncentracijos PKS bei ~89 ir 96 % palyginti su CORD kompozicijomis (3.8 pav.).

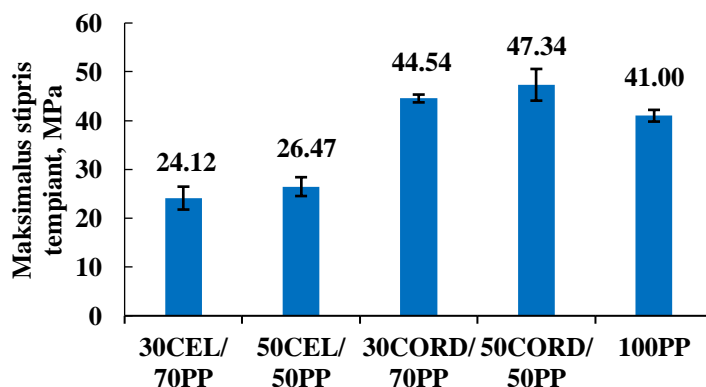
Iš gautų rezultatų matyti, kad lignoceliuliozinės žaliavos MTR iš esmės priklauso nuo užpildo kiekio kompozicijoje. Panašius rezultatus ir tendencijas nustatė ir kiti mokslininkai. Joseph ir bendraautorai [87], taip pat nustatė ryšį tarp užpildo kiekio ir takumo. Jie ištyrė ir nurodė, kad pluošto kiekis lemia polimerinės matricos tekėjimo intensyvumą, o kuo didesnis natūralios žaliavos kiekis bei pasipriešinimas kompozicijoje, tuo lėčiau teka matrica. Tai sąlygoja sumažėjęs makromolekulių tėkmės greitis gretimose disperguotose dalelėse. Maleino rūgštimi modifikuoto polipropileno naudojimas dar intensyviau sustiprina polimero ir natūralaus užpildo sąveiką bei mažina takumą didinant užpildo kiekį biokompozite redukuojant PP grandinę ir užpildo daleles [88].

### 3.4.2. Biokompozitų tempimo tyrimas

Biokompozitų panaudojimas ir pritaikymo galimybės pramonėje priklauso nuo techninių charakteristikų bei mechaninių savybių ypatumų. Eksperimento metu nustatyti maksimalaus stiprio tempiant, ištiesos ties nutrūkimo riba ir tampros modulio parametrai.



3.9 pav. Maksimalaus stiprio tempiant priklausomybė nuo PKS kiekio kompozite



3.10 pav. Maksimalaus stiprio tempiant priklausomybė nuo CEL ar CORD kiekio kompozite

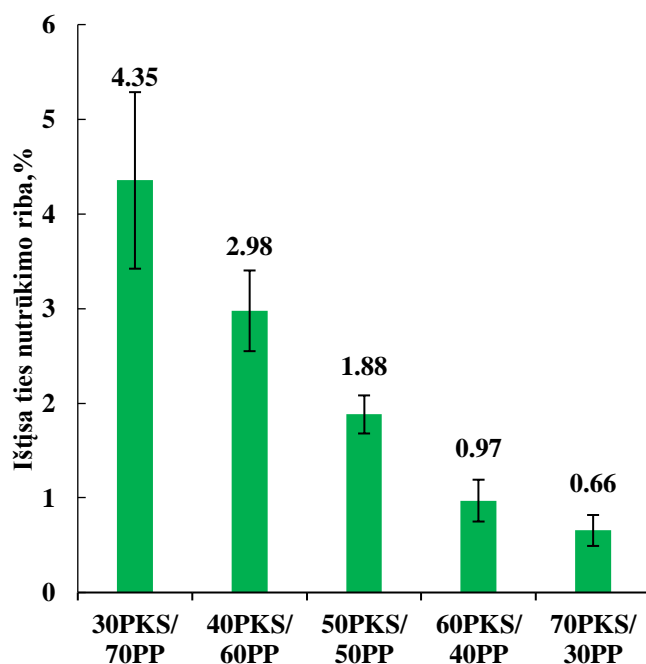
Atlikus tempimo tyrimus nustatyta, kad mechaninės tempimo savybės priklauso nuo užpildo kiekio. Šiuo atveju tarp visų tiriamųjų bandinių išsiskyrė 50PKS/50PP, 50CORD/50PP pluošto ir PP kompozicijos, kuriose fiksuotos didžiausios stiprio tempiant vertės (3.9 ir 3.10 pav.). Pagal pateiktus duomenis pastebėta, kad nors mažesnė natūralaus užpildo koncentracija sąlygoja žemesnius tempimo parametrus, didinant užpildo kiekį stipris tempiant vis tiek mažėjo (3.9 pav.).

Nustatyta, kad CEL/PP kompozicijos pasižymėjo esmingai mažesniais tempimo rodikliais nei PKS/PP ar CORD/PP biokompozitai. Iš pateiktų rezultatų 3.9 paveiksle matyti, kad optimaliausia buvo 50PKS/50PP kompozicija, kuri pasižymėjo ~14 % didesniu maksimaliu stipriu tempiant palyginti su 30PKS/70PP ir 42 % su 70PKS/30PP kompozicijomis. Taip pat ~20 % intensyvesnis stipris tempiant nustatytas 50PKS/50PP kompozicijoje palyginti su tokio pat kiekio CEL pluošto turinčiais biokompozitais. 100PP kompozicija pasižymėjo ženkliai didesniu (nuo 30 iki 45 %) stipriu tempiant nei PKS ar CEL turintys biokompozitai, tačiau mažesniu (nuo 8 % iki 13 %) nei CORD/PP kompozicijos.

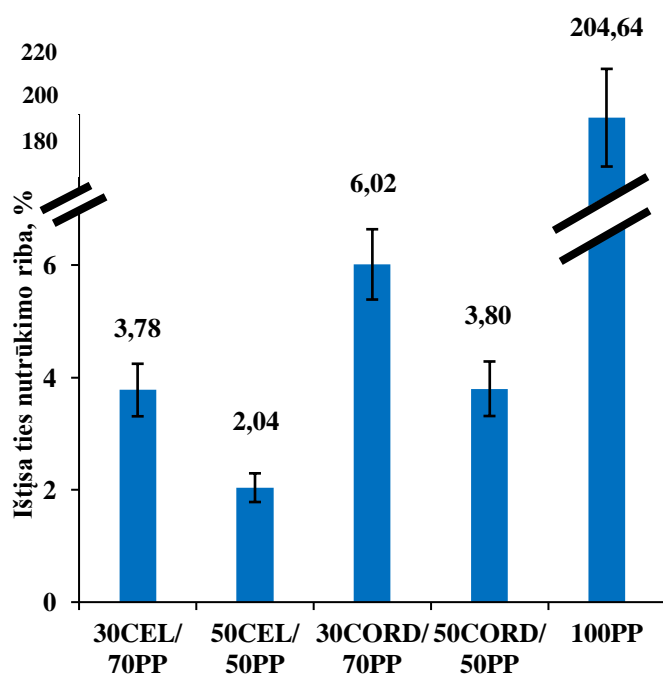
Remiantis gautais tempimo, ties nutrūkimo riba rezultatais galima teigti, kad didinant natūralaus pluošto kiekį iki 50 % pasiekiamas optimalus sukibimas ir sąryšis tarp pluošto užpildo bei pagrindinės matricos molekulių. Tuo pačiu padidėja adhezija tarp polipropileno ir pluoštinės kanapės spalių bei pagerinamas surišimas tarp pagrindinių biokompozicijos matricos elementų tokiu būdu sustiprinant visą kompoziciją [89].

Esant nepakankamam natūralaus spalių užpildo kiekiui bendrame kompozicijos kiekyje sumažėja galimybė atlaikyti didesnių apkrovų apimtį, todėl mažesnių frakcijų PKS kompozicijos pasižymėjo mažesniu maksimaliu stipriu tempiant palyginti su 50 %. Vis dėlto, didesnis natūralaus užpildo kiekis lemia blogesnes adhezijos savybes, mažėja suderinamumas tarp matricos ir pluošto, o tai sąlygoja mažesnius stiprio tempiant rodiklius, kompozicijos tampa trapesnės, greičiau lūžta. Šis reiškinys pastebimas ir atliktame tempimo tyrime. 70PKS/30PP nustatytas stiprio tempiant sumažėjimas. Tempimo savybės iš esmės priklauso nuo to, kokioje darbinėje temperatūroje buvo išlietos kompozicijos injekcinio liejimo metu. Veikiant aukštesnei nei 200 °C temperatūrai PP molekulės žymiai lengviau įsiskverbia į tarpus tarp pluoštinės kanapės siūlių ir pluošto dalies taip padidinant paviršiaus kontaktą su matrica [90]. Dėl šios priežasties mažėja stiprio tempiant vertės.

Didesnis spalių kiekis taip pat daro įtaką kompozicijos standumui ir išorės kietumui, o tai riboja medžiagos tamprumą. Dėl šios priežasties kontrolinė PP kompozicija pasižymėjo esmingai didesniu tempimo rodikliu palyginti su 30 % ar 70 % PKS turinčiomis kompozicijomis. Gauti tyrimo rezultatai iš esmės sutampa ir su kitų autorių duomenimis [89].



3.11 pav. Ištįsos ties nutrūkimo riba priklausomybė nuo PKS kiekio kompozite



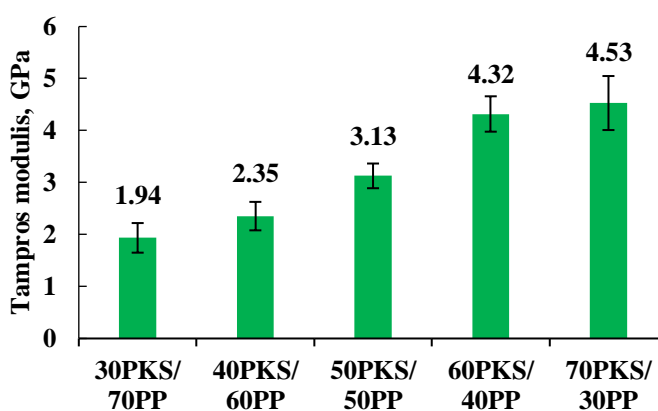
3.12 pav. Ištįsos ties nutrūkimo riba priklausomybė nuo CEL ar CORD kiekio kompozite

Atlikus mechaninį tempimo eksperimentą nustatyta tiriamųjų bandinių ištįsa tempiant (3.11 ir 3.12 pav.). Remiantis gautais ir pateiktais tyrimo rezultatais 3.12 paveiksle matoma, kad didžiausia ištįsa tempiant nuo pradinio taško nustatyta grynuose 100 % PP bandiniuose. Vertinant lignoceliuliozine žaliava užpildytų kompozicijų plastiškumą labiausiai išsiskyrė 30 % CORD pluošto turinčios kompozicijos (3.12 pav.). Šiuo atveju didžiausia ištįsa tempiant nustatyta 30CORD/70PP kompozicijoje, atitinkamai 28 % ir 37 % daugiau palyginti su to pačio kiekio užpildu PKS ir CEL turinčiose kompozicijose.

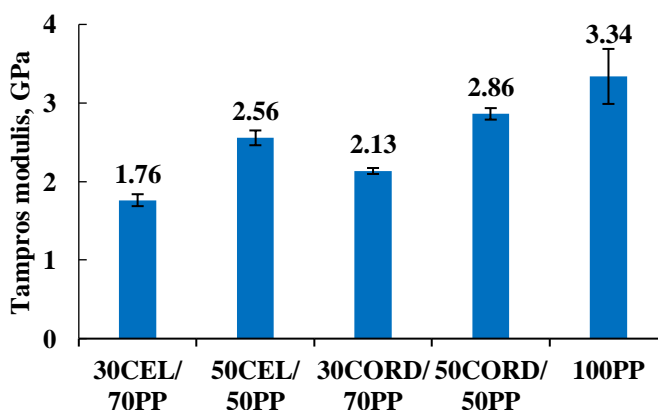
PKS biokompozituose ištįsa tempiant mažėjo laipsniškai didinant natūralaus pluošto užpildą kompozicijose, o CEL ir CORD 30 % ir 50 % kompozicijose užfiksuoti didesni ištįsos tempiant rodikliai palyginti su PKS/PP biokompozitais. Atsižvelgiant į tempimo ir ištįsos rezultatus pastebėta, kad tiek 30CORD/50PP, tiek 50CORD/50 PP biokompozitai išlaiko elastiškumą bei plastiškumą esant didesnei apkrovai. Dėl šios priežasties tokio tipo kompozicijos galėtų būti panaudojamos konstrukcinių medžiagų gamybai.

