



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Giedrius Matkevičius

Plastifikuotas celiuliozės acetatas plėvelėms

Baigiamasis magistro darbas

Vadovas

prof. Algirdas Žemaitaitis

Kaunas, 2015

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS
PADALINIO PAVADINIMAS

TVIRTINU

Padalinio vadovas

prof. Juozas Vidas Gražulevičius

Plastifikuotas celiuliozės acetatas plėvelėms

Baigiamasis magistro darbas

Studijų programa Chemijos inžinerija (kodas 621H81004)

Darbą atliko

Giedrius Matkevičius

Konsultantai

Lietuvių kalbos

Doc. Dr. Vardas Pavardė

Vadovas

prof. Algirdas Žemaitaitis

Recenzentas

Doc. Dr. Kęstutis Beleška

Kaunas, 2015



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Giedrius Matkevičius

Studijų programa Cheminė technologija ir inžinerija (kodas 612H81001)

Baigiamojo darbo „Plastifikuotas celiuliozės acetatas plėvelėms“

AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA

20__ m. _____ mėn. __ d.

Kaunas

Patvirtinu, kad mano **Giedriaus Matkevičiaus** baigiamasis darbas tema „Plastifikuotas celiuliozės acetatas plėvelėms“ yra parašytas visiškai savarankiškai, o visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena darbo dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymu 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.

(studento vardas ir pavardė, įrašyti ranka)

(parašas)

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Tvirtinu:
Cheminės technologijos fakulteto dekanas
Prof. E.Valatka

Suderinta:
Polimerų chemijos ir technologijos katedros
vedėjas prof. J.V.Grulevičius

Dekano įsakymas Nr. ST17-F-02-3
2015 m. balandžio mėn. 16 d.

2015 m. balandžio mėn. 16 d.

MAGISTRO BAIGIAMOJO DARBO UŽDUOTIS

Išduota studentui (-ei) **Giedrius Matkevičius**

1. Darbo tema: **Plastifikuotas celiuliozės acetatas plėvelėms**
2. Darbo tikslas ir uždaviniai:
 1. Naudojant bioskaidų plastiklį paversti celiuliozės diacetatą termoplastiniu polimeru;
 2. Sudaryti termoplastinio bioskaidaus celiuliozės diacetato gamybos technologinę schemaą.
3. Darbo sudėtinės dalys:
 - 3.1. Literatūros apžvalga.
 - 3.2. Darbe naudotos medžiagos ir metodai.
 - 3.3. Plėvelių iš DAC kompozicijų su plastikliais mechaninės savybės: tampros modulis, stipris, ištisa.
 - 3.4. Terminės DAC kompozicijų su plastikliais savybės.
 - 3.5. Kompozicijų iš DAC ir plastiklių lydalų takumas.
 - 3.6. Plastifikuoto DAC perdirbimo į bioplastikus technologija.
 - 3.7. Išvados
 - 3.8. Bibliografinių nuorodų sąrašas.

Užduoties išdavimo data 2015 m. balandžio mėn. 16 d.
Užbaigto darbo pateikimo terminas 2015 m. gegužės 19 d.

Vadovas: prof. **Algirdas Žemaitaitis**
(vardas, pavardė)

2015-04-16_____
(parašas, data)

Užduotį gavau: **Giedrius Matkevičius**
(studento vardas, pavardė)

2015-04-16_____
(parašas, data)

Santrauka

Plastifikuotas celiuliozės acetatas plėvelėms

Darbe yra aprašomos plastifikuoto DAC, gautų plastifikavimui naudojant tris skirtingus bioskaidžius plastiklius, plėvelių mechaninės bei terminės savybės. Pasinaudojus gautais mechaninių bandymų rezultatais yra teikiamas galimas DAC plastifikavimo mechanizmas. Įvertinus plastiklių technologines savybes plėvelėse yra parenkamas tinkamiausias plastiklis gaminių formavimui iš lydalo. Eksperimentiniai tyrimai pabaigti nustatant bioskaidžios polimero kompozicijos takumą.

Pasinaudojant tyrimo metu atliktais rezultatais sudaryta plastifikuoto celiuliozės acetato gamybos technologinė schema. Atsižvelgus į plastifikuoto DAC savybes yra sudaryta gamybos linija plėvelių ir vienetinių plastikinių detalių gamybai.

Summary

Plasticized cellulose acetate for films

Work provides mechanical and thermal properties of plasticized cellulose acetate films. All films were plasticized using three different, but biodegradable plasticizers. After evaluating data that was collected during mechanical experiments is given possible plasticizing mechanism. When plasticizers technological properties were evaluated only one of the plasticizers was identified to be the best in order to produce production straight from melt. Experiment is finished when flow index was identified to the biodegradable compositions of cellulose acetate with plasticizers.

Evaluating results that were gained during this research there is given a technology of plasticized cellulose acetate. After analysis of the technology and to the properties of the plasticized cellulose acetate has been made a production line that allows to produce films or plastic articles

Turinys

Paveikslų sąrašas	9
Lentelių sąrašas	11
Įvadas	12
1. Literatūros apžvalga.....	14
1.1. Celiuliozės nitratai, ksantogenatai ir eteriai	14
1.1.1. Celiuliozės nitratai.....	14
1.1.2. Celiuliozės ksantogenatai	15
1.1.3. Celiuliozės eteriai	15
1.2. Celiuliozės acetatai	16
1.2.1. Celiuliozės acetatai.....	16
1.2.2. Plastifikuotos celiuliozės acetatų kompozicijos	17
2. Darbe naudotos medžiagos ir metodai	19
2.1. Medžiagos.....	19
2.1.1. Plastikliai	19
2.1.2. Žaliavinis celiuliozės diacetatas	20
2.2. Tyrimo metodai	21
2.2.1. Kompozicijų iš DAC ir plastiklių acetoninių tirpalų paruošimas	21
2.2.2. Plėvelių iš kompozicijų formavimas tempimo bandymui.....	21
2.2.3. Termogravimetrinė analizė	22
2.2.4. Termoplastinės kompozicijos takumo tyrimas.....	23
2.2.5. Rezultatų patikimumo įvertinimas	24
3. Kompozicijų sudarytų iš DAC ir plastiklių mechaninės bei terminės savybės ir takumas ...	25
3.1. DAC kompozicijų su plastikliais mechaninės savybės	25
3.1.1. Plėvelių iš DAC ir DAC- plastiklio kompozicijų stipris.....	27
3.1.2. Plėvelių tampros modulio pokyčio priklausomybė nuo plastiklio kiekio	28
3.1.3. Plėvelių ištįsos pokyčio priklausomybė nuo plastiklio kiekio	29

3.1.4. DAC plėvelių su plastikiais savybių apibendrinimas ir plastikų veikimo į DAC mechanizmas.....	31
3.2. Terminės DAC kompozicijų su plastikiais savybės	34
3.3. Kompozicijos iš DAC ir TEC takumas ir termoplastinės kompozicijos parametrai	41
4. Plastifikuoto DAC gamybos ir perdirbimo į bioplastikus technologija.....	43
4.1 Bandyminė bioplastikų gaminių iš plastifikuoto DAC technologinė schema.....	43
4.2 Gaminių iš plastifikuoto DAC gamybos linija	44
Išvados.....	48
Literatūros sąrašas	49

Paveikslų sąrašas

Paveikslo eilės Nr.	Pavadinimas	Puslapis
1.1	Bendra celiuliozės nitratų gavimo reakcija.	14
1.2	Celiuliozės ksantogenatų gavimo reakcija.	15
1.3	Celiuliozės eterių bendra formulė.	15
1.4	Celiuliozės acetato gavimo reakcija su acto rūgšties anhidridu.	16
1.5	Celiuliozės acetato gavimo reakcija su acetilchloridu.	16
1.6	Celiuliozės acetato gavimo reakcija su ketenu.	16
1.7	Bendra celiuliozės acetatų formulė.	17
2.1	2-acetilcitrato struktūrinė formulė.	19
2.2	Trietilcitrato struktūrinė formulė.	20
2.3	Triacetino struktūrinė formulė.	20
2.4	Tipinė TGA prietaiso schema.	22
2.5	Naudotas „Zwick/Roell Cflow Extrusion Plastometer“ plastomatis.	23
3.1	DAC plėvelių tempimo bandymo kreivės trūkstamasis stipris-ištisa koordinatėse.	26
3.2	DAC-T25 plėvelių kompozicijos tempimo bandymo kreivės trūkstamasis stipris-ištisa koordinatėse.	26
3.3	Plėvelių iš DAC ir DAC- plastiklio kompozicijų vidurkinio trūkstamojo stiprio priklausomybė nuo plastiklių kiekio kompozicijose.	27
3.4	Plėvelių vidurkinio tampros modulio priklausomybė nuo plastiklių kiekio DAC kompozicijose.	28
3.5	Plėvelių vidurkinės ištisos priklausomybė nuo plastiklių kiekio DAC kompozicijose.	29
3.6	Plėvelių DAC-T30, DAC-TEC30 ir DAC mechaninių savybių palyginimas.	32
3.7	Teorinio tampros modulio nustatymas DAC plėvelei naudojant tūrinius plastiklių kiekius.	33
3.8	Teorinio tampros modulio nustatymas DAC plėvelei naudojant plastiklių kiekius tūrio dalimis.	33

3.9	DAC plėvelės terminės savybės.	35
3.10	Diacetato plėvelės su 30% triacetino kiekio priedu terminės savybės.	35
3.11	Diacetato plėvelės su 30% trietilcitrato kiekio priedu terminės savybės.	36
3.12	Diacetato plėvelės su 30% 2-acetilcitrato priedu terminės savybės.	36
3.13	Trietilcitrato terminė kreivė.	37
3.14	Triacetino terminė kreivė.	38
3.15	2-acetilcitrato terminė kreivė.	38
3.16	Takumo nustatymas esant 205 0C temperatūrai.	42
4.1	Bandyminė plastifikuoto DAC gamybos technologijos schema.	43
4.2	Galutinių gaminių iš plastifikuoto DAC gamybos linija	45

Lentelių sąrašas

Lentelės Nr.	Pavadinimas	Puslapis
2.1	Plastiklių charakteristikos.	19
2.2	Japonų firmos „Daicel“ L-50EX acetilceliuliozės rodikliai	21
2.3	Termoplastiku standarto EN ISO 1133 : 1999 parametrai.	23
3.1	DAC kompozicijų sudarytų naudojant plastiklius* sudėtis.	25
3.2	Naujai sudarytų plėvelių iš DAC ir plastiklių mechaninės savybės.	31
3.3	Plastiklių ir plastiklių kompozicijose su DAC kai jų kiekis yra 30% garavimo temperatūros intervalai.	39
3.4	DAC plėvelių ir DAC plėvelių su plastiklio priedu terminės savybės.	40
3.5	Takumo bandymo rezultatai esant skirtingoms temperatūroms naudojant PE takumo nustatymo standartą.	41
3.6	Didelio tankio polietileno gaminių formavimo parametrai injekciniame liejime.	41
4.1	Injekcinio liejimo įrengimo parametrai.	47

Ivadas

Plastikinės medžiagos yra plačiai paplitusios kasdieniniame gyvenime. Dauguma bendrojo naudojimo plastikų tokių kaip polietilenas, polipropilenas ir kt. šiuo metu yra gaunami iš iškastinių žaliavų. Plastikai gauti iš iškastinių žaliavų turi labai ilgą suirimo trukmę, todėl po panaudojimo jie yra surenkami ir saugomi sąvartynuose, ko pasekoje yra užteršiama aplinka. Siekiant mažinti taršą panaudoti plastikai sąvartynuose gali būti rūšiuojami ir po to deginami, tačiau ekonomiškai tai yra nenaudinga nes reikalauja didelių investicijų. Dėl šių priežasčių bei dėl didėjančio Europos sąjungos valstybių vyriausybių spaudimo gamintojams siekiant labiau kontroliuoti aplinkos taršą vis dažniau yra ieškoma būdų kaip pakeisti tradicines plastikų medžiagas naujomis, šį naujų žaliavų ieškojimą lemia ir stipriai paskutiniu metu svyruojančios iškastinių žaliavų kainos. Šios priežastys lemia nuostatus gaminti plastikus iš biopolimerų, kurių žaliava yra atsinaujinanti ir bioskaidi.

Pagrindinis dėmesys paskutiniu metu buvo skiriamas iš krakmolo gautoms medžiagoms, polilaktidamui (PLA), polihidroksilbutiratui (PHB), polihidroksilalkanatams (PHA) ir celiuliozės bioplastikams [1]. Produktai gauti iš šių atsinaujinančių žaliavų yra pagrįsti atsinaujinančių agrokultūrų bei biomasės atsargomis. Ne gana to, panašu, kad biopolimerai gauti iš atsinaujinančių žaliavų, pradeda skverbtis į rinkas, kuriose šiuo metu dominuoja plastikai gauti iš iškastinių žaliavų. [2;3].

Tačiau svarbu atkreipti dėmesį į tai, kad PLA ir PHA turi trūkumų lyginant juos su plastikais gautais iš iškastinių žaliavų, nes jie pasižymi prastesnėmis mechaninėmis bei terminėmis savybėmis. Tai lemia jų ribotą pritaikymą. Celiuliozės diacetatas (DAC) yra vienas iš svarbiausių pramoninių darinių gautų celiuliozės esterifikacijos reakcijos metu. Atlikus tyrimus buvo įrodyta, kad celiuliozės diacetatas yra taip pat bioskaidus polimeras [4]. Šių naujų DAC savybių aptikimas gerokai praplečia galimas jo pritaikymo sritis. Jis galėtų būti pritaikomas ne tik automobilių ar pakuotės pramonėje, tačiau ir medicinos bei farmacijos srityse, ir kitose srityse, kuriose geidžiamas plastiko bioskaidumas.

Celiuliozės diacetatas blogai tirpsta daugelyje tirpiklių, lydomas suyra prieš pradėdamas tekėti, nes yra didelės stiklėjimo temperatūros polimeras. Todėl norint perdirbti celiuliozės diacetatą termoplastikų būdais yra būtina įterpti plastiklius, kurie mažina polimero stiklėjimo temperatūrą ir tarpmolekulinę jėgą tarp polimero grandinių [5].

Šio darbo tikslas yra naudojant įvairius bioskaidžius plastiklius paversti celiuliozės diacetatą termoplastiniu polimeru, pagerinti DAC mechanines savybes taip, kad būtų galima perdirbti į

įvairius gaminius (plėveles, plastikines detales) naudojant tipinius termoplastikų metodus.

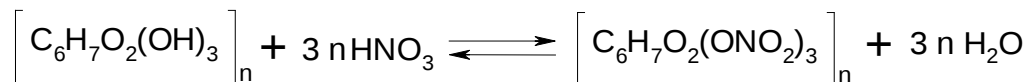
1. Literatūros apžvalga

Celiuliozė – tai labiausiai gamtoje paplitęs stambiamolekulinis junginys. Celiuliozė – pagrindinė žaliava popieriaus pramonei ir labai svarbi žaliava cheminių pluoštų gamybai. Didelę reikšmę turi celiuliozės cheminių kitimų produktai: celiuliozės nitratai, celiuliozės acetatai ir kt.

1.1. Celiuliozės nitratai, ksantogenatai ir eteriai

1.1.1. Celiuliozės nitratai

Celiuliozės nitratus galima gauti, apdorojant medvilnės arba medienos celiuliozę azoto rūgštimi:



1.1 pav. Bendra celiuliozės nitratų gavimo reakcija.

