

**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS**  
**MECHANIKOS INŽINERIJOS IR DIZAINO**  
**FAKULTETAS**

**Agnė Genčiūtė**

**SIENŲ TAPETŲ EKOLOGIŠKOS POLIMERINĖS**  
**DANGOS SUKŪRIMAS IR TYRIMAS**

Baigiamasis magistro projektas

**Vadovas**  
Prof. dr. Virginija Jankauskaitė

**KAUNAS, 2015**

**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS**  
**MECHANIKOS INŽINERIJOS IR DIZAINO**  
**FAKULTETAS**  
**MEDŽIAGŲ INŽINERIJOS KATEDRA**

TVIRTINU

Katedros vedėjas  
(parašas) Doc. dr. Vaida Jonaitienė  
(data)

**SIENŲ TAPETŲ EKOLOGIŠKOS POLIMERINĖS**  
**DANGOS SUKŪRIMAS IR TYRIMAS S**

Baigiamasis magistro projektas  
**Plastikų inžinerija (kodas M8076L21)**

**Vadovas**

(parašas) Prof. dr. Virginija Jankauskaitė  
(data)

**Recenzentas**

(parašas) Doc. dr. Kazys Vytautas Mickus  
(data)

**Projektą atliko**

(parašas) Agnė Genčiūtė  
(data)



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

Mechanikos inžinerijos ir dizaino fakultetas

(Fakultetas)

AGNĖ GENČIŪTĖ

(Studento vardas, pavardė)

Plastikų inžinerija (M8076L21)

(Studijų programos pavadinimas, kodas)

Baigiamojo projekto „Sienų tapetų ekologiškos polimerinės dangos sukūrimas ir tyrimas“

### AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA

20 \_\_\_\_ m. \_\_\_\_\_ d.

Kaunas

Patvirtinu, kad mano **Agnės Genčiūtės** baigiamasis projektas tema „Sienų tapetų ekologiškos polimerinės dangos sukūrimas ir tyrimas“ yra parašytas visiškai savarankiškai, o visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

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

\_\_\_\_\_  
(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

\_\_\_\_\_  
(parašas)

## **Turinys**

ĮVADAS .....	8
LITERATŪROS APŽVALGA.....	9
1.1 Tapetų tipai ir gamybos technologijos .....	9
1.2 Polimerai tapetų gamyboje.....	11
2. TYRIMO METODOLOGIJA.....	15
2.1 Tyrimo medžiagos.....	15
2.2 Kompozicijų paruošimo metodika .....	16
2.3 Plėvelių formavimo ir laminavimo metodika.....	17
2.4 Lakiųjų komponentų nustatymo metodika .....	18
2.5 Strukūriniai tyrimo metodai .....	19
2.5.1 Optinė mikroskopija .....	19
2.5.2 Terminė analizė .....	19
2.6 Mechaninių savybių nustatymo metodika.....	19
2.6.1 Savybių tempiant nustatymo metodika.....	19
2.6.2 Tapetų (laminatų) atsparumo nusidėvėjimui nustatymo metodika.....	20
2.7 UV atsparumo nustatymo metodika .....	21
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS .....	22
3.1 Polimerų tapetų polimeriniam sluoksniui formuoti parinkimo pagrindimas .....	22
3.2 Kompozicijų struktūros priklausomybė nuo sudėties .....	23
3.2.1 Reologinių savybių priklausomybė nuo polimero tipo.....	23
3.2.2 Terminių savybių priklausomybė nuo kompozicijų sudėties .....	24
3.2.3 Polimero tipo įtaka mechaninėms savybėms.....	25
3.2.4 EOC-1 polimero kiekio įtaką LDPE kompozicijos mechaninėms savybėms tempiant...26	
3.3 Užpildo įtaka polimero kompozicijos savybėms .....	27
3.3.1 Užpildo tipo ir kiekio įtaka polimero kompozicijos struktūrai.....	28
3.3.2 Užpildo kiekio ir tipo įtaka mechaninėms savybėms .....	28
3.4 Skirtingos prigimties laminatų tapetams palyginimas .....	31

3.4.1 Lakiųjų komponentų emisija .....	31
3.4.2 Laminatų mechaninių savybių tyrimas.....	32
3.4.3 Laminatų atsparumo nusidėvimui tyrimas.....	32
3.4.4 Laminatų atsparumo UV spinduliuotei tyrimas.....	34
IŠVADOS .....	36
LITERATŪROS SĄRAŠAS .....	37
1 PRIEDAS. DSK kreivės .....	40
2 PRIEDAS. Statistinės analizės rezultatai.....	42
3 PRIEDAS. Tempimo kreivės .....	43

Genčiūtė, A. Sienų tapetų ekologiškos polimerinės dangos sukūrimas ir tyrimas. Magistro baigiamasis projektas / vadovas Prof. dr. Virginija Jankauskaitė; Kauno technologijos universitetas, Mechanikos inžinerijos ir dizaino fakultetas, Medžiagų inžinerijos katedra.

Kaunas, 2015. 53 psl.

## SANTRAUKA

Šiuo metu didžiąją dalį tapetų rinkos sudaro gaminiai iš neaustinės medžiagos arba popieriaus, padengti plastifikuotu polivinilchloridu (PVC). PVC turi geras mechanines ir fizikines savybes, kurias išlaiko netgi lauko sąlygomis eksploatuojamuose gaminiuose. Tačiau tapetai padengti plastizoliu savo sudėtyje turi toksiškų ftalatinių plastifikatorių, kurie laikui bėgant iš gaminio migruoja į jo paviršių, o po to į aplinką.

Šio *darbo tikslas* – sukurti ir ištirti tapetų viršutinį polimerinį sluoksnį, kuris būtų tinkamas šiuo metu naudojamai dekoravimo technologijai bei savo sudėtyje neturėtų žmogaus sveikatai ir aplinkai žalingų medžiagų, bet būtų atsparus plovimui ir aplinkos poveikiams. Taip pat šios kompozicijos kaina neturėtų labai skirtis nuo šiuo metu naudojamo PVC plastikato kainos.

Darbe atlikta polimerų, kurie galėtų tikti tapetų viršutinio polimerinio sluoksnio gamybai teorinė analizė. Ištyrus jų reologines ir mechanines savybes buvo pasirinkti naudoti žemo tankio polietileno (LDPE) ir oktano etileno kopolimerų (EOC-1) mišinius bei etileno oktano elastomerą (EOE). Tačiau terminiai tyrimai parodė, kad sumaišius daugiau nei 10 % EOC-1, susidaro nehomogeniški junginiai. Be to norint, gauti gerų mechaninių savybių LDPE:EOC-1 kompozicijas būtina naudoti ne mažiau nei 60 % EOC-1 polimero. Todėl nuspręsta tolimesnius tyrimus atlikti su EOE polimeru, kuris turi nedidelį tampros modulį. Nustatyta, kad pridėjus dispersinių užpildų pagerėja EOE mechaninės savybės. Naudoti užpildai – skirtingų dalelių dydžių dolomitas ir kalcio karbonatas, kurio dalelės yra padengtos, tolygiai pasiskirsto polimerinėje matricoje ir sudaro homogeniškas kompozicijas.

Darbo metu palygintos naujai sukurtų ir standartinių plastizolinių tapetų laminatų eksploatacinės savybės: atsparumas UV spinduliuotei, atsparumas nusidėvimui ir mechaninės savybės. Nustatyta, jog siūlomi tapetai, priešingai negu viniliniai tapetai, neišskiria lakiųjų komponentų.

Genčiūtė, A. Development and Investigation of Ecological Wallpaper Polymer Coating.  
Master final project/ supervisor Prof. dr. Virginija Jankauskaitė; Kaunas University of  
technology, Mechanical Engineering and Design Faculty, Department of Material Engineering.

Kaunas, 2015. 53 psl.

## ABSTRACT

Vinyl wallpapers are most popular in the nowadays wallpaper market. It is made out of non-woven or paper coated with plasticized polyvinyl chloride (PVC). PVC has very good mechanical and physical properties, these properties stays even if products are exploited outside. But plasticized polyvinyl chloride contains toxic phthalate plasticizers, which later migrate to the environment.

**Project goal**– develop and investigate polymer coating layer, which would be suitable for standard wall coverings printing technology, but would not contain any harmful or toxic components. Also would be resistant for washing and environment impact. This new polymer coating should fit the same price range as PVC.

During research it was made theoretical analyses of suitable polymers for top layer of wallpapers. After rheological and mechanical analyses it was decided to use low density polyethylene (LDPE) and octane-ethylene copolymer (EOC-1) blends and ethylene octane plastomer (EOE). However thermal analyses showed that when blend contains more than 10 % EOC-1 blends are not homogenous. Also to reach the properties of EOE polymer it is required 60 % of EOC-1, so for further experiments it was decided to use EOE, which also has low tensile modulus. It was found that adding disperse fillers improve EOE mechanical properties. Fillers as dolomite, dolomite with smaller particles and coated calcium carbonate, disperse well in the polymer matrix and form homogenous compounds.

During the project exploited properties: resistant to sunlight, wear resistant and mechanical properties, of developed and standard plastisols laminates were compared. Also it was found that developed wallpapers do not contain any vapour components contrary to vinyl wallpapers.

## IVADAS

Šiuo metu didžiąją dalį tapetų rinkos sudaro gaminiai, pagaminti iš neaustinės medžiagos, padengtos plastifikuotu polivinilchloridu (PVC). PVC turi geras mechanines ir fizikines savybes, kurias išlaiko netgi lauko sąlygomis eksploatuojamuose gaminiuose. Todėl PVC yra vienas populiariausių plastikų, kurio gamybos apimtys siekia net 30 000 000 tonų per metus.

Tačiau PVC yra vienas iš sunkiausiai gamtoje yrančių polimerų, o jo grįžtamajam perdirbimui yra reikalinga sudėtinga technologija bei įranga. Todėl šiuo metu didžioji dalis PVC gamybos ar municipalinių atliekų yra tiesiog išmetamos į sąvartynus, kuriuose jos nesuyra ir teršia aplinką.

Plastifikatoriaus naudojimas PVC plastikatuose ir plastizoliuose yra kita didžiulė problema. Tapetai padengti plastizoliu, savo sudėtyje turi toksiškų ftalatinių plastifikatorių, kurie laikui bėgant iš gaminio migruoja į jo paviršių, o po to į aplinką.

Šio *darbo tikslas* – sukurti ir ištirti tapetų viršutinį polimerinį sluoksnį, kuris būtų tinkamas šiuo metu naudojamai dekoravimo technologijai bei savo sudėtyje neturėtų žmogaus sveikatai ir aplinkai žalingų medžiagų, bet būtų atsparus plovimui ir aplinkos poveikiams. Viršutiniam sluoksniui pasiūlyta nauja kompozicija taip pat neturėtų labai skirtis kainos atžvilgiu nuo šiuo metu naudojamo PVC plastikato.

Darbo tikslui pasiekti, reikia atlikti šiuos *uždavinius*:

- Parinkti aplinkai nežalingus polimerus, tinkamus tapetų polimeriniams sluoksniams formuoti.
- Sudaryti polimerines kompozicijas, pasižyminčias geromis mechaninėmis ir atsparumo įvairiems aplinkos poveikiams savybėmis.
- Ištirti tapetų polimerinių kompozicijų technologines charakteristikas.
- Nustatyti efektyvius tapetų polimerinio sluoksnio formavimo parametrus.
- Atlikti naujų ir esamų tapetų savybių palyginamąją analizę.

Darbas buvo atliktas įmonėje UAB „Veika“, Vilnius, Lietuva.





# LITERATŪROS APŽVALGA

## 1.1 Tapetų tipai ir gamybos technologijos

Žmonės nuo senų laikų norėjo puošti sienas, dar akmens amžiuje ant sienų buvo piešiama anglimi. Vėliau, kai žmonės pradėjo statyti namus, imta dekoruoti namų sienas. Europoje pirmieji tapetai pasirodė dar trilyktame amžiuje, tai buvo šventųjų paveikslų ikonos, dar vadinami „domino popieriumi“ [17]. Renesanso laikotarpiu tapetai ypač išpopuliarėjo, nes žmonės vis daugiau dėmesio skyrė gyvenamosios aplinkos gražinimui. Tačiau iki pat aštuoniolikto amžiaus tapetai buvo turtingųjų privilegija. Šio amžiaus pabaigoje, 1785 m. Christophe-Philippe Oberkampf išrado pirmąją spausdinimo ant popieriaus mašiną, o neužilgo 1799 m. Louis-Nicolas Robert užpatentavo nepertraukiamo spausdinimo ant popieriaus mašiną. Po šių išradimų tapetai dar labiau išpopuliarėjo, nes tapo prieinami viduriniajai klasei [1]. Tapetai išliko populiariūs ir iki šių dienų, bet žymiai pasikeitė jų gamybos technologija bei dizainas.

Šiuo metu rinkoje populiariausi yra trijų rūšių tapetai: popieriniai, akriliniai ir viniliniai (1.1 pav.).



a

b

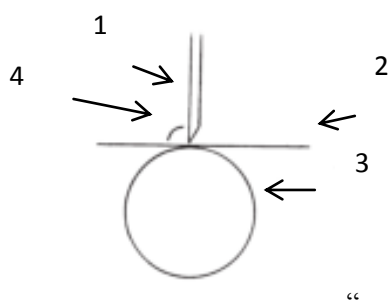
c

**1.1 pav.** Tapetų rūšys: a – popieriniai, b – akriliniai, c – viniliniai

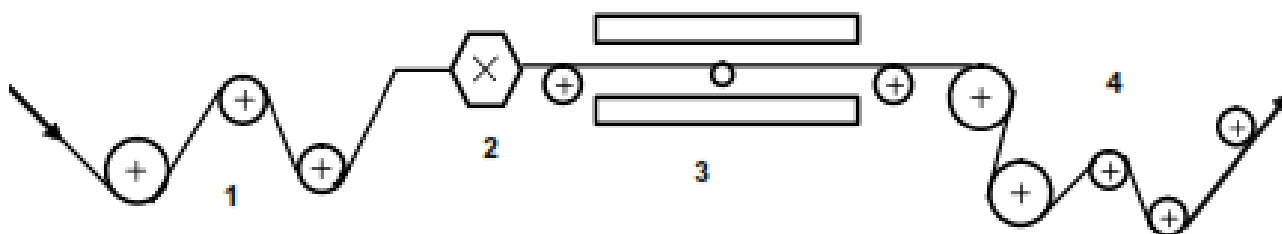
Popieriniai tapetai yra sudaryti iš vieno arba kelių popieriaus sluoksnių. Šie tapetai neteršia aplinkos, yra lengvai perdirbami, nesudėtingas jų gamybos procesas, o jų kaina nėra aukšta. Tačiau šie tapetai yra neatsparūs plovimui bei aplinkos veiksniams (saulės šviesai, drėgmei, kt.). Akriliniai tapetai yra sudaryti iš popieriaus arba neaustinės medžiagos pagrindo ir akrilinės dangos. Jie taip pat yra nekenksmingi aplinkai ir atsparūs aplinkos poveikiui. Tačiau šie tapetai yra brangūs ir neatsparūs plovimui. Šiuo metu rinkoje populiariausi yra viniliniai tapetai, kurie sudaryti iš popieriaus arba neaustinės medžiagos pagrindo ir polivinilchloridinės kompozicijos dangos. Ši polimerinė kompozicija yra sudaryta iš polivinilchlorido (PVC), aromatinių ar riebiųjų rūgščių plastifikatorių, tirpiklių bei kitų priedų

[1]. Vinilinių tapetų populiarumą lėmė jų nedidelė kaina, plovimo galimybė ir atsparumas aplinkos poveikiui. Nepaisant visų privalumų, pastarieji tapetai yra kenksmingi aplinkai, nes PVC yra vienas ilgiausiai skylančių polimerų bei dėl jų gamyboje naudojamų kenksmingų tirpiklių ir plastifikatorių, kurie eksploatacijos metu migruoja į gaminio paviršių. Jau kelis dešimtmečius yra bandoma sukurti PVC plastizolines kompozicijas su mažesne plastifikatorių migracijos geba arba sukuriant nekenksmingus plastifikatorius [29].

Viniliniai tapetai yra gaminami šlapiuoju dengimu, ant pagrindo suformuojant polimerinę (plastizolinę) reikiamo storio dangą, naudojant peilius ar Majerio strypus [1]. Dažniausiai plastizolių dangų formavimui naudojamas peilio virš veleno dengimo būdas (1.3 pav.). Šlapijojo dengimo proceso schema yra pateikta 1.4 pav. [1].



**1.3 pav.** Dengimu peiliu virš veleno schema: 1 – peilis, 2 – pagrindas, 3 – velenas, 4 – plastizolis



**1.4 pav.** Šlapijojo dengimo schema: 1 – popieriaus kreipiamųjų velenų sistema; 2 – dengimo galvutė; 3 – džiovinimo kamera; 4 – susukimo sekcija

Šlapijojo dengimo procesas susideda iš keturių arba penkių stadijų. Visų pirma pagrindas yra išvyniojamas ir tada kreipiančiųjų velenų pagalba pasiekia padengimo galvutę. Vėliau padengtas popierius patenka į džiovinimo kamerą, kurioje vyksta plastizolio želatinizacija. Vėliau velenų pagalba išdžiuvęs popierius, padengtas želiuotu plastizoliu, yra susukamas ir ant jo spausdinimas yra atliekamas kitoje sekcijoje arba iš karto nukreipiamas į spausdinimo sistemą. Spausdinimo metu velenais (pvz., graviruotu velenu), šilkografine arba rotorine spauda yra suformuojamas norimas tapetų dizainas ir galiausiai tapetai susukami į rulonus.

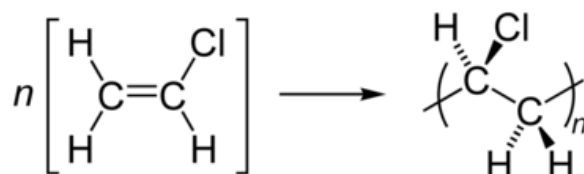
Viena iš naujausių ekologiškų tapetų rinkoje tendencijų yra tapetai mineralų pagrindu [18]. Šie tapetai yra gaminami sumaišant mineralus, rišiklius ir vandenį [18]. Vėliau gautu mišiniu popierius yra dengiamas 7 sluoksniais [18]. Šių tapetų lakiųjų komponentų emisija yra 50 kartų mažesnė nei standartinių vinilinių tapetų [18].

Kita tendencija teptų rinkoje yra išmanieji tapetai. „Omnova Wallcoverings Ltd“ 2002 metais užpatentavo tapetus, kurie sumažina energijos sąnaudas šildant arba šaldant patalpas [40]. Prie išmaniųjų tapetų priskiriami tapetai, kuriuose yra elektrai laidžių pluoštų, kurie perduoda signalus [41].

## 1.2 Polimerai tapetų gamyboje

Polivinilchloridas yra vienas plačiausiai naudojamų plastikų. Jo patraukli kaina ir geros mechaninės savybės lėmė jo populiarumą įvairiuose srityse nuo medicininių reikmenų iki elektronikos prietaisų [26]. Taip pat dėl gerų eksploatacinių savybių šis plastikas yra plačiai naudojamas lauko ir vidaus apdailos gaminiams [26].

Polivinilchloridas yra gaunamas laisvos radikalinės polimerizacijos metu iš vinilo chlorido metu, kuri yra pateikta 1.2 pav. [39]



1.2 pav. PVC polimerizacija

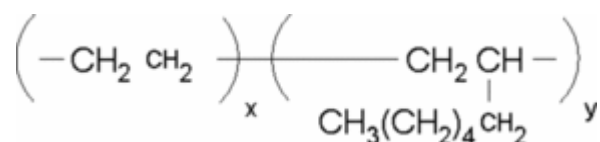
Kaip matyti iš 1.2 pav. polimere vyrauja stipri chloro ir vandenilio atomų tarpusavio sąveika, dėl kurios polimerui yra būdingas didelis kietumas ir standumas. Taigi norint iš trapios ir kietos medžiagos gauti lanksčias dangas būtina naudoti plastifikatorius. Plastizolių gamybai yra naudojami skysti plastifikatoriai, kurie yra maišomi su PVC milteliais ir tirpikliais [1]. Plastifikatoriai taip pat yra reikalingi klamos reguliavimui bei kitoms savybėms, kurios yra lemiamos dangos formavimo metu (pvz.: vilgumas) [1]. Tačiau netgi po tapetų panaudojimo, t.y. tuo metu kai jie jau išklijuoti ant sienų iš jų plastifikatoriai migruoja į gaminio paviršių ir tada į aplinką. [28]. Plastikų migracija labai priklauso nuo molekulinės masės, kuo ji didesnė tuo migracija yra mažesnė, taip pat migraciją lemia plastifikatorių poliškumas [28]. Dažniausiai yra naudojami ftalatai, diisonil ftalatas (DINP) bei di(2-etilheksil)-ftalatas (DEHP) [28]. Pastarieji plastifikatoriai yra žalingi aplinkai ir žmogui, nes yra kancerogenai. Atlikti tyrimai parodė, jog šie plastifikatoriai sukelia vėžį pelėms ir žiurkėms [29]. Nuo 1998 m. Europos

Sjungos komisijos nutarimu šių plastifikatorių naudojimas yra ribojamas žaislų, skirtų vaikams iki 3 metų, gamyboje [29].

Viena iš alternatyvų tapetų pagrindo gamyboje – poliolefinai, kurie taip yra termoplastikai [11]. Laminavimas poliolefinais yra plačiai naudojamas pakavimo srityje. Dažniausiai polietilenu yra padengiamas kartonas ar popierius, norint apsaugoti pakuotę nuo aplinkos poveikio arba popierines pakuotes pritaikant skysčių pakavimui, pvz., sulčių ar pieno produktų tara [27, 2]. Tačiau šiam pakavimui yra naudojami ploni – iki 20 μm polimero sluoksniai [2]. Pastaruoju metu ypač plačiai yra naudojamas polimerų modifikavimas, juos sumaišant, norint pakeisti polimerų mechanines savybes [24]. Dažniausiai šis metodas yra taikomas automobilių pramonėje trapiems polimerams, tokiems kaip polipropilenas, poliamidas arba pieno rūgšties polimeras (PLA), pagerinant atsparumą smūgiams [3, 4, 26, 8, 9]. Elastomerai arba gumos turi savybę sugerti smūgio energiją. Šios medžiagos pasižymi labai žemu tampros modulių [3, 4, 9]. Dažniausiai smūgio atsparumo didinimui naudojamos medžiagos yra pateiktos 1.1 lentelėje [9].