Remiantis gautais rezultatais nustatyta ir patvirtinta, kad termoplastiniai plastikai pasižymi aukštu ištįsos tempiant rodikliu, o šiuo atveju PP kiekis iš esmės lemia kompozicijų elastiškumą. Šį reiškinį taip pat puikiai iliustruoja 3.11 grafike pateikti rezultatai ir mažėjimo tendencija, kuri patvirtina teiginį, kuo mažesnis PP kiekis, tuo intensyviau mažėja ištįsa tempiant.

Siekiant ištirti medžiagos atsparumą išoriniam deformacijų poveikiui nustatytas ir apskaičiuotas tiriamųjų kompozicijų tampros modulis (3.13 ir 3.14 pav.).



3.13 pav. Tampros modulio priklausomybė nuo PKS kiekio kompozite



3.14 pav. Tampros modulio priklausomybė nuo CEL ar CORD kiekio kompozite

Atsižvelgiant į gautus rezultatus nustatyta, kad tampros modulis esmingai priklauso nuo natūralaus užpildo kiekio kompozicijose. Šiuo atveju didžiausias tampros modulis išmatuotas esant 70PKS/30PP kompozicijai. Tai ~31 ir ~43 % padidėjimas palyginti su 30PKS/70PP ir 50PKS/50PP kompozicijomis bei ~61 ir 57 % - palyginti su to pačio kiekio CEL kompozicijomis.

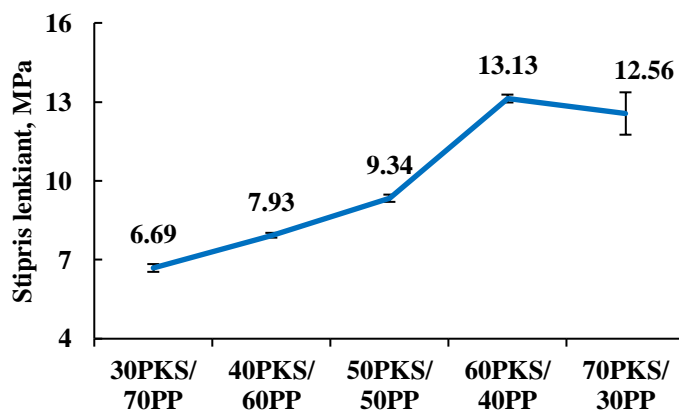
Gauti rezultatai patvirtino, kad tampros modulis iš esmės didėja didinant pluošto kiekį kompozicijoje. Atlikti tampros modulio tyrimai sutampa ir su kitų autorių darbais. Mokslininkai Khoathane ir



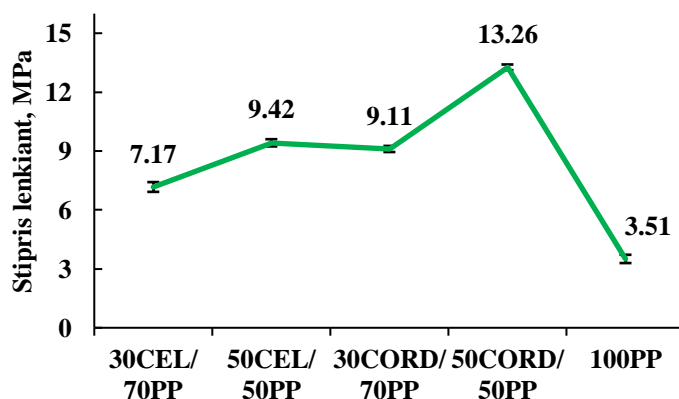
bendraautoriai [62] tyrinėdami mechanines ir termines pluoštinės kanapės ir PP biokompozitų savybes taip pat nustatė, kad didesnis užpildo kiekis lemia didesnę tampros modulį. Iširta, kad tampros modulis didėjo nuo 20 iki 30 % palyginti su kontroliniu bandiniu ir turėjo esminę poveikį mechaninėms savybėms.

### 3.4.3. Biokompozitų lenkimo tyrimas

Norint nustatyti PKS, CEL ir CORD pluoštų turinčių PP kompozicijų deformacijas atliktas lenkimo eksperimentas (3.15 ir 3.16 pav.)



3.15 pav. Stiprio lenkiant priklausomybė nuo PKS kiekio kompozite

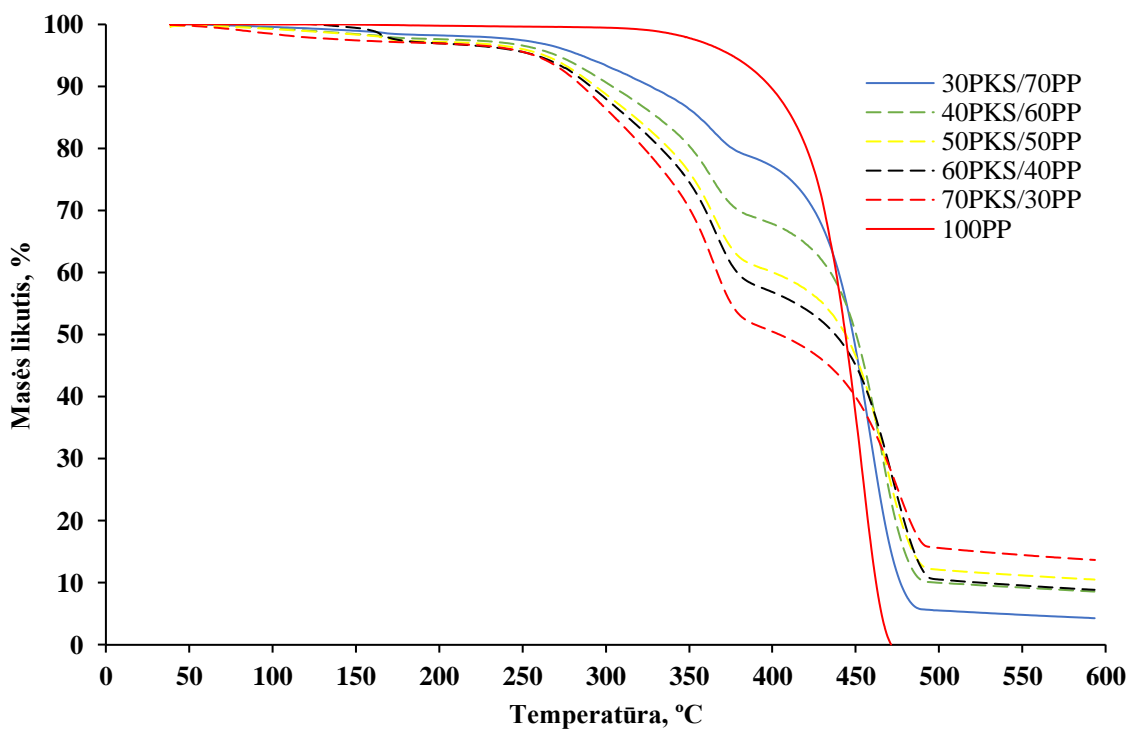


3.16 pav. Stiprio lenkiant priklausomybė nuo CEL ar CORD kiekio kompozite

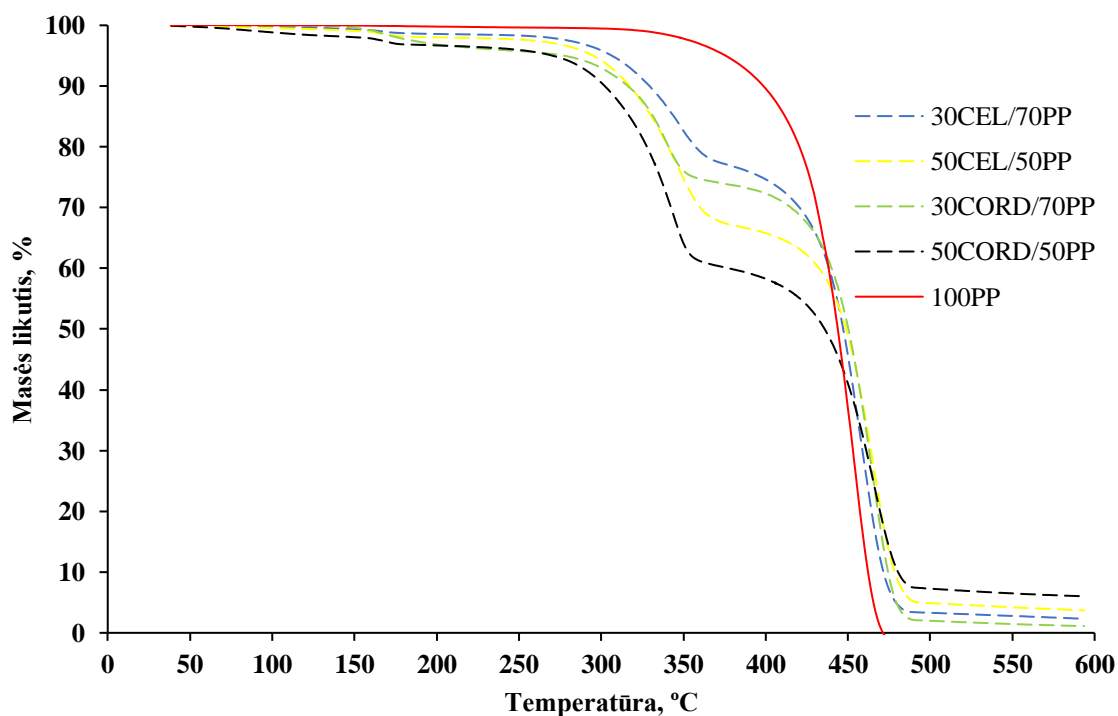
Atlikus lenkimo tyrimą nustatyta, kad didinant natūralaus pluošto užpildo kiekį atsparumas lenkimui didėja iki tam tikros ribos. Šiuo atveju iširta, kad atspariausios deformaciniam lenkimui – 50CORD/50PP ir 60PKS/40PP kompozicijos. Vertinant visas PKS kompozicijas nustatyta, kad 60PKS/40PP kompozicija atitiko optimalų variantą ir pasižymėjo didžiausiu stipriu lenkiant. Šiuo atveju nustatyta, kad ši kompozicija pasižymėjo net 51 % didesniu stipriu lenkiant nei 30PKS/70PP kompozicija ir 5 ir 29 % – palyginti su 70PKS/30PP bei 50PKS/50PP biokompozitais, atitinkamai.

### 3.5. Biokompozitų iš natūralių užpildų ir polipropileno terminės savybės

Biokompozitų, turinčių PKS, CEL ar CORD užpildo, terminis stabilumas įvertintas atlikus visų kompozicijų ir PP termogravimetrinę analizę (3.17 ir 3.18 pav. bei 3.4 lentelė).



3.17 pav. PKS/PP biokompozitų TGA kreivės



3.18 pav. CEL/PP, CORD/PP ir PP TGA kreivės

Iš termogramų ir 3.4 lentelėje pateiktų duomenų, matyti, kad didėjant PKS, CEL, CORD kiekiui kompozite terminės destrukcijos temperatūra mažėja. Didėjant PKS kiekiui kompozite, terminės

destrukcijos temperatūra kinta nuo 288 iki 264 °C. Panašus dėsningumas stebimas ir CEL/PP bei CORD/PP kompozicijose. Didėjant CEL ar CORD kiekiui kompozicijose nuo 30 iki 50 %, terminės destrukcijos temperatūra, atitinkamai, kinta intervaluose 309–296 °C ir 312–306. Be to, PKS/PP kompozicijų terminė destrukcija prasideda ankščiau nei CEL ar CORD turinčių biokompozitų. Nagrinėjant masės likučio rezultatus, matyti, kad didėjant lignoceliuliozinės žaliavos kiekiui kompozite masės likutis esant 590 °C temperatūrai didėjo.