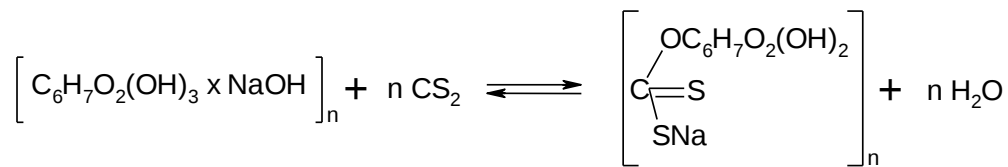
Kad vyktų ši reakcija, azoto rūgšties koncentracija turi būti ne mažesnė kaip 75%. Iš schemos matyti, kad celiuliozės nitrinimo reakcija yra grįžtama. Todėl esterifikuojant celiuliozę gryna azoto rūgštimi, neįmanoma gauti tripakaičio darinio (maksimalus pakeitimo laipsnis $\gamma=270$). Kad reakcija vyktų pilnai, reikia suriši išsiskiriantį vandenį. Todėl celiuliozės nitrinimas vykdomas dalyvaujant vandenį surišančioms medžiagoms [6].

Didelio esterifikacijos laipsnio celiuliozės nitratai ($\gamma=220-270$, azoto kiekis 11,3-13,5%) vadinami piroksilinu, o mažo – koloksilinu ($\gamma=180-240$, azoto kiekis 10,5-12,3%). Celiuliozės nitratai, nepriklausomai nuo esterifikacijos laipsnio, tirpsta acetone, netirpsta vandenyje ir nepoliniuose skysčiuose, pvz. benzene. Celiuliozės nitratai, turintys iki 13% azoto, tirpsta etilo alkoholio ir etilo eterio mišinyje. Celiuliozės nitratų plastifikatoriai: kamparas, ricinos aliejus, dibutilftalatas [6].

Pastaruoju metu plastifikuotų celiuliozės nitratų panaudojimas žymiai sumažėjo. Pagrindinė šio reiškinių priežastis – celiuliozės nitratų degumas. Dėl šios priežasties dirbtinis pluoštas iš celiuliozės nitratų negaminamas jau nuo 1935 m. Anksčiau iš celiuliozės nitratų gamintos foto-kino plėvelės dabar jau yra gaminamos iš celiuliozės acetatų. Nedaug celiuliozės nitratų dar naudojama celiulioido gamybai. Tuo tarpu nerūkstančio parako, kitų sprogstamųjų medžiagų ir lakų gamyboje celiuliozės nitratai neprado savo reikšmės iki šiol [6].

1.1.2. Celiuliozės ksantogenatai

Celiuliozės ksantogenatas – tai celiuliozės natrio ditiokarbonatas. Celiuliozės ksantogenatai gaunami, veikiant šarminę celiuliozę anglies disulfidu:



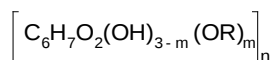
1.2 pav. Celiuliozės ksantogenatų gavimo reakcija.

Visumoje, celiuliozės ksantogeninimo procesas yra sudėtingas ir dar nepilnai ištirtas. Manoma, kad reaguojant anglies disulfidui su vandeniu (celiuliozės ksantogeninimo reakcija nevyksta bevandenėje aplinkoje) susidaro ditioanglies rūgštis ir, dalyvaujant šarmui, jos natrio druska. Reaguojant šiai druskai su šarminė celiulioze, susidaro celiuliozės ksantogenatas, o jai suyrant – anglies sieros oksidas (monotioanglies rūgšties anhidridas) ir natrio hidrosulfidas. Tolesnėje kitimų eigoje du pastarieji junginiai sudaro tritiokarbonatą – pagrindinį šalutinių reakcijų produktą [6].

Pramoniniu būdu gaminamų celiuliozės ksantogenatų esterifikacijos laipsnis yra nedidelis ($\gamma=50$). Iš celiuliozės ksantogenatų gaunamas viskozinis pluoštas ir celofanas (viskozinė plėvelė). Celiuliozės ksantogenatas, nepriklausomai nuo esterifikacijos laipsnio, ištirpsta 4-8% koncentracijos natrio šarmo tirpale. Koncentruotas, klampus celiuliozės ksantogenato tirpalas praskiesto šarmo tirpale vadinamas viskozės tirpalu arba tiesiog viskoze. Celiuliozės ksantogenato koncentracija pramoniniame viskozės tirpale yra 7,5-9% [6].

1.1.3. Celiuliozės eteriai

Celiuliozės eteriai – tai celiuliozės alkilavimo produktai.



1.3 pav. Celiuliozės eterių bendra formulė.

Priklausomai nuo pakaito prigimtės, eterifikacijos laipsnio ir molekulinės masės, pakinta celiuliozės eterių savybės, tuo pačiu ir jų panaudojimo sritys. Tirpūs organiniuose tirpikliuose, termoplastiniai celiuliozės eteriai (pvz. etilceliuliozė) yra naudojami plastmasių ir lakų gamyboje [6].

Tačiau didžiausią reikšmę turi tirpių vandenyje celiuliozės eterių grupė: metilceliuliozė, oksietilceliuliozė, karboksietilceliuliozė. Šie eteriai sėkmingai naudojami vietoje gamtinių vandenyje tirpių polimerų (krakmolo ir želatinos) maisto, tekstilės ir popieriaus pramonėje. Karboksietilceliuliozės natrio druska, be to, plačiai naudojama molio suspensijos stabilizavimui, gręžiant gręžinius naftos ir dujų gavybai. Celiuliozės eteriai, turintys amino grupes, naudojami baltymų chromatografijoje [6].

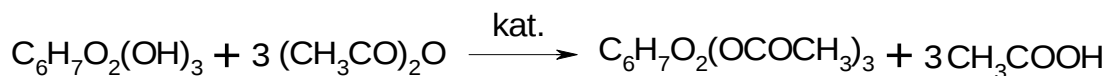
Tirpi vandenyje hidroksietilceliuliozė plačiai naudojama kaip tirštiklis šampūnų gamyboje. Hidroksietilceliuliozė ne tik sutirština šampūną, bet ir sumažina jo polinkį putoti, bei veikia kaip ploviklis. Apsiraizgydamos apie nešvarumų daleles hidroksietilceliuliozės makromolekulės soliubilizuoja jas vandenyje [6].

Metilceliuliozė ir jos dariniai naudojami dirbtinėse ašarose. Farmacijoje kaip matricos kontroliuojamose vaistų atpalaidavimo sistemose naudojama etilceliuliozė, hidroksietilceliuliozė, hidroksipropilceliuliozė, hidroksipropilmetilceliuliozė, karboksietilceliuliozės natrio druska [6].

1.2. Celiuliozės acetatai

1.2.1. Celiuliozės acetatai

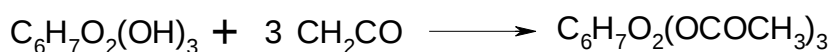
Celiuliozės acetatai – tai celiuliozės ir acto rūgšties esteriai. Acto rūgštis lėtai reaguoja su celiulioze ir todėl celiuliozės acetilinimui nenaudojama. Dažniausiai acetilinimo reagentu naudojamas acto rūgšties anhidridas, tačiau šiam tikslui galima naudoti ir kitus junginius: acetilchloridą, acto rūgšties anhidridą, keteną [6].



1.4 pav. Celiuliozės acetato gavimo reakcija su acto rūgšties anhidridu.



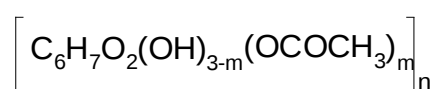
1.5 pav. Celiuliozės acetato gavimo reakcija su acetilchloridu.



1.6 pav. Celiuliozės acetato gavimo reakcija su ketenu.

Vykstant šioms negrįžtamoms reakcijoms, gaunamas darinys su pilnai pakeistomis OH grupėmis – celiuliozės triacetatas. Tam, kad acetilinimo reakcija vyktų greitai ir pilnai, celiuliozę reikia tinkamai paruošti. Paruošimo procesas vadinamas celiuliozės aktyvacija. Celiuliozės aktyvacija dažniausiai atliekama, išbrinkinant celiuliozę acto rūgštyje arba vandenyje. Manoma, kad aktyvacijos metu vyksta vandenilinių jungčių perskirstymas celiuliozėje, dėl to pagerėja reagentų prieinamumas prie celiuliozės hidroksigrupių [6].

Pagrindinė celiuliozės acetatų charakteristika yra esterifikacijos laipsnis. Šis rodiklis apsprendžia celiuliozės acetatų fizikines ir chemines savybes. Nuo esterifikacijos laipsnio labai priklauso gaminių iš celiuliozės acetatų mechaninės savybės [6].



1.7 pav. Bendra celiuliozės acetatų formulė.

Celiuliozės acetatai perdirbami į gaminius dažniausiai iš tirpalo, todėl labai svarbios yra celiuliozės acetatų tirpalų reologinės savybės. Universalus antrinio celiuliozės acetato tirpiklis yra acetonas. Celiuliozės triacetatas tirpsta metilenchloride. Celiuliozės acetatų negalima perdirbti iš lydalo, nes jų minkštėjimo temperatūra labai artima jų destrukcijos temperatūrai [6].

Celiuliozės triacetatas pirmą kartą susintetintas 1869 m. 1904 m. gautas antrinis celiuliozės acetatas. Pramoninė acetatinio pluošto iš antrinio celiuliozės acetato gamyba įsisavinta 1920 m. Pastaruoju metu celiuliozės acetatai naudojami dirbtinio pluošto gamybai (acetatinis ir triacetatinis šilkas). Iš celiuliozės acetatų gaminamos nedegios kino-foto plėvelės ir plastmasės, taip pat paskutiniu metu sparčiai plinta nauji plastiko gaminiai naudojant šią žaliavą [6].

1.2.2. Plastifikuotos celiuliozės acetatų kompozicijos

Italijoje 2012 m. buvo plastifikuotas celiuliozės diacetatas, bei atlikti jo mechaniniai bei terminiai tyrimai. DAC buvo plastifikuotas kaip plastiklius naudojant triacetiną (T) ir poliglicidilo eterį iš glicerino (GPE) taip buvo atlikti tyrimai ir sustiprinant jį su liocelio skaidulomis. Tyrimo metu buvo nustatyta, kad trūkstamasis stipris ir Jungo modulis mažėja didinant plastiklio kiekius. Geros modifikuoto DAC mechaninės savybės buvo gautos, kai kompozicijoje buvo naudojamos liocelio skaidulos su 20% triacetino priedu. Kuomet plastifikavimui kaip plastiklis buvo naudojamas GPE buvo nustatyta, kad padidėja ištįsa. Pasitelkus termogravimetrinės analizės rezultatus buvo nustatyta, kad susidaro tik fizinės

sąveikos jėgos (vandenilinis ryšys ir Van Der Valso jėgos), kuomet kaip plastiklis buvo naudojamas triacetinas. Cheminis ryšys buvo užfiksuotas tik DAC kompozicijose su GPE, šiose kompozicijose buvo užfiksuotas susidaręs kovalentinis ryšys. Šie gauti duomenys liudija, kad plastifikavus DAC galima gauti gerų mechaninių savybių biokompozitus ar kitas medžiagas, tačiau straipsnyje nėra surastas sprendimas, kaip būtų galima gaminti gaminius tiesiogiai iš lydalų [5].

Jungtinėse Amerikos Valstijose celiuliozės acetatas buvo plastifikuotas naudojant bioskaidų plastiklį trietilcitratą. Tyrimas buvo atliktas naudojant skirtingus TEC kiekius 10,15,20,30 ir 40%. Tyrimo metu buvo nustatyta, kad kuomet plastiklio kiekis kompozicijoje yra mažesnis nei 20% jo negalima perdirbti t.y. šios kompozicijos nesiekstruduoja. Padidinus plastiklio kiekį iki 20% sumažėjo stipruminės savybės, tačiau padidėjo trūkstamoji ištisa. Kai plastiklio kiekis siekė 30% stipruminės savybės sumažėjo 45% lyginant su kompozicija, kurioje plastiklio kiekis buvo 20%. Kompozicija su 30% plastiklio kiekio priedu taip pat buvo žymiai lengviau ekstruduojama nei su 20% plastiklio kiekiu. Kuomet buvo tirama kompozicija su 40% plastiklio priedu buvo nustatyta, kad ji ekstruduoja lengviausiai ir būtų pritaikoma lengviausiai ekstruzijos procesui, tačiau ištyrus mechanines savybes paaiškėjo, kad stipruminės savybės sumažėja labai žymiai, kas nulemia, kad tokia kompozicija nėra tinkama jokio galutinio gaminio suformavimui. Šio tyrimo metu taip pat buvo nustatyta, kad plastifikuotas celiuliozės acetatas gali būti perdirbamas į gaminius 170-180°C temperatūroje [7].

Iš celiuliozės acetato taip pat yra siekiama pagaminti nano-kompozitus, kurie turėtų antimikrobinių savybių. Tokie kompozitai stipriai praplėstų celiuliozės acetato plėvelių pritaikymą maisto pramonėje. Čilėje buvo atliktas tyrimas, kuomet į celiuliozės acetatas buvo modifikuotas naudojant trietilcitratą, organinį molį bei antimikrobinių savybių turinčias medžiagas cinamono aldehidą ir timolį. Tyrimo metu buvo siekiama išsiaiškinti ar celiuliozės acetato plėvelės įgaus antimikrobinių savybių. Priedų kiekis visose kompozicijose neviršijo 5%. Šio tyrimo metu nebuvo pastebėta žymių pasikeitimų terminėse bei mechaninėse plastifikuoto DAC savybėse. Tačiau kompozicijose su timoliu ir cinamono aldehidu buvo nustatytos antimikrobinės savybės prieš „*L. innocua*” [8].

Visais aukščiau aprašytais atvejais buvo stebimas plastifikuoto celiuliozės acetato savybių pasikeitimas (mechaninių, antimikrobinių). Tačiau nė viename iš aukščiau pateiktų tyrimų nėra įvertinami plastiklių pranašumai ir trūkumai, kas lemia jog nėra tiksliai ištirti ir aprašyti plastifikuoto DAC darbiniai režimai. Dėl šios priežasties iki šiol nėra aišku kokia yra perdirbimo į galutinį gaminį schema.

2. Darbe naudotos medžiagos ir metodai

2.1. Medžiagos

Šiame skyriuje bus aptariamos medžiagos, kurios buvo naudojamos tyrimo metu įvertinant jų charakteristikas. Viso darbo metu buvo naudotos keturios medžiagos t.y. DAC bei 3 plastikliai: triacetinas, trietilcitratas bei 2-acetilcitratas.

2.1.1. Plastikliai

Visi tyrime naudojami plastikliai yra skystos agregatinės būsenos skaidrūs skysčiai.

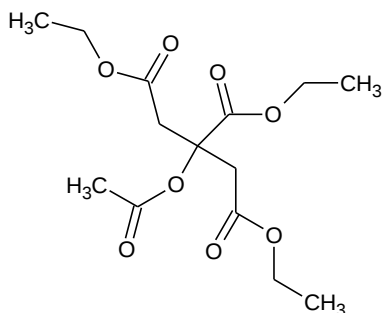
2.1 lentelė. Plastiklių charakteristikos. [9,10,11]

Plastiklis	Virimo temperatūra , °C	Lydimosi temperatūra , °C	Savaiminio užsilepsnojimo temperatūra, °C	Tankis, kg/l 10 ⁻³	Molinė masė, g/mol	Specifinis tūris, l/kg 10 ⁻³
Triacetinas	259	-78	482,4	1,155	218,2	0,8658
Trietilcitratas	294	-46	>356,4	1,137	276,28	0,8795
2-acetilcitratas	228	-42	>356,4	1,136	318,32	0,8803

Lentelėje pateikiamas specifinis tūris buvo apskaičiuotas naudojantis 2.1 formule:

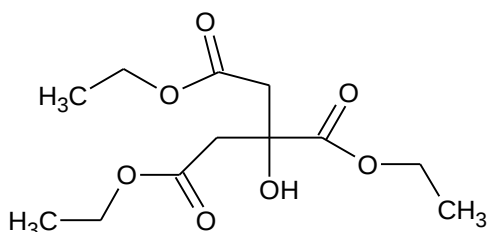
$$v = \frac{1}{\rho} \quad (2.1)$$

Iš lentelėje 2.1 pateiktų duomenų matyti, kad molekulinėmis charakteristikomis iš trijų plastiklių labiausiai skiriasi triacetinas - jis pasižymi mažiausia moline mase, kadangi 2-acetilcitratas ir trietilcitratas skiriasi nežymiai, skiriasi tik jų molinė masė bei virimo temperatūra. Tačiau svarbu atkreipti dėmesį į tai, kad plastikliai žymiai skiriasi savo struktūra, kuri atsispindi nagrinėjant jų formules.