Iš 1.1 lentelės matyti, jog poliolefinams yra naudojami penkių rūšių smūgio atsparumo didinimo medžiagos, tačiau iš literatūros šaltinių yra žinoma, jog poliolefinai su poliolefinų elastomerais/plastomerais sudaro homogeniškas kompozicijas [3, 4, 5, 26, 8, 9].

Poliolefinų elastomerai gaunami iš oktano, buteno ir etileno monomerų radikalinės polimerizacijos būdu [3,4]. 1.3 pav. yra pateiktas oktano etileno kopolimeras.



**1.3 pav.** Oktano etileno kopolimeras [3]

Priklausomai nuo etileno oktano kopolimero kiekio galima gauti dvi arba vieną stiklėjimo ir lydymosi temperatūras [25]. Didelio tankio polietilenas (HDPE) ir oktano etileno kopolimerai esant lydalu būsenoje sudaro homogeninę kompoziciją ir iš diferencinės skenuojančios kalorimetrijos kreivių matome, jog kompozicijos, turinčios ne daugiau kaip 30 proc. Etileno oktano kopolimero sudaro homogeniškas kompozicijas palaikius jas 3 minutes 170 °C [5]. Susidarant homogeniškomis kompozicijoms taip pat daug ženkliu kinta mechaninės savybės. Įvedus etileno kopolimerus į poliolefinų kompozicijas pastebimas ženklus modulio sumažėjimas [4]. Sumaišant tokius poliolefinus kaip polipropilenas su poliolefiniais elastomerais pastebimas ženklus mechaninių savybių pokytis [24, 26, 8], stipris tempiant ir

tampros modulis ženkliai sumažėjo [4], o atsparumas smūgiams gerokai padidėjo, tačiau ištįsa tempiant pasikeitė nežymiai apie 10 proc. [24]. Tačiau ryškūs pokyčiai pastebimi kai elastomero koncentracija yra didesnė nei 20-25 proc. [24].

**1.1 lentelė.** Smūgio atsparumo didinimui naudojamos medžiagos [8].

<b>Nr.</b>	<b>Polimeras</b>	<b>Smūgio atsparumą didinantis polimeras</b>
1.	PVC	ABS
2.		ASA
3.		MBS
4.		Akrilas
5.		CPE
6.		NBR
7.	Poliesteriai/HIPS	SBS/SEBS
8.	Poliolefinai	SEBS
9.		EPDM
10.		Poliolefinų elastomerai/plastomerai
11.		Nereaktyvūs modifikuoti poliolefinai
12.		Tinklintas poliakrilatas
13.	Poliamidai	MA-modifikuota EPDM
14.		MA modifikuota SEBS
15.		Jonomerai
16.		Reaktyvūs modifikuoti poliolefinai
17.	Polikarbonatai	Polikarbonatai
18.	Poliesteriai	MA modifikuotas SEBS
19.		Reaktyvūs modifikuoti poliolefinai
20.		GMA modifikuoti etileno- akrilato kopolimerai

Priklausomai nuo etileno oktano kopolimero kiekio galima gauti dvi arba vieną stiklėjimo ir lydymosi temperatūras [25]. Didelio tankio polietilenas (HDPE) ir oktano etileno kopolimerai esant lydalų būsenoje sudaro homogeninę kompoziciją ir iš diferencinės skenuojančios kalorimetrijos kreivių matome, jog kompozicijos, turinčios ne daugiau kaip 30 proc. Etileno oktano kopolimero sudaro homogeniškas kompozicijas palaikius jas 3 minutes 170 °C [5]. Susidarant homogeniškomis kompozicijoms taip pat daug ženkliau kinta mechaninės savybės. Įvedus etileno kopolimerus į poliolefinų kompozicijas pastebimas ženklus modulio sumažėjimas [4]. Sumaišant tokius poliolefinus kaip polipropilenas su poliolefiniais elastomerais pastebimas ženklus mechaninių savybių pokytis [24, 26, 8], stipris tempiant ir tampros modulis ženkliai sumažėjo [4], o atsparumas smūgiams gerokai padidėjo, tačiau ištįsa tempiant pasikeitė nežymiai apie 10 proc. [24]. Tačiau ryškūs pokyčiai pastebimi kai elastomero koncentracija yra didesnė nei 20-25 proc. [24].

Kitas būdas pakeisti polimero savybes yra naudoti užpildūs. Dažniausiai užpildai polimeruose yra naudojami norint pagerinti jų savybes (mechanines, termines, elektrines) [19, 36]. Taip pat užpildai dažnai yra naudojami norint pagaminti pigesnę gaminį [19]. Dažniausiai užpildai būna [21]:

- Dispersiniai;
- Pluoštiniai

Polieolefinams yra naudojami šie dispersiniai užpildai [19,11]: silicio dioksidas, kaolinas, talkas, kalcio karbonatas, dolomitas.

Esant užpildo koncentracijai iki 30 %. Nėra susiduriama su gaminimo proceso problemomis taip pat mechaninės savybės pradeda ženkliai keistis esant koncentracijai virš 30 % [37, 38].

Užpildai taip pat mažina kompozicijų terminio išsiplėtimo koeficientą (CTE) [32]. Užpildo kiekis turi daug didesnę įtaką terminio išsiplėtimo koeficientui, negu jo dalelių forma [31]. Didinant užpildo koncentraciją mažėja terminio išsiplėtimo koeficientas [33, 34, 36]. Didžiausias terminio išsiplėtimo koeficiento kritimas stebimas ties 30 % užpildo, kai užpildo kiekis siekia 40 % ar 50 % Nuo masės, CTE mažėja, bet nebe taip ženkliai. [35] Užpildai pasižymi didesniu Jungo moduliu ir mažesniu terminio išsiplėtimo koeficientu. [36].

Polieolefinų ir celiuliozės (iš kurios yra pagamintas popierius adhezinės savybės nėra puikios ir dažniausiai naudojami surišėjai, turintys tiek polines tiek nepolines grupes (Pvz. Maleik anhidrido rūgštis), bet pagerinti adhezinės savybes galima ir užpildų pagalba kartais užpildai gali būti naudojami ir adhezinėms savybėms pagerinti [20].

Atlikta literatūros apžvalga rodo, jog yra didžiulis poreikis ekologiškiems tapetams. Taip pat matyti, jog oktano etileno kopolimerai arba jų naudojimas poliolefinų mišiniuose galėtų būti puiki alternatyva šiuo metu naudojamiems plastizoliams. Dėl šios priežasties buvo tikslinga ištirti oktano etileno kopolimerų įtaką poliolefinų mišiniuose. Iš pateiktos apžvalgos galima teigti, jog užpildai gali sumažinti kompozicijos terminio išsiplėtimo koeficientą, pagerinti mechanines savybes bei adheziją todėl, remiantis atlikta apžvalga, buvo tikslinga ištirti užpildų įtaką oktano etileno kopolimerų kompozicijoms.

## 2. TYRIMO METODOLOGIJA

### 2.1 Tyrimo medžiagos

Polimerinių kompozicijų paruošimui buvo naudojami polimerai, kurių savybės yra pateiktos 2.1 lentelėje. Parinkti polimerai pasižymi skirtingomis tampros (Jungo) modulio vertėmis, nuo kurių priklauso bandinių deformacinės savybės, t.y. standumas, bei skirtingomis reologinėmis savybėmis, kurios įtakoja polimerų perdirbimo procesą ir jų sukibimo su substratu kokybę (mechaninę adheziją).

2.1 lentelė. Polimerų pagrindinės charakteristikos

Eil. Nr.	Polimeras	Žymėjimas	Jungo modulis $E_j$ , MPa	Lydimosi temperatūra $T_{lyd}$ , °C	Tankis $\rho$ , g/cm <sup>3</sup>	Lydalo takumo indeksas $\alpha$ , g/10 min
1	Žemo tankio polietilenas	LDPE	120	104	0,914	22
2	Linijinis žemo tankio polietilenas	LLDPE	-	121	0,904	4
3	Etileno-okteno kopolimeras	EOC-1	4,5	39	0,857	1
4	Etileno-okteno kopolimeras	EOC-2	30,6	81	0,885	30
5	Etileno -okteno elastomeras	EOE	24	74	0,882	10

Tyrimo metu polimerinių kompozicijų paruošimui taip pat buvo naudojami užpildai, kurių savybės yra pateiktos lentelėje 2.2. Parinkti užpildai pasižymi skirtingais dalelių dydžiais.

2.2 lentelė. Užpildų pagrindinės charakteristikos

Eil. Nr.	Užpildas	Žymėjimas	50 % dalelių dydis, $\mu\text{m}$	98 % dalelių dydis, $\mu\text{m}$	Tankis, g/cm <sup>3</sup>
1	Dolomitas	D1	7	25	2,85
2	Dolomitas	D2	2,9	12,5	2,85
3	Kalcio karbonatas dengtas cinko stearatu	K3	3,1	17	2,71

Užpildai buvo naudojami norint sumažinti gaminio kainą bei polimerų terminį plėtimosi koeficientą.

## 2.2 Kompozicijų paruošimo metodika

Tyrimo metu naudotos plastikų kompozicijos buvo paruoštos PolyLab QC („Thermo Scientific“, JAV) maišytuvu-reometru su „Banbury“ tipo rotoriais, kurių vaizdai yra pateikti 2.1 pav. Visos kompozicijos buvo ruošiamos maišant 8 -10 min  $50 \text{ min}^{-1}$  greičiu  $110^{\circ}\text{C}$  ir  $130^{\circ}\text{C}$  temperatūrose (priklausomai nuo medžiagos lydymosi temperatūros). Kompozicijos buvo sudaromos atsižvelgiant į polimerų tampros modulį, t.y. pridedant polimero, turinčio mažą modulį, į polimerą, turintį didelį modulį. Taip pat buvo sudaromos kompozicijos su skirtingais užpildais ir skirtingais jų kiekiais. Naudotų kompozicijų sudėtys pateiktos 2.3 lentelėje.



a



b

2.1 pav. PolyLab QC (Thermo Scientific) maišytuvas-reometras (a), „Banbury“ tipo rotoriai (b)



### 2.3 lentelė. Tyrimams paruoštų kompozicijų sudėtis

Eil. Nr.	Kompozicijų sudėtis, mas. %
1	LDPE
2	LLDPE
3	EOC-1
4	EOC-2
5	EOE
6	LDPE:EOC-1=34:66
7	LDPE:EOC-1=50:50
8	LDPE:EOC-1=66:34
9	LDPE:EOC-1=85:15
10	EOE:LDPE=80:20
11	EOE:LDPE=90:10
12	EOE:D1=70:30
13	EOE:D1=60:40
14	EOE:D1=50:50
15	EOE:D2=70:30
16	EOE:D2=60:40
17	EOE:D2=50:50
18	EOE:K3=70:30
19	EOE:K3=60:40
20	EOE:K3=50:50

#### 2.3 Plėvelių formavimo ir laminavimo metodika

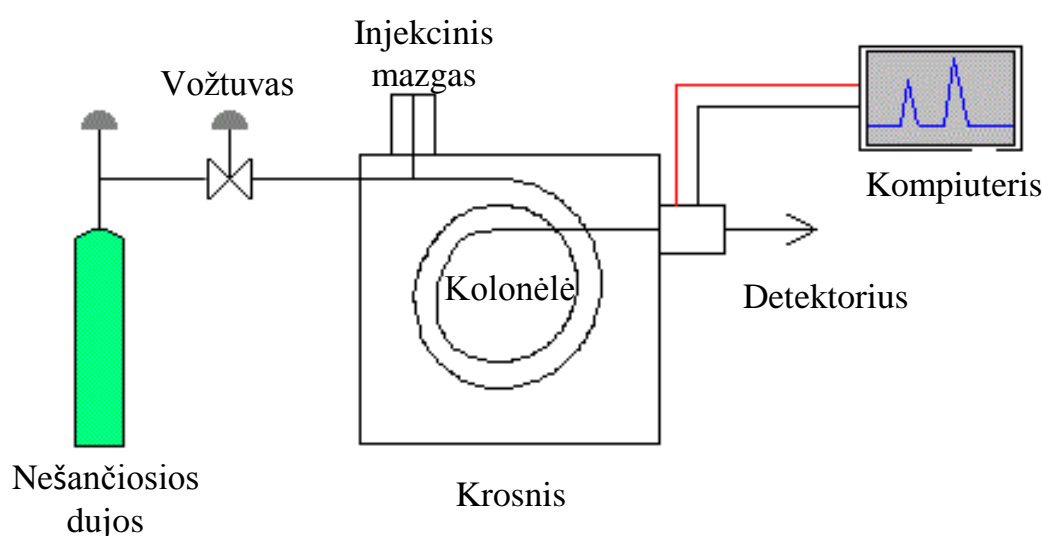
Laisvos plėvelės (0,15 – 0,20 mm storio) buvo formuojamos 4 – 9 min hidrauliniu presu ATP (Hydraulik AG, Šveicarija), 110°C temperatūroje, esant 100 bar slėgiui. Šiuo presu suformuotos laisvos plėvelės taip pat buvo prilaminuojamos prie popierinio pagrindo, esant 110°C temperatūrai ir 100 bar slėgiui bei 1–3 min trukmei.



2.2 pav. ATP (Hydraulik AG) hidraulinis presas

#### 2.4 Lakiųjų komponentų nustatymo metodika

Lakieji komponentai, esantys polimerinėse kompozicijose, buvo nustatomi dujų chromatografu Trace GC Ultra („Thermo Scientific“, JAV), kurio schema yra pateikta 2.3 paveiksle.



2.3 pav. Dujų chromatografo schema

Buvo naudojamas automatinis mėginių paėmėjas TriPlus RSH („Thermo Scientific“, JAV) bei chromatografinė kolonėlė TG-5MS (Thermo Scientific), kurios ilgis – 30 m, skersmuo – 0,25 mm. Užpildu naudotas 5%-95% fenil-metilsiloksanas (MS-5), padengimo storis buvo 1,0  $\mu\text{m}$ . Kaip nešančiosios dujos buvo naudojamas 99,999 % grynumo helis, kurių srauto greitis siekė 1,5 ml/min. Prieš injekciją į dujų chromatografo kamerą bandinys 1 h buvo

laikomas 100 °C temperatūroje. Tada buvo paimtas 0,5 ml tūrio mėginys. Dujų chromatografo schema yra pateikta 2.3 paveiksle.

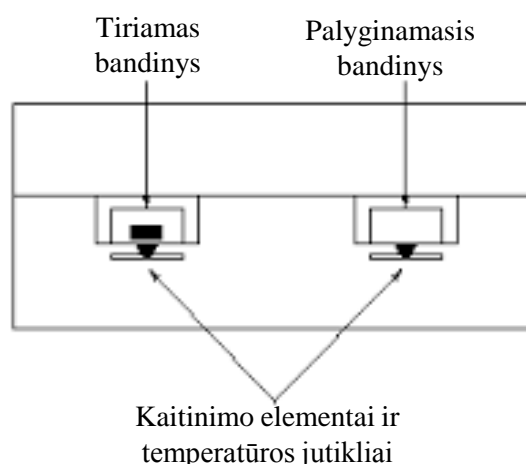
## 2.5 Strukūriniai tyrimo metodai

### 2.5.1 Optinė mikroskopija

Užpildo dalelių dispersiškumui nustatyti buvo naudojamas atspindinčios ir praeinančios šviesos optinis mikroskopas Biolam I („LOMO“, Rusijos Federacija) ir filmavimo kamera Moticom 2300 („Motic“, Kinija). Programos „Motic“ pagalba buvo matuojami užpildo aglomeratų dydžiai.

### 2.5.2 Terminė analizė

Kompozicijų terminių savybių nustatymui buvo naudojamas diferencinis skenuojantis kalorimetras DSC 8500 („Perkin Elmer“, JAV). Bandiniai buvo dedami į aliuminio kiuvetes ir kaitinami iki 140 °C 10 °C/min greičiu, tada atvėsunami iki 20 °C (10 °C/min greičiu) ir vėl kaitinami iki 140 °C tuo pačiu greičiu.



2.4 pav. Diferencinio skenuojančio kalorimetro schema

Iš gautų DSK kreivių, kurių viena yra pateikta 2.5 pav., buvo nustatomos kompozicijos kristalizacijos ir atskirų jos komponentų lydymosi temperatūros.

## 2.6 Mechaninių savybių nustatymo metodika

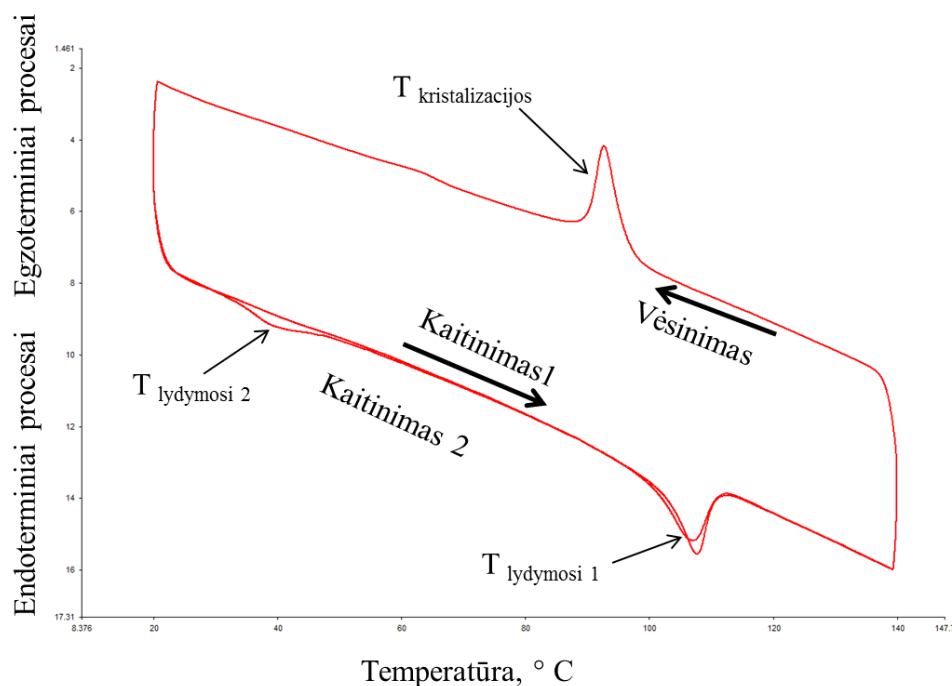
### 2.6.1 Savybių tempiant nustatymo metodika

Mechaninės savybės buvo nustatomos vienašio tempimo būdu universalio tempimo mašina H 10KT („Tinius Olsen“, Anglija) bandant dvigubo kastuvėlio formos bandinius pagal LST EN ISO 527 standartą *Plastikai. Tempiamųjų savybių nustatymas*. Bandinio darbinės zonos matmenys buvo 50 mm × 4 mm. Jėga buvo matuojama 250 N dydžio S/T serijos jėgos jutikliu, leidžiančiu užtikrinti 0,5% tikslumą 0,5 N – 250 N intervale ir 1% tikslumą 0,25N –

0,5N intervale. Mašinos apatinio veržtuvo judėjimo greitis buvo 50 mm/min. Bandymų metu programinės įrangos *Horizon* pagalba buvo užrašoma jėgos – poslinkio kreivė. Bandymo metu buvo nustatyta santykinė deformacija trūkimo metu, stipris tempiant bei tampros (Jungo) modulis pagal formulę:

$$E_J = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}, \quad (2.1)$$

čia  $\sigma_1$  – įtempiai, esant deformacijai  $\varepsilon_1 = 0,0005$ ;  $\sigma_2$  – įtempiai, esant deformacijai  $\varepsilon_2 = 0,0025$ .



**2.5 pav.** Vieno tyrimo metu gauta DSK kreivė.

### 2.6.2 Tapetų (laminatų) atsparumo nusidėvėjimui nustatymo metodika

Tapetų, kurie gaunami prie popieriaus pagrindo prilaminuojant polimero plėvelę, atsparumas nusidėvėjimui buvo atliekamas pagal standartą LST EN ISO 11998 *Dažai ir lakai. Dangų atsparumo drėgnajam šveitimui ir valymui nustatymas*, nustatant masės pokytį, pagal formulę:

$$L = \frac{m_1 - m_2}{A} \quad (2.2)$$

čia  $m_1$  – bandinio pradinė masė,  $m_2$  – bandinio masė po bandymo,  $A$  – bandinio plotas.

Atsparumas nusidėvėjimui buvo nustatomas TQC („TQC B.V.“, Nyderlandai) prietaisu. Bandiniai buvo apkrauti 135 g apkrova ir dilinami 200 ciklų, esant 37 ciklų/min greičiui ir 1

ml/min plovimo skysčio purškimo srautui. Dilinimui buvo naudojamos 3M Scotch Brite 7448 („3M“, JAV) kempinėlės.

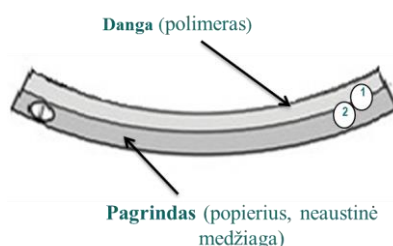
### **2.7 UV atsparumo nustatymo metodika**

UV spinduliuotė buvo sukuriama naudojant intensyvios UV spinduliuotės šaltinį Q-SUN Xe-1 („Q-Lab“, JAV), kuris generuoja 420 μm ilgio bangas. Atsparumas UV apšvitai buvo vertinamas pagal LST EN ISO 105 standartą *Tekstilės medžiagos. Nudažymo atsparumo nustatymas*, esant 1,10 W/m<sup>2</sup> apšvitos intensyvumui. Naudotos „juodosios plokštelės“ temperatūra siekė 50 °C, o drėgnis – 40±10 %.