**3.4 lentelė.** Kompozicijų terminio stabilumo charakteristikos

| Kompozicija | Terminės destrukcijos temperatūra (°C) | Masės likutis* (%) |
|-------------|--|--------------------|
| 30PKS/70PP  | 288                                    | 4,3                |
| 40PKS/60PP  | 276                                    | 8,6                |
| 50PKS/50PP  | 267                                    | 10,6               |
| 60PKS/40PP  | 266                                    | 8,9                |
| 70PKS/30PP  | 265                                    | 13,7               |
| 30CEL/70PP  | 309                                    | 2,3                |
| 50CEL/70PP  | 296                                    | 3,8                |
| 30CORD/70PP | 312                                    | 1,1                |
| 50CORD/70PP | 306                                    | 6,1                |
| 100PP       | 414                                    | 0                  |

\* esant 590 °C temperatūrai

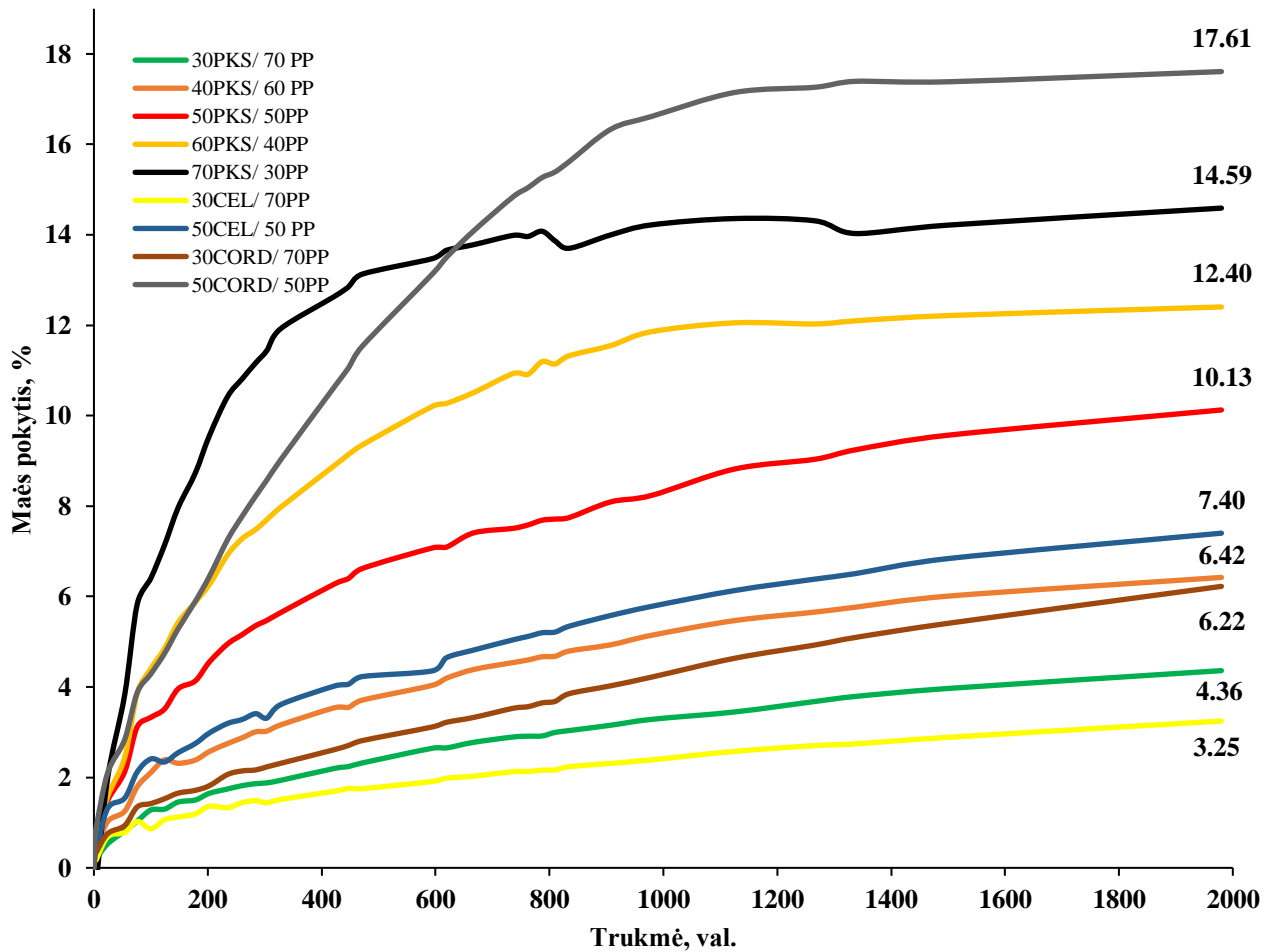
Žinoma, kad natūralūs pluoštai ir jų terminės savybės pasižymi trimis etapais. Pirmojo etapo metu žemesnėje temperatūroje pašalinama drėgmė iš pluošto. Antrojo ir trečiojo etapo metu skyla celiuliozė ir hemiceliuliozė [91]. Dėl staigios lignino ir hemiceliuliozės depolimerizacijos itin sparčiai mažėja masė. Tą galimą pastebėti ir tyrime gautų TGA kreivių rezultatuose (3.17 ir 3.18 pav.). Spartus masės mažėjimas nustatytas esant ~430 °C temperatūrai.

Atlikto eksperimento rezultatai iš esmės sutampa su kitų mokslininkų gautais rezultatais. Ngaowthong ir bendraautoriai [92] taip pat nustatė, kad pluošto kiekio padidėjimas lemia žemesnį destrukcijos temperatūros atsiradimą ir nurodo, kad kuo užpildo kiekis didesnis tuo mažiau termiškai stabilūs kompozicijų dariniai.

Išanalizavus pateiktus duomenis 3.17 ir 3.18 paveiksluose bei remiantis 3.4 lentelės duomenimis nustatyta, kad spalių ar pluošto užpildo kiekis turi įtakos kompozitų terminei destrukcijai lyginant su grynu PP. Lignoceliuliozinė žaliava yra ženkliai mažiau termostabili nei PP. Tačiau terminės destrukcijos temperatūrų skirtumai tarp skirtingą kiekį PKS turinčių kompozitų nėra dideli.

### **3.6. Biokompozitų iš natūralių užpildų ir polipropileno vandens absorbcijos tyrimai**

Siekiant įvertinti injekcinio liejimo būdu suformuotų kompozicijų vandens sorbcinę gebą atliktas vandens absorbcijos tyrimas (3.19 pav.). Atlikus vandens absorbcijos tyrimą ir remiantis grafike pateiktais rezultatais nustatyta, kad natūralaus užpildo kiekis biokompozituose turėjo esminį poveikį vandens sorbcinėms savybėms. Tyrimo metu pastebėta, kad masės pokyčio dinaminis atsakas tarp PKS, CEL ir CORD pluošto turinčių biokompozitų pasiskirstė nevienodai.



**3.19 pav.** PKS/PP, CEL/PP ir CORD/PP masės pokyčio priklausomybė nuo bandinių įmirkymo vandenyje trukmės

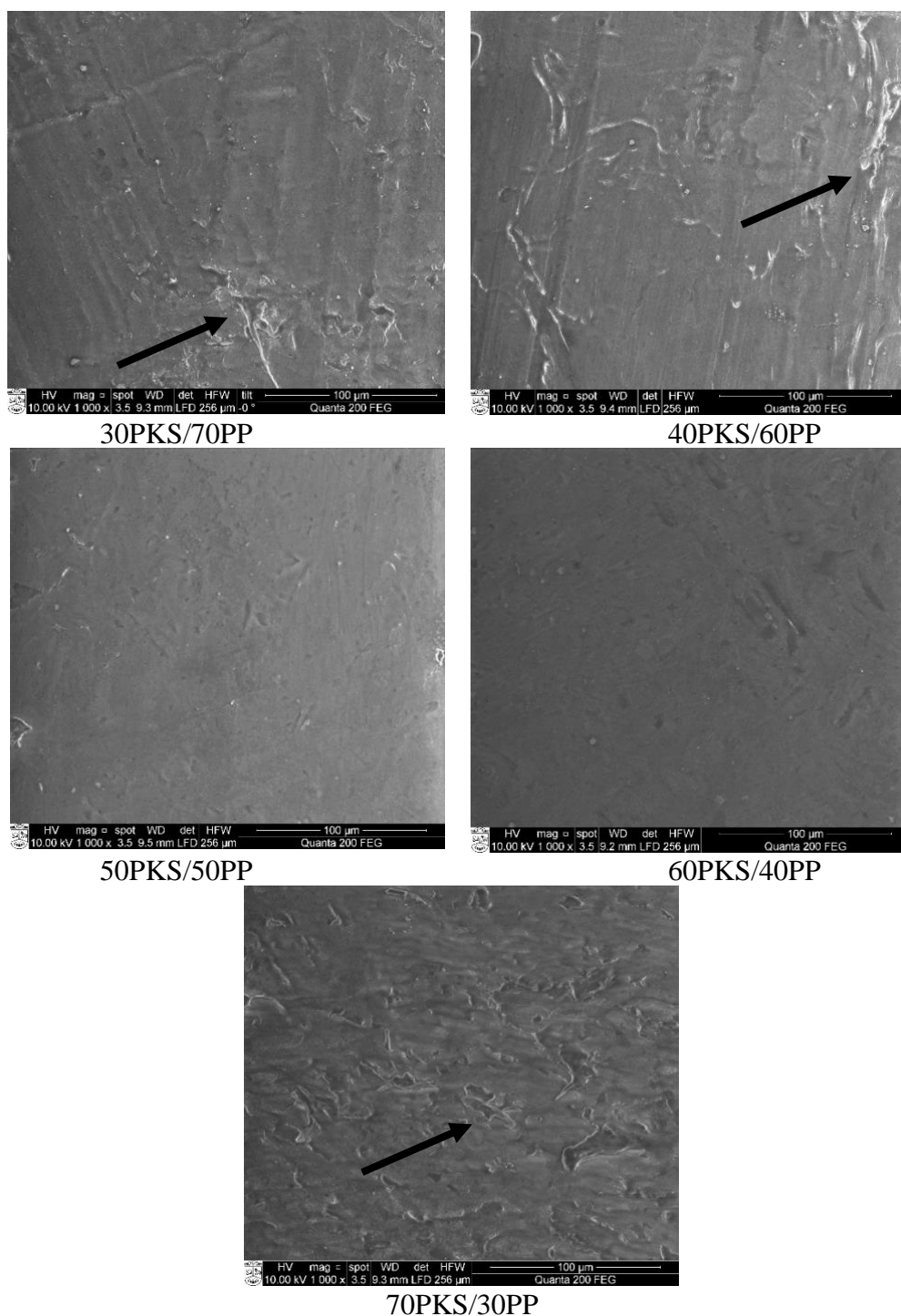
Vandens įsisavinimo kreivės intensyviai didėjo nuo tyrimo pradžios iki 8 paros (192 h). Vėlesniuose tyrimo etapuose pasiektas vandens įsotinimas (nuo ~1000 h) ir pusiausvyra dėl difuzijos, kai masė intensyviai nebekito. Nustatyta, kad didžiausias vandens absorbuojamumas ir masės pokytis įvyko 70PKS/30 PP ir 50CORD/50PP kompozicijose. Tai ~1,74 ir ~2,38 karto daugiau palyginti su 50PKS/50PP ir 50CEL/50PP biokompozitais. Iš esmės didėjant lignoceliuliozinio užpildo kiekiui kompozicijose, savybė absorbuoti vandenį stiprėja [93].