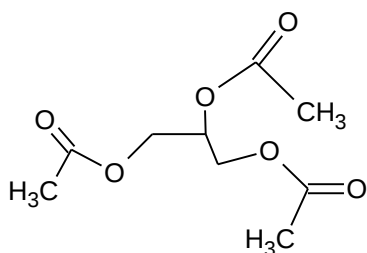
2.1 pav. 2-acetilcitrato struktūrinė formulė.

2-acetilcitratas (trietil 2-acetilcitratas) yra tinkamas naudoti su celiuliozės dariniais. Jis yra naudojamas maisto pakuotės sudedamoji dalis. Jis taip pat yra naudojamas kaip kvėpalų fiksatorius bei kaip plastiklis ir plėvelių sutvirtinimo agentas plaukų purškikliuose ir nagų lako gamyboje, taip pat kaip sudedamoji dalis rašalo gamyboje [13].



2.2 pav. Trietilcitrato struktūrinė formulė.

Trietilcitratas yra citrinų rūgšties esteris. Tai yra bespalvis ir bekvapis skystis, kuris naudojamas kaip priedas maisto pramonėje dar žinomas kaip E1505. Trietilcitratas taip pat dar naudojamas medicinoje kaip danga ar plastikinė pakuotė [15].



2.3 pav. Triacetino struktūrinė formulė.

Triacetinas yra glicerolio ir acto rūgšties triesteris. Jis yra naudojamas maisto pramonėje kaip priedas dėl savo drėkinamųjų savybių. Maisto pramonėje žymimas E1518. Triacetinas dar gali būti naudojamas kaip degalų papildas, kaip antidetonacinis agentas siekiant pagerinti šalto biodyzelino savybes [14].

Iš aukščiau pateiktų plastiklių struktūrų matyti, kad 2-acetilcitratas ir trietilcitratas yra labai skirtingi plastikliai, nors tai ir neatsispindi jų molekulinėse charakteristikose. Trietilcitratas yra vienintelis iš visų plastiklių, kuris turi vieną hidroksi grupę.

2.1.2. Žaliavinis celiuliozės diacetatas

Celiuliozės diacetatas yra kietos agregatinės būsenos medžiaga t.y. baltos spalvos biri medžiaga.

2.2 lentelė. Japonų firmos „Daicel“ L-50EX acetilceliuliozės rodikliai [12].

Eil. Nr.	Rodiklis	Matavimo vnt.	Reikšmė
1.	Drėgmė	%	1,1
2.	Lyginamasis klampumas	-	0,387
3.	Filtracijos indeksas	g/m ²	27,2
4.	Acetilinis skaičius	%	55,10
5.	Skaidrumas	%	92
6.	Rūgštingumas	%	0,0003
7.	Peleningumas	%	0,026
8.	Tūrio svoris	g/l	316
9.	Termostabilumas	°C	200
10	Lyginamasis tūris	ml/g	0,769

Žaliavos acetilinio skaičiaus rodiklis parodo, kad šio dirbtinio polimero makromolekulėse yra diacetil ir hidroksi grupių. Pastarųjų grupių kiekis žymiai mažesnis, todėl techninėje nomenklatūroje dažnai šis polimeras vadinamas celiuliozės acetatu taip pabrėžiant skirtumus nuo pilnai acetilinto celiuliozės ir acto rūgšties esterio – celiuliozės triacetato.

2.2. Tyrimo metodai

2.2.1. Kompozicijų iš DAC ir plastiklių acetoninių tirpalų paruošimas

Tirpalai buvo ruošiami pradžioje DAC miltelius ištirpinant acetone esant kambario temperatūrai. Ištirpinus DAC miltelius acetone po to buvo nustatytas sausų medžiagų likutis, naudojantis prietaisu „Kern MRS 120-3“, pagal kurį buvo apskaičiuojamas reikiamas plastiklio kiekis, kuris turi būti pridėtas į tirpalą. Į tirpalą pridėjus plastiklio buvo vykdomas maišymas, naudojant „IKA®-WERKE“ maišiklį, siekiant homogenizuoti tirpalą, maišymo trukmė įdėjus plastiklio visas atvejais buvo 20 min..

2.2.2. Plėvelių iš kompozicijų formavimas tempimo bandymui

Darbe vykdytuose eksperimentuose buvo naudojamos plastifikuotos DAC plėvelės pagamintos iš kompozicijų acetoninių tirpalų. Liejant plėveles buvo nustatyta, kad pagamintų

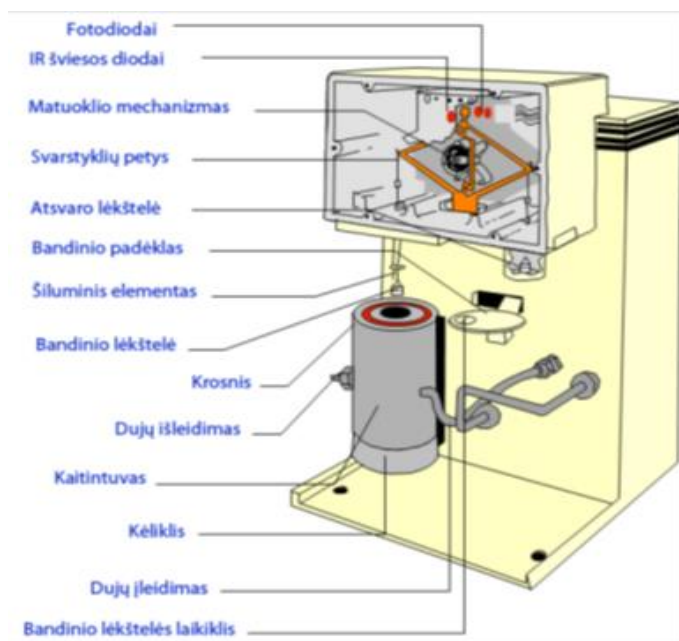
plėvelių kokybė ir parametrai priklauso nuo paruoštų acetoninių tirpalų klampos. Reologiniais tyrimais nustatyta, kad mechaniniams bandymams tinkamos plėvelės gali būti suformuotos tik iš tirpalų, kurių klampa yra 3000-5000 mPa·s. Tokia klampa užtikrina kokybišką tolygių $\approx 25\mu\text{m}$ storio plėvelių gavimą „Spin 150“ įrengime, kai jo parametrai yra tokie: 1900-3500 aps/min, pagreitis 1000-1600 aps/min², plėvelės liejimo trukmę 60-200 s. Takumo bandymo atveju plėvelė buvo liejama rankiniu būdu į Petri lėkštelę siekiant padidinti jos storį iki 1-2mm.

Išliejus plėveles pradžioje jos buvo paliekamos 24h stovėti aplinkos atmosferoje, siekiant leisti pilnai išgaruoti acetonui. Išgaravus acetonui iš gautų plėvelių buvo iškertami standartinių matmenų bandiniai (darbinė dalis 5x20mm) tempimo bandymui. Iškirsti bandiniai buvo perkeltami į klimatinę kamerą, kurioje esant 65% drėgmei bei 25⁰C temperatūrai buvo išlaikomi 48h.

Tempimo bandymas buvo vykdomas naudojantis „Zwick/Roell“ tempimo mašinos pagalba. Prieš įtvirtinant bandinį į įrengimo gnybtus kiekvienam bandiniui buvo atlikti pakartotiniai storio matavimai keliuose taškuose. Tuomet į įrengimo valdymo programą suvedami bandinio parametrai bei vykdomas tempimo bandymas.

2.2.3. Termogravimetrinė analizė

Termogravimetrinė analizė (TGA) – tai metodas, kuriuo registruojamas medžiagos masės kitimas bandinį kaitinant iki aukštos temperatūros. Tiriant TGA metodu, tiriamoji medžiaga yra ant mikrosvarstyklių, kurios patalpintos į krosnį [16].



2.4 pav. Tipinė TGA prietaiso schema.

Mikrosvarstyklės veikia pagal nulinio balanso principą. Šalia svarstyklių peties yra du šviesos diodai. Jei svarstyklių padėtis nulinė, į abu fotodiodus patenka toks pat šviesos srautas. Jei svarstyklių petys pajuda iš nulinės padėties, į fotodiodus patenka skirtingas šviesos srautas. Tada į matuoklį nukreipiama tokia elektros srovė, kad svarstyklės grįžtų į nulinę padėtį. Į matuoklį nukreiptos srovės dydis yra proporcingas medžiagos svorio sumažėjimui (arba padidėjimui). Mikrosvarstyklių petys plonu siūleliu sujungtas su lėkšte, kurioje yra tiriamoji medžiaga. Prieš tyrimą krosnis kėlikliu pakeliama į reikiamą aukštį, ir bandinio lėkštelė atsiduria krosnyje [16].

Prieš atliekant termogravimetrinę analizę visi bandiniai buvo išlaikomi po 48h eksikatoriuje, siekiant kad plėvelėse neliktų drėgmės. Termogravimetrinė analizė buvo vykdoma inertinių dujų (azoto) atmosferoje. Visais atvejais azoto slėgis sistemoje buvo 2 barai. Temperatūra analizės metu buvo keliama $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sparta. Tyrimas buvo atliktas naudojant „Perkin-Elmer 4000“ analizatorių.

2.2.4. Termoplastinės kompozicijos takumo tyrimas

Termoplastinės kompozicijos takumo analizė vykdyta nurodytose standarte EN ISO 1133:1999E sąlygomis naudojant plastomatį „Zwick/Roell Cflow Extrusion Plastometer“.

2.3 lentelė. Termoplastiku standarto EN ISO 1133 : 1999 parametrai.

Medžiaga	Temperatūra, °C	Galimos apkrovos, kgf	Takumo nustatymui naudojama galvutė, mm	Bandinio masė, g
Polietilenas	190	0,325 2,16 5 21,16	8	3-8



2.5 pav. Naudotas „Zwick/Roell Cflow Extrusion Plastometer“ plastomatis.

Takumo tyrimo metu kompozicijai buvo naudojama 1-2mm storio plėvelė. Subėrus susmulkintą mėginį į plastomatį buvo laukiama apie 5 min kol bandinys išsilydys. Taip pat pradžioje dalis bandinio buvo išspaudžiama nematuojant tirpalo takumo tokiu būdu leidžiant pasišalinti orui. Bandymo trukmė buvo ne ilgesnė kaip 15 min. siekiant išvengti galimų destruktinių proceso pradžios tiriamoje medžiagoje. Visi gauti bandymo rezultatai buvo perskaičiuoti į standartinius takumo matavimo vienetus g/10 min. Takumo bandymo metu buvo naudojama 5kgf apkrova. Kaip palyginimui taip pat buvo nustatinėjamas HDPE takumas.

Siekiant geriau išsiaiškinti naujos kompozicijos takumą bei galimus darbinis temperatūros intervalus takumo bandymas papildomai buvo atliktas prie 170 ir 180 °C temperatūros esant tai pačiai 5 kgf apkrovai.

2.2.5. Rezultatų patikimumo įvertinimas

Siekiant tiksliau įvertinti gautų takumo bei mechanikos duomenų tikslumą yra apskaičiuojamas standartinis kvadratinis nuokrypis. Pradžioje yra apskaičiuojamas gautų duomenų aritmetinis vidurkis, o po to apskaičiuojama standartinė nuokrypa naudojant formules 2.2 ir 2.3:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^N X_i}{N}; \quad (2.2)$$

čia: $\bar{X}$ - aritmetinis vidurkis; N- bandymų skaičius; X_i - vieno bandymo rezultatas;

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (\bar{X} - X_i)^2}{(N - 1) \cdot N}}; \quad (2.3)$$

Čia: N- bandymų skaičius; $\sum_{i=1}^N (\bar{X} - X_i)$ - nukrypimo nuo aritmetinio vidurkio suma visiems bandiniams

3. Kompozicijų sudarytų iš DAC ir plastiklių mechaninės bei terminės savybės ir takumas

Šiame skyriuje bus aptariamos naujai sudarytų kompozicijų su plastikliais mechaninės bei terminės savybės siekiant išsiaiškinti, kuris iš plastiklių yra tinkamiausias tolimesniam naudojimui.

3.1 lentelė. DAC kompozicijų sudarytų naudojant plastiklius* sudėtis.

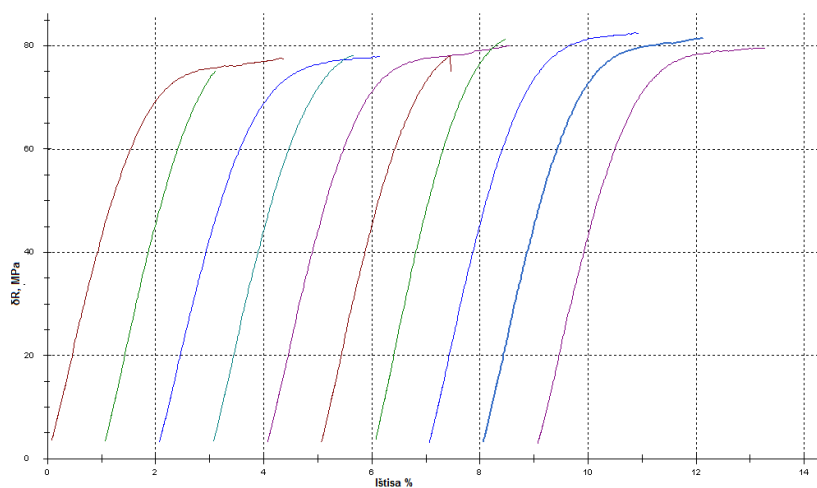
Kompozicija	DAC kiekis masės dalimis, %	DAC kiekis tūrio dalimis, %	Plastiklio kiekis masės dalimis, %	Plastiklio kiekis tūrio dalimis, %
DAC	100	100	0	0
DAC-T20	80	78	20	22
DAC-T25	75	72,7	25	27,3
DAC-T30	70	66,5	30	32,5
DAC-T40	60	57,1	40	42,9
DAC-2EC20	80	77,7	20	22,3
DAC-2EC30	70	67,1	30	32,9
DAC-2EC40	60	56,7	40	43,3
DAC-TEC20	80	77,7	20	22,3
DAC-TEC25	75	72,4	25	27,6
DAC-TEC30	70	67,1	30	32,9
DAC-TEC40	60	56,7	40	43,3

* T - triacetinas; 2EC - 2-acetilcitratas; TEC - trietilcitratas

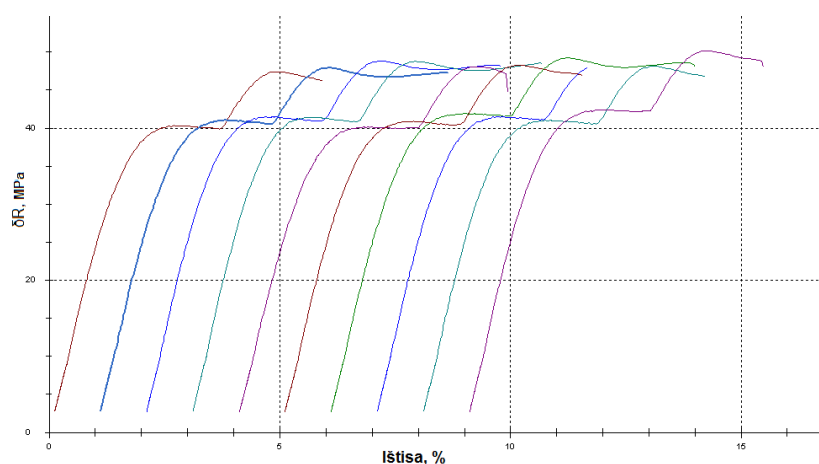
3.1 lentelėje yra pateikiamos visos šio darbo metu sudarytos iš DAC ir plastiklių tirtos kompozicijos. Taip pat šioje lentelėje reikia atkreipti dėmesį į tai, kad masės bei tūrio procentai nežymiai skiriasi t.y. kai koncentracija yra pateikiama tūrio dalimis ji gaunama nežymiai didesnė nei apskaičiavus masės dalimis.