### 3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

#### 3.1 Polimerų tapetų polimeriniam sluoksniui formuoti parinkimo pagrindimas

Šiuo atveju bus naudojamas nuo 100  $\mu\text{m}$  iki 200  $\mu\text{m}$  storio polimero plėvelės sluoksnis ir apie 100  $\mu\text{m}$  storio neaustinės medžiagos arba popieriaus sluoksnis. Taigi polimero sluoksnis ir popieriaus sluoksnių storių santykis bus lygus vienam arba virš vieneto. Yra žinoma, jog popieriaus Jungo modulis yra 2 GPa [16] ir terminio išsiplėtimo koeficientas  $10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [16]. O mažo tankio polietileno terminės ekspansijos koeficientas  $10^{-5}$ . Todėl pagal Timošenko gaminys turintis panašaus storio sluoksnius ir sudarytas iš skirtingus terminio išsiplėtimo koeficientus turinčių medžiagų susilenks [6], kaip pateikta 3.1 paveiksle .



**3.1 pav.** Tapeto pagrindas, 1 - polimero danga, 2 – pagrindas

Šį susilenkimą lemia sluoksnių storio santykis, elastingumo modulių santykis, bendras gaminio storis, temperatūros ir terminio išsiplėtimo skirtumai [7] ir jis yra aprašomas formule 1.1 [7]:

$$k_b = \frac{6\Delta T\Delta\alpha(1+m^2)}{h(3(1+m)^2+(1+mn)(m^2+\frac{1}{mn}))} \quad (1.1)$$

čia:  $k_b$  - susilenkimo koeficientas;  $n$  – elastingumo modulių santykis  $E_1/E_2$ ;  $m$  – sluoksnių storio santykis  $t_1/t_2$ ;  $h$  – bendras gaminio storis  $t_1+t_2$ ;  $\Delta T$  – temperatūrų skirtumas  $T - T_0$ ;  $\Delta\alpha$  – terminės ekspansijos koeficientų skirtumas  $\alpha_2-\alpha_1$ ; 1 – dangos sluoksnis; 2 – substrato sluoksnis

Šią formulę taikant dangų padengimui lengviausia yra keisti sluoksnių storį [7], kuomet pagrindas bus storesnis tuo mažiau jį įtakos dangos elastingumo modulis, tačiau dažniausiai pagrindas yra stabilus [7], kaip ir šiuo atveju tapetų gamybos įranga yra pritaikyta tam tikram padengto substrato storiui. Taigi parenkant alternatyvius polimerus didžiausias dėmesys bus skiriamas elastingumo moduliui, terminės ekspansijos koeficientui ir perdurbimo temperatūrai.

Iš literatūros apžvalgos [6, 7] žinome, jog svarbiausias polimero parinkimo kriterijus turėtų būti žemas tamprumo modulis, taip pat jo lydymosi temperatūra neturėtų viršyti  $120^\circ \text{C}$ , jog būtų sklandus dekoravimo procesas. Polimerai: LDPE, LLDPE, EOE, EOC-1 bei EOC-2

buvo parinkti išanalizavus rinkoje siūlomus polimerus. Visų polimerų lydymosi temperatūrą neviršija 120 °C bei jie visi pasižymi mažu tampros moduliui iki 130 MPa.

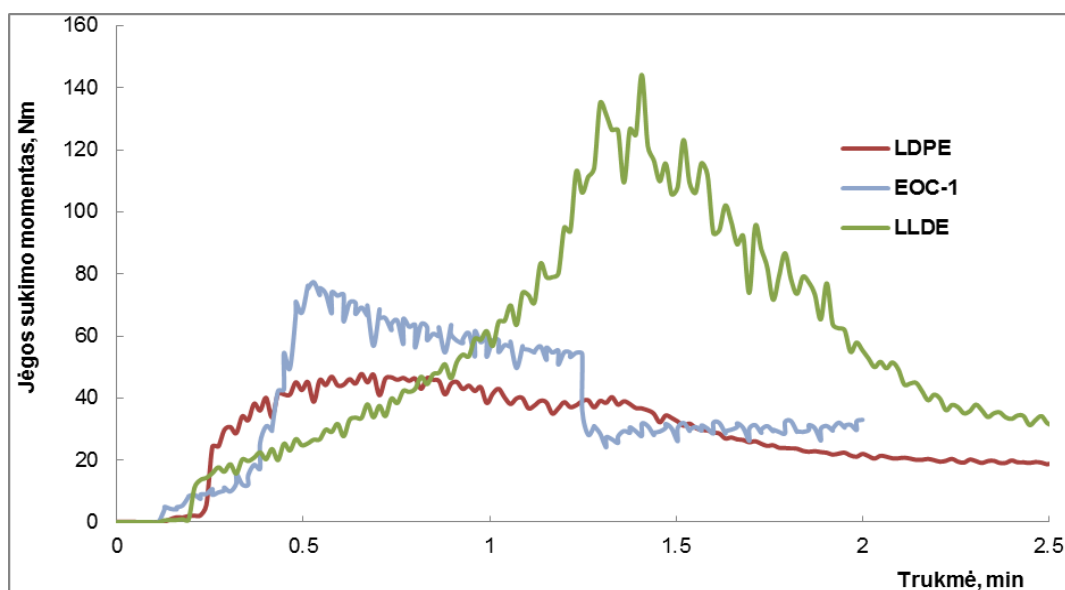
Šiuo metu komerciškai prieinamo tinkamo polimero, kuris turėtų terminio išsiplėtimo koeficientą lygų popierui ir tampros modulį 20 – 40 MPa nėra, dėl šios priežasties lieka tik naudoti polimerų kompozicijas, mažinant jo Jungo modulį, ir naudoti užpildus, kurie sumažintų terminį išsiplėtimo koeficientą.

### 3.2 Kompozicijų struktūros priklausomybė nuo sudėties

#### 3.2.1 Reologinių savybių priklausomybė nuo polimero tipo

Reologinės savybės įtakoja polimero elgseną perdirbimo proceso metu. Nuo reologinių savybių priklauso gamybinių įrengimų (ekstruderio, injekcinio formavimo mašinos ir kt.) projektavimo sprendimai (pvz.: variklio galingumas, sraigto konfigūracija ir ilgis). Šio tyrimo tikslas – palyginti LDPE, LLDPE ir EOC-1 polimerų reologines savybes. Visi šie trys polimerai yra sintetiniai iš etileno monomerų. Tačiau jų reologinės savybės turėtų skirtis, nes jų struktūra yra skirtinga: LLDPE yra linijinės struktūros ir pasižymi daug mažesniu šakotumu negu LDPE. Tuo tarpu EOC-1 polimere dar papildomai yra oktano monomerų. Visi šie polimerai pasižymi skirtingais lydalo takumo  $\alpha$  indeksais: LLDPE atveju  $\alpha = 4$  g/10min, LDPE –  $\alpha = 20$  g/10 min, o EOC-1 –  $\alpha = 1$  g/10min.

Norint išsiaiškinti LDPE, LLDPE ir EOC-1 polimerų reologinę elgseną jų perdirbimo metu, buvo nustatytas jų pasipriešinimo jėgos sukimo momentui vertės (3.2 pav.).



3.2 pav. Įvairių polimerų jėgos sukimo momento kitimas perdirbimo eigoje

Kaip matyti iš pateiktų kitimo kreivių, šių polimerų reologinė elgsena labai skiriasi ir didžiausią įtaką daro ne lydalo takumo indekso dydis. LLDPE jėgos sukimo momentas yra gerokai didesnis, nors jo lydalo takumo indeksas yra 4 kartus didesnis už EOC-1 bei 5 kartus mažesnis už LDPE. Reologinėms savybėms įtakos neturi ir lydymosi temperatūra. LDPE lydymosi temperatūra yra didesnė už EOC-1 (žr. 2.1 lent.), bet EOC-1 jėgos sukimo momentas yra didesnis.

Taigi pagrindinė priežastis, kuri lemia pasipriešinimą jėgos sukimo momentui, yra polimero struktūra, t.y. grandinių šakotumas bei molekulinė masė. Iš 3.2 paveikslo matyti, jog sunkiausiai perdirbamas linijinės struktūros LLDPE.

### 3.2.2 Terminių savybių priklausomybė nuo kompozicijų sudėties

Iš literatūros [4, 5, 8, 9, 24, 25, 28] duomenų seka, jog paprasčiausias būdas pakeisti polimero mechanines savybes yra kito polimero, kuris pasižymi norimomis savybėmis, įmaišymas. Pvz.: norint sumažinti polimero tampros modulį jis turi būti modifikuojamas kitu polimero su mažesniu tampros moduliu.

Tyrimo tikslas – nustatyti lydymosi ir kristalizacijos temperatūrų priklausomybę nuo kompozicijos sudėties. Iš literatūros [4, 5, 8, 9, 28] yra žinoma, jog polimerinių kompozicijų homogeniškumą galima nustatyti diferencine skenuojančia kalorimetrijos (DSK) pagalba iš smailių smailių kiekio ir jų padėties. Jei polimerai tarpusavyje maišosi ir yra gaunama homogeniška kompozicija, kreivėje bus matoma tik po vieną lydymosi ir kristalizacijos procesus atitinkančias smailes. Tuo tarpu, jei polimerai yra nesuderinami ir nesudaro homogeniškos kompozicijos bus matyti dvi lydymosi temperatūras atitinkančios smailės.

Tyrimo metu gautos tirtų polimerų ir jų kompozicijų kristalizacijos ir lydymosi temperatūros yra pateiktos 3.1 lentelėje ir 1 priede. Kaip matyti iš pateiktų duomenų, EOE sudėtyje esant nedideliame LDPE kiekiui (10 mas.%), DSK kreivėje matoma tik viena lydymosi temperatūros smailė. LDPE:EOC-1 kompozicijos komponentai yra tarpusavyje nesuderinami, nes į LDPE įmaišius net nedidelį EOC-1 kiekį matyti dvi endoterminės smailės, atitinkančios kiekvieno polimero lydymosi temperatūras.

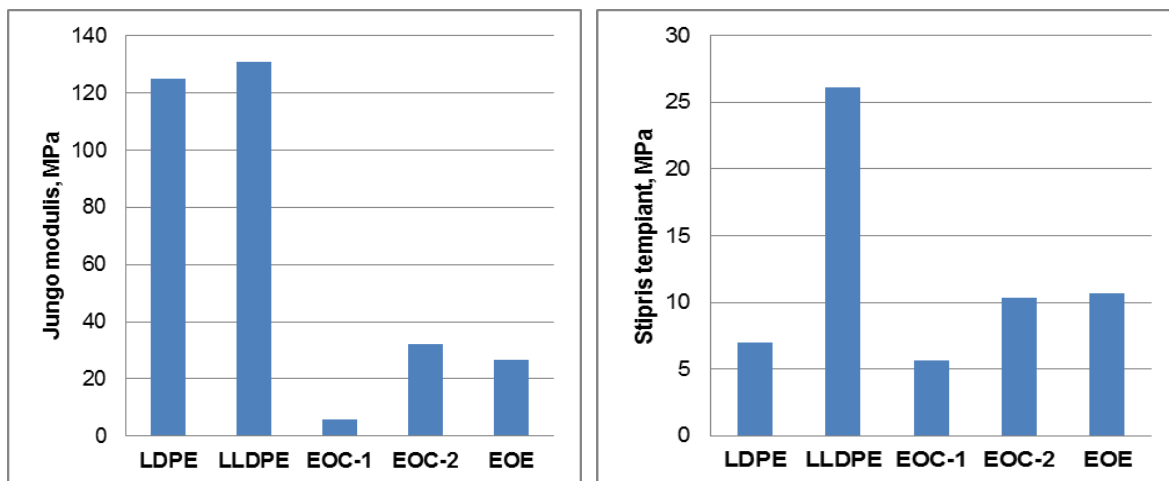
**Lentelė 3.1.** Kompozicijų kristalizacijos ir lydymosi temperatūros

Kompozicijos sudėtis, mas. %	$T_{krist}$ , °C	$T_{lyd1}$ , °C	$T_{lyd2}$ , °C
LDPE = 100	90	105	–
LDPE:EOE=10:90	90	105	–
LDPE:EOC-1 = 85:15	90	105	40
LDPE:EOC-1=34:66	90	105	40



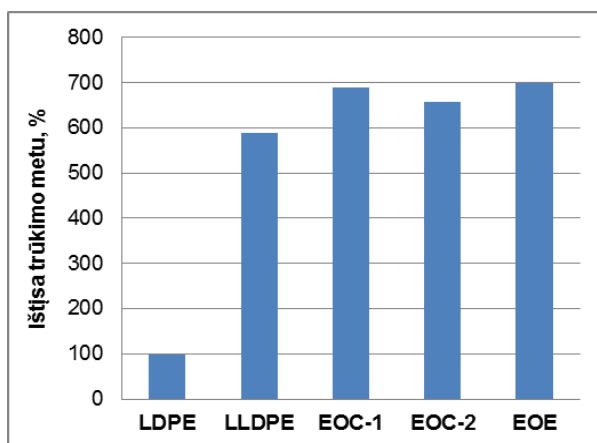
### 3.2.3 Polimero tipo įtaka mechaninėms savybėms

Tyrimui pasirinkti keli skirtingų savybių polimerai. Norint išsirinkti tinkamiausią polimerą (-us) tapetų laminatams formuoti, buvo įvertintos jų savybės tempiant. Kaip matyti iš 3.3 paveikslą *a*, LDPE ir LLDPE polimerai turi didžiausias tampros modulių vertes. LLDPE taip pat pasižymi didelėmis stiprio tempiant ir ištiesos vertėmis (3.3 pav., *b* ir *c*).



a

b



c

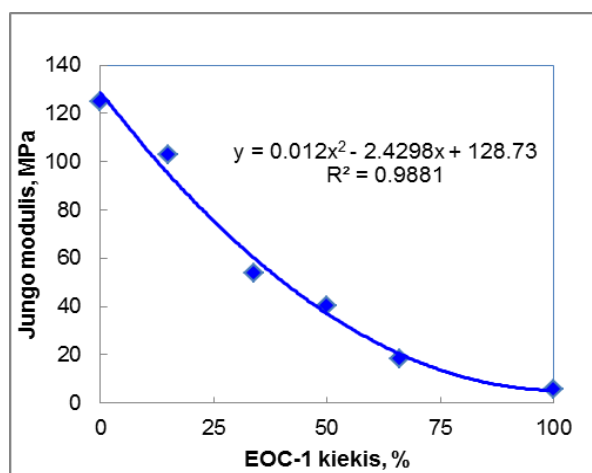
**3.3 pav.** Polimerų tipo įtaka jo mechaninėms savybėms, a- tampros moduliui; b – stipriui tempiant; c - ištiesai trūkimo metu

Tačiau dėl didelės LLDPE lydymosi temperatūros, o tuo pačiu ir perdirbimo temperatūros, nuspręsta šio polimero tolimesniuose tyrimuose nenaudoti. Kompozicijų, tinkamų viršutinio tapetų laminatų sluoksnio gavimui nutarta naudoti kitus polimerus. LDPE pasižymi didesiu Jungo moduliui, todėl yra tinkamas kaip pagrindinis polimeras kompozicijoms. EOC-1 yra mažo standumo (mažos Jungo modelio vertės) ir turi geras deformacines savybes – jo ištiesa trūkimo metu siekia ~700 %.

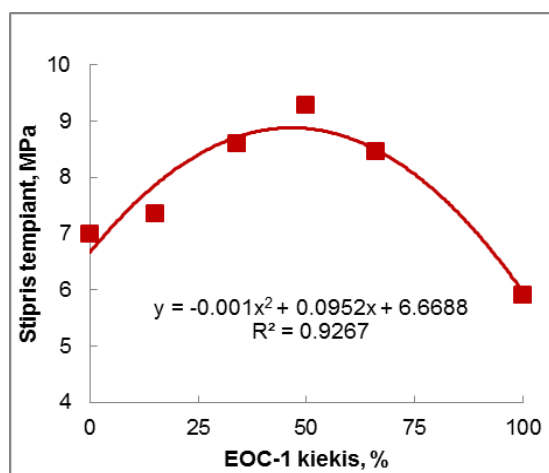
Polimerų EOC-2 ir EOE mechaninės savybės yra labai panašios, bet EOE turi mažesnį modulį bei didesnę ištįsą trūkimo metu, todėl jis yra tinkamesnis tapetų pagrindui. Šių polimerų deformacinė elgsena yra panaši kaip ir EOC-1, tačiau Jungo modulio vertės yra 5 kartus, or stiprio tempiant vertės 2 kartus didesnės.

### 3.2.4 EOC-1 polimero kiekio įtaką LDPE kompozicijos mechaninėms savybėms tempiant

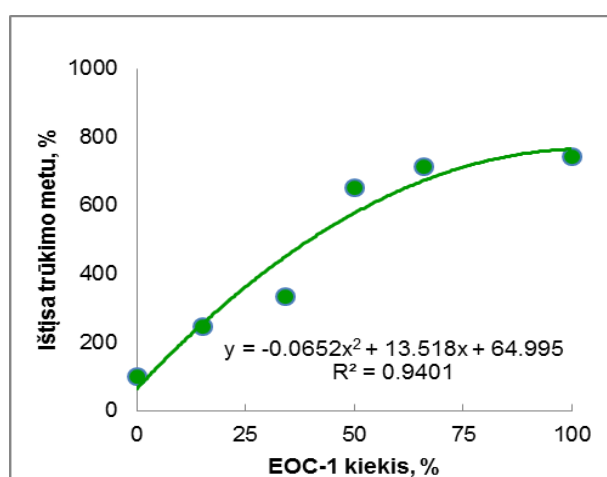
Tyrimo tikslas – ištirti EOC-1 polimero kiekio įtaką LDPE mechaninei elgsenai. Iš 3.4 paveikslo *a* matyti, kad didinat mažo sandumo EOC-1 kiekį, kompozicijos Jungo modulis staigiai mažėja. LDPE:EOC-1=66:34 mas.% kompozicijos atveju Jungo modulis sumažėja 2,3 karto – nuo 125 MPa iki 54 MPa. Didinant EOC-1 kiekį iki 66 mas.%, Jungo modulio vertės toliau intensyviai mažėja iki 18,2 MPa.



a



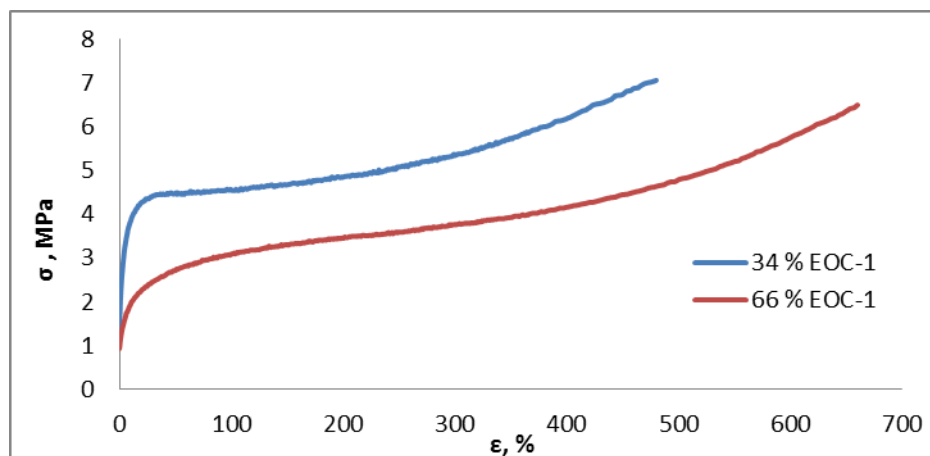
b



c

3.4 pav. EOC-1 polimero kiekio įtaką LDPE mechaninėms savybėms: a – tampro modulis, b – stipris tempiant, c – ištįsa trūkimo metu

LDPE:EOC-1 kompozicijai būdingas sinergetinis stiprio tempiant kitimo pobūdis (3.4 pav., b). Nors EOC-1 yra mažesnio stiprio, tačiau didėjant jo kiekiui iki 50 mas.%, LDPE:EOC-1 kompozicijos stipris tempiant padidėja nuo 7,5 MPa iki 9,5 MPa dėl sąveikos šių polimerų tarpfazinėje riboje. Iš 3.5 pav. matyti, kad didėjant EOC-1 kiekiui, kinta LDPE:EOC-1 elgsena deformavimo metu, t.y. EOC-1 kiekiui viršijus 50 mas.% *įtempio-deformacijos* kreivėje dingsta takumo riba. Kaip ir reikėjo tikėtis, didėjant didesnio deformacinio pajėgumo EOC-1 kiekiui, LDPE:EOC-1 kompozicijos trūkimo ištįsa didėja.



**3.5 pav.** Įtempio-deformacijos kreivės, esant skirtingam EOC-1 kiekiui

Iš 3.3 ir 3.4 pav. pateiktų duomenų seka, kad pridėjus apie 60 mas.% EOC-1, kompozicijos mechaninės savybės tampa panašios į EOE polimero savybes (Jungo modulis – ~27 MPa, o ištįsa trūkimo metu – ~700 %). Todėl tolimesniuose tyrimuose nuspręsta naudoti EOE polimerą.

**Apibendrinimas.** Tirtų polimerų reologinės savybės nepriklauso nuo lydalo takumo indekso ir lydymosi temperatūros verčių. Pagrindinė priežastis, kuri lemia pasipriešinimą jėgos sukimo momentui, yra polimero grandinių šakotumas bei molekulinė masė. LDPE:EOC-1 kompozicijos komponentai yra tarpusavyje nesuderinami, o DSK kreivėse matomos dvi endoterminės smailės, atitinkančios atskirų polimerų lydymosi temperatūras. Tuo tarpu LDPE:EOE kompozicijai būdinga tik viena lydymosi temperatūra.