Gauti tyrimo rezultatai patvirtina, kad kuo didesnė natūralaus užpildo dalis tenka kompozicijai, tuo sorbcinė geba intensyvesnė. Tai iliustruoja ir paaškina hidrofilinių spalių ar pluošto gebėjimą sugerti vandens molekules. Celiuliozės makromolekulės drėgnoje aplinkoje išbrinksta, o dėl šios priežasties atsirandantys mikro- įtrūkimai skatina paviršiaus suskilinėjimą [94] Celiuliozės molekulėse vandens absorbcija vyksta dėl esančių polinių -OH grupių [95].

Celiuliozės makromolekulės skatina spartesnį vandens molekulių įsiskverbimą į vidinę matricos dalį pro mikro- plyšius, o tuo pačiu sukelia vidinę kompozicijos degradaciją dėl molekulių išbrinkimo. Tokiu būdu sukiamas kapiliarinis vandens molekulių judėjimas per visą kompoziciją. Dėl vykstančios difuzijos molekulės pasiskirsto per visą pluošto-matricos vidinę dalį. Šiuo atveju aktyvus vandens molekulių judėjimas skatina matricos ir pluošto jungčių atskyrimą bei ryšių nutraukimą.

### 3.7. Biokompozitų iš natūralių užpildų ir polipropileno morfologiniai tyrimai

Paviršiaus analizei ir injekcinio liejimo būdu suformuotų biokompozitų tinkamumo su PP matrica suderinamumui įvertinti atlikta skenuojančiosios elektroninės mikroskopijos (SEM) analizė (3.20-3.23 pav.)



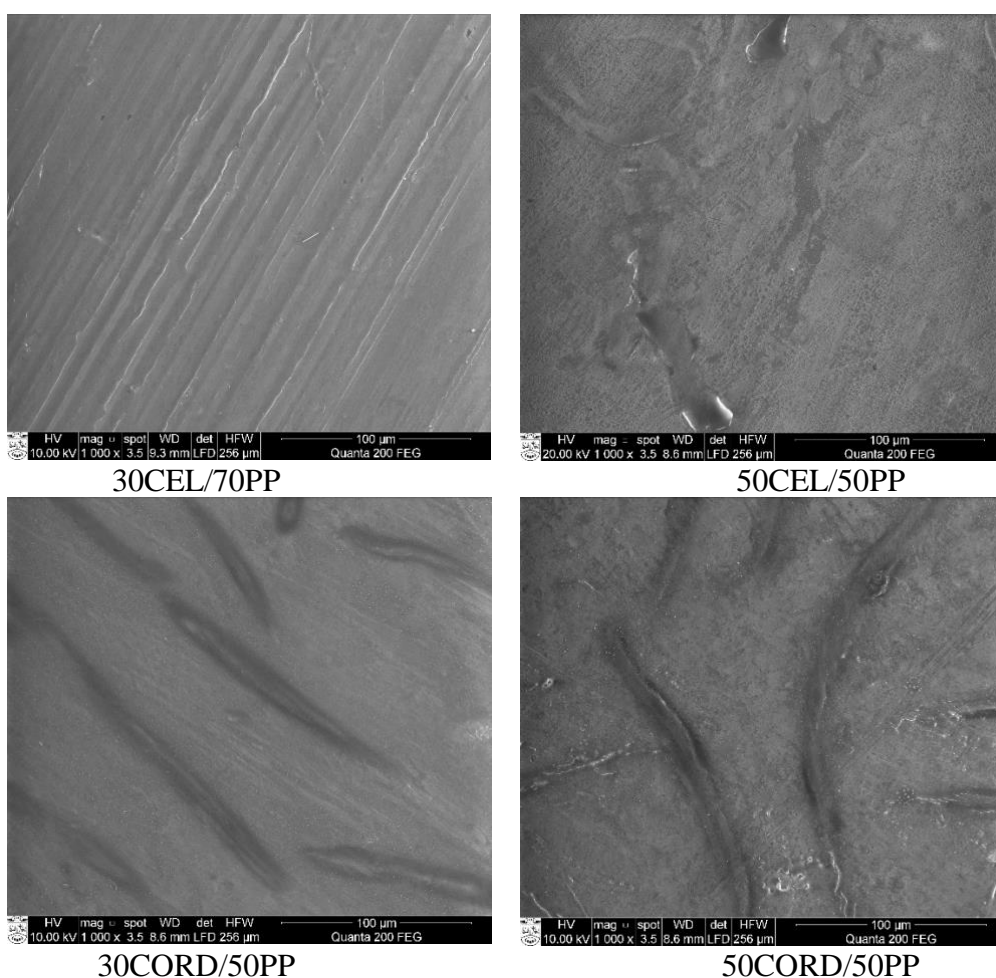
3.20 pav. 30-70 % PKS turinčių kompozicijų SEM nuotraukos

Atlikus morfologinę gautų biokompozitų paviršiaus analizę pastebėta, kad matricos ir pluošto paviršiuje atsispindi netolygus komponentų suderinamumas (3.20 pav.). Žvelgiant į pateiktas skenuojančiosios elektroninės mikroskopijos (SEM) PKS 30-70 % nuotraukas matoma, jog esant 30 % ir 40 % kompozicijoms stebimas paviršiaus netolygumas. Rodyklės žymi matomas paviršiaus

atplaišas, kurios nurodo, kad spalių ir PP matrica nėra tinkamai susijungusi dėl adhezijos, cheminių ryšių nesuderinamumo. 50-70 % PKS kompozicijų paviršius tolygesnis, nepastebėta intensyvaus paviršiaus nelygumų, PP iš esmės tolygiau reaguoja su natūralaus užpildo frakcijomis.

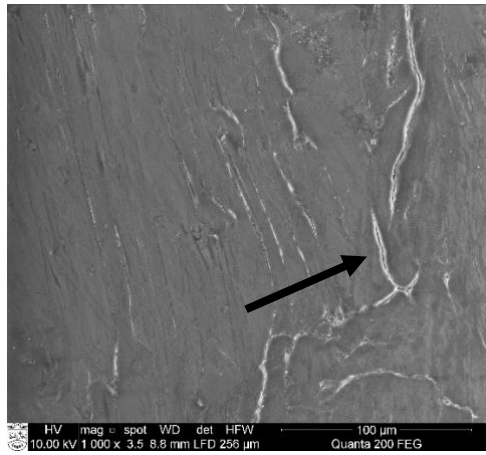
Paviršiaus tolygumas priklauso nuo biokompozitų injekcinio liejimo ir naudojamų žaliavų savybių [90], [96]. MAPP iš esmės ženkliai pagerina biokompozitų paviršiaus suderinamumą [97].

Pagal pateiktas CEL ir CORD nuotraukas 3.21 paveiksle matyti, kad visų kompozicijų paviršius lygus ir neturi aiškių adhezijos nesuderinamumo požymių.

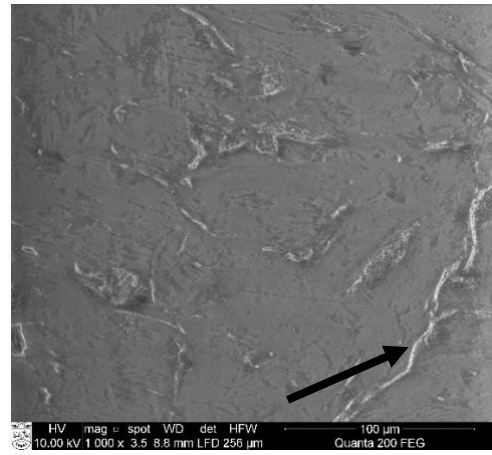


**3.21 pav.** 30 ar 50 % CEL ir CORD turinčių kompozicijų SEM nuotraukos

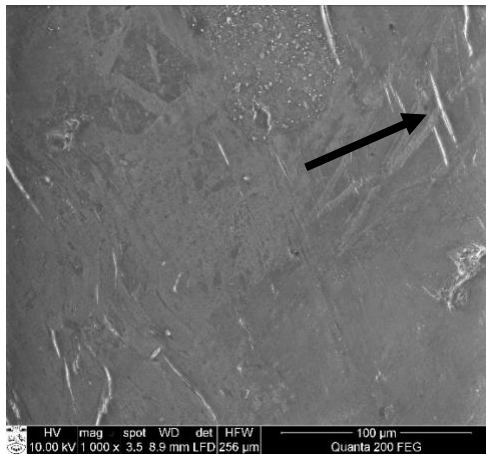
SEM analizė taip pat atlikta po vandens absorbcijos tyrimo. Atlikus pakartotinę paviršiaus analizę pastebėta, kad PKS 30 – 50 % kompozicijos viršutiniai sluoksniai turėjo mikro- įtrūkimų (3.22 ir 3.23 pav.). Vandens molekulės dėl ilgalaikio difuzijos proceso poveikio turėjo esminį neigiamą poveikį biokompozitų paviršiaus pokyčiams.