3.1. DAC kompozicijų su plastikliais mechaninės savybės

Atlikus tempimo bandymus, naudojantis tempimo mašina „Zwick Roel“, buvo nustatyta, kad kontrolinio DAC ir DAC su plastikliais plėvelių tempimo kreivių pobūdis skiriasi. Kompozicijose su didesniu plastiklio kiekiu, apkrovos didinimo metu stebimas deformacijos pasikeitimas iš tampriosios į elastingą ar net galimai plastinę deformaciją.



3.1 pav. DAC plėvelių tempimo bandymo kreivės trūkstamasis stipris-ištisa koordinatėse.

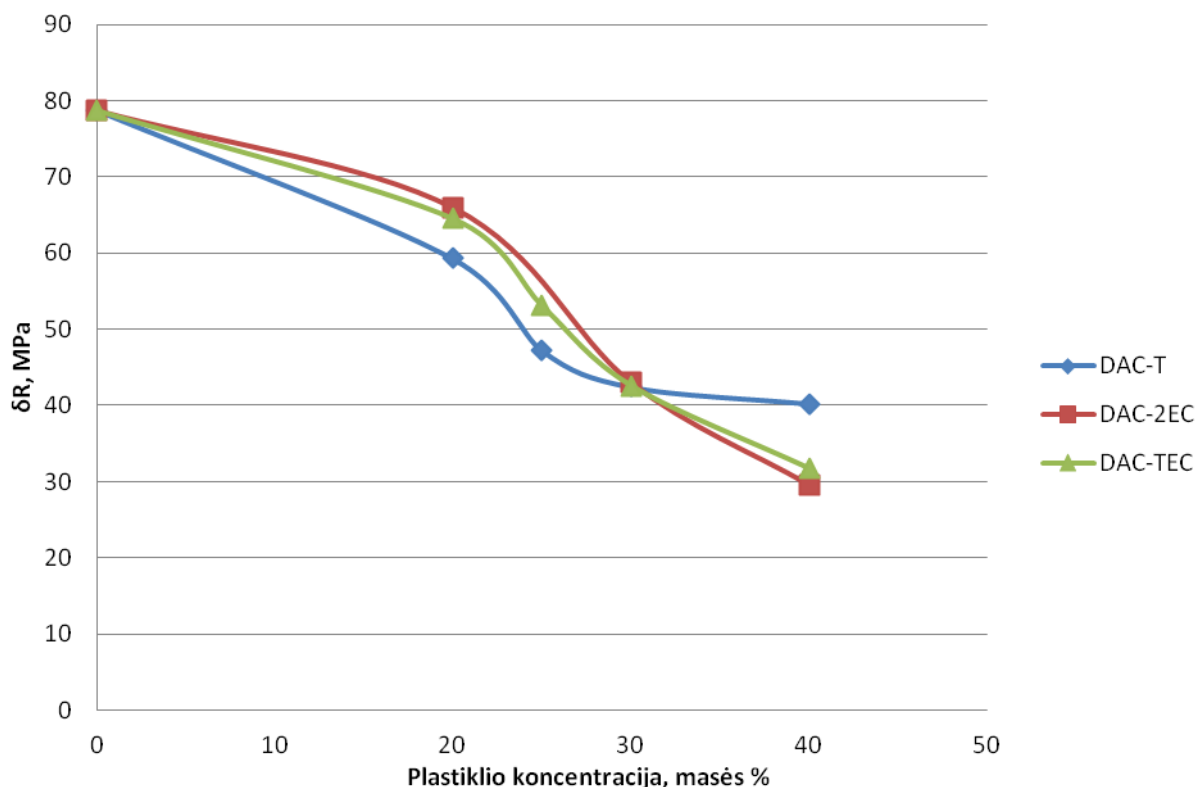


3.2 pav. DAC-T25 plėvelių kompozicijos tempimo bandymo kreivės trūkstamasis stipris-ištisa koordinatėse.

Lyginant du aukščiau pateiktus tempimo bandymo grafikus matyti, kad DAC bei kompozicijos DAC-T25, kaip ir visose likusiose kompozicijose su plastikio priedais, kreivių pobūdis stipriai skiriasi. Stipriai apkrautas bandinys įgauna amorfinio stikliškojo polimero požymius t.y. takumo ribą, kuri liudija apie polimero plastifikavimo faktą. Toliau šiame skyriuje bus aprašytos mechaninės visų plėvelių sudarytų iš DAC ir plastikų kompozicijų savybės: δ_R – trūkstamasis stipris (MPa), E_{mod} – tampros modulis (GPa), trūkstamoji ištisa ϵ_R (%). Šie plėvelių iš kompozicijų rodikliai palyginti su plataus vartojimo termoplastiko mažo tankio polietileno mechaninių savybių rodikliais: $\delta_R - 24,80 \pm 0,83$ MPa, $E_{\text{mod}} - 0,125 \pm 0,014$ GPa, $\epsilon_R - 158,44 \pm 8,32$ %. [17]

3.1.1. Plėvelių iš DAC ir DAC- plastiklio kompozicijų stipris

Bendru atveju iš 3.3 grafinės priklausomybės yra nustatyta, kad didėjant plastiklio koncentracijai visose kompozicijose jų stipris mažėja, nepriklausomai nuo to koks plastiklis buvo naudojamas.



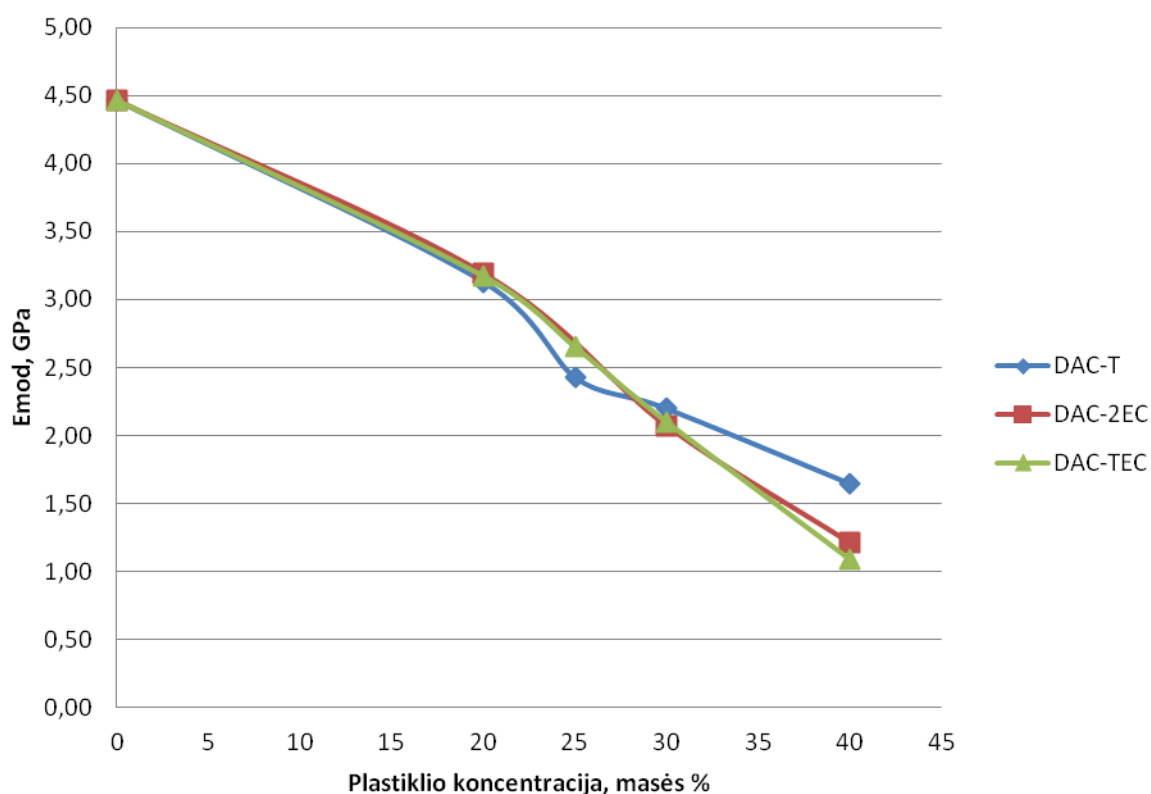
3.3 pav. Plėvelių iš DAC ir DAC- plastiklio kompozicijų vidurkinio trūkstamojo stiprio priklausomybė nuo plastiklių kiekio kompozicijose.

Didžiausias likutines trūkstamojo vidurkinio stiprio vertes, kai plastiklių kiekis kompozicijose yra 20 %, turi plėvelės su 2-acetilcitratu (66,02 MPa) (lyginant su diacetato plėvelių stiprio vertėmis (78,81 MPa)). Didesni stiprio nuostoliai yra DAC-TEC (64,56 MPa) ir DAC-T (59,29 MPa) kompozicijų plėvelėse. Padidinus plastiklių kiekį iki 30 % medžiagoje matyti, kad didžiausias likutines stiprio vertes išlaiko DAC-2EC (43,04MPa) kompozicija, didesni nuostoliai yra trietilcitrato (42,7 MPa) bei triacetino (42,45 MPa) kompozicijų su DAC plėvelėse. Šiuo atveju galima pastebėti, kad visų kompozicijų stipriai yra beveik vienodi ir skirtumas tarp jų yra labai nežymus. Kuomet plėvelėse plastiklių kiekis padidinamas iki 40 % jos įgauna šias stiprio vertes: su triacetinu (40,25 MPa), trietilcitratu (31,7 MPa) bei su 2-acetilcitratu (29,6 MPa).

Kuomet yra lyginamos plėvelės su 25% plastiklio priedu (DAC-TEC25 ir DAC-T25) matyti, kad didesnį stiprį tempiant išlaiko plėvelės su trietilcitratu 53,09 MPa, o tuo tarpu plėvelių su triacetinu stipris yra 47,23 MPa. Tačiau bendru atveju matyti, kad didėjant plastiklio kiekiui kompozicijose jų stipris mažėja ir kuomet kiekis pasiekia 40 % jų stiprio vertės sumažėja dvigubai, kas yra sunkiai toleruojama.

Žinant, kad technologiškai pagrįstas tokio tipo plastiklio kiekis polimere yra 20-30 % intervale [7] galima apibendrinti, kad visų panaudotų bioskaidžių plastiklių įtaka stipriui yra panaši. Esant tokiam priedo kiekiui pagamintų plėvelių iš kompozicijų stipris sumažėja ~ 37 % nuo pradinės reikšmės, bet išlieka didesnis nei mažo tankio PE plėvelių.

3.1.2. Plėvelių tampros modulio pokyčio priklausomybė nuo plastiklio kiekio



3.4 pav. Plėvelių vidurkinio tampros modulio priklausomybė nuo plastiklių kiekio DAC kompozicijose.

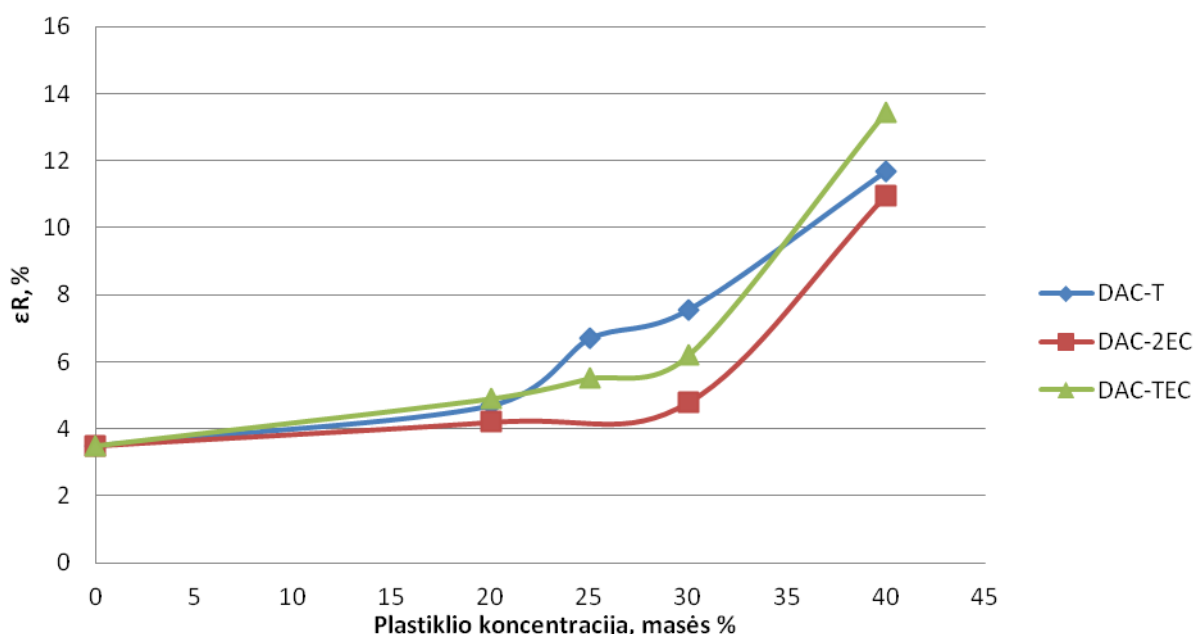
Iš 3.4 paveikslo matyti, kad kuomet plastiklių kiekis buvo 20 % didžiausią likutinę vidurkinę Jungo modulio vertę (3,19 GPa) išlaiko DAC-2EC plėvelė, mažesnes likutines vertes įgyja trietilcitrato (3,17 GPa) ir triacetino (3,13 GPa) plėvelės. Iš šių verčių galima teigti, kad didžiausią atsparumą tempimui bei gniuždymui turi DAC-2EC medžiaga, o tuo tarpu medžiagos su trietilcitratu bei triacetinu turi beveik vienodas vertes. Padidinus plastiklių kiekius

kompozicijose iki 30% didžiausias likutinės Jungo modulio vertės išlaiko plėvelės su triacetinu a (2,20 GPa). Šiek tiek mažesnes likutinės vertes įgyja plėvelės su 2-acetilcitratu (2,07 GPa) bei trietilcitratu (2,10 GPa). Iš šių duomenų matyti, kad plastiklio kiekiui padidėjus iki 30 % didžiausią likutinę Jungo modulio vertę įgyja triacetino kompozicija, o tuo tarpu prieš tai didžiausią vertę turėjusi 2-acetilcitrato kompozicija įgyja mažiausią vertę. Toliau didinant plastiklių kiekius iki 40 % tampros modulio likutinės vertės plėvelėse tik dar labiau sumažėja: triacetino (1,65 GPa), 2-acetilcitrato (1,21 GPa) ir trietilcitrato (1,09 GPa).

Lyginant plėveles DAC-T25 ir DAC-TEC25 galima pastebėti kad plėvelė su trietilcitratu (2,65 GPa) įgyja didesnes tampros modulio vertes nei su triacetinu (2,43 GPa). Nors iš aukščiau aprašytų duomenų matyti, kad visais likusiai atvejais triacetino plėvelės išlaiko didesnes Jungo modulio vertes.

Apskritai iš tampros modulio pokyčio 3.4 grafiko galima matyti, kad kuomet plastiklio koncentracija pasiekia 30 % ir daugiau didžiausias Jungo modulio vertes turi triacetino plėvelės, kai tuo tarpu prie 20 % plastiklio priedo ji buvo pati mažiausia. Taigi galima teigti, kad mažiausią poveikį tampros modulio mažėjimui esant didesnėms plastiklio kiekiams turi kompozicija su triacetinu.