### 3.3 Užpildo įtaka polimero kompozicijos savybėms

Užpildai plastikų gaminiuose yra naudojami arba pagerinti plastikų savybės arba sumažinti galutinio produkto kainą. Darbo metu užpildai buvo naudojami terminio išsiplėtimo koeficientui bei gaminio kainos sumažinimui.

### 3.3.1 Užpildo tipo ir kiekio įtaka polimero kompozicijos struktūrai

Įmaišant į polimerines kompozicijas dispersinius užpildus, dažnai susidaro jų aglomeratai, bloginantys kompozicijos savybes. Aglomeratų susidarymo tikimybė dar labiau padidėja, naudojant didelius užpildo kiekius. Todėl šio tyrimo tikslas – nustatyti užpildo kiekio ir tipo įtaką polimerinių kompozicijų struktūrai.

Darbe dalelių dispersiškumas buvo analizuojamas matuojant užpildo dalelių dydį ir jų pasiskirstymą polimerinės matricos plėvelėje. Iš optinio mikroskopo mikronuotraukų ir dalelių pasiskirstymo histogramų matyti (3.6 pav. *a*), kad EOE:D1=50:50 mas.% kompozicijoje didžiausias kiekis (59 %) yra dolomito dalelių, kurių dydis yra ne didesnis nei 20 μm. Dalelių, kurių skersmuo ne didesnis nei 10 μm siekia tik 19 %, o ne didesnių nei 20 μm – 22 %. Taigi iš pateiktų duomenų galima teigti, kad kompozicijose D1 užpildo aglomeratai nesusidaro, nes išmatuotų dalelių dydis nedidesnis už atskirų dalelių dydį, t.y. 25 μm (žr. 2.2 lent.).

Iš 3.6 pav. *b* matyti, jog EOE:D2=50:50 mas.% kompozicijos atveju didžiausią užpildo dalelių kiekį – 57 % sudaro dalelės, kurių dydis ≤10 μm. Ganėtinai didelę dalį (42 %) sudaro dalelės, kurių skersmuo ne didesnis nei 20 μm. Šio dolomito dalelių vidutinis dydis yra 12,5 μm (žr. 2.2 lent.). Todėl galima teigti, jog šis užpildas aglomeratų taip pat nesusidaro, nes 99 % visų dalelių dydis polimerinėje matricoje yra ne didesnis nei 20 μm.

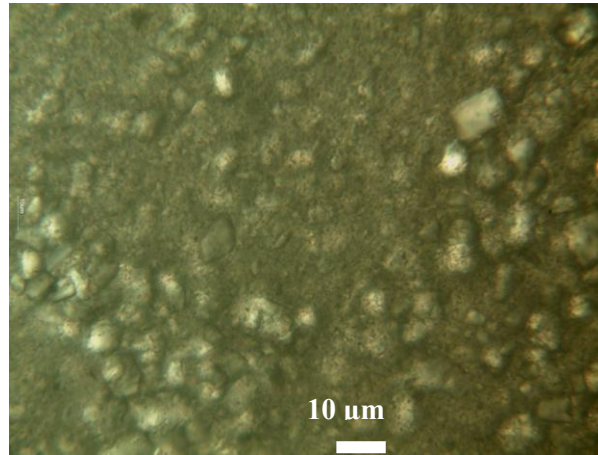
Kompozicijoje EOE:K3=50:50 mas.% su kalcio karbonato užpildu, kurio vidutinis dalelių dydis siekia 17 μm, 62 % sudaro dalelės ≤20 μm skersmens, o dalelių, kurių skersmuo ne didesnis nei 10 μm, yra 36 %. Taigi, 98 % visų dalelių, pasiskirsčiusių EOE polimero matricoje, dydžiai yra mažesni nei 20 μm, kas įrodo, jog aglomeratai polimere taip pat nesusidaro.

Tokiui būdu, visose tirtose kompozicijuose nebuvo dispersinio užpildo dalelių, kurių dydis būtų didesnis nei 30 μm. Taigi nepaisant užpildo tipo, jų dalelės tolygiai pasiskirsto polimerinėje matricoje, nesusidarant aglomeratams.

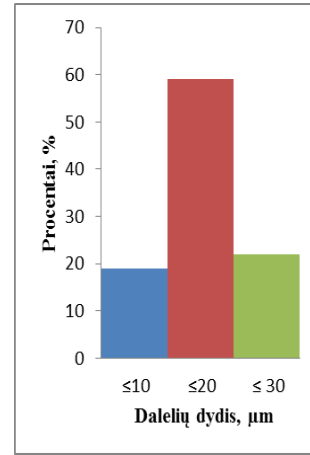
### 3.3.2 Užpildo kiekio ir tipo įtaka mechaninėms savybėms

Tyrimo tikslas – ištirti skirtingų dolomitų ir kalcio karbonato kiekio įtaką kompozicijų mechaninėms savybėms. Kaip matyti iš 3.7 pav. *a*, nepriklausomai nuo užpildo tipo, didėjant užpildo kiekiui Jungo modulio vertės taip pat didėja. Įmaišius 30 % užpildo Jungo modulis priklausomai nuo užpildo tipo padidėja 30 – 50 %. Toliau didinant užpildų kiekį Jungo modulis didėja dar intensyviau. Dolomito dalelių paviršiaus apdorojimas (D1 ar D2) beveik neturi įtakos EOE kompozicijos standumui. Tuo tarpu dar didesnis dolomito kiekis (40-50 %) dar žymiai padidina polimerinės kompozicijos Jungo modulio vertes. \$

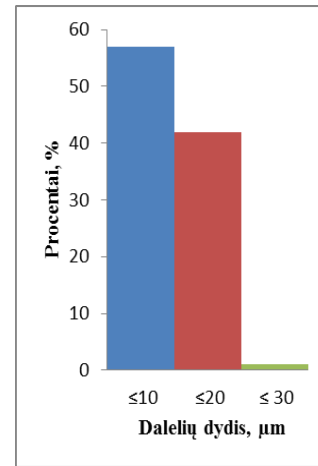
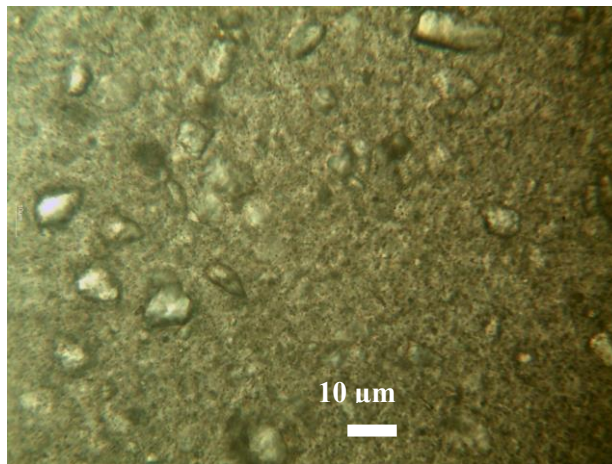
I



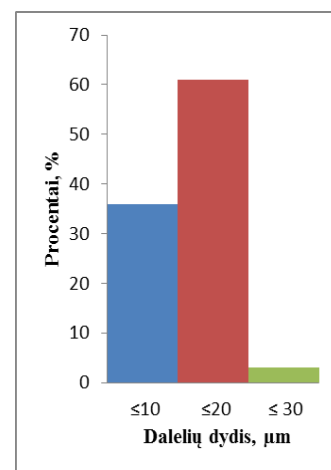
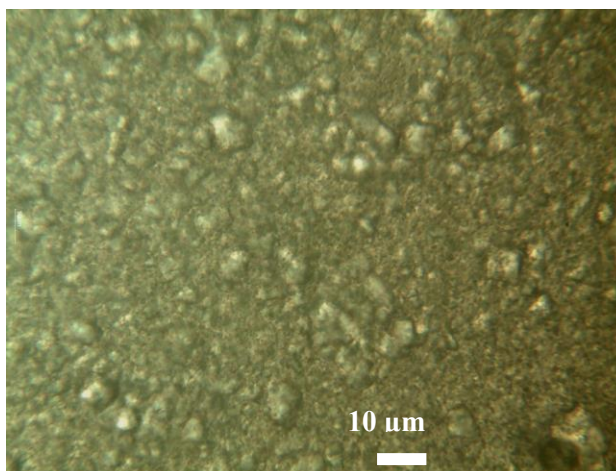
II



a

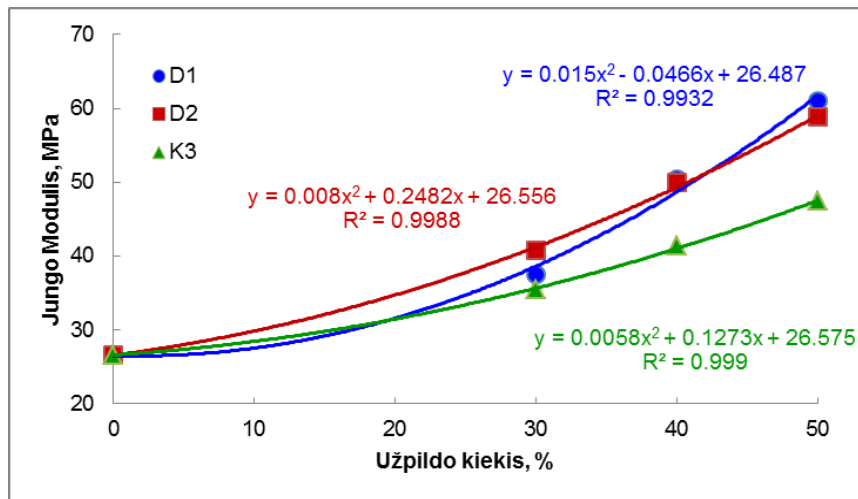


b

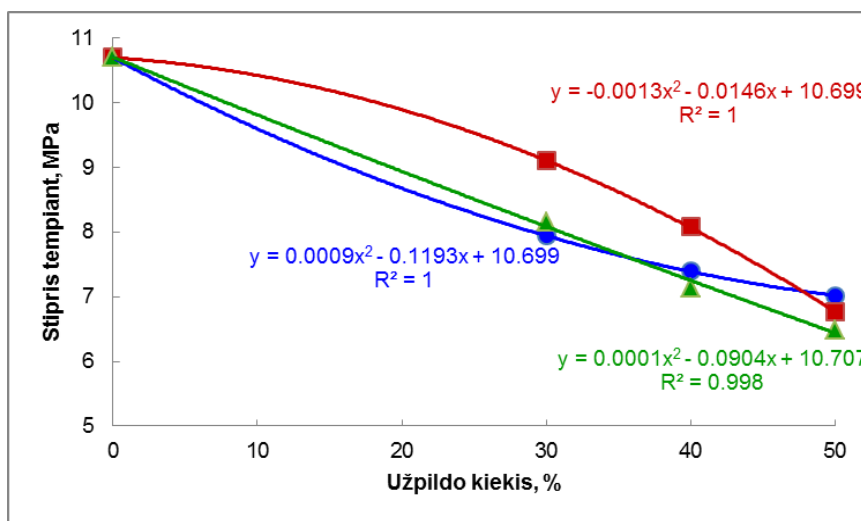


c

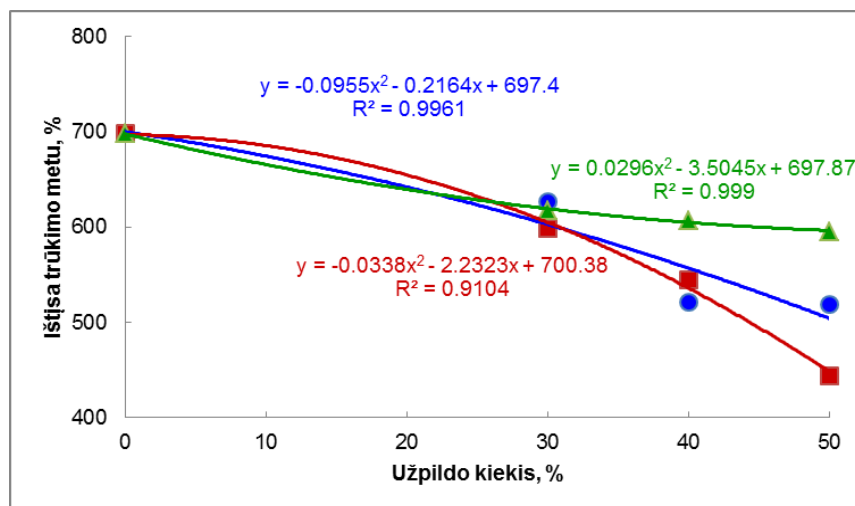
**3.6 pav.** Užpildo prigimties įtaka etileno oktano kopolimero (EOE) plėvelės struktūrai (I) ir dalelių dydžių pasiskirstymui (II): a – D1; b – D2; c - K3 (užpildo kiekis kompozicijoje – 50 mas.%)



a



b



c

**3.7 pav.** Užpildų tipo ir kiekio įtaką etileno oktano elastomero mechaninėms savybėms, a – tampros modulis, b – stipris tempiant, c – ištįsa trūkimo metu

Reikia paminėti, kad kalcio karbonato įtaka polimerinės kompozicijos standumui yra mažesnė: jei 50 % D1 ar D2 užpildo atveju modulio vertės siekia 62 – 64 MPa, tai K3 atveju – tik 47 MPa. Iš 3.7 pav. *b* seka, jog kompozicijų, turinčių D1, D2 ir K3 užpildus, stripris tempiant mažėja didėjant užpildo kiekiui. Ištįsa trūkimo metu mažėja didėjant užpildo kiekiui (3.7 pav. *c*). Tačiau kalcio karbonato K3 atveju ištįsos verčių kitimo intensyvumas yra mažesnis – jis sumažėja nuo 700 % iki 600 %, o dolomitų atveju šis sumažėja nuo 700 % iki 520 % (D1) ar 450 % (D2).

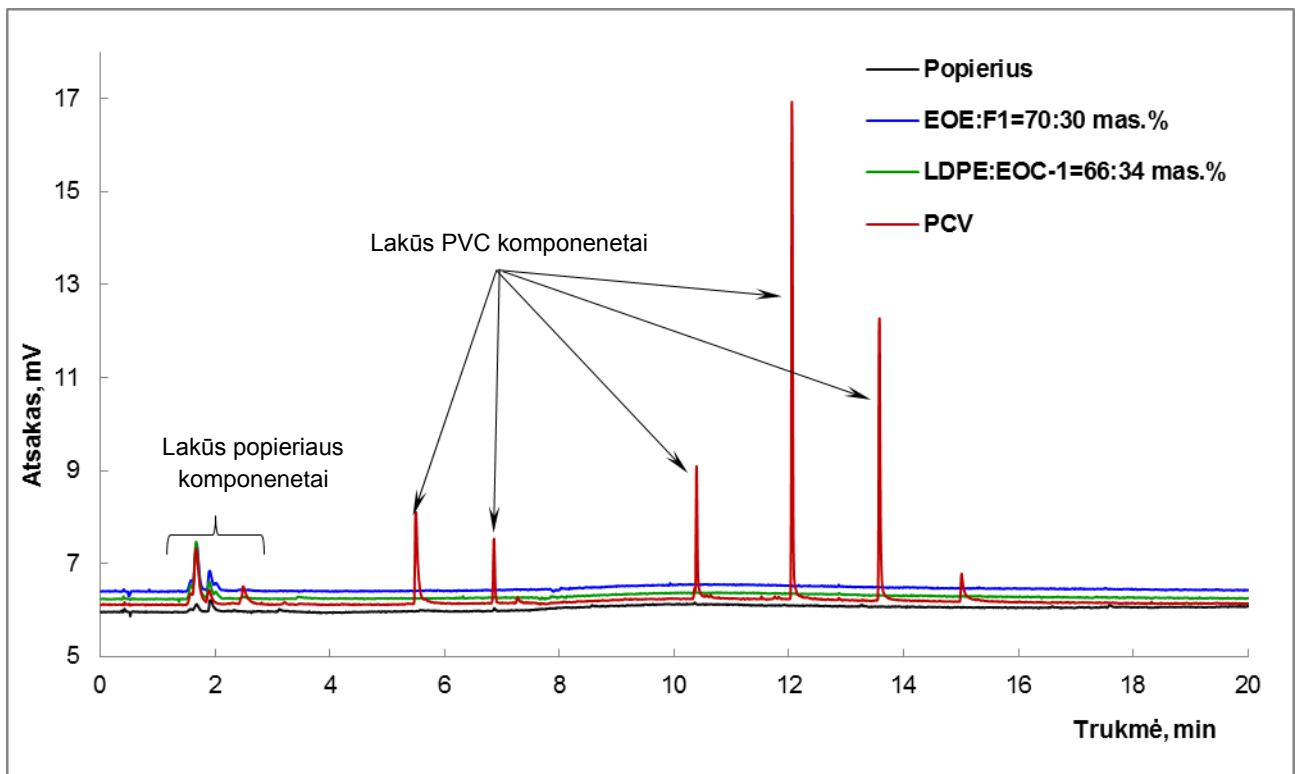
**Apibendrinimas.** Visi trys naudoti užpildai (D1, D2 ir K3) polimero matricoje pasiskirsto tolygiai ir nesudaro aglomeratų. Nepriklausomai nuo užpildo tipo, didėjant užpildo kiekiui EOE kopolimero kompozicijos standumas didėja. Tačiau naudojant apdorotu paviršiumi užpildą K3, kuris pasižymi apdorotu dalelių paviršiumi, standumas kinta mažiau palyginus su kitais užpildais.

### 3.4 Skirtingos prigimties laminatų tapetams palyginimas

Toliau buvo tikslinga palyginti sukurtų laminatų tapetams savybes su PVC plastizolio sluoksnį turinčiais laminatais. Šiam palyginimui buvo parinkti standartiniai šiuo metu gaminami viniliniai tapetų laminatai „OptiFoam“ (UAB „Veika“, Lietuva). Palyginamiesiems tyrimams buvo naudoti prie popierinio pagrindu prilaminuoti plastifikuoto PVC ir LDPE:EOC ir EOE:D1 kompozicijų plėvelės.

#### 3.4.1 Lakiųjų komponentų emisija

Vinilinių laminatų didžiausias trūkumas yra į aplinką išsiskiriantys lakūs komponentai. Todėl tyrimo tikslas – ištirti lakiųjų komponentų emisiją iš tapetų laminatų. Žinoma, jog vinilinių tapetų polimeriniame sluoksnyje yra į aplinką migruojančių žmogui bei aplinkai žalingų plastifikatorių. Siekiant išsiaiškinti ar sukurtose polimerinėse kompozicijose nėra lakiųjų komponentų, buvo atlikti tapetų laminatų su tiriamų kompozicijų LDPE:EOC-1 ir EOE:K1 sluoksniais bei standartinių laminatų su PVC sluoksniu chromatografijos tyrimai. Kaip matyti 3.8 pav., PVC kreivėje yra smailės, kurios pagal trukmes atitinka ftalatinių plastifikatorių išėjimo iš kolonėlės laikus. Tuo tarpu LDPE:EOC-1 ir EOE:K1 kompozicijų kreivėse nėra smailių, atitinkančių plastifikatorių išėjimo laikų. Taigi lakūs komponentai išsiskiria tik iš polivinilchlorido pagrindu pagamintų laminatų, o iš kompozicijų EOE:K1=70:30 mas.% ir LDPE:EOC-1=66:34 mas.% jokių lakiųjų komponentų išsiskyrimo požymių negauta. Tokiu būdu šis tyrimas parodė, jog naujieji laminatai tapetams nėra kenksmingi aplinkai.



**3.8 pav.** Lakiųjų komponentų emisijos iš įvairių kompozicijų sluoksnių

### 3.4.2 Laminatų mechaninių savybių tyrimas

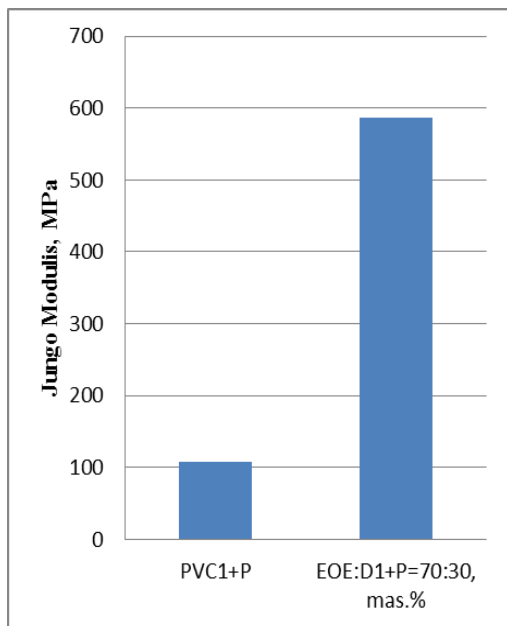
Geros laminatų savybės lemia sklandų tapetų gamybos procesą, kadangi gamybos metu laminatai patiria tempimo apkrovas. Laminatų mechaninių savybių tempiant priklausomybė nuo polimerinio sluoksnio prigimties – plastifikuoto PVC (PVC+P) ar dolomito D1 užpildyto EOE,

Iš 3.9 pav. pateiktų diagramų matyti, kad laminatai su EOE sluoksniu pasižymi žymiai didesniu Jungo modulio bei ištisos vertėmis – sukurtų tapetų Jungo modulis yra beveik 6 kartus didesnis, o ištisa trūkimo metu yra netgi 40 kartų didesnė nei standartinių vinilinių laminatų. Geros deformacinės savybės yra ypač svarbu tapetų gamybos ir eksploatacijos metu. Tokiu būdu, EOE:D1 laminatų savybės yra neblogesnės negu šiuo metu plačiai naudojamų vinilinių laminatų.