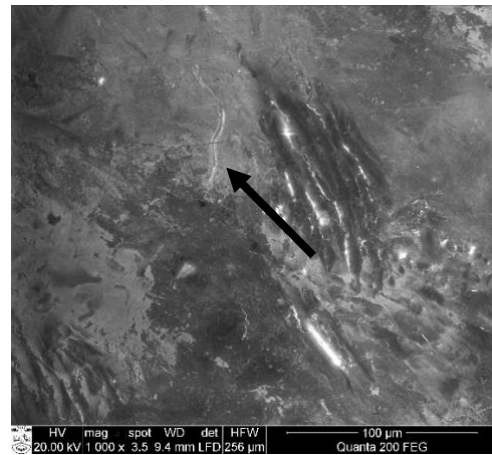
30PKS/70PP



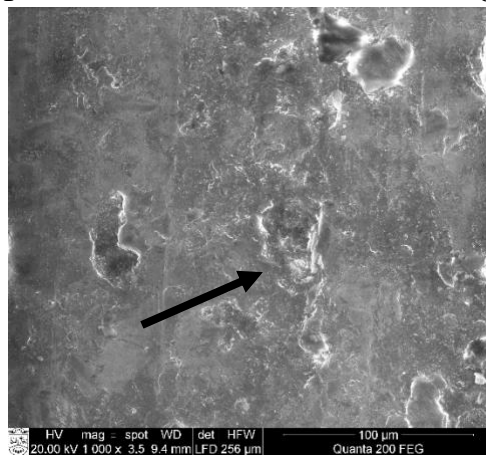
40PKS/60PP



50PKS/50PP



60PKS/40PP

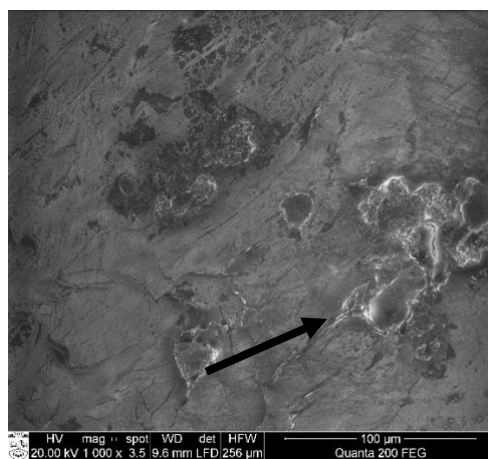


70PKS/30PP

3.22 pav. 30-70 % PKS turinčių kompozicijų paviršius po vandens absorbcijos



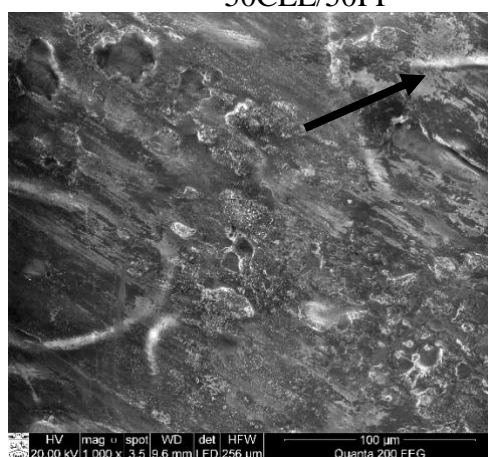
30CEL/70PP



50CEL/50PP



30CORD/70PP



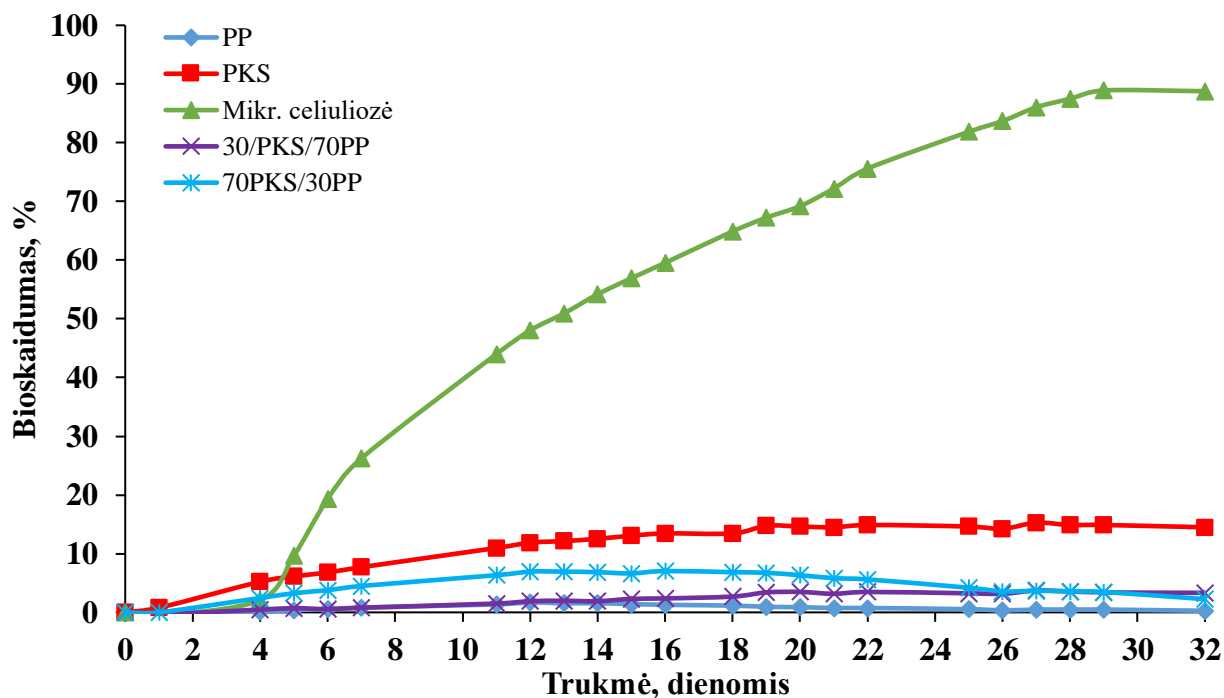
50CORD/50PP

3.23 pav. 30 ar 50 % CEL ir CORD turinčių kompozicijų paviršius po vandens absorbcijos



### 3.8. Biokompozitų iš natūralių užpildų ir polipropileno bioskaidumas

Siekiant nustatyti pluoštinių kanapių spalijų turinčių kompozicijų bioskaidumą pasirinktos mažiausią ir didžiausią PKS kiekį turinčios kompozicijos. Kaip palyginamieji bandiniai tirta mikrokristalinė celiuliozė, PKS žaliava ir polipropilenas. Bioskaidumo procesas vykdytas iki 32 parų, gauti rezultatai pateikti 3.24 paveiksle.



3.24 pav. PP, PKS, mikrokristalinės celiuliozės, 30PKS/70PP, 70PKS/30PP bioskaidumo priklausomybė nuo tyrimo trukmės

Nustatyta, kad didžiausiu bioskaidumu pasižymėjo mikrokristalinė celiuliozė, šios medžiagos skaidymo procesas vyko sparčiausiai. Mikrokristalinės celiuliozės bioskaidumas buvo ~89 % po 32 dienų. Tuo tarpu, pluoštinių kanapių spaliai pasižymėjo ženkliai mažesniu bioskaidumu (iki 32 %). Kompozitų bioskaidumas priklausė nuo PKS kiekio bandiniuose. 70PKS/30PP kompozicija pasižymėjo didesniu bioskaidumu nei 30PKS/70PP. Didžiausi skirtumai pastebėti 16 proceso parą. Šiuo atveju 30PKS/70PP ir 70PKS/30PP kompozicijų bioskaidumas, atitinkamai, buvo 2,4 ir 7,1 %.

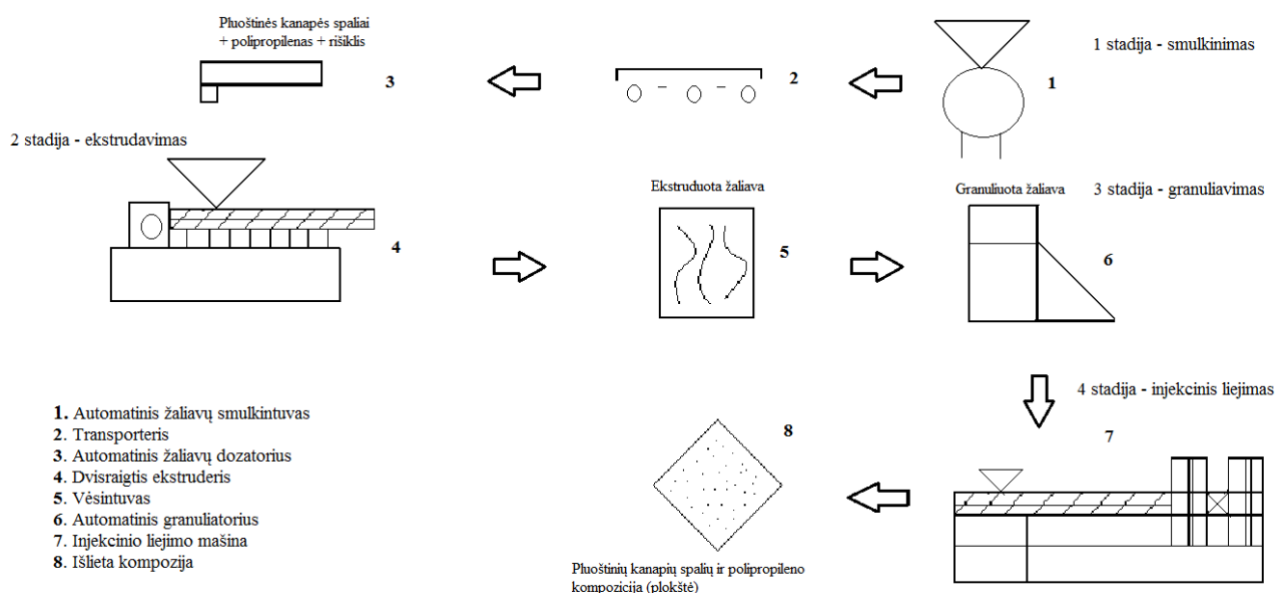
Kaip matyti iš kreivės bioskaidumas 70PKS/30PP kompozicijoje šiek tiek sumažėjo nuo 20 eksperimento dienos. Tai gali būti dėl kelių priežasčių. Žinoma, kad polipropilenas nėra bioskaidus, ir irimo procesas trunka net dešimtmečius. Kompozituose esantis polipropilenas gali trukdyti mikroorganizmams patekti į natūralaus užpildo vidų, todėl šių kompozicijų bioskaidumas gali sumažėti. Literatūros duomenimis, skaidumui įtakos gali turėti ir maleino anhidrido priedas, pagerinantis hidrofiliųjų ir hidrofobiųjų komponentų suderinamumą [86, 98]. Tokio tipo kompozicijose, skilimo procesai nevyksta kompozito dalyse, kuriuose susidaro esteriniai ryšiai tarp maleino anhidrido grupių ir pluošto hidroksilo grupių.

Svarstant pluoštinių kanapių spalijų ir polipropileno biokompozitų panaudojimą ir pritaikomumą laisvalaikio ar fasado dalių gamybai, pavyzdžiui, lauko baldams, dekoracijoms, stogų dangoms, tvorų segmentams ar namo konstrukcijoms, todėl jų bioskaidumas neturėtų būti didelis. Medžiagų

patikimumas priklauso nuo jų atsparumo biologiniam skaidymui, o taip pat mechaninio tvirtumo bei ilgaamžiškumo. Didesnį spalių kiekį turinčios kompozicijos buvo sparčiau skaidomos palyginti su mažesniu užpildo kiekiu, todėl medžiagų gamybai galima naudoti mažesnės frakcijos kompozicijas, pavyzdžiui 50 % pluoštinių kanapių spalių užpildą, tuo pačiu išlaikant optimalias mechanines savybes bei taikant žemesnę injekcinio liejimo temperatūrą.

## 4. Rekomendacijų dalis

Atlikus pluoštinių kanapių spalių mechaninių, optinių ir morfologinių savybių tyrimus nustatyta, kad polipropileno matricą sustiprinant pluoštinių kanapių spalių žaliava pasiekiamas teigiamas minėtų biokompozicijų parametru optimumas. Pramoninės gamybos pritaikymui gali būti naudojamos 50 % spalių ir 50 % polipropileno turinčios kompozicijos dėl gana optimalių savybių, o taip pat žemesnės liejimo temperatūros parametru. 4.1 paveiksle pateikta aparatūrinė biokompozitų gamybos schema.



4.1 pav. Pluoštinių kanapių spalių ir polipropileno biokompozitų gamybos aparatūrinė schema

Gamybos schemoje pateikta 4 skirtingų stadijų procesas, kurio galutinis produktas pluoštinių kanapių spalių (PKS) ir polipropileno (PP) plokštės. Visos gamybos metu naudojamos šios žaliavos: pluoštinių kanapių spaliai, polipropilenas ir rišiklis – maleino rūgštimi modifikuotas polipropilenas (MAPP). Schemos sudėtinės dalys pažymėtos skaitmenimis 1-8.

Pirmoje stadijoje atliekamas žaliavų smulkinimas, kurio metu automatinio žaliavų smulkintuvu (1), PKS žaliava susmulkinama iki smulkios frakcijos. Tinkamas ir kruopštus žaliavos paruošimas reikalingas optimalaus ekstruzijos proceso užtikrinimui, o taip pat injekcinio liejimo procedūrai. Transporteriu (2) susmulkinta spalių žaliava transportuojama į automatinį žaliavų dozatorių (3), kuriame smulkinti pluoštinės kanapės spaliai kartu su polipropilenu ir MAPP rišikliu patenka į dvisraigį ekstruderį (4). Ekstruderyje visos žaliavos homogenizuojamos iki vientisos masės. Ekstruduota kompozicijų žaliava atvėsinama (5). Automatinis granulatorius susmulkina ekstruduotą žaliavą, kuri patenka į injekcinio liejimo mašiną (7), kur suformuojami ir išliejami norimo dydžio, PKS ir PP biokompozitai (plokštės) (8).

Remiantis atliktais tyrimais ir gautais rezultatais galima teigti, kad pluoštinės kanapės spalių žaliava galėtų būti tinkama alternatyva kompozicijų gamybai. Šiuo atveju injekcinio liejimo būdu suformuotos skirtingą natūralaus užpildo kiekį turinčios kompozicijos parodė ne vienodą atsaką į mechaninius ar terminius bandymus. Taip pat paviršiaus analizė patvirtino, kad siekiant optimaliausio užpildo ir matricos suderinamumo būtinas pluošto ar kompozicijos apdorojimas bei rišiklių naudojimas atliekant kompozicijų gamybą.

Tolimesnės tyrimų gairės siekiant ir toliau nagrinėti pluoštinės kanapės (*Cannabis sativa* L.) panaudojimą polipropileno biokompozitų gamybai galėtų tęstis ištiriant kompozicijas naudojant pluoštinės kanapės pluoštą. Taip pat būtų aktualu atlikti pluošto ar naudotų spalvių modifikacijas cheminiais reagentais, pavyzdžiui, natrio šarmu. Be to, galima atlikti papildomus tyrimus naudojant skirtingą ekstruzijos proceso eigą keičiant parametrus, pavyzdžiui, skirtingas zonų temperatūras.