3.1.3. Plėvelių ištisos pokyčio priklausomybė nuo plastiklio kiekio



3.5 pav. Plėvelių vidurkinės ištisos priklausomybė nuo plastiklių kiekio DAC kompozicijose.

Kuomet plastiklių kiekis plėvelėse buvo 20 % matyti, kad didžiausias ištisos padidėjimas yra plėvelėje su trietilcitratu (4,91 %), kiek mažesnis ištisos padidėjimas pastebimas plėvelėse su

triacetinu (4,71 %) bei 2-acetilcitratu (4,21 %). Padidinus plastiklių kiekį iki 30% ištįsos dar labiau padidėja. Bendru atveju matoma, kad visose plėvelėse ištisa didėja: su trietilcitratu iki 6,19 %, triacetinu iki 7,51 %, o 2-acetilcitratu iki 4,79 %. Plėvelės su triacetinu ištisa padidėja daugiausiai, o su 2-acetilcitratu ji pakinta labai nežymiai. Dar labiau padidinus plastiklių kiekius plėvelėse (40 %) matyti, kad trietilcitrato plėvelės įgyja didžiausias ištįsos vertes (13,44 %), kiek mažesnis padidėjimas pastebimas plėvelėse su triacetinu (11,69 %), tačiau esant šiam plastiklio kiekiui žymiai padidėja ir plėvelių su 2-acetilcitratu ištisa (10,94 %).

Lyginant ištįsos pokytį tarp plėvelių DAC-TEC25 ir DAC-T25 matyti, kad šiuo atveju didesne ištisa pasižymi plėvelės su triacetinu 6,7 %, o su trietilcitratu įgyja 5,51 % vertę.

Iš 3.5 paveikslo matyti, kad trietilcitrato kompozicija turi didžiausias ištįsos vertes išskyrus plėveles, kuriose plastiklio kiekis yra 30 % ir 25 %. Žymus ištįsos padidėjimas 2-acetilcitrato plėvelėse pastebimas tik tuomet kai plastiklio kiekis yra padidinama iki 40 %.

Iš gautų mechaninių bandymų vidurkinės ištįsos pokyčio rezultatų reikia atkreipti dėmesį į plėveles gautas naudojant 2-acetilcitrata. Šiuo atveju žymus ištįsos padidėjimas yra pastebimas tik tuo atveju kai plastiklio kiekis yra padidinamas iki 40 %, ko negalima pastebėti kitų plastiklių atveju. Iš šių duomenų galima teigti, kas siekiant padidinti plėvelių ištisa 2-acetilcitratas kaip plastiklis šiam tikslui nėra tinkamas, nes žymus ištįsos padidėjimas atsiranda tik esant dideliems plastiklių kiekiams.

Plėvelių iš DAC kompozicijų su plastikliais stipruminių savybių duomenys rodo, kad ši medžiaga yra pakankamai standi, kas nėra būtina plėvelių gaminiams. Pateiktos ištįsos rodo, kad plastifikuojant su šiais plastikliais galima jas padidinti iki 3,8 kartų, išlaikant plėvelėms būtinus stipruminius rodiklius. Pažymėtina, kad TEC kompozicija šiuo požymiu perspektyviausia, o technologiškai pagrįstame plastiklių kiekio intervale DAC ištįsos rodiklis padidėja 1,76 kartų.

3.1.4. DAC plėvelių su plastikiais savybių apibendrinimas ir plastikų veikimo į DAC mechanizmas

3.2 lentelė. Plėvelių iš DAC ir plastikų mechaninės savybės.

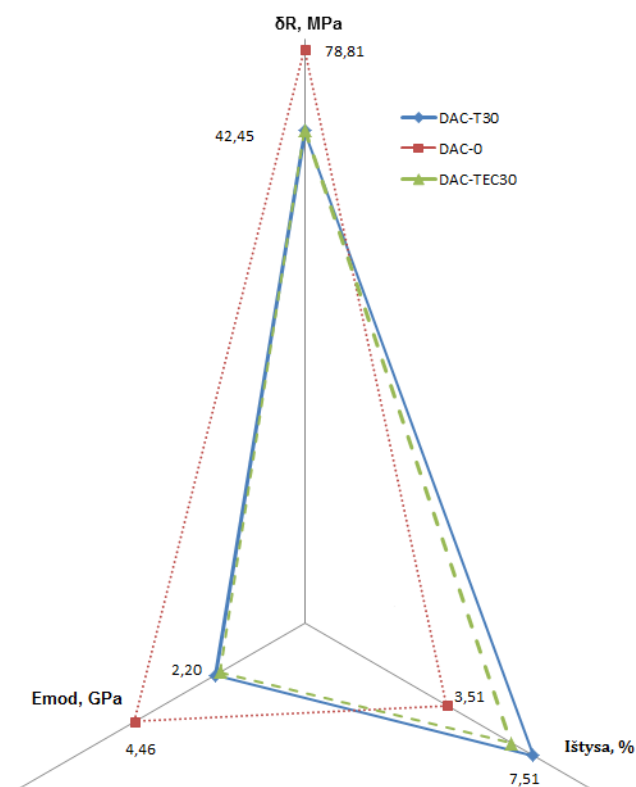
Kompozicija	Plastiklio koncentracija, masės %	Plastiklio koncentracija, tūriniais %	δ_R , MPa	ϵ_R , %	E_{mod} , GPa
Diacetatas	0	0	78,81± 2,43	3,51± 0,91	4,46± 0,2
DAC-T20	20	22	59,29± 2,77	4,71± 0,55	3,13± 0,09
DAC-T25	25	27,3	47,23± 1,14	6,70± 1,02	2,43± 0,06
DAC-T30	30	32,5	42,45± 2,68	7,51± 0,92	2,2± 0,29
DAC-T40	40	42,9	40,25± 2,02	11,69± 1,48	1,65± 0,11
DAC-2EC20	20	22,3	66,02± 2,26	4,21± 0,56	3,19± 0,08
DAC-2EC30	30	32,9	43,04± 4,91	4,79± 0,56	2,07± 0,01
DAC-2EC40	40	43,3	29,60± 0,27	10,94± 1,73	1,21± 0,1
DAC-TEC20	20	22,3	64,56± 3,35	4,91± 0,54	3,17± 0,07
DAC-TEC25	25	27,6	53,09± ,67	5,51± 0,53	2,65± 0,1
DAC-TEC30	30	32,9	42,60± 1,37	6,19± 0,46	2,10± 0,05
DAC-TEC40	40	43,3	31,70± 1,40	13,44± 1,83	1,09± 0,13

Apibendrinant visus 3.2 lentelės duomenis galima teigti, kad visais atvejais, nepriklausomai nuo plastikio kilmės, tampros modulis bei stipris, didinant plastikio koncentraciją kompozicijose visais atvejais mažėja. Tampros modulis nuo kontrolinio bandinio sumažėja ~46,4 %, o δ_R ~53,8 %, kai plastikio kiekis intervale nuo 20 iki 30%. Tačiau didėjant plastikio koncentracijai visais atvejais yra pastebimas ištisos didėjimas. Apskaičiuotos nuokrypos liudija, kad gauti duomenys yra patikimi.

Taip pat iš lentelėje pateiktų duomenų galima matyti, kad kompozicijų kuriose plastikio koncentracija siekia 40 % tampros modulio bei stiprio vertės sumažėja labai drastiškai, todėl

tinkamiausiomis kompozicijomis yra laikomos tos, kuriose plastiklio koncentracija siekia 30 %. Atsižvelgus į tai, kad kompozicijos DAC-2EC30 ištisa pakinta mažiausiai, o tuo tarpu visos kitos mechaninės savybės išlieka labai artimos kitoms kompozicijoms buvo nuspręsta, kad šis plastiklis yra netinkamas siekiant pakankamai padidinti ištįsą.

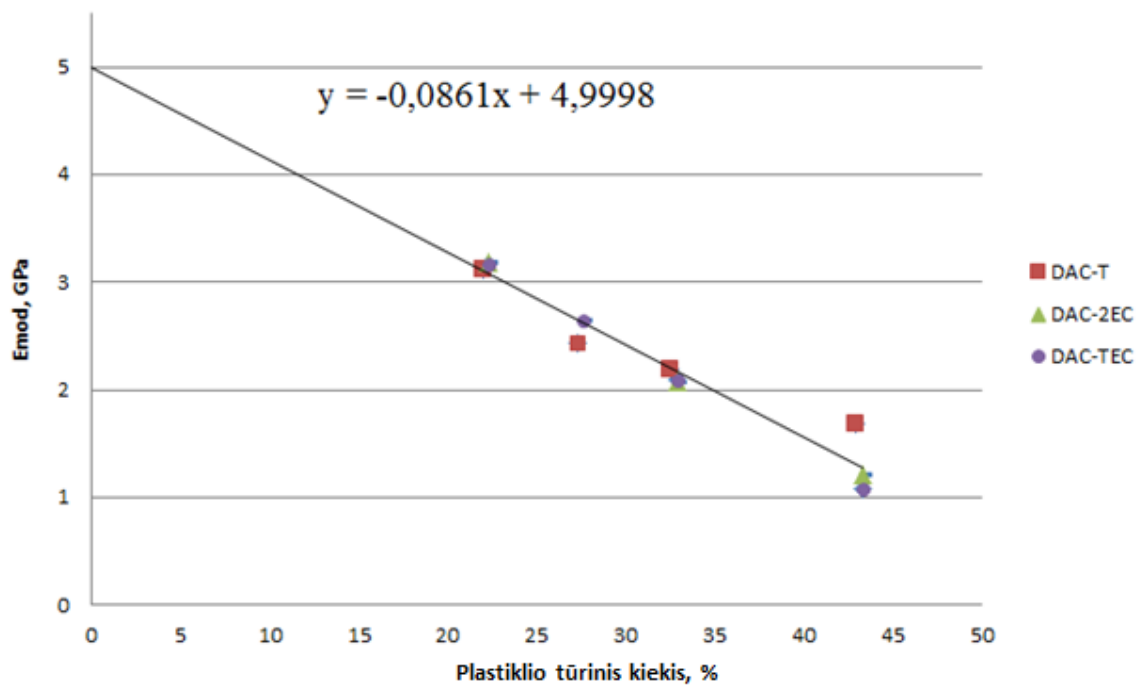
Siekiant geriau išsiaiškinti, kuris iš likusių dviejų plastiklių (triacetinas ar trietilcitratas) yra tinkamesnis takumo bandymui buvo sudaryta grafinė priklausomybė, kurioje atspindi DAC bei jo plėvelių DAC-T30 ir DAC-TEC30 mechaninės savybės.



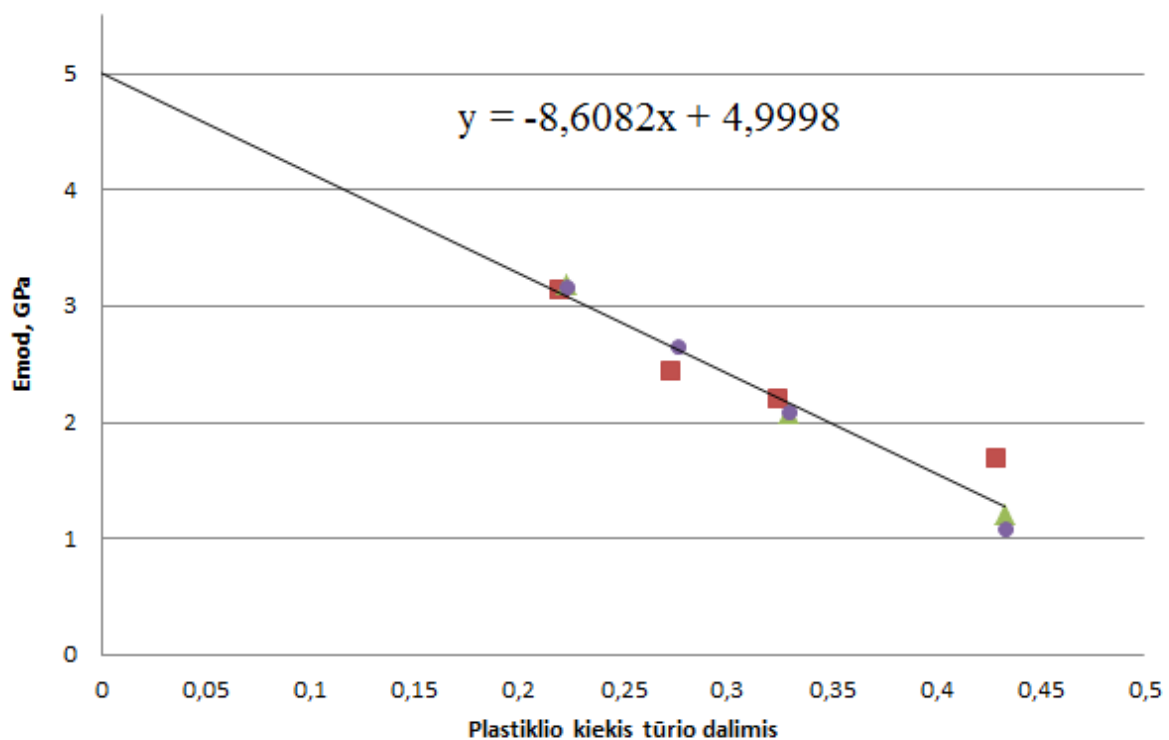
3.6 pav. Plėvelių DAC-T30, DAC-TEC30 ir DAC mechaninių savybių palyginimas.

Atsižvelgiant į pateiktą 3.6 pav. grafinę priklausomybę nuo trijų mechaninių parametrų verčių matyti, kad didelio skirtumo tarp DAC-T30 ir DAC-TEC30 kompozicijų mechaninių savybių nėra. Todėl galima teigti, kad abu plastikliai gali būti tinkami DAC plėvelių plastifikavimui ir suteikti joms termoplastinės medžiagos savybes. Tačiau siekiant tinkamai pasirinkti plastiklį gaminių formavimui reikia įvertinti jų terminės savybės. Terminės savybės yra įvertintos šio darbo 3.2 poskyryje.

Toliau šiame skyriuje, bus aprašomas galimas plastiklių veikimo į DAC mechanizmas.



3.7 pav. Teorinio tampros modulio nustatymas DAC plėvelei naudojant tūrinius plastiklių kiekius.



3.8 pav. Teorinio tampros modulio nustatymas DAC plėvelei naudojant plastiklių kiekius tūrio dalimis.

Iš 3.7 ir 3.8 paveikslų matyti, kad atidėjus visų plastiklių tampros modulius grafike, kai jų kiekis buvo perskaičiuotas į tūrinius % ir tūrio dalimis buvo išvesta tiesė tarp šių taškų, kuri ant tampros modulio ašies atkerta 4,9998 GPa vertę. Ši vertė nežymiai skiriasi nuo eksperimento

metu gautos DAC plėvelės vertės (4,46 GPa). Tai rodo apie panašią skirtingų plastiklių sąveiką su makromolekulėmis, kurios išdavoje kaimyninių DAC molekulių sąveika pakeičiama į makromolekulių ir plastiklio molekulių sąveiką. Plastiklių molekulės įsiterpia į amorfinio DAC tuštumas tarp grandinių ir jas dar labiau padidina tuo pačiu sumažinant tarpmolekulinę DAC makromolekulių jėgą.