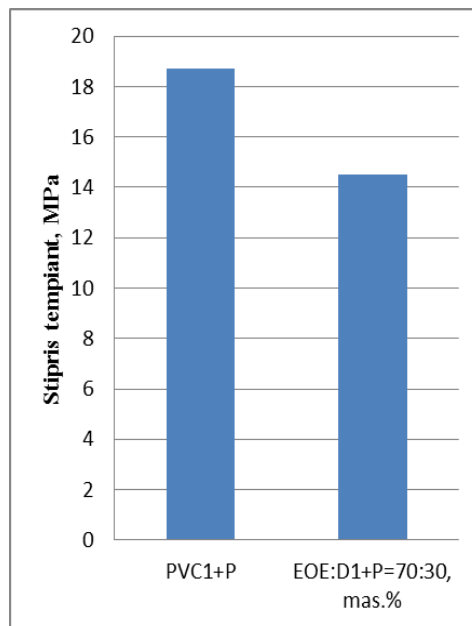
### 3.4.3 Laminatų atsparumo nusidėvimui tyrimas

Tyrimo tikslas – palyginti sukurtų ir standartinių tapetų atsparumą nusidėvimui. Atsparumo nusidėvimui testas yra tapetų plovimo modeliavimas. Vinilinių tapetų plovimo galimybė yra pagrindinė jų populiarumo už akrilinius tapetus priežastis, nes tai yra itin svarbu galutiniam vartotojui. Masės pokyčio priklausomybė nuo paviršiaus prigimties pateikta 3.1 lentelėje.

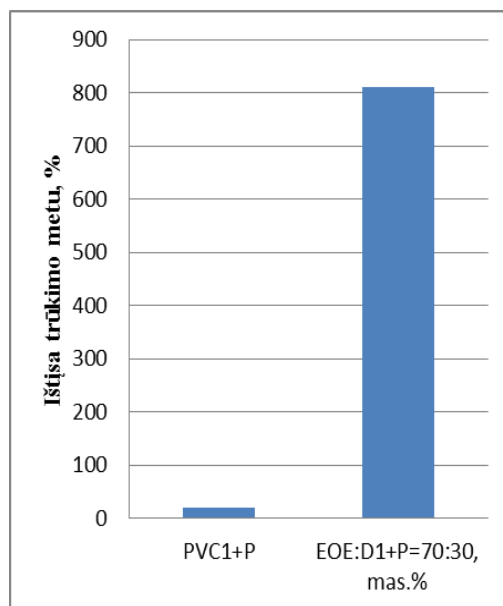




a



b



c

**3.9 pav.** Laminatų mechaninės savybės tempiant: a – tampros modulis; b – stipris tempiant; c – ištįsa trūkimo metu

**3.1 lentelė.** Tapetų masės pokytis plaunant

Tapetų laminatai	Masės pokytis L, g/m <sup>2</sup>
Standartiniai viniliniai	1,11
Sukurti	0,95

Kaip matyti iš pateiktų duomenų, masės pokyčio vertės abiejų laminatų atveju ženkliai nesiskiria, nors sukurtų laminatų masės pokytis trinat yra nežymiai mažesnis. Iš 3.10 pav. matyti, kad, nepriklausomai nuo tapetų tipo, po 200 šlapiojo trynimo ciklą nėra ryškaus tapetų viršutinio sluoksnio spalvos pokyčio. Taigi, EOE tipo tapetai gali būti plaunami lygiai taip pat kaip ir standartiniai viniliniai tapetai.



a b

**3.10 pav.** Bandinių vaizdas po atsparumo nusidėvėjimui tyrimo: a – standartiniai viniliniai tapetų laminatai; b – sukurti tapetų laminatai

#### **3.4.4 Laminatų atsparumo UV spinduliutei tyrimas**

Tyrimo tikslas – palyginti sukurtų ir vinilinių tapetų atsparumą UV spinduliutei. Nors tapetai yra eksploatuojami namo viduje, tačiau pro langus skverbiasi saulės šviesa (UV spinduliai), kuri gali pakeisti tapetų paviršiaus spalvą. Jei tapetai yra išmarginti, spalvos pokytis priklauso nuo naudojamų pigmentų, tačiau nespalvotų (baltų) tapetų spalvos pokytį lemia pačio polimero atsparumas šviesai. Atsparumo UV spinduliutei dažais nepadengtų laminatų tyrimo rezultatai pateikti 3.2 lentelėje.

Iš pateiktų rezultatų matyti, jog abiem atvejais spalvos pokytis nėra didelis. Tačiau tapetų laminatai su EOE sluoksniu yra nežymiai atsparesni UV spinduliams negu standartiniai viniliniai (PVC) tapetai.

**Lentelė 3.2.** Spalvos pokyčio rezultatai

<b>Tapetų laminatai</b>	<b>Spalvos pokytis <math>\Delta E</math>, sant.vnt.</b>
Su PVC sluoksniu	0,38
EOE sluoksniu	0,13

**Apibendrinimas.** Tapetų laminatai su EOE polimerinės kompozicijos sluoksniu turi geresnes deformacines savybes ir neblogesnę stiprį tempiant negu standartiniai tapetai su polivinilchlorido sluoksniu. Naujai sukurti laminatai taip pat gali būti plaunami kaip ir viniliniai. Be to, jie yra nežymiai atsparesni UV spinduliams.

## IŠVADOS

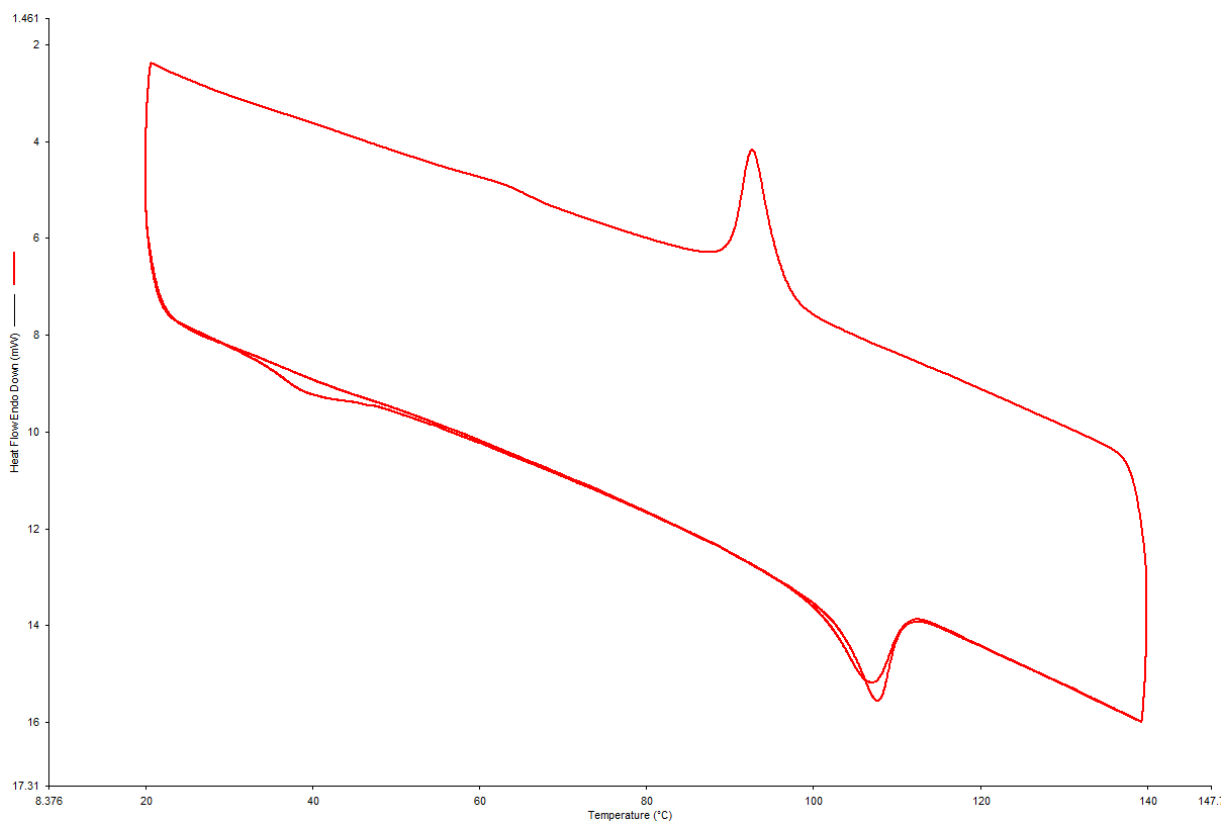
- Tirtų LDPE, LLDPE ir EOC polimerų grandinių šakotumas bei molekulinė masė lemia jų reologinę elgseną perdirbimo proceso metu. Nustatyta, kad šių polimerų reologinės savybės nepriklauso nuo lydalio takumo indekso ir lydymosi temperatūros.
- Nustatyta, kad žemo tankio polietileno ir etileno-okteno kopolimeras yra tarpusavyje nesuderinami, nes kompozicijai būdingos dvi lydymosi temperatūros. Tuo tarpu polietilenas ir etileno-oktenoelastomeras suformuoja homogenišką mišinį, kuris turi tik vieną lydymosi temperatūrą.
- Nustatyta, kad skirtingo dispersiškumo dolomito ir kalcio karbonato dalelės nesudaro aglomeratų ir tolygiai pasiskirsto polimerinėje matricoje.
- Nepriklausomai nuo užpildo tipo, didėjant užpildo kiekiui etileno-okteno elastomero standumas didėja. Tačiau kalcio karbonato užpildo įtaka standumui yra silpnesnė.
- Tapetų laminatai su EOE polimerinės kompozicijos sluoksniu turi geresnes deformacines savybes ir neblogesnę stiprį tempiant negu standartiniai tapetai su polivinilchlorido sluoksniu.
- Sukurti tapetų laminatai su etileno-okteno elastomero plėvele pasižymi dideliu atsparumu dilinimui, gali būti plaunami ir yra atsparesni UV spinduliams, lyginant su standartiniais laminatais, turinčiais polivinilchlorido sluoksnį.

## LITERATŪROS SĄRAŠAS

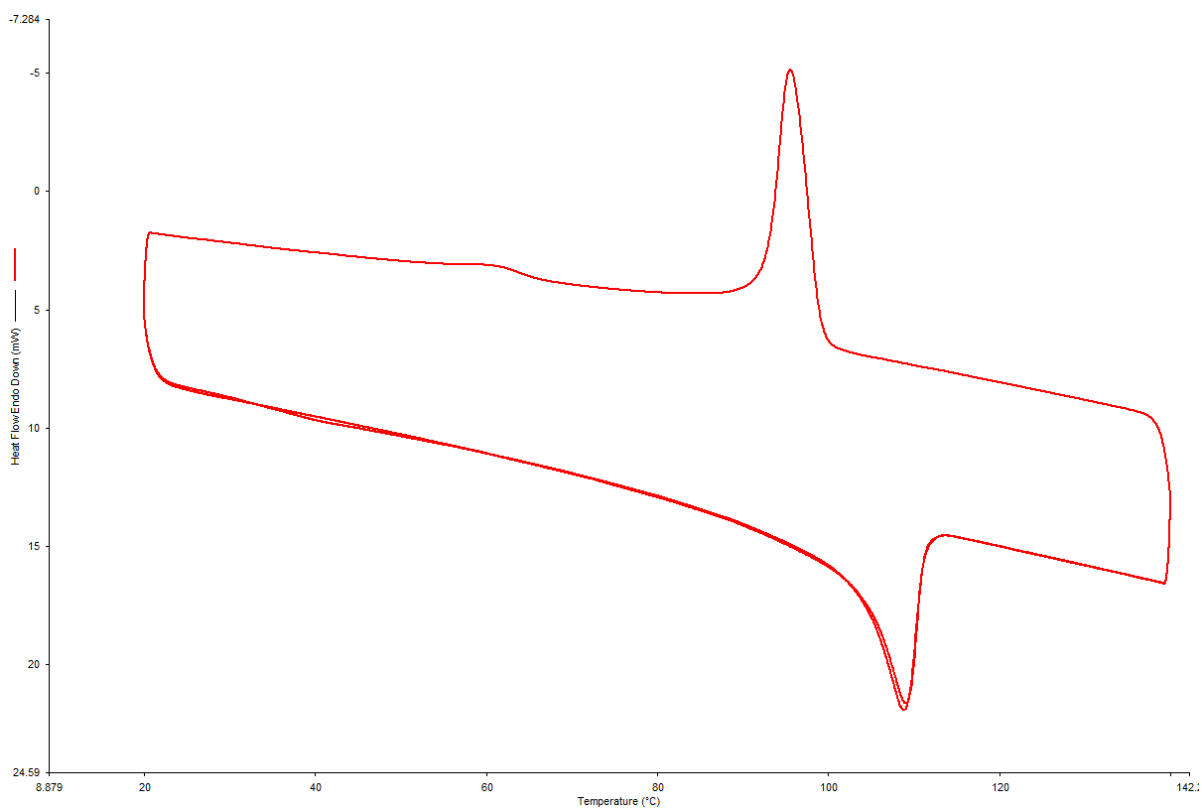
1. W. Fung , Coated and laminated textiles, CRC Press LLC, 2000
2. Jin Ok Choi , F. Jitsunari , F. Asakawa , Hyun Jin Park & Dong Sun Lee, Migration of surrogate contaminants in paper and paperboard into water through polyethylene coating layer, Food Additives & Contaminants, 2002, 19:12, p. 1200-1206
3. Kelly S. Anderson, Shawn H. Lim, Marc A. Hillmyer, Toughening of Polylactide by Melt Blending with Linear Low-Density Polyethylene, J Appl Polym Sci, Nr. 89, 2003, p. 3757–3768
4. Kelly S. Anderson, Marc A. Hillmyer, The influence of block copolymer microstructure on the toughness of compatibilized polylactide/polyethylene blends, J Polym, Nr. 45 , 2004, p. 8809–8823
5. M. L. Arnal, E. Cm. Izales, A. J. Muller, Thermal and Morphological Evaluation of Very Low Density Polyethylene/High Density Polyethylene Blends, J Polym Eng and Sci., Nr. 42, 2002, p. 248-263
6. S. Timoshenko, Analysis of Bi-metal Thermostats, J. Opt. Soc. Am. Nr. 11, 1925, p. 233-255
7. J.H. Yu, Shu Guo, D.A. Dillard, Bimaterial curvature measurements for the CTE of adhesives: optimization, modeling, and stability, J. Adhesion Sci. Technol, Nr. 17:2, 2003, p. 149-164
8. N. Da Silva, C. G. Marisa, M.I. Rocha, S B. Tavares, D. L P. Politano, F.. B. Coutinho, Polymer Blends Based on Polyolefin Elastomer and Polypropylene, Journal of Applied Polymer Science, Nr. 66, 1997, p. 2005-2014
9. J. Lu, G.-X. Wei, H.-J. Sue, J. Chu, Toughening Mechanisms in Commercial Thermoplastic Polyolefin Blends, Journal of Applied Polymer Science, Nr. 76, 2000, p. 311-319
10. F. La Mantia, Handbook of Plastic Recycling, Rapra Technology Limited, 2002
11. C. Vasile, Handbook of Polyolefins, Marcel Dekker Inc., 2000
12. Polymer Data Handbook, Oxford University Press, Inc, 1999
13. V. R. Sastri, Plastics in Medical Devices: Properties, Requirements and Applications, Elsevier, 2010
14. M. Kutz Mechanical Engineers' Handbook, 3rd edition, Materials and Mechanical Design, John Wiley & Sons, 2006
15. J. F. Shackelford, W. Alexander, Materials Science and Engineering Handbook, CRC Press, 2001
16. J. Borch, M. B. Lyne, R. E. Mark, C.C. Habeger, Handbook of Physical Testing of Paper Volume 2, Revised and Expanded, CRC Press, 2002

17. Prieiga per internetą: <http://www.madehow.com/Volume-3/Wallpaper.html#ixzz3b9pfJF6A> [žiūrėta 2015-05-28]
18. Sang-Won Myoung , Sung-Il Jung, Eun-Hee Kim, Yeon-Gil Jung, Yoon-Suk Nam, Woon-Sub Kyoung, Fabrication and characterization of eco-friendly functional wallpaper using nonmetallic minerals, *Progress in Organic Coatings* Nr. 64 2009, p. 311–316
19. Novel and traditional fillers for plastics, Rapra Technology Limited, 1999
20. US 6010784, Paperboard laminate for pharmaceutical blister packing using a hot melt adhesive and calcium carbonate blend, 2000
21. P. A. Ciullo, *Industrial Minerals and their Uses*, Noyes Publications, 1996
22. Prieiga per internetą: [www.hpfinerals.com](http://www.hpfinerals.com) [žiūrėta 2015-02-10]
23. C.E, Wilkes, J.W. Summers, C.A. Daniels, *PVC Handbook*, Carl Hanser Verlag, 2005
24. S. Paul, D. D. Kale, Impact Modification of Polypropylene Copolymer with a Polyolefinic Elastomer, *J Appl Polym Sci* Nr. 76: 2000, p. 1480-1484
25. J. Karger-Kocsis, L. Kiss, Dynamic Mechanical Properties and Morphology of Polypropylene Block Copolymers and Polypropylene/Elastomer Blends, *J Polym Eng Sci* Nr. 4, 1987
26. A. Hassan, A. R. Rahmat, N. Othman, M. U. Wahit, Z. A. M. Ishak, L. J. Wei, Maleic Anhydride Polyethylene Octene Elastomer Toughened Polyamide 6/Polypropylene Nanocomposites: Mechanical and Morphological Properties, *Macromol. Symp.*, 239, 2006, p. 182–191
27. C. Andersson, New Ways to Enhance the Functionality of Paperboard by Surface Treatment – a Review, *Packag. Technol. Sci.* 2008
28. A. Marcilla, , S. García, J.C. García-Quesada, Study of the migration of PVC plasticizers, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Nr. 71, 2004, p. 457–463
29. National Toxicology Program (NTP), Carcinogenesis bioassay of di-(2-ethylhexyl) phthalate (CAS no.117-81-7) in F344 rats and B6C3F mice (feed study), *NTP Tech. Rep. Ser. TR* Nr. 217, 1982
30. Leadbitter, J. PVC and sustainability. *Progress in Polyme Science.* , Nr. 27, 2002 p. 2197-2226.
31. T. S. Chow, J. C. Wilson Center for Technology, Xerox Corporation, Effect of Particle Shape at Finite Concentration on Thermal Expansion of Filled Polymers, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, Nr. 16, 1978, p. 967-970

32. D. T. Hashinger, C. W. Fairhurst, Thermal expansion and filler content of composite resins, *J Prosthetic Dentistry*, Nr. 52, 1984
33. L. Holliday, D. Robinson, Review: The thermal expansion of composites based on polymers, *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE* Nr. 8, 1973, p. 301-311
34. K.-J. M. Soderholm, Influence of Silane Treatment and Filler Fraction on Thermal Expansion of Composite Resins, *J Dent res*, 1984, Nr. 63 p1314 - 1321
35. C. P. Wong, R. S. Bollampally, Thermal Conductivity, Elastic Modulus, and Coefficient of Thermal Expansion of Polymer Composites Filled with Ceramic Particles for Electronic Packaging, *J Appl Polym Sci* Nr. 74, 1999, p. 3396 - 3403
36. P.J. Yoon, T.D. Fornes, D.R. Paul, Thermal expansion behavior of nylon 6 nanocomposites, *Polymer* Nr. 43, 2002, p. 6727–6741
37. M. Zampaloni, F. Pourboghraat, S.A. Yankovich, B.N. Rodgers, J. Moore, L.T. Drzal, A.K. Mohanty, M. Misra, Kenaf natural fiber reinforced polypropylene composites: A discussion on manufacturing problems and solutions, *Composites: Part A* Nr. 38, 2007, p. 1569–1580
38. Z. Bartczak, A.S. Argon, R.E. Cohen, M. Weinberg Toughness mechanism in semi-crystalline polymer blends:II. High-density polyethylene toughened with calcium carbonate filler particles *Polymer* Nr. 40, 1999, p. 2347–2365
39. Rusu, M., Ursu, M., Rusu, D. Poly(vinyl chloride) and Poly( $\epsilon$ -caprolactone) blends for medical use. *Journal of Thermoplastic Composite materials*. 2006, 19, p. 173-190.
40. Camouflage covering, Patentas WO/2003/091652, 2003
41. Flexible switching devices, Patentas US 20060255903 A1, 2006