Norint dar tiksliau įvertinti terminio poveikio ir struktūros pokyčius būtų aktualu atlikti bandinių kristališkumo tyrimus atliekant diferencijuojančiosios skenuojančiosios kalorimetrijos (DSK) tyrimus, o taip pat morfologinę paviršiaus analizę po biologinio suirimo (bioskaidumo) tyrimo.

Plečiant kompozicijų tyrimus galima naudoti kitą polimerą, kaip matricą tolimesniems tyrimams, o taip pat kitas pluoštines žaliavas.

## Išvados

1. Atlikus pluoštinių kanapių (*Cannabis sativa* L.) spalių žaliavos cheminę analizę, nustatyta jų sudėtis: 38,7 %  $\alpha$ -celiuliozės, 35,3 % hemiceliuliozės, 17,1 % lignino, ir 7,8 % ekstraktinių medžiagų.
2. Spalių, celiuliozinio ar viskozinio pluošto ir polipropileno mišinys homogenizuotos dviejų sraigtų reakciniu ekstruderiu. Atlikus ekstruduotos žaliavos masinio takumo rodiklio tyrimus, nustatyta, kad didžiausiu rodikliu pasižymėjo 30 % spalių (53,68 g/ 10 min), o mažiausiu – 50 % viskozinio pluošto (1,02 g/ 10 min) turinčios kompozicijos.
3. Parinktos optimalios injekcinio liejimo sąlygos spalių, celiuliozinio ar viskozinio pluošto turintiems polipropileno biokompozitams suformuoti. Pastebėta, kad didėjant natūralaus užpildo kiekiui, kompozicijų masinio takumo rodiklis mažėja, todėl kiekvienai kompozicijai parinkti skirtingi cilindro/ liejimo formos temperatūriniai režimai. Nustatyta, kad žemiausių temperatūrų reikia biokompozitui suformuoti turinčiam 30 % spalių (190/ 50 °C), o didžiausių – 70 % spalių (230/ 160 °C).
4. Biokompozitų mechaninės savybės priklausė nuo natūralaus užpildo ir/ar jo kiekio:
  - 4.1. Nustatyta, kad nėra tiesioginės priklausomybės tarp skirtingų pluoštinių kanapių spalių kompozicijų stiprio tempiant verčių (22 – 33 MPa). Didžiausias stipris tempiant (45/ 47 MPa) nustatytas 30/50 % turinčio viskozinio pluošto biokompozitose.
  - 4.2. Pluoštinių kanapių spalių turinčių biokompozitų ištįsos vertės (4,4 – 0,7 %) mažėjo, didinant natūralaus užpildo kiekį, o tampros modulis (1,9 – 4,5 GPa), atvirkščiai, didėjo. Nustatyta, kad viskozinis pluoštas yra ne tik elastingas, bet ir tamprus.
  - 4.3. Atlikus lenkimo tyrimą nustatyta, kad didžiausiu atsparumu deformaciniam lenkimui pasižymėjo 50 % viskozinio pluošto turinti kompozicija, stiprio tempiant vertė buvo 1,4 karto didesnė lyginant su 50 % pluoštinių kanapių spalių turinčia kompozicija.
5. Ištyrus spalių, celiuliozės ir viskozinio pluošto turinčių biokompozitų termines savybes nustatyta, kad didėjant natūralaus užpildo kiekiui kompozite, terminės destruktijos temperatūra mažėja. Didžiausiu terminiu stabilumu iš spalių kompozitų pasižymėjo 30 % spalių turintis kompozitas (288 °C). 30 % celiuliozės ar viskozinio pluošto turintys biokompozitai, buvo termiškai stabilesni, jų terminės destruktijos temperatūros, atitinkamai buvo 309 ir 312 °C.
6. Ištyrus spalių, celiuliozės ir viskozinio pluošto turinčių biokompozitų vandens absorbcijos savybes nustatyta, kad sorbcinės savybės priklauso nuo užpildo kiekio biokompozite. Stipriausiomis sorbcinėmis savybėmis pasižymėjo 50 % viskozinio pluošto ir 70 % pluoštinių kanapių spalių turinčios kompozicijos. Tai 4 ir 3,3 karto daugiau palyginti su 30 % pluoštinių kanapių spalių kompozicija.
7. Atlikus spalių, celiuliozės ir viskozinio pluošto turinčių biokompozitų morfologinę analizę, nustatytas polipropileno ir spalių užpildo paviršiaus nesuderinamumas 30-40 % kompozicijose. Didinant užpildo kiekį paviršius tapo lygesnis, pagerėjo sukibimas.
8. Biologiškai aktyviau skaidytas 70 % spalių turintis biokompozitas, o 30 % spalių turinčioje kompozicijoje nustatytas ~1,9 karto mažesnis skaidymo intensyvumas.

## Literatūros sąrašas

1. JARABO, R. FUENTE, E. MONTE, M., C. SAVASTANO, H., JR. MUTJE, P. and NEGRO, C. Use of cellulose fibers from hemp core in fiber-cement production. Effect on flocculation, retention, drainage and product properties. *Industrial Crops and Products* [interaktyvus]. 2012, 89–96 [žiūrėta 2020-05-31]. Prieiga per: doi: 10.1016/j.indcrop.2012.02.017
2. ETAATI, A. PATHER, S. FANG, Z. WANG, H. The study of fibre/matrix bond strength in short hemp polypropylene composites from dynamic mechanical analysis. *Composites Part B: Engineering* [interaktyvus]. Elsevier, 2018, vol 62, 19-28 [žiūrėta 2020-05-31]. Prieiga per: doi: 10.1016/j.compositesb.2014.02.011
3. GUNATILLAKE P., A. ADHIKARI, R. Biodegradable synthetic polymers for tissue engineering. *European Cells and Materials* [interaktyvus]. 2003, 5, 1–16 [žiūrėta 2020-05-31]. Prieiga per: doi: 10.22203/eCM.v005a01
4. VAIDYA, U., R. ir BHATTACHARYA, M. Properties of blends of starch and synthetic polymers containing anhydride groups. *Journal of Applied Polymer Science* [interaktyvus]. 1994, 52(5), 617-628 [žiūrėta 2020-05-31]. Prieiga per: doi: 10.1002/app.1994.070520505
5. GUNATILLAKE, P., A. ir ADHIKARI, R. Nondegradable synthetic polymers for medical devices and implants. Iš POOLE-WARREN, L. ir kt. *Biosynthetic polymers for medical application*. 2016, 331–342. ISBN 978-1-78242-105-4.
6. BAVAN, D., S. ir KUMAR, G., C., M. Potential use of natural fiber composite materials in India. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* [interaktyvus]. 2010, 29(24), 3600–3613 [žiūrėta 2020-05-31]. Prieiga per: doi: 10.1177%2F0731684410381151
7. WEI, J. Ir MEYER, C. Degradation mechanism of natural fiber in the matrix of cement composites. *Cement and Concrete Research* [interaktyvus]. 2015, 73, 1–16 [žiūrėta 2020-05-31]. Prieiga per: doi: 10.1016/j.cemconres.2015.02.019
8. CLEMONS, C., M. ir CAULFIELD, D., F. Natural fibers. Iš: Xanthos, M. *Functional fillers for plastics*. Willey Online Library, 2005. 195–206. ISBN: 9783527605095.
9. VAN BERKEL, R. Innovation and technology for a sustainable materials future. In *Materials forum volume*. Ed: WUHRER, R. CORTIE, M. , 2006. 196–211.
10. CHEMAT, F. VIAN, M., A. ir CRAVOTTO, G. Green extraction of natural products: concept and principles. *International Journal of Molecular Sciences* [interaktyvus]. 2012, 13(7), 8615–8627 [žiūrėta 2020-05-31]. Prieiga per: doi: 10.3390/ijms13078615
11. OPIA, A., C. HAMID, M., K., B., A. SYAHRULLAIL, S. RAHIM, A., B., A. ir JOHNSON, A., N. Biomass as a potential source of sustainable fuel, chemical and tribological materials—overview. In: *Materials Today: Proceedings*. Sustainable & Integrated Engineering International Conference, 2020, 1–7.
12. ISIKGOR, F., H. Ir BECER, C., R. Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers. *Polymer Chemistry* [interaktyvus]. 2015, 6, 4497 [žiūrėta 2020-05-31]. Prieiga per: doi: 10.1039/c5py00263j
13. OUYANG, W. ir kt. Continuous flow conversion of biomass-derived methyl levulinate in -valerolactone using functional metal organic frameworks. *ACS Sustainable Chemistry Engineering* [interaktyvus]. 2018, 6(5), 6746–6752 [žiūrėta 2020-05-31]. Prieiga per: doi: 10.1021/acssuschemeng.8b00549

14. YOSHIKAWA, T ir kt. Production of phenols from lignin via depolymerization and catalytic cracking. *Fuel Processing Technology* [interaktyvus]. 2013, 108, 69–75 [žiūrėta 2020-05-31]. Prieiga per: doi: 10.1016/j.fuproc.2012.05.003
15. FERREIRA, F., V. *et al.* How do cellulose nanocrystals affect the overall properties of biodegradable polymer nanocomposites: A comprehensive review. *European Polymer Journal* [interaktyvus]. Elsevier, 2018, vol. 108, 274–285 [žiūrėta 2020-05-31]. Prieiga per: doi: 10.1016/j.eurpolymj.2018.08.045
16. MIYAMOTO, H. SCHNUPF, U. ir BRADY, J., W. Water structuring over the hydrophobic surface of cellulose. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* [interaktyvus]. 2014, 62, 11017–11023 [žiūrėta 2020-05-31]. Prieiga per: doi: 10.1021/jf501763r
17. NOBLES, D., R. ROMANOVICZ, D., K. ir BROWN, M. Cellulose in cyanobacteria. Origin of vascular plant cellulose synthase? *Plant Physiology* [interaktyvus]. 2001, 127, 529-542 [žiūrėta 2020-05-31]. Prieiga per: doi: 10.1104/pp.010557
18. TURNER, S. KUMAR, M. Cellulose synthase complex organization and cellulose microfibril structure. *Philosophical Transactions A* [interaktyvus]. 2018, 376(2112):20170048 [žiūrėta 2020-05-31]. Prieiga per: doi: 10.1098/rsta.2017.0048
19. KENNEDY, C. CAMERON, G., J. STURCOVA, A. ir APPERLEY, D., C. Microfibril diameter in celery collenchyma cellulose: X-ray scattering and NMR evidence. *Cellulose* [interaktyvus]. March 2007, 14(3) [žiūrėta 2020-05-31]. Prieiga per: doi: 10.1007/s10570-007-9116-1
20. ABDELMOULEH, M. BOUFI, S. BELGACEM, M., N. ir DUFRESNE, A. Short natural-fibre reinforced polyethylene and natural rubber composites: Effect of silane coupling agents and fibres loading. *Composites Science and Technology* [interaktyvus]. 2007, 67, 1627-1639 [žiūrėta 2020-05-31]. Prieiga per: doi: 10.1016/j.compscitech.2006.07.003
21. RICHARDS, H. BAKER, P., G., L. ir IWUOHA, E. Metal nanoparticle modified polysulfone membranes for Use in wastewater treatment: a critical review. *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology* [interaktyvus]. 2012, 2(3):183 [žiūrėta 2020-05-31]. Prieiga per: doi: 10.4236/jsemat.2012.223029
22. SAHA, B., C. Hemicellulose bioconversion. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology* [interaktyvus]. 2003, 30, 279-291 [žiūrėta 2020-05-31]. Prieiga per: doi: 10.1007/s10295-003-0049-x
23. ERONEN, P. ir kt. Interactions of structurally different hemicelluloses with nanofibrillar cellulose. *Carbohydrate Polymers* [interaktyvus]. 2011, 86(3) [žiūrėta 2020-05-31]. Prieiga per: doi: 10.1016/j.carbpol.2011.06.031
24. TEZARA, C. ir kt. Factors that affect the mechanical properties of kenaf fiber reinforced polymer: A review. *Journal of Mechanical Engineering and Sciences* [interaktyvus]. 2016, 10(2), 2289-4659 [žiūrėta 2020-05-31]. Prieiga per: doi: 10.15282/jmes.10.2.2016.19.0203
25. ANUGWOM, I. LAHTELA, V. KALLIOINEN, M. KARKI, T. Lignin as a functional additive in a biocomposite: Influence on mechanical properties of polylactic acid composites. *Industrial Crops and Products* [interaktyvus]. 2019, 140(15), 1-8 [žiūrėta 2020-05-31]. Prieiga per: doi: 10.1016/j.indcrop.2019.111704
26. GRAUPNER, N. Application of lignin as natural adhesion promoter in cotton fibre-reinforced poly(lactic acid) (PLA) composites. *Journal of Materials Science* [interaktyvus]. 2008, 43, 5222-5229 [žiūrėta 2020-05-31]. Prieiga per: doi: 10.1007/s10853-008-2762-3