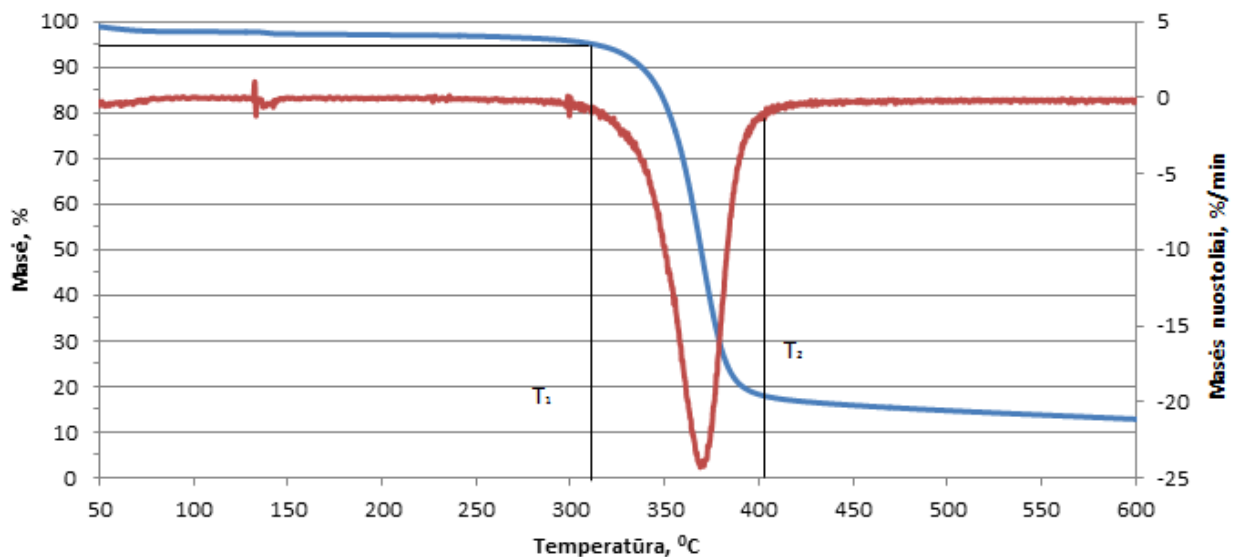
Polimero mechanikoje įrodyta, kad kompozicijų sudarytų iš dviejų medžiagų tampros modulis priklauso nuo armuojančios medžiagos ir matricos tampros modulių ir tų medžiagų tūrinės dalies kiekio. Paveiksle 3.7 tiesė atkerta vertę 4,9998 GPa vertę. Tiesės lygtis šiai kreivei yra $y = -0,0861x + 4,9998$. Lyginant kontrolinio bandinio ir tiesės atkirstą reikšmę jos skiriasi tik 10,79 % tai rodo prielaidos apie plastifikavimo mechanizmą panašumą su eksperimentiniais duomenimis.

Nors žvelgiant į mechaninių savybių rezultatus didelių skirtumų nėra pastebima, tačiau svarbu atkreipti dėmesį į trietilcitrato cheminę sudėtį. Šis plastiklis savo sudėtyje turi hidroksigrupę, kuri gali dalyvauti vandenilinio ryšio susidaryme. Šis skirtumas turėtų atsispindėti šių kompozicijų terminėse savybėse.

3.2. Terminės DAC kompozicijų su plastikliais savybės

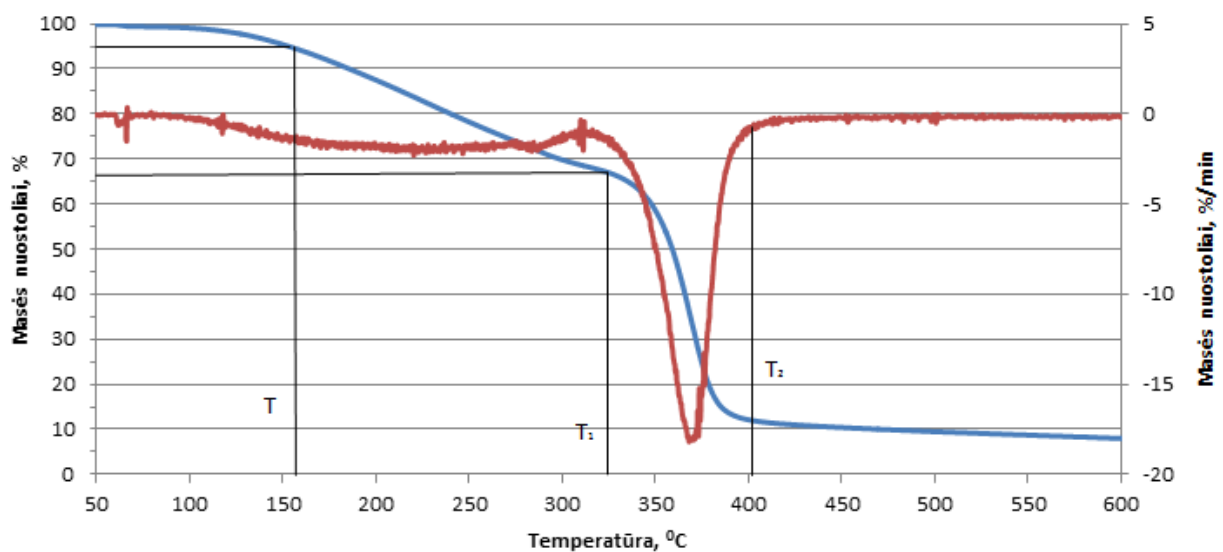
Šio darbo metu buvo atlikta termogravimetrinė analizė, ji buvo atlikta visiems bandiniams (išskyrus kompozicijas su 25 % plastiklio priedu), įskaitant ir plastiklius bei neplastifikuotas diacetato plėveles, siekiant palyginti plėvelių su plastikliais ir be jų destrukcijos procesų skirtumus. Plastikliams termogravimetrinė analizė buvo atlikta siekiant identifikuoti jų pašalinimo iš kompozicijos temperatūrą tuo siekiant nustatyti, prie kokios temperatūros plėvelės praras naujai įgytas savybes, kurias nulemia plastiklio buvimas kompozicijose. Termogravimetrinė analizė buvo atlikta temperatūrą keliant $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ sparta naudojant „PerkinElmer“ TGA 4000 termogravimetrą.

Plastiklio pašalinimo intervalo pradžios tašku yra laikomas taškas, kuriame kompozicija praranda 5 % savo pirminės masės. Pabaigos taškas buvo imamas iš po išvestinės lūžio po kurio bandinio masė nekinta arba kinta labai mažai. Diacetato skilimo pradžios taškas taip pat buvo nustatomas naudojantis 5 % masės pokyčio taisykle, kadangi pradžioje buvo nustatytas plastiklio garavimo pabaigos taškas likusi kreivės dalis prilyginama 100 % ir DAC skilimo pradžios temperatūra yra nustatoma vėl pagal 5% masės pokytį.



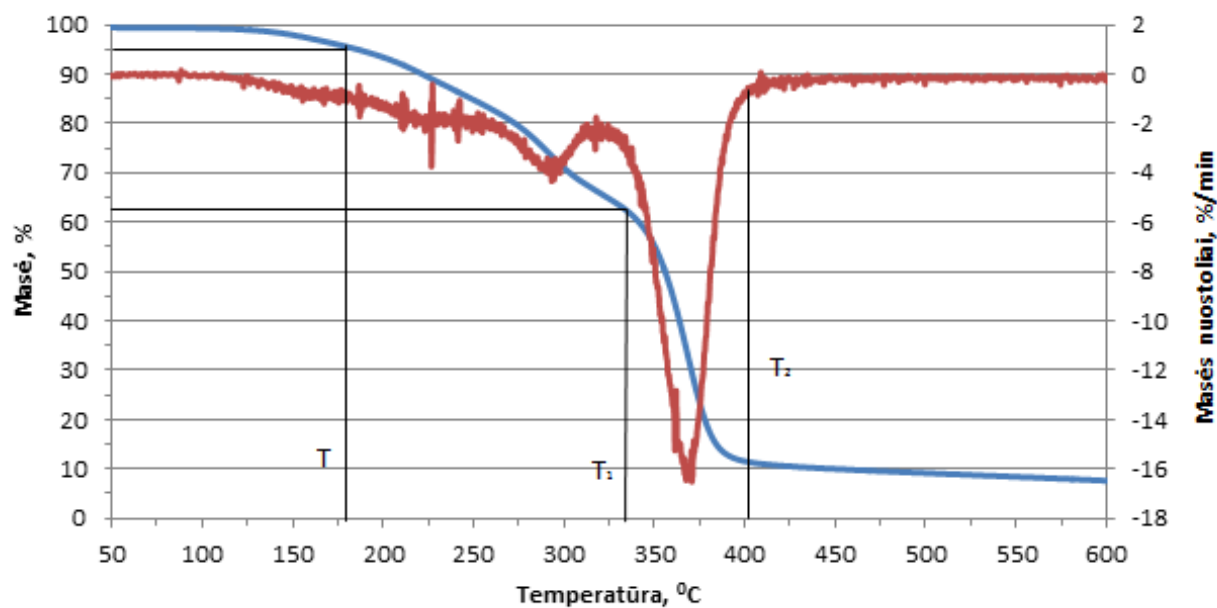
3.9 pav. DAC plēvelės terminēs savybēs.

Iš 3.9 paveikslu matyti, kad DAC plēvelės termogramoje matoma tik viena pakopa, kurios metu vyksta DAC terminė destrukcija. DAC plēvelės skilimo intervalas yra 312-402 °C (T_1 - T_2). Intensyviausias skilimas vyksta prie 368,23 °C.



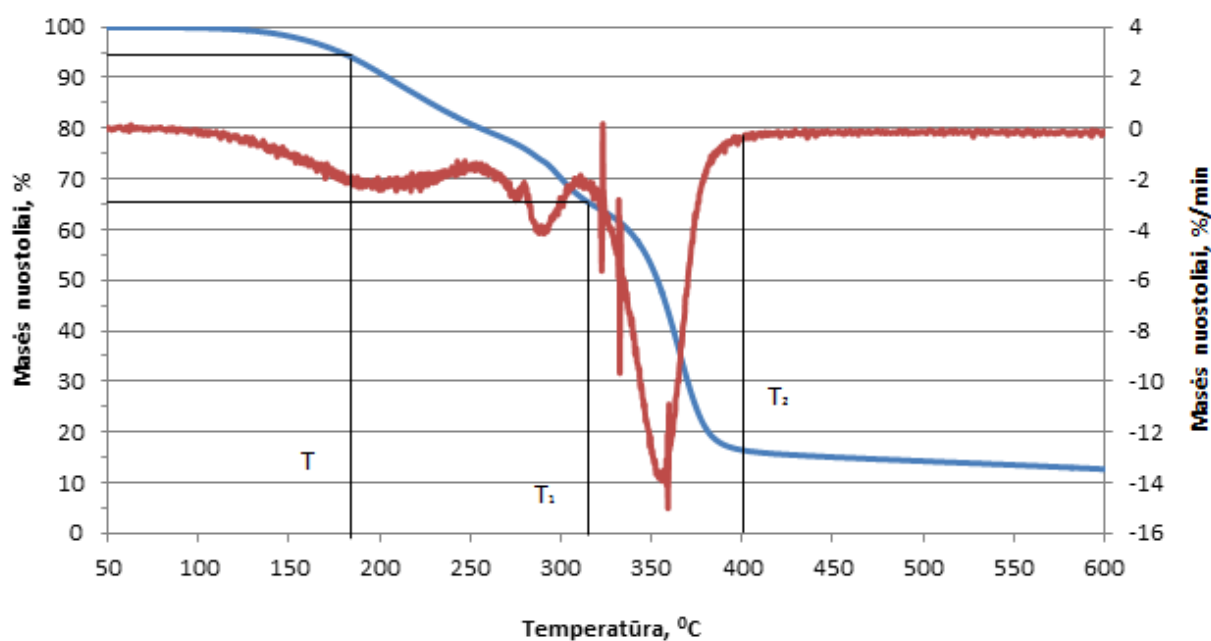
3.10 pav. Diacetato plēvelės su 30% triacetino kiekio priedu terminēs savybēs.

Iš 3.10 paveikslu stebimas triacetino pasiūalinimas iš plēvelės su plastikliu 155-302 °C temperatūros intervale (T-plastiklio pradžios pasiūalinimo temperatūra). Šiuo atveju pastebima, kad DAC skilimas pradeda vykti esant aukštesnėms temperatūroms. Jo skilimo intervalas 325-402 °C, o didžiausias skilimo greitis yra pasiekiamas esant 368,97 °C temperatūrai. Tačiau iš pateiktų duomenų matyti, kad pabaigos skilimo temperatūra išlieka nepakitusi, o intensyviausio skilimo temperatūra taip pat skiriasi labai nežymiai.



3.11 pav. Diacetato plėvelės su 30% trietilcitrato kiekio priedu terminės savybės.

Iš 3.11 paveikslo stebimas trietilcitrato iš plėvelės pašalinimas 176-314 °C temperatūros intervale. Kaip ir plėvelės su triacetinu atveju pastebimas DAC skilimo pradžios temperatūros intervalo padidėjimas 332-402 °C. Didžiausias DAC skilimo greitis yra fiksuojamas prie 369,04 °C temperatūros.

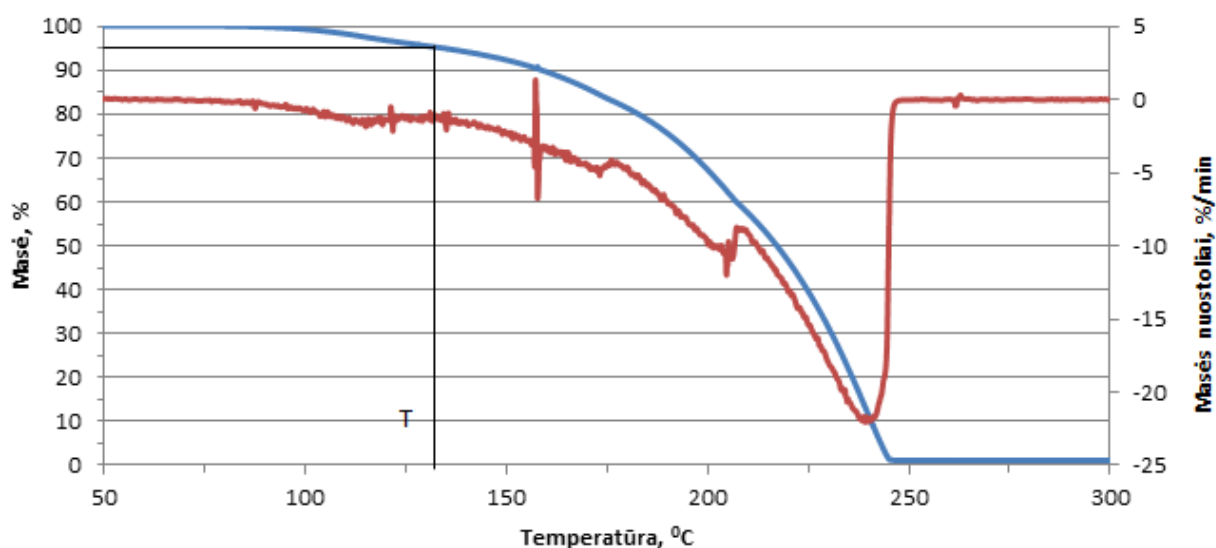


3.12 pav. Diacetato plėvelės su 30% 2-acetilcitrato priedu terminės savybės.

Iš 3.12 paveikslo matyti, kad 2-acetilcitratas iš plėvelės pasišalina 180-305 °C temperatūros intervale. DAC skilimas vyksta 322-402 °C temperatūros intervale. Intensyviausias DAC skilimas vyksta prie 364,55 °C temperatūros.