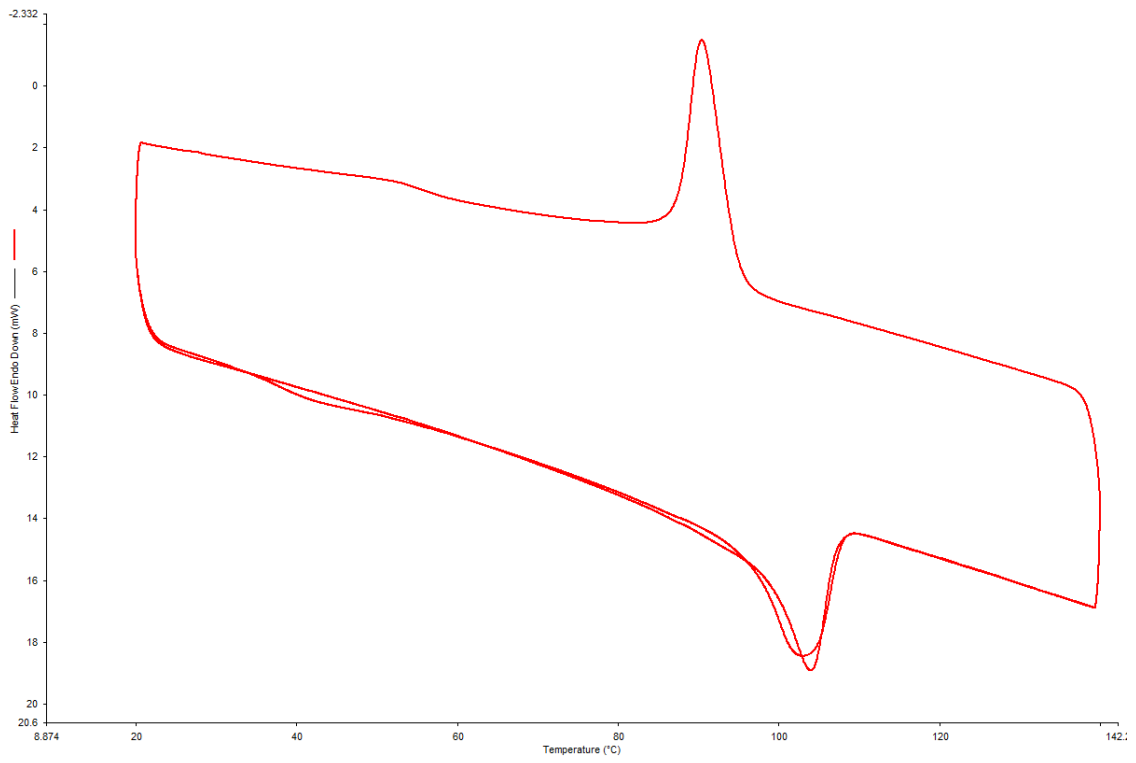


1 pav. Kompozīcija LDPE:EOC-1=34:66

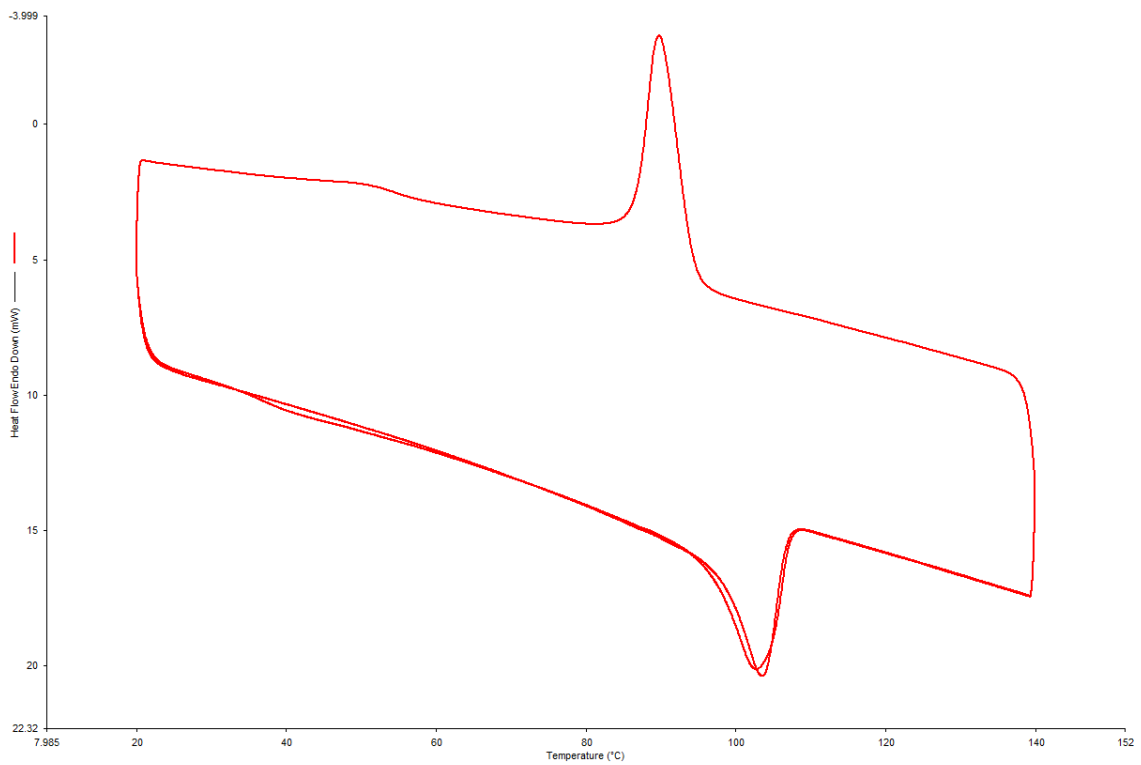


2 pav. Kompozīcija LDPE





**3 pav.** Kompozicija LDPE:EOC-1=85:15



**4 pav.** Kompozicija EOE:LDPE=90:1

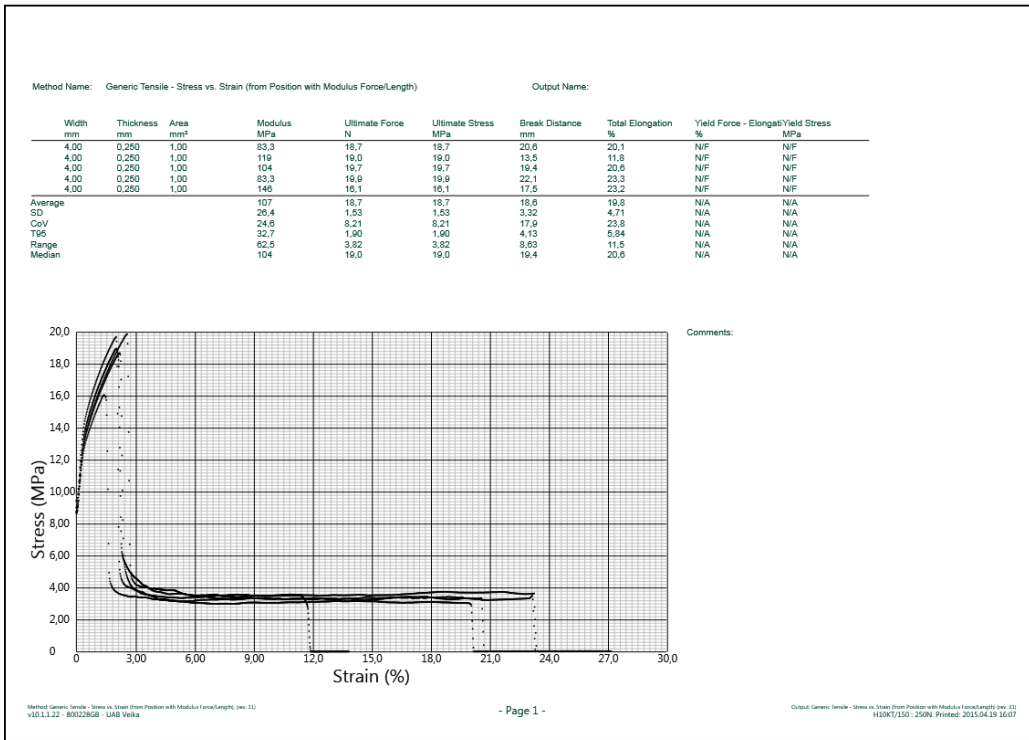
## Statistinės analizės rezultatai

## 2 PRIEDAS

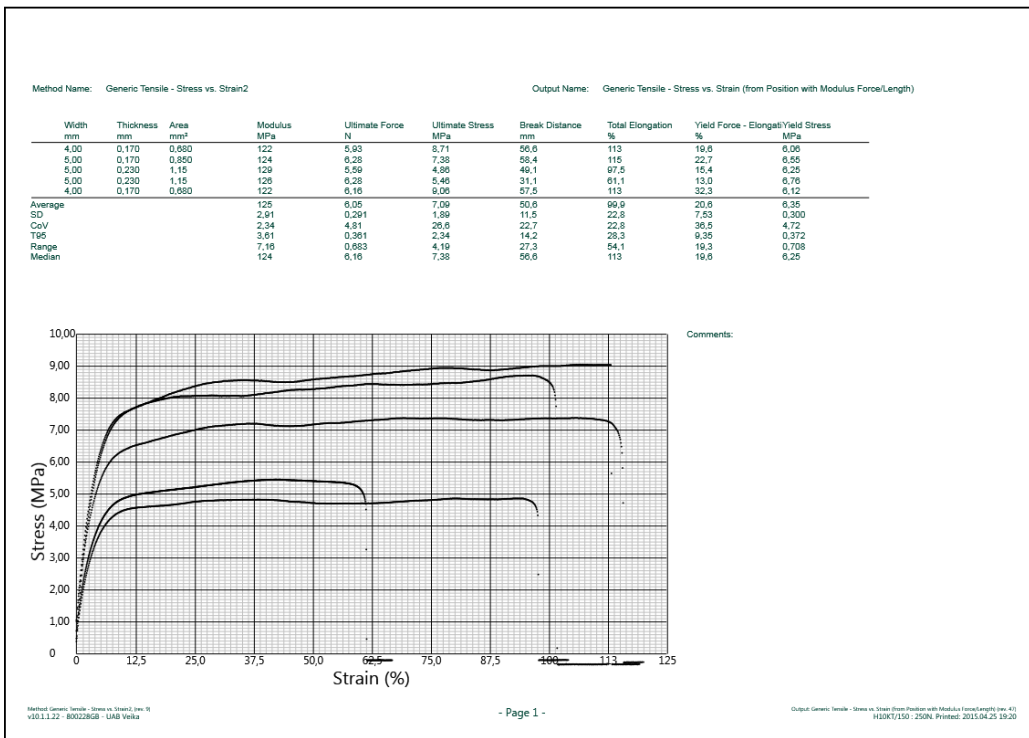
Kompozicija	Jungo modulis, MPa	Standartinis nuokrypis	Variacijos koeficientas	Stipris Tempiant, MPa	Standartinis nuokrypis	Variacijos koeficientas	Ištįsa trūkimo metu, %	Standartinis nuokrypis	Variacijos koeficientas
PVC1+P	107	26,4	24,6	18,7	1,53	8,21	19,8	4,71	23,8
LDPE	125	2,91	2,34	7	1,89	2,6	99	22,8	22,8
LLDPE	131	5,31	4,05	26,1	4,2	16,1	588	8,21	1,4
EOC-1	5,89	0,56	9,47	5,62	0,902	16,1	689	147	21,4
EOC-2	32,2	0,53	1,65	10,3	0,78	7,63	658	39,1	5,95
EOE	26,6	0,5	2,07	10,7	1,31	12,4	698	67,7	9,69
LDPE:EOC1=34:66	18,2	0,98	5,39	7,87	1,68	21,3	713	138	18,8
LDPE:EOC1=50:50	40,5	2,58	6,38	9,28	1,07	11,5	651	71,9	11,1
LDPE:EOC1=66:34	53,8	0,8	1,48	5,97	0,57	9,49	317	37,6	11,8
LDPE:EOC1=85:15	103	2,02	1,97	7,35	0,96	13	213	72	24,1
EOE:LDPE=80:20	32,2	1,03	3,2	10,6	0,79	7,47	623	51,8	8,33
EOE:LDPE=90:10	29,2	1,54	5,26	12,8	2,98	23,4	759	110	14,5
EOE:D1=70:30	37,5	1,38	3,68	8,29	0,98	11,8	650	69,2	10,6
EOE:D1=60:40	50,4	0,9	1,78	7,02	0,72	10,3	500	35,7	7,14
EOE:D1=50:50	61,1	0,94	1,54	7,19	0,423	5,88	529	30,7	5,8
EOE:D2=70:30	40,8	0,7	1,73	9,1	0,87	9,57	599	53	8,85
EOE:D2=60:40	50	0,79	1,57	8,08	0,567	7,01	545	46,5	8,53
EOE:D2=50:50	58,8	0,99	1,68	6,52	0,420	6,44	423	31,5	7,45
EOE:K3=70:30	35,4	1,22	3,43	8,16	0,87	10,6	618	33,1	5,35
EOE:K3=60:40	41,4	0,58	1,41	6,86	0,71	10,4	596	44,2	7,21
EOE:K3=50:50	47,4	1	2,11	7,58	1,54	20,4	617	55,9	9,07
EOE:K1+P=70:30	586	23,2	3,97	14,5	0,94	6,45	810	12	1,48