27. MAHMOOD, Z. ir kt. Lignin as natural antioxidant capacity. *IntechOpen* [interaktyvus]. 2018, 1-27 [žiūrėta 2020-05-31]. Prieiga per: doi: 10.5772/intechopen.73284
28. CARUS, M. KARST, S. KAUFFMANN, A. HOBSON, J. ir BERTUCELLI, S. The european hemp industry: cultivation, processing and applications for fibres, shivs and seeds. EIHA [interaktyvus]. 2013, 1-19 [žiūrėta 2020-05-31]. Prieiga per internetą: [https://eiha.org/media/2017/12/17-03\\_European\\_Hemp\\_Industry.pdf](https://eiha.org/media/2017/12/17-03_European_Hemp_Industry.pdf)
29. LONG, T. WAGNER, M. DEMSKE, D. LEIPE, C. ir TARASOV, P., E. Cannabis in Eurasia: origin of human use and Bronze Age trans-continental connections. *Vegetation History and Archaeobotany* [interaktyvus]. 2017, 26, 245-258 [žiūrėta 2020-05-31]. Prieiga per: doi: 10.1007/s00334-016-0579-6
30. RUSSO, E., B. History of cannabis and its preparations in saga, science and sobriquet. *Chemistry & Biodiversity* [interaktyvus]. 2007, 4(8) [žiūrėta 2020-05-31]. Prieiga per: doi: 10.1002/cbdv.200790144
31. JIANG, H. et al. A new insight into cannabis sativa (Cannabaceae) utilization from 2500-year-old Yanghai Tombs, Xinjiang, China. *Journal of Ethnopharmacology* [interaktyvus]. 2006, 108(3), 414-422 [žiūrėta 2020-05-31]. Prieiga per: doi: 10.1016/j.jep.2006.05.034
32. ZHANG, Q. ir kt. Latitudinal adaptation and genetic insights into the origins of *Cannabis sativa* L. *Frontiers in Plant Sciences* [interaktyvus]. 2018, 9(1876), 1-13 [žiūrėta 2020-05-31]. Prieiga per: doi: 10.3389/fpls.2018.01876
33. JONAITIENĖ, V. JANKAUSKIENĖ, Z. ir STUOGĖ, I. Hemp cultivation opportunities and perspectives in Lithuania. Iš RILEM, Figueiro R. and Rana S. Natural fibres: advances in science and technology towards industrial applications. 2016, 407-414. ISBN: 9789401775151
34. GRUZDEVIENĖ, E. Monokultūroje auginamų pluoštinių kanapių įtakos dirvos kokybiniams rodikliams ir piktžolėtumui tyrimai. Ataskaita. 2016, 1-36. Prieiga per internetą: [http://zum.lrv.lt/uploads/zum/documents/files/LT\\_versija/Veiklos\\_sritys/Mokslas\\_mokymas\\_ir\\_konsultavimas/Moksliniu\\_tyrimu\\_ir\\_taikomosios\\_veiklos\\_darbu\\_galutines\\_ataskaitos/LAMMC\\_monokulturoje.pdf](http://zum.lrv.lt/uploads/zum/documents/files/LT_versija/Veiklos_sritys/Mokslas_mokymas_ir_konsultavimas/Moksliniu_tyrimu_ir_taikomosios_veiklos_darbu_galutines_ataskaitos/LAMMC_monokulturoje.pdf)
35. ANDRE, C., M. HAUSMAN, J., F. ir GUERRIERO, G. Cannabis sativa: the plant of the thousand and one molecules. *Frontiers in Plant Sciences* [interaktyvus]., 2012, 7(19), 1-17 [žiūrėta 2020-05-31]. Prieiga per: doi: 10.3389/fpls.2016.00019
36. VĮ Žemės ūkio informacijos ir kaimo verslo centro informacija. Prieiga per internetą: <https://www.vic.lt/blog/2019/08/14/statistine-informacija-apie-lietuvoje-deklaruotas-zemes-ukio-naudmenas-ir-kitus-plotus/>
37. Lietuvos Respublikos pluoštinių kanapių įstatymas. Prieiga per internetą: <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.449687?jfwid=-gjagubvs3>
38. TURNER, C., E. ELSOHLY, M., A. ir BOEREN, E., G. Constituents of cannabis sativa L. XVII. a review of the natural constituents. *Journal of Natural Products* [interaktyvus]. 1980, vol. 43(2), 169-234. Prieiga per: doi: 10.1021/np50008a001
39. ROSS, S., A. ir ELSOHLY, M., A. Constituents of *cannabis sativa* L. XXVIII. A review of the natural constituents: 1980-1994. *Zagazig Journal of Pharmaceutical* [interaktyvus]. 1985, 4(1), [žiūrėta 2020-05-31].



40. ELSOHLY, M., A. ir SLADE, D. Chemical constituents of marijuana: the complex mixture of natural cannabinoids. *Life Sciences* [interaktyvus]. 2005, 78, 539-548 [žiūrėta 2020-05-31]. Prieiga per: doi: 10.1016/j.lfs.2005.09.011
41. WEIBLEN, G., D. ir kt.. Gene duplication and divergence affecting drug content in *Cannabis sativa*. *New Phytologist Trust* [interaktyvus]. 2015, 208(4), 1241-1250 [žiūrėta 2020-05-31]. Prieiga per: doi: 10.1111/nph.13562
42. SPITZER-RIMON, B. DUCHIN, S. BERNSTEIN, N ir KAMENETSKY, R. Architecture and florogenesis in female cannabis sativa plants. *Frontiers in Plant Sciences* [interaktyvus]. 2019, 10, 1-11 [žiūrėta 2020-05-31]. Prieiga per: doi: 10.3389/fpls.2019.00350
43. FLORES-SANCHEZ, I., J. ir VERPOORTE, R. Secondary metabolism in cannabis. *Phytochemicals Review* [interaktyvus]. 2008, 7, 615-639 [žiūrėta 2020-05-31]. Prieiga per: doi: 10.1007/s11101-008-9094-4
44. CALLAWAY, J., C. Hemp as food at high latitudes. *Journal of Industrial Hemp* [interaktyvus]. 2002, 7(1), 105-117 [žiūrėta 2020-05-31]. Prieiga per: doi: 10.1300/J237v07n01\_09
45. CALLAWAY, J., C. Hempseed as a nutritional resource: an overview. *Euphytica* [interaktyvus]. 2004, 140, 65-72 [žiūrėta 2020-05-31].
46. SANJAY, M., R. ARPITHA, G., R. NAIK, L., L. GOPALAKRISHNA, K. ir YOGESHA, B. Applications of natural fibers and its composites: an overview. *Natural Resources* [interaktyvus]. 2016, 7, 108-114 [žiūrėta 2020-05-31]. Prieiga per: doi: 10.4236/nr.2016.73011
47. JAMI, T. KARADE, S., R. ir SINGH, L. P. A review of the properties of hemp concrete for green building applications. *Journal of Cleaner Production* [interaktyvus]. 2019, 239, 1-17 [žiūrėta 2020-05-31]. Prieiga per: doi: 10.1016/j.jclepro.2019.117852
48. MUNDER, F. ir HEMPEL, CH., H. Results of an Advanced Technology for Decortication of Hemp, Flax and Linseed. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* [interaktyvus]. 2004, 418, 165-179 [žiūrėta 2020-05-31]. Prieiga per: doi: 10.1080/15421400490479253
49. SHAH, A., A. HASAN, F. HAMEED, A. ir AHMED, S. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. *Biotechnology Advances* [interaktyvus]. 2008, 26(3), 245-265 [žiūrėta 2020-05-31]. Prieiga per: doi: 10.1016/j.biotechadv.2007.12.005
50. AHMED, T. ir kt. Biodegradation of plastics: current scenario and future prospects for environmental safety. *Environmental Science and Pollution Research* [interaktyvus]. 2018, 25, 7287-7298 [žiūrėta 2020-05-31]. Prieiga per: doi: 10.1007/s11356-018-1234-9
51. DERRAIK, J., G., B. The pollution of the marine environment by plastic debris: a review. *Marine Pollution Bulletin* [interaktyvus]. 2002, 44, 842-852 [žiūrėta 2020-05-31]. Prieiga per: doi: 10.1016/S0025-326X(02)00220-5
52. SHAHZAD, A. Hemp fiber and its composites – a review. *Journal of Composite Materials* [interaktyvus]. 2011, 46(8), 973-986 [žiūrėta 2020-05-31]. Prieiga per: doi: 10.1177/0021998311413623
53. GAHLEITHNER, M. ir PAULIK, C. Polypropylene and other polyolefins. Iš: *Brydsons Plastics Materials*. Gilbert M. 2017. ISBN 978-0-323-35824-8.
54. GAHLEITHNER, M. ir PAULIK, C. Polypropylene. *Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry* [interaktyvus]. [žiūrėta 2020-05-31]. Prieiga per: doi: 10.1002/14356007.o21\_o04.pub2

55. NATTA, G. ir kt. Polymerization of propylene to syndiotactic polymer. Part 1: valence of active vanadium in the catalytic systems. *Die Makromolekulare Chemie* [interaktyvus]. 1965, 81(1), [žiūrėta 2020-05-31]. Prieiga per: doi: 10.1002/macp.1965.020810118
56. NETRAVALI, A., N. CHABBA, S. Composites get greener. *Materials Today* [interaktyvus]. 2003, 6(4), 22-29 [žiūrėta 2020-05-31]. Prieiga per: doi: 10.1016/S1369-7021(03)00427-9
57. LA MANTIA, F., P. ir MORREALE, M. Green composites: A brief review. *Composites: Part A*. [interaktyvus]. 2011, 6(4), 579-588 [žiūrėta 2020-05-31]. Prieiga per: doi: 10.1016/j.compositesa.2011.01.017
58. ICHAZO, M., N. ALBANO, C. GONZALEZ, J. PERERA, R. ir CANDAL, M., L., V. Polypropylene/wood flour composites: treatments and properties. *Composites Structures* [interaktyvus]. 2001, 54, 207-214 [žiūrėta 2020-05-31]. Prieiga per: doi: 10.1016/S0263-8223(01)00089-7
59. WU, C., M. LAI, W., Y. ir WANG, C., Y. E. Effects of Surface Modification on the Mechanical Properties of Flax/ $\beta$ -Polypropylene Composites. *Materials* [interaktyvus]. 2016, 9(314) [žiūrėta 2020-05-31]. Prieiga per: doi: 10.3390/ma9050314
60. YAN, L. CHOUW, N. ir JAYARAMAM, K. Flax fibre and its composites – A review. *Composites: Part B*. [interaktyvus]. 2013, 56, 296-317 [žiūrėta 2020-05-31]. Prieiga per: doi: 10.1016/j.compositesb.2013.08.014
61. CANTERO, G. ARBELAIZ, A, LLANO-PONTE, R. ir MONDRAGON, I. Effects of fibre treatment on wettability and mechanical behaviour of flax/polypropylene composites. *Composites Science and Technology* [interaktyvus]. 2003, 63(9), 1247-1254 [žiūrėta 2020-05-31]. Prieiga per: doi: 10.1016/S0266-3538(03)00094-0
62. KHOATHANE, M., C. VORSTER, O., C. ir SADIKU, E., R. Hemp fiber-reinforced 1-pentene/polypropylene copolymer: The effect of fiber loading on the mechanical and thermal characteristics of the composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* [interaktyvus]. 2008, 27(14), 1-12 [žiūrėta 2020-05-31]. Prieiga per: doi: 10.1177/0731684407086325
63. YAMAMMOTO, T. MEDINA, L. ir SCHLEDJEWSKI, R. Tensile properties of natural fibre reinforced thermoset composites. *Advanced Composites Letters* [interaktyvus]. 2005, 14(1), [žiūrėta 2020-05-31].
64. BENFRATELLO, S. et al. Thermal and structural properties of a hemp-lime biocomposite. *Construction and Building Materials* [interaktyvus]. 2013, 48, 745-754 [žiūrėta 2020-05-31]. Prieiga per: doi: 10.1016/j.conbuildmat.2013.07.096
65. BRUIJN, D., P. JOHANSSON, P. Moisture fixation and thermal properties of lime-hemp concrete. *Construction and Building Materials* [interaktyvus]. 2013, 1235-1242 [žiūrėta 2020-05-31]. Prieiga per: doi: 10.1016/j.conbuildmat.2013.06.006
66. DEBNATH, K. SINGH, I., and DVIVEDI, A. Drilling characteristics of sisal fiber-reinforced Epoxy and Polypropylene Composites. *Materials and Manufacturing Processes* [interaktyvus]. 2014, 29, 1401-1409 [žiūrėta 2020-05-31]. Prieiga per: doi: 10.1080/10426914.2014.941870
67. KAEWKUK, S. SUTAPUN, W. ir JARUKUMJORN, K. Effects of interfacial modification and fiber content on physical properties of sisal fiber/polypropylene composites. *Composites: Part B* [interaktyvus]. 2013, 45, 544-549 [žiūrėta 2020-05-31]. Prieiga per: doi: 10.1016/j.compositesb.2012.07.036