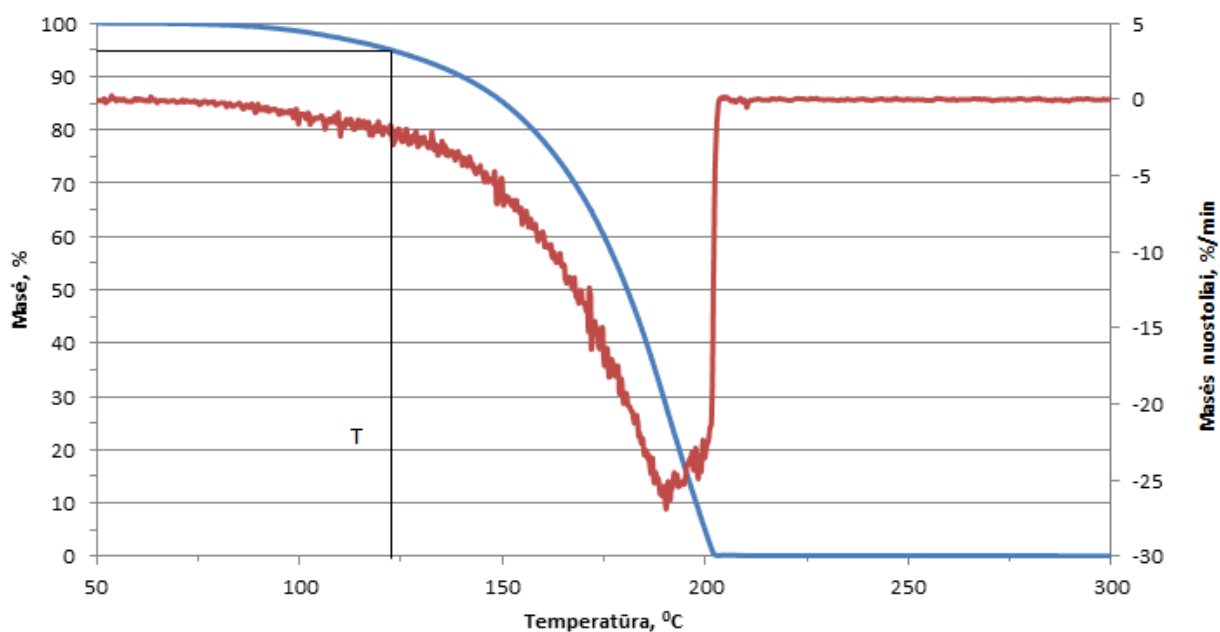
Apibendrinant visus aukščiau pateiktu paveikslus galima matyti, kad kuomet plėvelės yra be plastiklio termogramose matoma tik viena pakopa, kurios metu vyksta DAC terminis skilimas. Kai plėvelės yra su plastiklio priedais visais atvejais (3.9; 3.10; 3.11 pav.) yra fiksuojamos dvi pakopos. Pirmoji pakopa liudija apie plastiklio pasišalinimą, kadangi masės nuostoliai yra panašūs pridėtiems plastiklių kiekiams plėvelėse, o antroji apie DAC skilimą. Visais plėvelių atvejais su plastikliais buvo pastebėtas DAC skilimo temperatūros pradžios intervalo padidėjimas, o tarp intensyviausio DAC skilimo taško didelių skirtumų nenustatyta.

Siekiant patvirtinti aukščiau išsakytą prielaidą, kad pirmojoje pakopoje vyksta plastiklių garavimas buvo užrašytos plastiklių terminės kreivės.



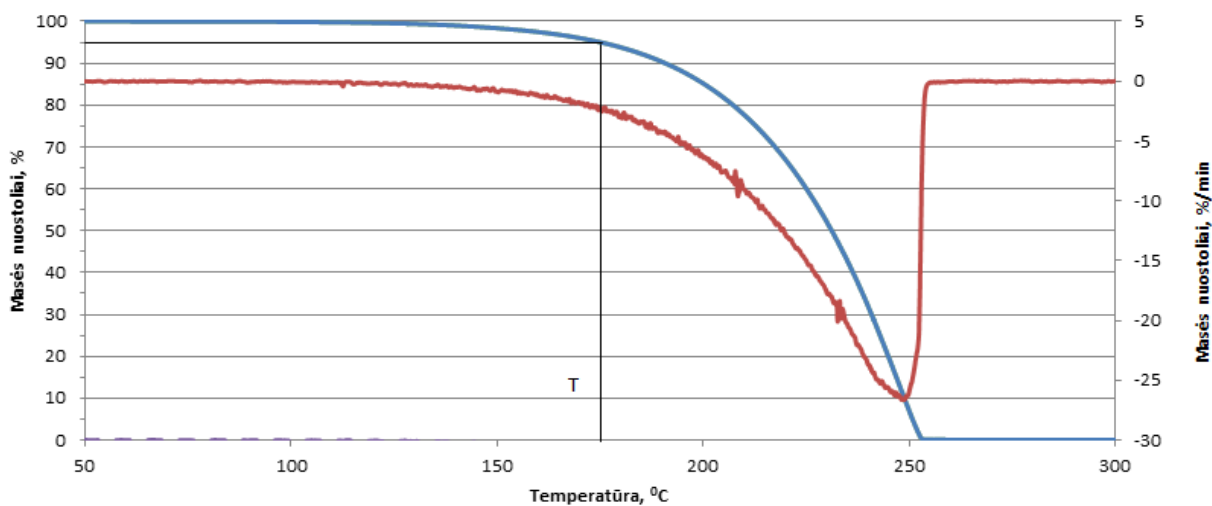
3.13 pav. Trietilcitrato terminė kreivė.

Trietilcitrato pradžios garavimo temperatūros intervalas yra 134-246 °C. Intensyviausias garavimas terminėje kreivėje buvo užfiksuotas prie 238 °C temperatūros.



3.14 pav. Triacetino terminė kreivė.

Paveiksle 3.14 užfiksuotas triacetino garavimo temperatūros intervalas yra 122-204 °C. Intensyviausias garavimas fiksuojamas prie 190,46 °C.



3.15 pav. 2-acetilcitrato terminė kreivė.

Iš 3.15 paveiksle pateiktos terminės 2-acetilcitrato kreivės nustatyta, kad jo garavimo temperatūros intervalas yra 175-252 °C. Intensyviausias garavimas fiksuojamas prie 249,14 °C temperatūros.

Iš paveiksluose 3.13, 3.14 ir 3.15 nustatytų plastiklių garavimo intervalų yra įrodoma, kad pirmojoje DAC plėvelių su plastikliais terminiu kreivių pakopoje vyksta plastiklio garavimas.

Tai liudija plastiklių garavimo intervalai, kurie nepasiekia neplastifikuoto DAC skilimo intervalo pradžios.

3.3 lentelė. Plastiklių ir plastiklių kompozicijose su DAC kai jų kiekis yra 30% garavimo temperatūros intervalai.

Rodiklis	Temperatūra, °C		
	Triacetinas	2-acetilcitratas	Trietilcitratas
Plastiklio garavimo intervalas	122-204	175-256	134-246
Plastiklio garavimo intervalas, kai jo kiekis plėvelėje yra 30%	155-302	180-305	176-314

Plastiklių garavimo intervalas t.y. pradžios ir pabaigos garavimo temperatūrą apsprendžia jų fizikinės savybės. Pateikti duomenys apie plastiklių garavimą iš kompozicijos su polimeru parodo, kad garavimo pradžios temperatūra pasislenka į didesnių temperatūrų pusę ir pasikeičia temperatūrų intervalas, kuriame išgaruoja visas plastiklis. Lentelės 3.3 duomenys patvirtina, kad įterptas plastiklis sąveikauja su makromolekulėmis jas solvatuodamas.

Plačiausias plastiklio garavimo temperatūros intervalas, kai plastiklio kiekis yra 30 %, yra fiksuojamas DAC kompozicijos su triacetinu atveju, po to seka trietilcitrato kompozicija. Tačiau svarbu atkreipti dėmesį į tai, kad trietilcitratas garuoja aukščiausių temperatūrų intervale. Tai nulemia didesnė trietilcitrato molekulinė masė bei jo molekulėse esanti hidroksi grupė dėl kurios yra sudaroma didesnė sąveika tiek tarp plastiklio molekulių tiek tarp plastiklio ir DAC makromolekulių.

3.4 lentelė. DAC plėvelių ir DAC plėvelių su plastikio priedu terminės savybės.

RODIKLIS	BANDINYS									
	DAC-0	DAC-T20	DAC-T30	DAC-T40	DAC-2EC20	DAC-2EC30	DAC-2EC40	DAC-TEC20	DAC-TEC30	DAC-TEC40
Plastiklio kiekis kompozicijoje, %	-	20	30	40	20	30	40	20	30	40
Masės nuostolis dėl išsiskyrusio plastikio, %	-	22,8	30,2	40	18,2	29,8	43,2	20	31	42,2
DAC skilimo intervalas, °C	312-402	316-402	325-402	325-402	316-402	322-402	328-402	332-402	332-402	338-402
DAC masės nuostolis dėl pirolizės, %	88,92	68,87	63,21	53,55	72,78	58,87	51,3	72,22	66,93	52,88
Masės likutis termogramos užrašymo pabaigoje, %	11,08	8,33	6,59	6,45	9,02	11,33	5,5	7,78	6,07	4,92

Analizuojant duomenis pateiktus 3.3 ir 3.4 lentelėse labai svarbu atkreipti dėmesį į tai, kad labai ženkliai padidėja plastikų garavimo intervalų plotčiai iš kompozicijų, nei buvo plastikų. Šie duomenys papildo mechaninių bandymų gautus duomenis ir interpretaciją, kad visi plastikai yra giminiški DAC makromolekulėms. Taip pat svarbu atkreipti dėmesį ir į tai, kad nepriklausomai nuo plastiko ar jo koncentracijos, visais atvejais DAC skilimo temperatūros pradžios intervalas pasislenka į didesnių temperatūrų pusę, tačiau skilimo pabaigos temperatūra išlieka nepakitusi.

Atsižvelgiant į mechanines bei termines plastikų savybes tolimesniems tyrimams kaip plastikis yra pasirenkamas trietilcitratas.

3.3. Kompozicijos iš DAC ir TEC takumas ir termoplastinės kompozicijos parametrai

Šio tyrimo metu buvo nustatyti kompozicijos DAC-TEC30 takumai, naudojantis polietileno (EN ISO 1133 : 1999) takumo nustatymo standartu. Kaip palyginimui buvo taip pat atliktas ir HDPE takumo nustatymas.

3.5 lentelė. Takumo bandymo rezultatai esant skirtingoms temperatūroms naudojant PE takumo nustatymo standartą.

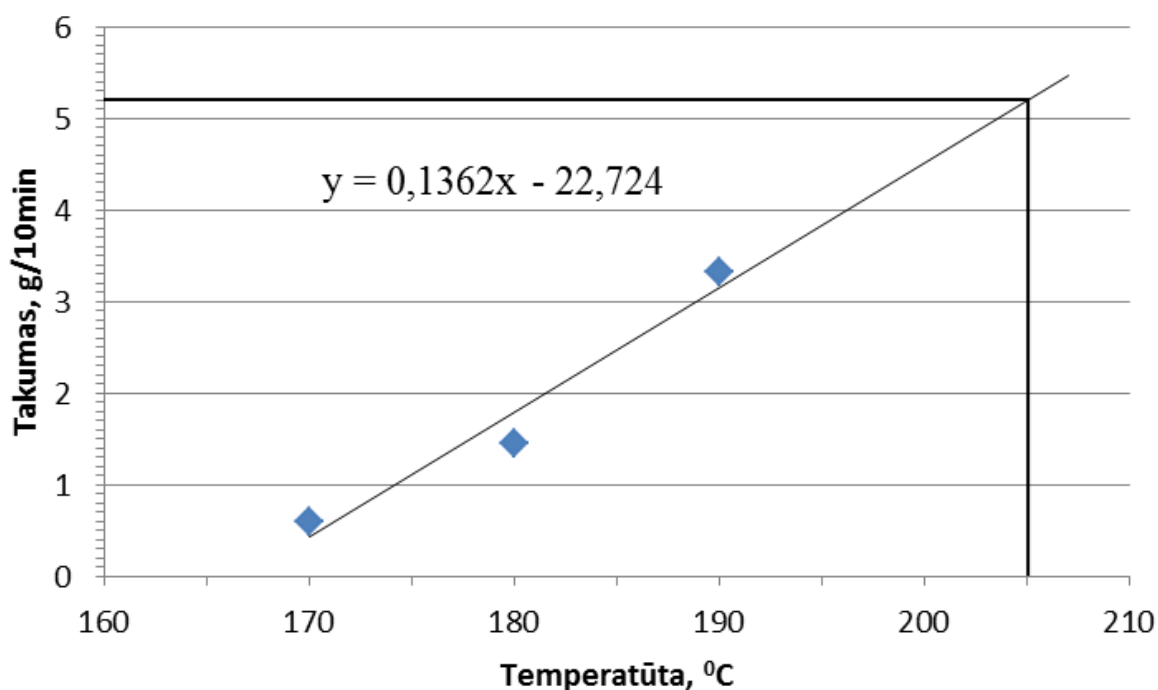
Kompozicija	DAC-TEC30			HDPE		
Apkrova, kg	5			5		
Temperatūra, °C	170	180	190	170	180	190
Takumas, g/10min	0,597±0,00 02	1,457±0,00 01	3,321±0,00 01	4,912±0,0 001	7,682±0,00 01	9,989±0,00 02

Iš lentelėje 3.5 pateiktų duomenų matyti, kad HDPE takumas žymiai didesnis. Jis viršija kompozicijos DAC-TEC30 takumą net 3 kartus kai bandymo temperatūra buvo 190 °C.

3.6. lentelė. Didelio tankio polietileno gaminių formavimo parametrai injekciniame liejime.

Temperatūra, °C	Įpurškimo slėgis, bar	Išlaikymo slėgis, bar	Sraigto sukimosi greitis, aps/min	Ciklo laikas, s
190	80	20	240	13

Atsižvelgus į 3.4 lentelėje pateiktus duomenis akivaizdu, kad gaminių formavimo iš HDPE parametrai injekciniame liejime, kompozicijai DAC-TEC30 esant 190 °C temperatūrai nėra tinkami. Siekiant suprasti kaip keisis DAC-TEC30 takumas esant aukštesnėms temperatūroms yra sudaryta priklausomybė tarp takumo verčių ir temperatūros. Ši priklausomybė yra tiesinė ir leidžia prognozuoti šios kompozicijos klampą aukštesnėse temperatūrose.



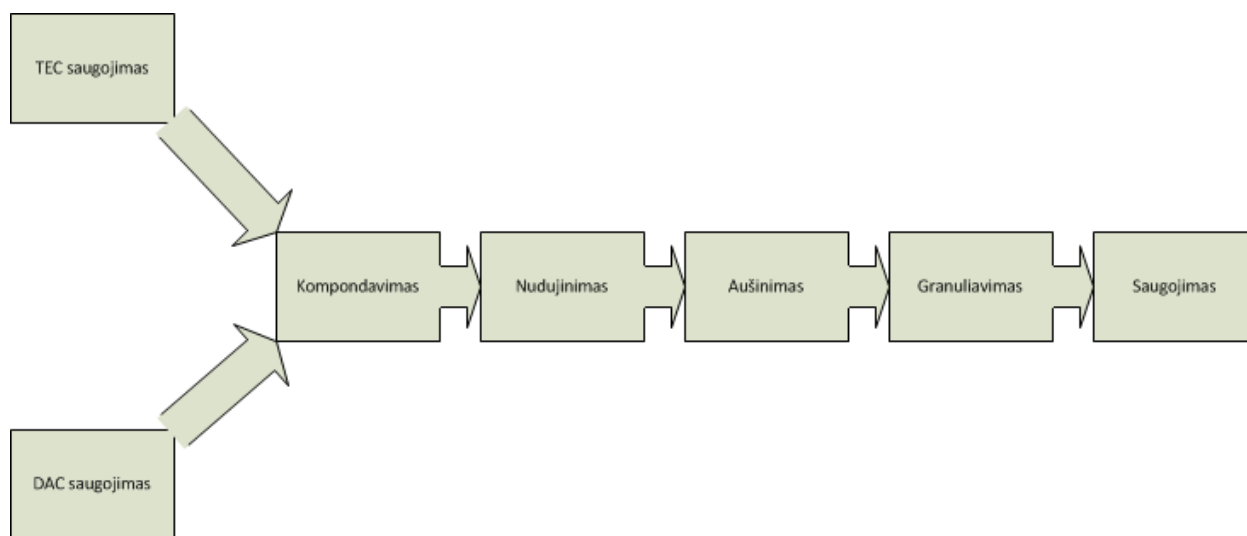
3.16 pav. Kompozicijos DAC-TEC30 takumo nustatymas prie 205 °C temperatūros.