# Tempimo kreivēs

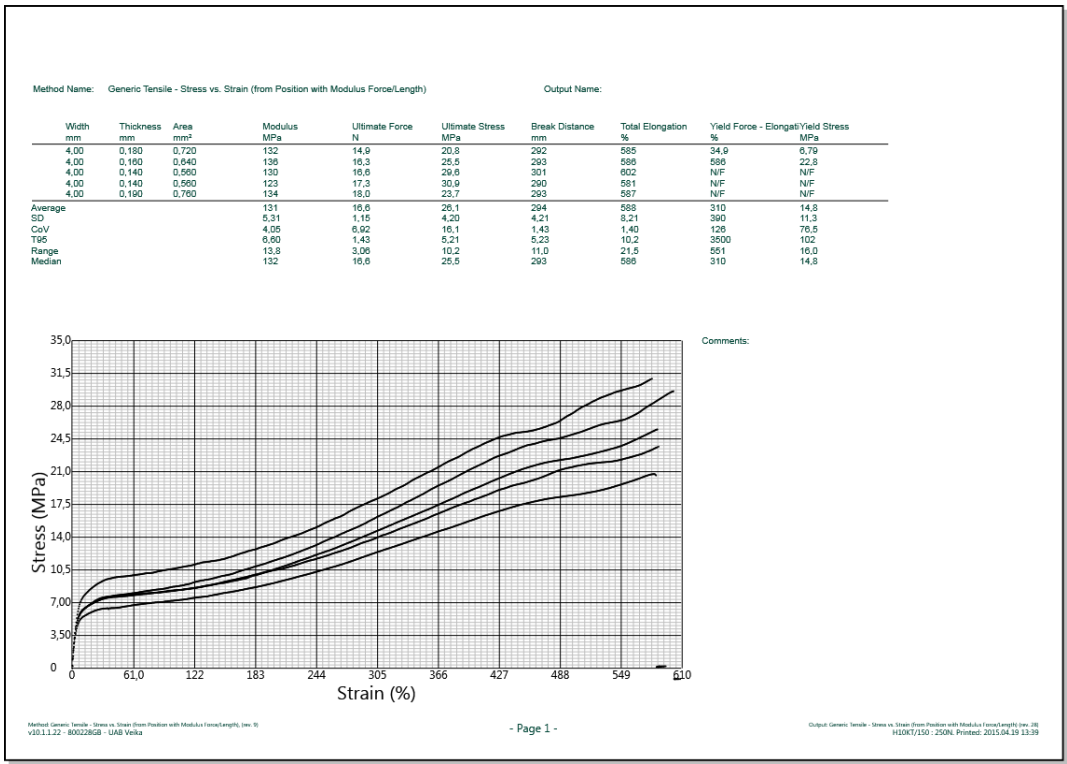
# 3 PRIEDAS



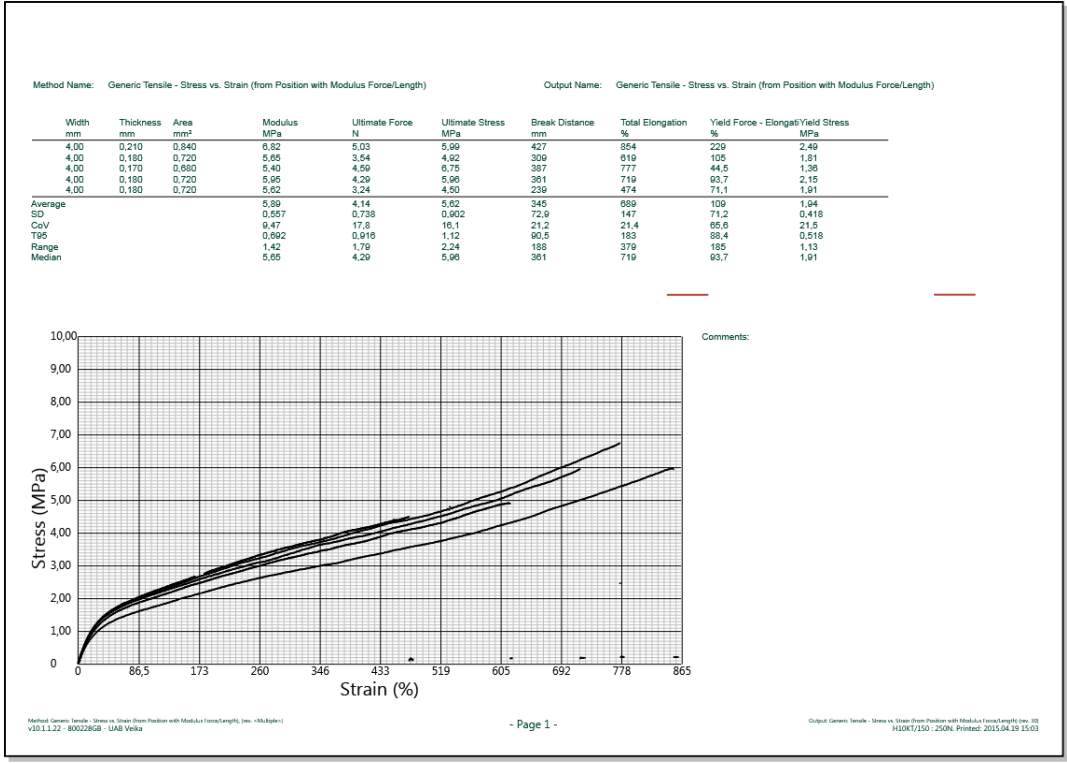
## 1 pav. Kompozīcija PVC1+P



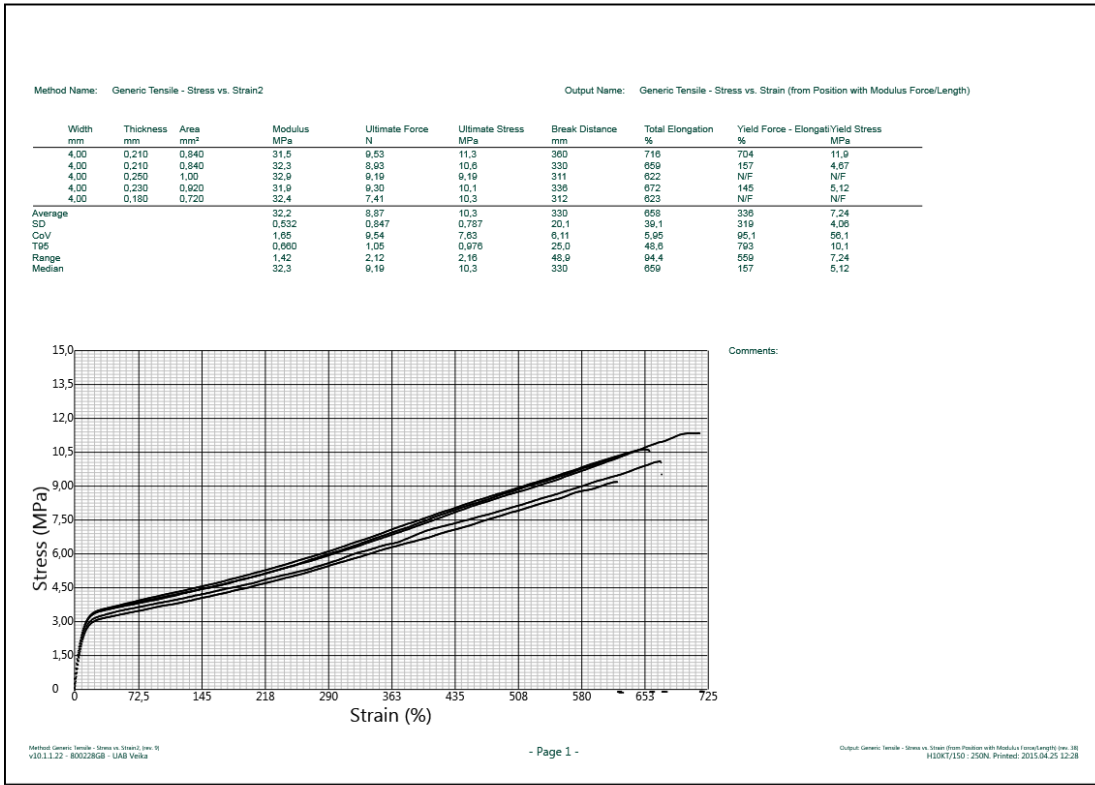
## 2 pav. Kompozīcija LDPE



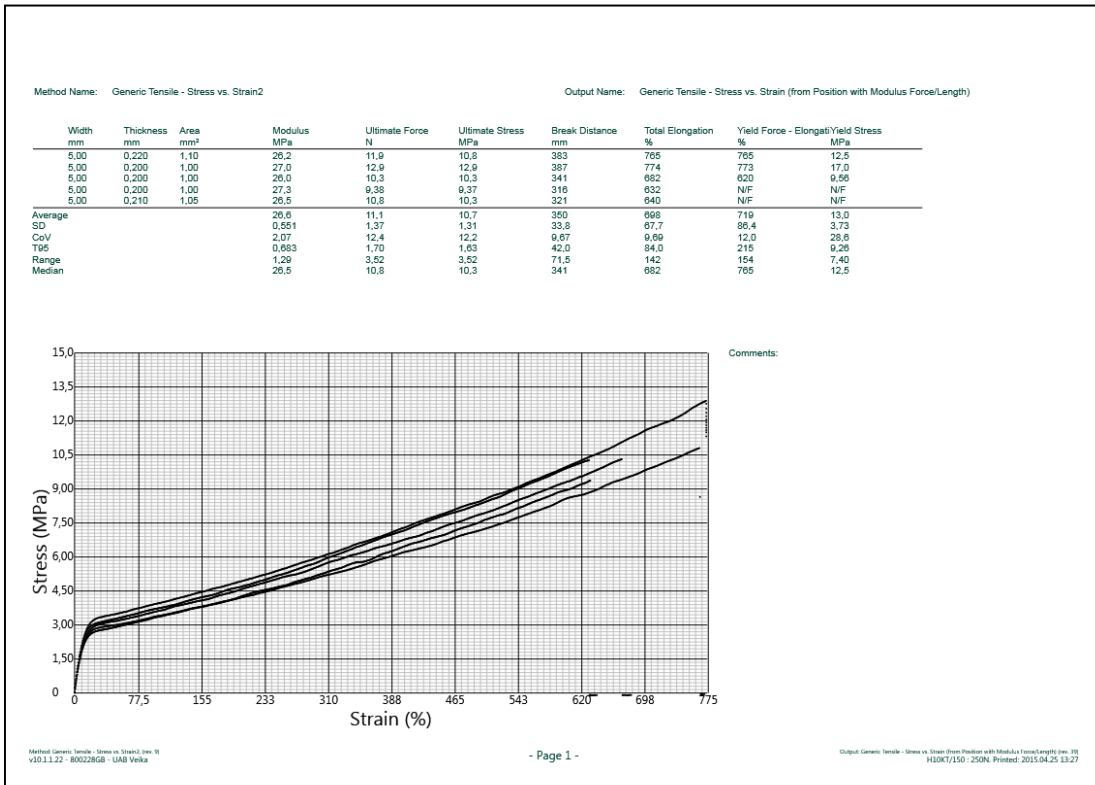
3 pav. Kompozicija LLDPE



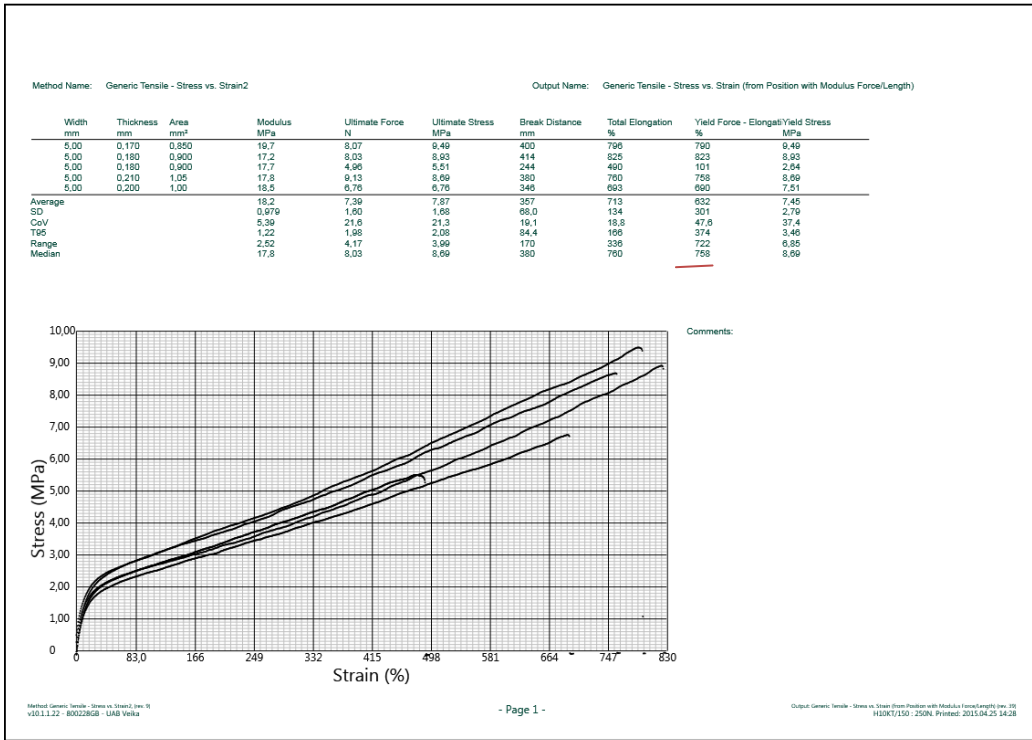
4 pav. Kompozicija EOC-1



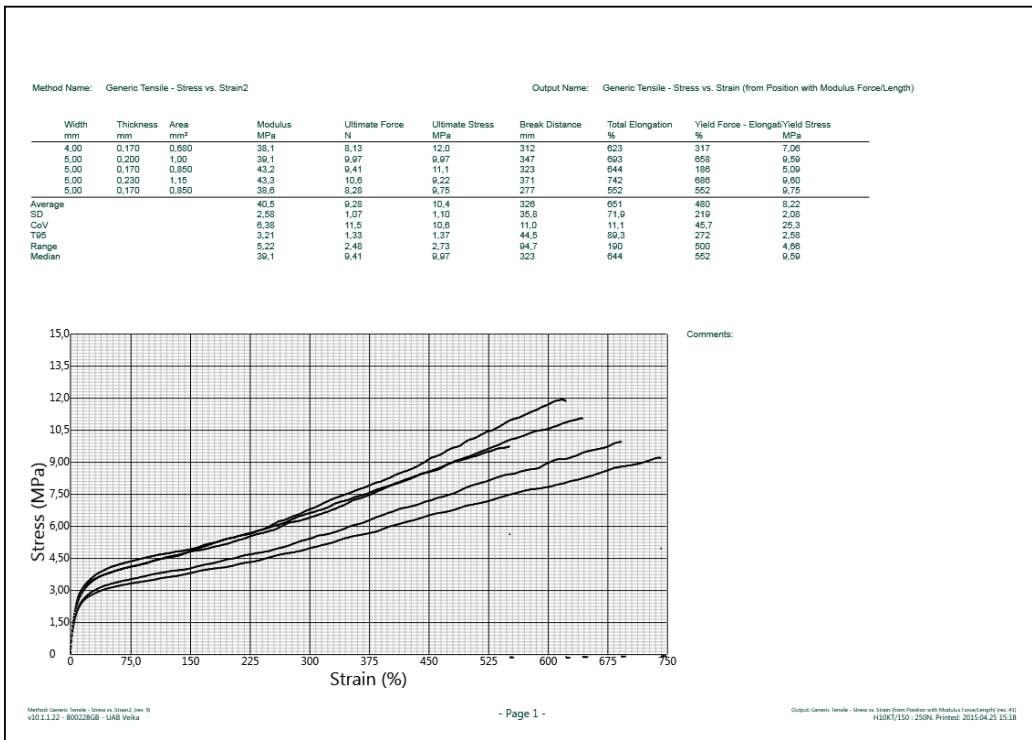
## 5 pav. Kompozicija EOC-2



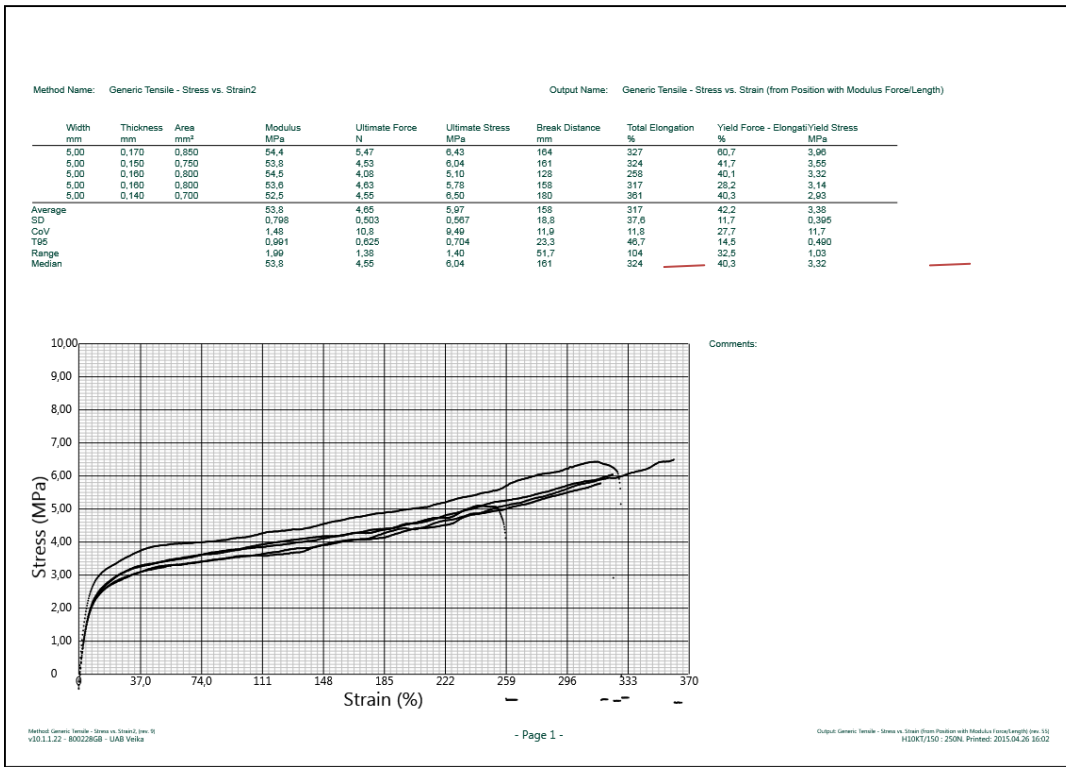
### 6 pav. Kompozicija EOE



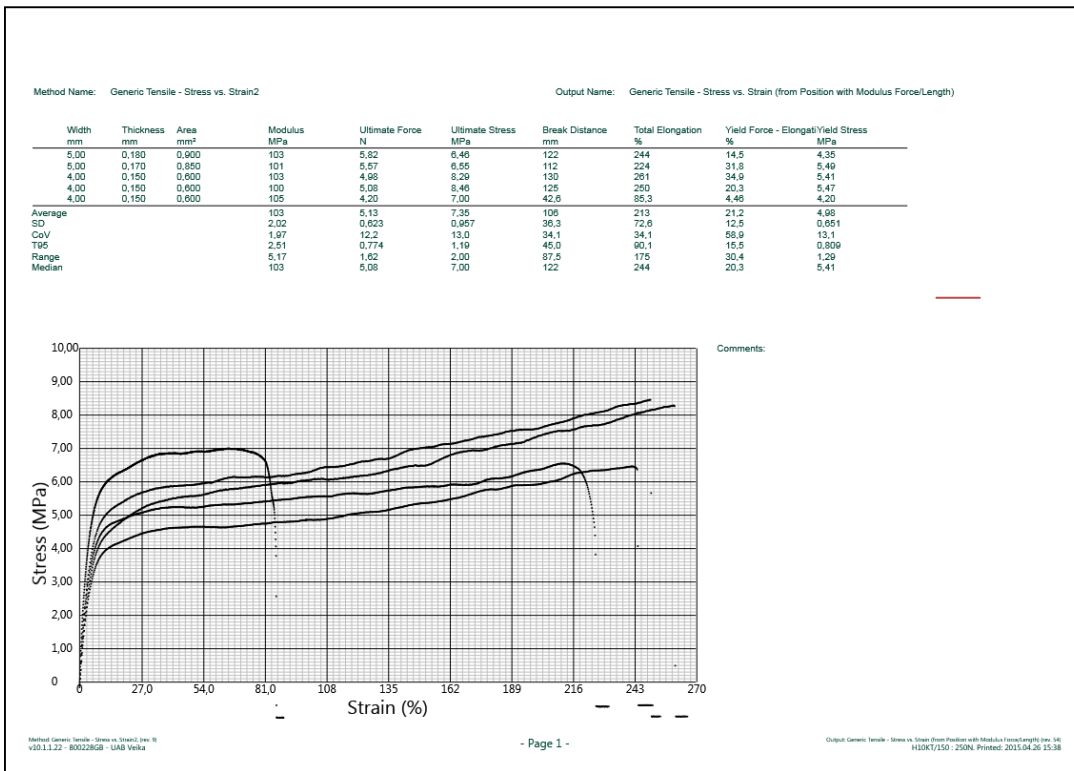
### 7 pav. Kompozicija LDPE:EOC-1=34:66



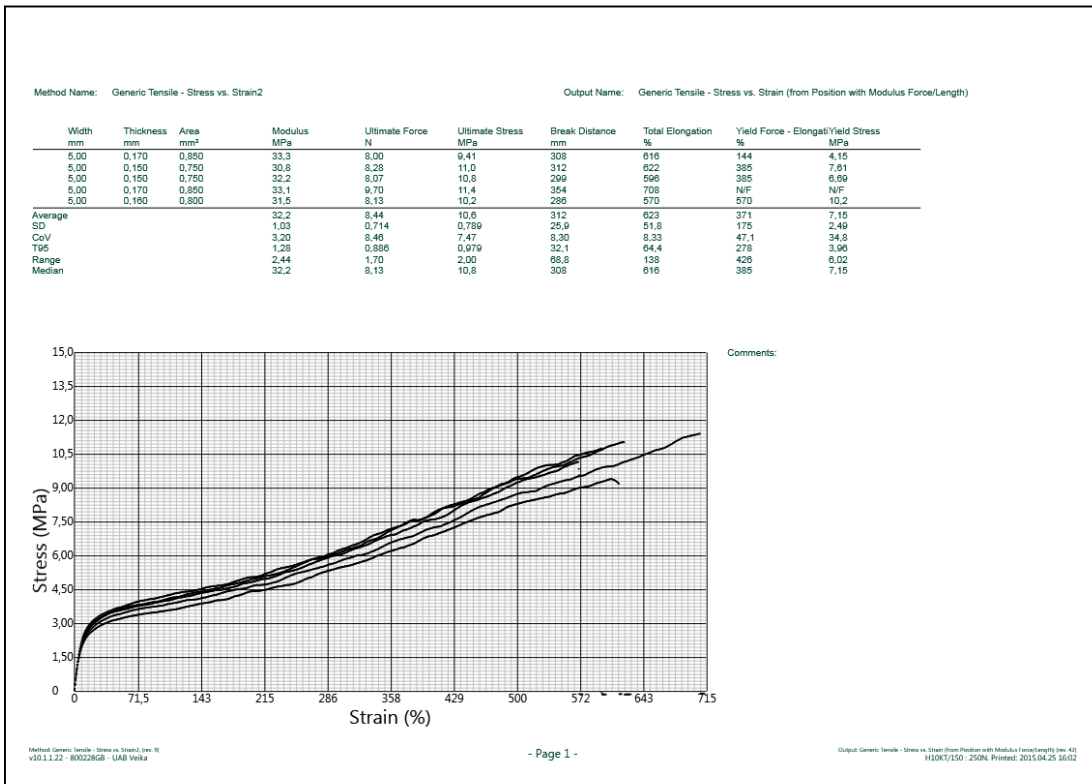
### 8 pav. Kompozicija LDPE:EOC-1=50:50



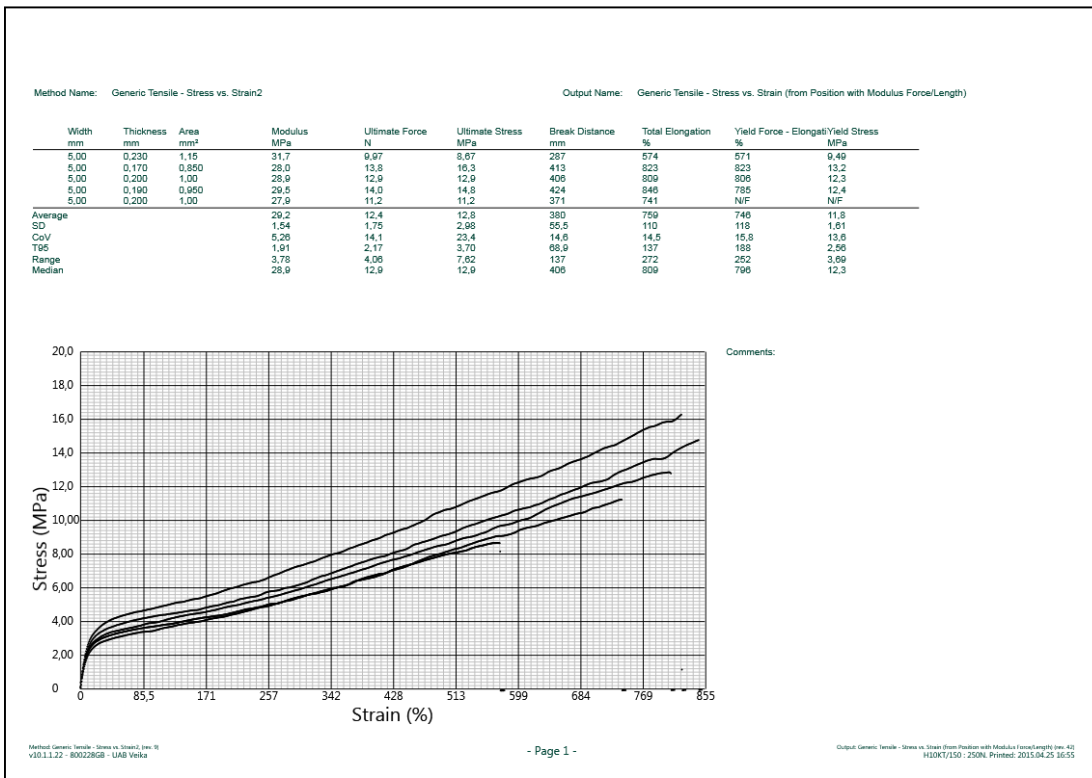
### 9 pav. Kompozicija LDPE:EOC-1=66:34



### 10 pav. Kompozicija LDPE:EOC-1=85:15

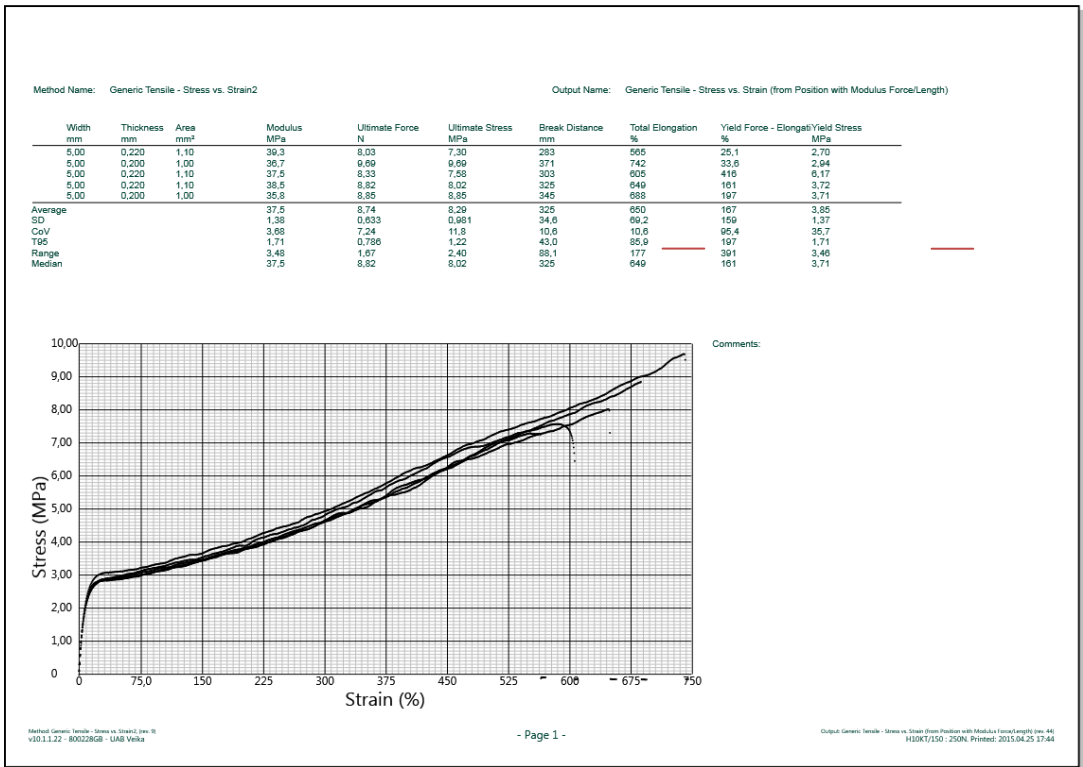