68. LAW, T., T. ir ISHAK, A., M. Water absorption and dimensional stability of short kenaf fiber-filled polypropylene composites treated with maleated polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science* [interaktyvus]. 2011, 120, 563-572 [žiūrėta 2020-05-31]. Prieiga per: 10.1002/app.33184
69. RAHMAN, R. HASAN, M. Physico-mechanical properties of jute fiber reinforced polypropylene composites [interaktyvus]. *Journal of Reinforced Plastics and Composites.*, 2010, 29(3), [žiūrėta 2020-05-31]. Prieiga per: doi: 10.1177/0731684408098008
70. HONG, C., K. ir kt. Mechanical properties of silanized jute-polypropylene composites. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* [interaktyvus]. 2008, 14, 71-76 [žiūrėta 2020-05-31]. Prieiga per: doi: 10.1016/j.jiec.2007.07.002
71. KAWAI, M. YAJIMA, S. HACHINOHE, A. TAKANO, Y. High-temperature off-axis fatigue behaviour of unidirectional carbon-fibre-reinforced composites with different resin matrices. *Composites Science and Technology* [interaktyvus]. 2001, 61(9), 1285-1302 [žiūrėta 2020-05-31]. Prieiga per: doi: 10.1177/002199801772662073
72. KABIR, M., M. WANG, H. LAU, K., T. ir CARDONA, F. Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: An overview [interaktyvus]. *Composites: Part B*. 2012, 43, 2883-2892 [žiūrėta 2020-05-31]. Prieiga per: doi: 10.1016/j.compositesb.2012.04.053
73. MOHAMMED, L. ANSARI, M., N., M. PUA, G., JAWAID, M. ir SAIFUL, I.A Review on natural fiber reinforced polymer composite and its applications. *International Journal of Polymer Science* [interaktyvus]. 2015, 2015, 1-16 [žiūrėta 2020-05-31]. Prieiga per: doi: 10.1155/2015/243947
74. BLEACH, N., C. NAZHAT, S., N. TANNER, K., E. KELLOMAKI, M. ir TORMALA, P. Effect of filler content on mechanical and dynamic mechanical properties of particulate biphasic calcium phosphate-poly lactide composites. *Biomaterials* [interaktyvus]. 2002, 23(7), 1579-1585 [žiūrėta 2020-05-31]. Prieiga per: doi: 10.1016/s0142-9612(01)00283-6
75. YASMIN, A. ir DANIEL, I., M. Mechanical and thermal properties of graphite platelet/epoxy composites. *Polymer* [interaktyvus]. Elsevier, 2004, vol. 45(24), 8211-8219 [žiūrėta 2020-05-31]. Prieiga per: doi:10.1016/j.polymer.2004.09.054
76. NG, Y., R. SHADID, S., N., A., M. ir NORDIN, N., I., A., A. The effect of alkali treatment on tensile properties of coir/polypropylene biocomposite. Iš: *The Wood and Biofiber International Conference (WOBIC 2017)*, Lapkritis 21–23, 2017, Selangor, Malaysia. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2018, 368, 012048 pp. 1-7. Prieiga per: doi: 10.1088/1757-899X/368/1/012048
77. MAZIAN, B. BERGERET, A. BENEZET, J., C. ir MALHAUTIER, L. Impact of field retting and accelerated retting performed in a lab-scale pilot unit on the properties of hemp fibres/polypropylene biocomposites. *Industrial Crops & Products* [interaktyvus]. 2020, 143, 1-9 [žiūrėta 2020-05-31]. Prieiga per: doi: 10.1016/j.indcrop.2019.111912
78. DABBS, D. MULDER, N. ir AKSAY, I. A. Solvothermal removal of the organic template from L 3 (“sponge”) templated silica monoliths. *Journal of Nanoparticle Research* [interaktyvus]. 2006, 8(5), 603-614 [žiūrėta 2020-05-31]. Prieiga per: doi: 10.1007/s11051-005-9063-4
79. FUNABASHI, M. NINOMIYA, ir F. KUNIOKA, M. Biodegradability evaluation of polymers by ISO 14855-2. *International Journal of Molecular Sciences* [interaktyvus]. 2009, 10(8), 3635-3654 [žiūrėta 2020-05-31]. Prieiga per: doi: 10.3390/ijms10083635

80. MANAIA, J., P. MANAIA, A., T. ir RODRIGES, L. Industrial hemp fibers: an overview. *Fibers* [interaktyvus]. 2019, 7(106), 2-16 [žiūrėta 2020-05-31]. Prieiga per: doi: 10.3390/fib7120106
81. STEVULOVA, N. TERPAKOVA, E. CIGASOVA, J. JUNAK, J. KIDALOVA, L. Chemically treated hemp shives as a suitable organic filler for lightweight composites preparing. Iš: International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA 2012. Rugpjūtis 25-29, Praha, Čekija. *Procedia Engineering*. 2012, 42, 948-954. Prieiga per: doi: 10.1016/j.proeng.2012.07.488
82. JIANG, Y. LAWRENCE, M. ANSELL, P. ir HUSSAIN, A. Cell wall microstructure, pore size distribution and absolute density of hemp shiv. *Royal Society of Science* [interaktyvus]. 2018, 5:171945 [žiūrėta 2020-05-31].
83. ARRIZI, A. BRUMMER, M. MARTIN-SANCHEZ, I. CULTRONE, G. VILES, H. The influence of the type of lime on the hygric behaviour and bio-receptivity of hemp lime composites used for rendering applications in sustainable new construction and repair works. *Plos One* [interaktyvus]. 2015, 10(5):e0125520 [žiūrėta 2020-05-31].
84. TROEDEC, M., et al. Mechanical properties of hemp-lime reinforced mortars: influence of the chemical treatment of fibers. *Journal of Composite Materials* [interaktyvus]. 2011, 45(22), 2347-2357 [žiūrėta 2020-05-31]. Prieiga per: doi: 10.1177/0021998311401088
85. SUARDANA, N., P., G. ir LIM, J., K. Mechanical properties of hemp fibers and hemp/pp composites: effects of chemical surface treatment. *Materials Physics and Mechanics* [interaktyvus]. 2011, 11, 1-8 [žiūrėta 2020-05-31].
86. CHUN, K., S. HUSSEINSYAH, S. ir OSMAN, H. Utilization of cocoa pod husk as filler in polypropylene biocomposites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials* [interaktyvus]. 2015, 28, 1507-1521 [žiūrėta 2020-05-31]. Prieiga per: doi: 10.1177/0892705713513291
87. JOSEPH, P., V. ir kt. The thermal and crystallisation studies of short sisal fibre reinforced polypropylene composites. *Composites: Part A* [interaktyvus]. 2003, 34, 253-266 [žiūrėta 2020-05-31].
88. ROSA, S., M., L. NACHTIGALL, S., M., B. ir FERREIRA, C., A. Thermal and dynamic-mechanical characterization of rice-husk filled polypropylene composites. *Macromolecular Research* [interaktyvus]. 2009, 17(1), 8-13 [žiūrėta 2020-05-31]. Prieiga per doi: 10.1590/S1516-14392009000300014
89. DEWIDAR, M. BAKREY, M. HASHIM, A., M. ABDEL-HALEEM, A. ir DIAB. KH. Mechanical properties of polypropylene-reinforced hemp fiber composite. *Materials Physics and Mechanics* [interaktyvus]. 2012, 15, 119-125 [žiūrėta 2020-05-31].
90. ZHANG, X. Manufacturing of hemp/pp composites and study of its residual stress and aging behavior: daktaro disertacija [interaktyvus]. Troyes technologijos universitetas, 2016, [žiūrėta 2020-05-31].
91. SIENGCHIN, S. ir DANGTUNGEE, R. Effect of woven flax structures on morphology and properties of reinforced modified polylactide composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials* [interaktyvus]. 2013, 26(10), 1424-1440 [žiūrėta 2020-05-31]. Prieiga per doi: 10.1177/0892705712475005
92. NGAOWTHONG, C. RUNGSARDTHONG, V. ir SIENGCHIN, S. Polypropylene/hemp woody core fiber composites: morphology, mechanical, thermal properties, and water absorption behaviors. *Advances in Mechanical Engineering* [interaktyvus]. 2016, 8(3), 1-10 [žiūrėta 2020-05-31]. Prieiga per doi: 10.1177/1687814016638318

93. HARGITAI, H. RACZ, I. ir ANANDJIWALA, R., D. Development of hemp fiber reinforced polypropylene composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials* [interaktyvus]. 2008, 21(2), 165-174 [žiūrėta 2020-05-31].
94. DHAKAL, H., N. ZHANG, Z., Y. ir RICHARDSON, M., O., V. Effect of water absorption on the mechanical properties of hemp fibre reinforced unsaturated polyester composites. *Composites Science and Technology* [interaktyvus]. 2006, 1-10 [žiūrėta 2020-05-31]. Prieiga per: doi: 10.1016/j.compscitech.2006.06.019
95. KHAZRAJI, A., C. ir ROBERT, S. Interaction effects between cellulose and water in nanocrystalline and amorphous regions: a novel approach using molecular modeling. *Journal of Nanomaterials* [interaktyvus]. 2013, 2013, 1-10 [žiūrėta 2020-05-31]. Prieiga per: doi: 10.1155/2013/409676
96. NIU, P. LIU, B. WANG, X. ir YANG, J. Study on mechanical properties and thermal stability of polypropylene/hemp fiber composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* [interaktyvus]. 2011, 30(1), 36-44 [žiūrėta 2020-05-31]. Prieiga per: doi: 10.1177/0731684410383067
97. LUZ, S., M. GONCALVES, A., R. ir DELARCO, A., P. Mechanical behavior and microstructural analysis of sugarcane bagasse fibers reinforced polypropylene composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2007, 38(6), 1455-1461 [žiūrėta 2020-05-31]. Prieiga per: doi: 10.1016/j.compositesa.2007.01.014
98. GÓMEZ, E. F, MICHEL, F. C. Biodegradability of conventional and bio-based plastics and natural fiber composites during composting, anaerobic digestion and long-term soil incubation. *Polymer Degradation and Stability*. 2013, 98, 2583-2591 [žiūrėta 2020-05-31]. Prieiga per: doi:10.1016/j.polymdegradstab.2013.09.018