11 pav. Kompozicija EOE:LDPE=80:20

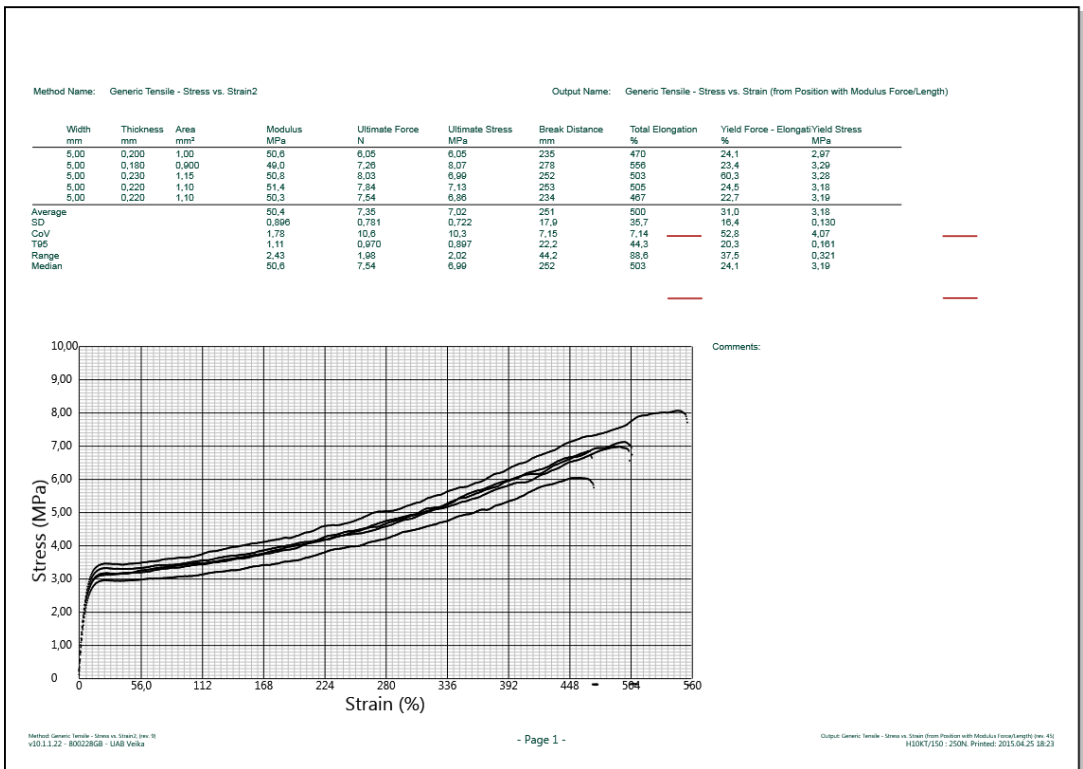


12 pav. Kompozicija EOE:LDPE=90:10

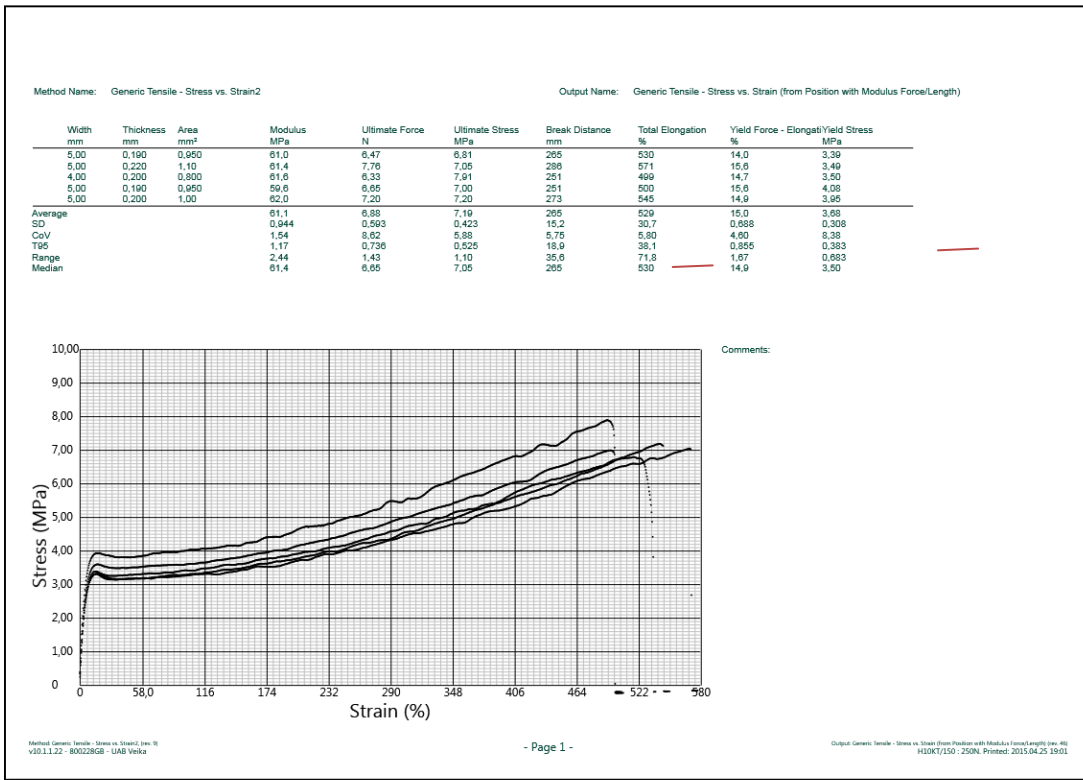




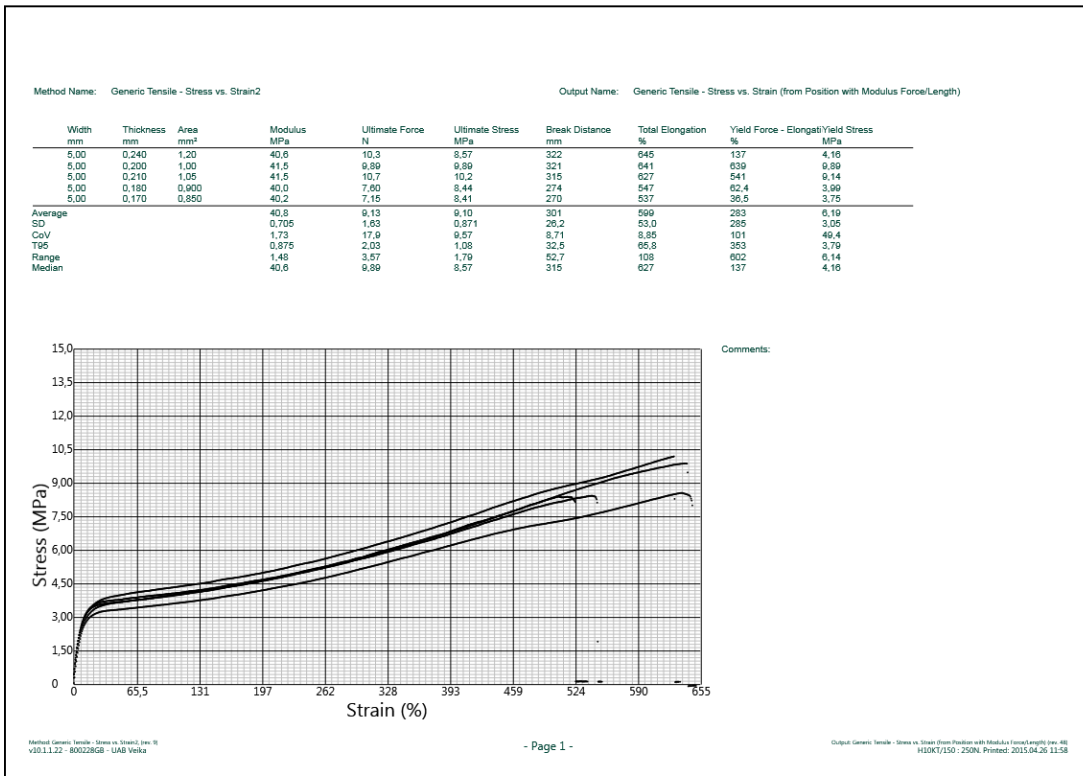
13 pav. Kompozicija EOE:D1=70:30



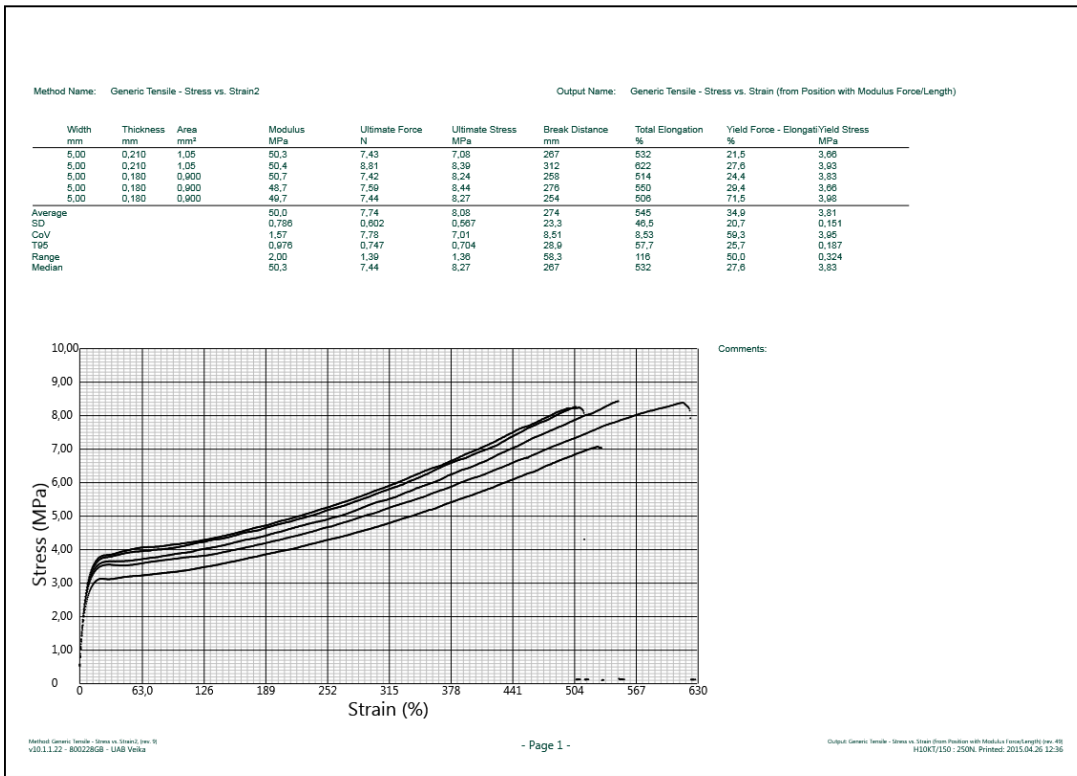
14 pav. Kompozicija EOE:D1=60:40



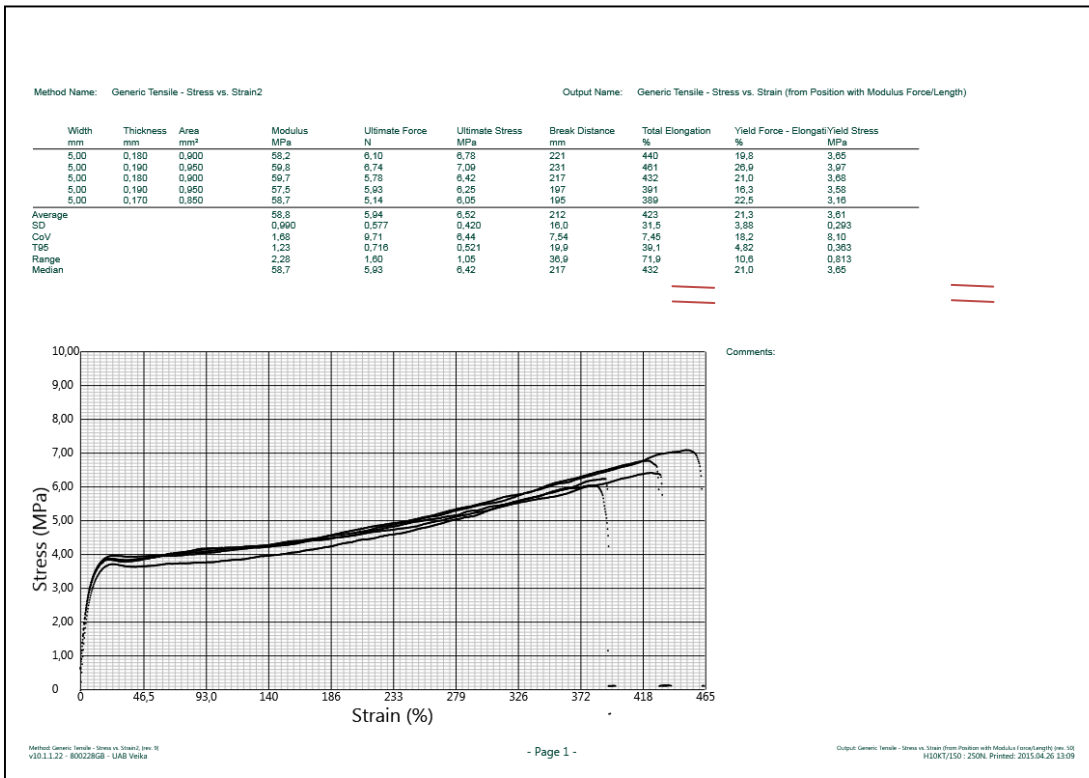
15 pav. Kompozicija EOE:D1=50:50



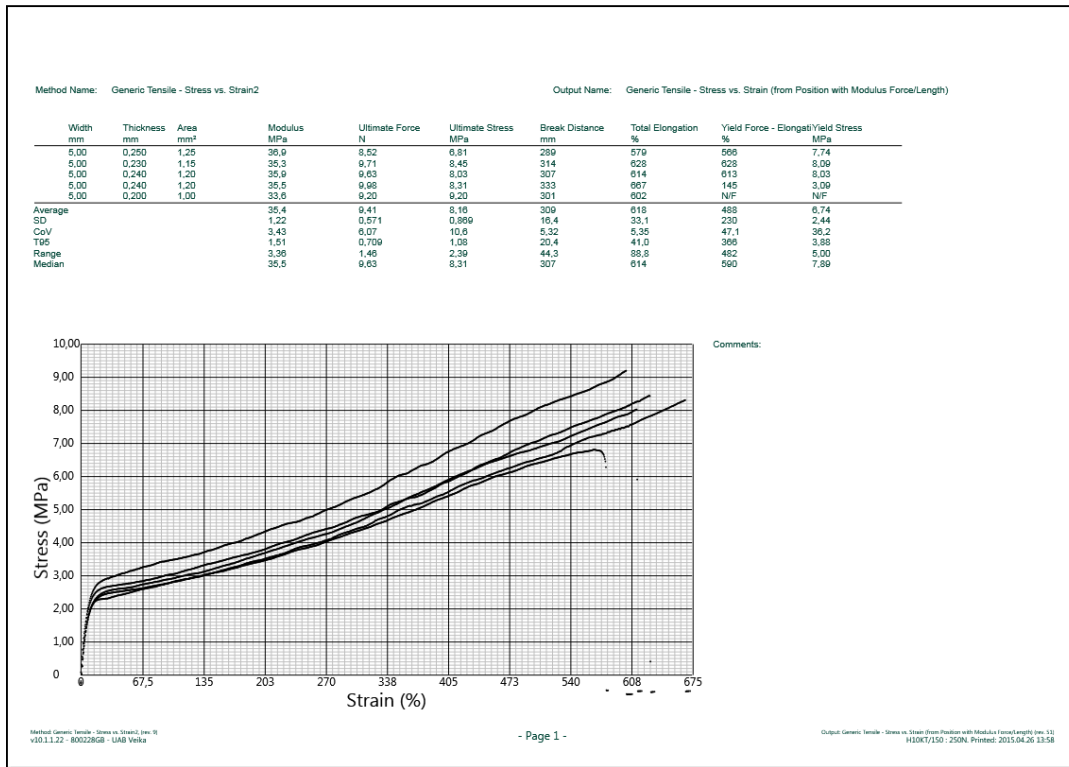
16 pav. Kompozicija EOE:D2=70:30



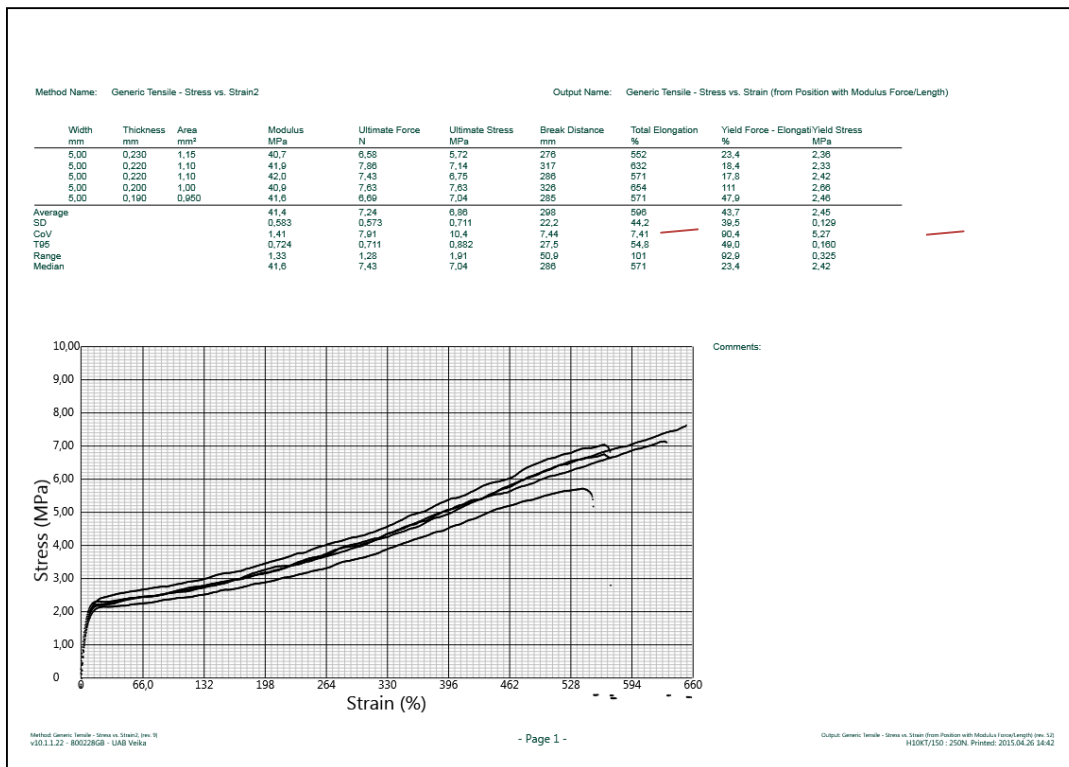
17 pav. Kompozicija EOE:D2=60:40



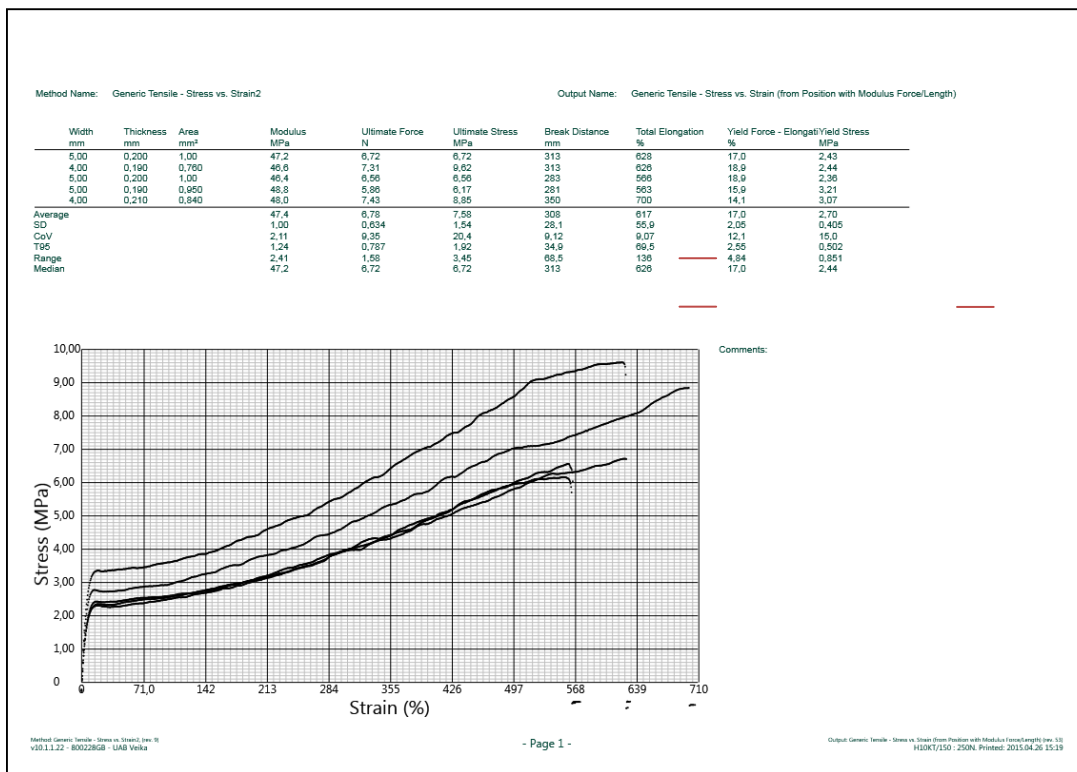
18 pav. Kompozicija EOE:D2=50:50



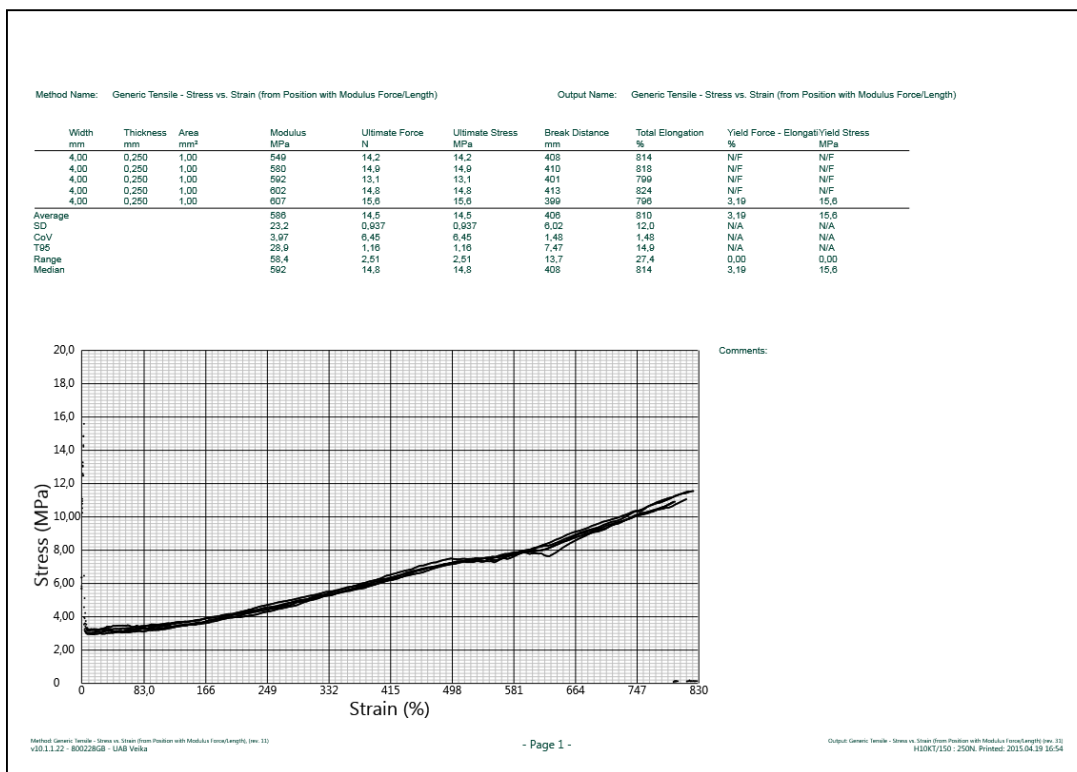
19 pav. Kompozicija EOE:K3=70:30



20 pav. Kompozicija EOE:K3=60:40



## 21 pav. Kompozicija EOE:K3=50:50



## 22 pav. Kompozicija EOE:K1+P=70:30