Naudojantis 3.16 paveikslu buvo surastas kompozicijos DAC-TEC30 takumas esant 205°C temperatūrai (5,2 g/10min). Atsižvelgiant į 3.4 lentelėje pateikiamus duomenis matoma, kad takumas padidėja gana žymiai, tačiau lyginant su HDPE takumu nepakankamai, tačiau ši temperatūra yra priimtina, kai yra koreguojami kiti parametrai (pvz. slėgis).

4. Plastifikuoto DAC gamybos ir perdirbimo į bioplastikus technologija

Darbe įvertinus atliktų plastifikuoto DAC plėvelių mechaninių, terminių bei takumo tyrimo rezultatus yra sudaryta plastifikuotos DAC žaliavos gamybos technologinė schema. Atsižvelgus į siūlomą žaliavos technologiją yra pasiūloma ir gamybos linija galutinio gaminio formavimui.

4.1 Bandyminė bioplastikų gaminių iš plastifikuoto DAC technologinė schema



4.1 pav. Bandyminė plastifikuoto DAC gamybos technologijos schema.

Žaliavų saugojimas turi būti vykdomas apsaugant žaliavas nuo aplinkos veiksnių, tai ypač svarbu DAC, kuris gali absorbuoti drėgmę iš oro.

Kompondavimas (kompondavimas – polimero mišinio su technologiniais priedais sudarymas) yra vykdomas siekiant plastifikuoti DAC žaliavą. Reikiamas plastiklio TEC kiekis kompondavimo metu išpurškiamas ant DAC žaliavos esant nuolatiniam maišymui. Šios technologinės stadijos metu yra palaikoma 50-60 °C temperatūra. Tai užtikrina sparčią plastiklio molekulių difuziją į polimero masę. Užpurškus reikiamą kiekį plastiklio mišinys yra maišomas dar 5 valandas, tokiu būdu gaunant produktą, kuriame plastiklis yra tolygiai pasiskirstęs polimere.

Siekiant iš žaliavų pašalinti lakius komponentus kaip pvz. vandenį yra vykdomas nudujinimas. Nudujinimo procedūrai gali būti naudojamas ekstruderis. Ekstruderio zonose temperatūra keičiama nuo 145 iki 180 °C. Paskutinėje ekstruderio sekcijoje yra nudujinimo zona. Po to lydalas patenka į ekstruderio antgalį, kuriame yra palaikoma 200-210°C temperatūra, kad gauti lydalo juostą.

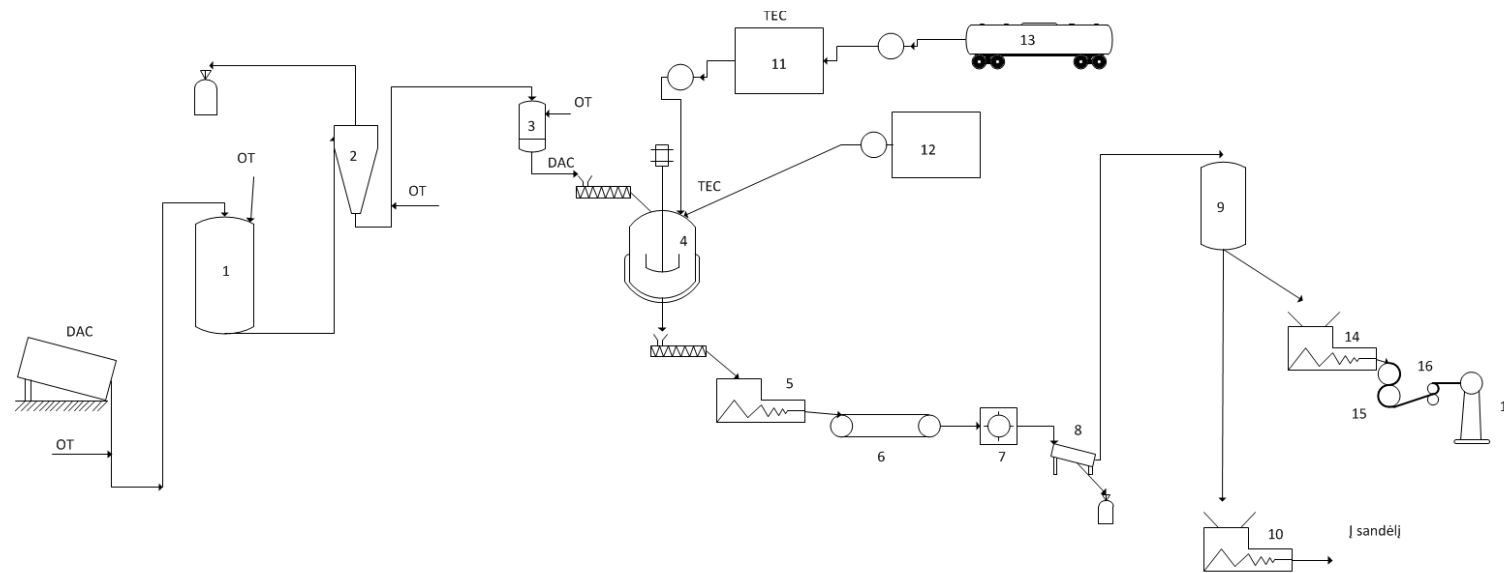
Aušinimas yra vykdomas naudojant orą, nes žaliava yra hidrofiliška. Todėl po nудujinimo suformuotas lydalas patenka ant juostinio transporterio, kuriame ataušinimas oru ir yra transportuojamas į granuliavimą.

Yra žinomi šie granuliavimo būdai: presavimas, ridenimas (kapojimas), miltelių, tirpalų ir suspensijų granuliavimas dispersiniuose srautuose. Atsižvelgus į galimas plastifikuotos DAC žaliavos pritaikymo sritis (plėvelių gamyba, vienetinių plastikinių detalių gamyba) tinkamiausias yra granuliavimas kapojimu. Granuliuojant šiuo būdu, priklausomai nuo pasirinkto granuliatoriaus galima gauti vienodo dydžio ir tikslios formos sferines, ar apvalias granules.

Granulės iš po granuliavimo yra transportuojamos į galutinę granulių saugojimo talpą. Transportavimas yra vykdomas išvalyto oro pagalba t.y. oras privalo būti praėjęs pro drėgmės surinkimo filtrus, tokiu būdu plastifikuotos DAC granulės yra apsaugomos nuo drėgmės poveikio. Iš šios talpos granulės gali būti pakuojamos arba paduodamos į galutinių gaminių formavimo įrengimus: plėvelių formavimui, arba plastikinių detalių gamybai.

4.2 Gaminių iš plastifikuoto DAC gamybos linija

Įvertinus ankstesniame 4.1 poskyryje pateiktą gamybos technologinę schemą bei jos metu siūlomus parametrus yra sudaroma nepertraukiamo veikimo gaminių formavimo iš plastifikuoto DAC gamybos linija. Paveiksle 4.2 pateikti būtini gaminių gamybai įrenginiai. Analizuojant juos, matome, kad papildomai lyginant su sudaryta technologija, kuri skirta plėvelių bei plastikinių detalių gamybai injekciniame liejime, yra naudojami tokie įrengimai: ciklonas, vibrosietas.



Eil. nr.	Irengimo pavadinimas
1	Žaliavų saugojimo talpa
2	Ciklonas
3	DAC dozatorius
4	Kompondavimo reaktorius
5	Ekstruderis su degavimo zona
6	Transporteris
7	Granuliatorius
8	Vibrosietas
9	Plastifikuoto DAC saugojimo talpa
10	Ekstruderis galutinio gaminio formavimui
11	TEC laikymo talpa
12	Priedų laikymo talpa
13	TEC iškrovimo vieta
14	Ekstruderis plėvelių formavimui
15	Kalandravimo volai
16	Aušinimo cilindrai
17	Vyniotuvas

OT	Oro pneumotransportas
	Sraigtinis transporteris
	Išcentrinis siurblys

4.2 pav. Galutinių gaminių iš plastifikuoto DAC gamybos linija. Čia: 1- žaliavinio DAC saugojimo talpa, 2-ciklonas, 3-DAC dozatorius, 4-kompondavimo reaktorius, 5-ekstruderis su nudujinimo zona, 6-juostinis transporteris, 7-granuliatorius, 8-vibrosietas, 9-Plastifikuoto DAC granulių saugojimo talpa, 10-ekstruderis gaminių formavimui injekcinio liejimo būdu, 11-TEC laikymo talpa, 12-priedų laikymo talpa, 13-TEC iškrovimo vieta, 14-ekstruderis plėvelių formavimui, 15-kalandravimo volai (velenai), 16-aušinimo cilindrai (velenai), 17-vyniotuvas .

Visoje gamybinėje linijoje pneumotransportui yra naudojamas suspaustas oras, iš kurio yra pašalinta drėgmė.

DAC žaliava, kuri yra biri, į gamyklą yra atvežama sunkvežimiais jūriniuose konteineriuose. Prijungus konteinerį prie iškrovimo linijos oro pneumotransporto pagalba ji yra transportuojama į žaliavos saugojimo talpą 1.

Trietilcitratas yra skystos agregatinės būsenos, todėl į gamyklą taip pat patenka pasitelkiant autotransportą. Jis yra atvežamas cisternomis. Cisterną prijungus prie iškrovimo išcentrinio siurblio jis yra perpumpuojamas į jo saugojimo talpą 11. Talpa nėra šildoma, kadangi atsižvelgus į Lietuvos klimato sąlygas nėra pavojaus, kad trietilcitratas užšals.

Technologijoje taip pat yra numatyta priedų (dažiklių) laikymo talpa 12. Ji gali būti naudojama priedams saugoti, siekiant galutinai produkcijai suteikti tam tikrą spalvą.

Iš DAC žaliavos saugojimo talpos 1 žaliava pneumotransportu yra transportuojama į cikloną 2, kuriame išcentrinės jėgos pagalba yra atskiriamos DAC dulkės. Iš ciklono DAC keliauja į dozatorių 3, kur tikslių svarstyklių pagalba yra atsveriamas tikslus reikiamas DAC kiekis. Iš dozatoriaus sraigtinio transporterio pagalba žaliava yra transportuojama į sumaišymo talpą 4, kurioje yra vykdomas plastifikavimas. Į talpą 4 taip pat yra tiekiamas ir trietilcitratas. Trietilcitratas iš saugojimo talpos 11 yra tiekiamas išcentriniais siurbliais. TEC siurbliu per purkštukus patenka į kompondavimo reaktorių 4, kur vykstant maišymui yra išpurškiamas ant DAC žaliavos. Šiame reaktoriuje temperatūra yra palaikoma apie 50-60⁰C. Į reaktorių 4 išpurškus reikiamą kiekį plastiklio maišymas dar tęsiamas 5 valandas, tokiu būdu užtikrinant, kad bus gauta produkcija su tolygiai pasiskirsčiusiu plastikliu. Iš reaktoriaus 4 pasibaigus plastifikavimo stadijai sraigtinio transporterio pagalba plastifikuotas DAC yra paduodamas į ekstruderį 5. Vieno sraigto ekstruderyje 5 su nudujinimo zona, yra pašalinamos atmosferiniame slėgyje lakios priemaišos. Ekstruderio zonose temperatūra kinta nuo 145 ⁰C iki 180 ⁰C, o ekstruderio antgalyje yra palaikoma 200-210 ⁰C temperatūra. Iš po ekstruderio lydalas patenka ant juostinio transporterio 6, kuriame yra ataušinamas oru. Iš transporterio 6 lydalas patenka į granuliatorių 7, kur ataušintas lydalas yra sugranuliuojamas. Gautos granulės patenka ant vibrosieto 8, kurio pagalba yra atskiriama tik reikalingo dydžio granulių frakcija. Granulės iš po vibrosieto suspaustu oru yra transportuojamos į granulių saugojimo talpą 9. Pasirinktame sprendime iš paruoštų granulių gali būti gaminama plėvelė arba vienetiniai plastikiniai gaminiai.

Pirmuoju atveju granulės iš talpos 9 yra paduodamos į ekstruderį 10, tuomet galutinis gaminys yra formuojamas injekcinio liejimo būdu. Ekstruderio darbo režimo parametrai, įvertinus takumo tyrimo metu nustatytus rezultatus, kurie yra pateikti 3.3. poskyryje, yra pateikiami 4.1 lentelėje:

4.1 lentelė. Injekcinio liejimo įrengimo parametrai.

Temperatūra, °C	Įpurškimo slėgis, bar	Išlaikymo slėgis, bar	Sraigto sukimosi greitis, aps/min	Ciklo laikas, s
205	100	20	240	13

Gaminant iš plastifikuoto DAC plėvelės granulės patenka į ekstruderį ir toliau sekančius plėvelės gamybos įrengimus: kalandrą, aušinimo volus ir vyniotuvą. Iš ekstruderio 14 yra išstumta lydalo juosta patenka ant aušinimo kalandro velenų 15, kurie suformuoja reikiamo storio juostą. Ekstruderio, kurio antgalyje yra formuojama lydalo juosta, plyšys turi būti 10-20 % didesnis (storesnis) nei gaminama plėvelė, kad kompensuoti jos ištįsą, kai ji yra laisvoje būsenoje tarp kalandro ir ekstruderio. Aušinama juosta patenka tarp poliruotų kalandro velenų, kurių temperatūra yra 90-110 °C. Plyšys, kuris yra tarp kalandro velenų atitinka formuojamos plėvelės storį, plyšys kuris yra tarp aušinančių velenų 16 yra didesnis, kad atvėsusi plėvelė nebūtų suglamžyta. Po plėvelės ataušinimo plėvelė patenka ant vyniotuvo 17, kuris suvynioja plėvelę į ruloną.

Išvados

1. Į standžiagrandininį celiuliozės diacetatą (DAC) įterpus bioskaidaus plastiklio – triacetino, trietilcitrato ar 2-acetilcitrato, jis tampa minkštu, labai pakinta mechaninės savybės: tampros modulis (E), trūkstamasis stipris ir trūkstamoji ištįsa. Kai plastiklio kiekis mišinyje yra 30 masės %, plėvelių iš celiuliozės diacetato ir trietilcitrato ar triacetino kompozicijų ištisa atitinkamai padidėja nuo 1,76 iki 2,13 kartų arba iki 6,19 ir 7,51 %, o sumažėjęs tampros modulis ir trūkstamasis stipris tampa panašūs į atitinkamus mažo tankio polietileno plėvelių rodiklius.
2. Termogravimetriniu metodu tirtos tokių kompozicijų terminės savybės. Kaitinant plastifikuotą celiuliozės diacetatą plastikliai iš jo garuoja žemesnėje temperatūroje negu polimero destrukcijos temperatūra. Dėl trietilcitrato hidroksigrupių sąveikos su polimero makromolekulių hidroksigrupėmis šis plastiklis garuoja aukšesnių temperatūrų intervale – 176 – 314 °C. Kompozicijose iš polimero ir plastiklių celiuliozės diacetato destrukcijos pobūdis nesikeičia, padidėja DAC destrukcijos pradžios temperatūra, išlieka ta pati sparčiausio skilimo greičio temperatūra.
3. Polimero mišinys su trietilcitratu didesnėse nei 180 °C temperatūrose yra termoplastinis. Jo takumas lyginant su didelio tankio polietileno lydalo takumo rodikliu yra 3 kartus mažesnis. Todėl iš tokių kompozicijų po injekcinio liejimo parametrų – temperatūros ir slėgio korekcijos galima gaminti plėveles ir vienetinius gaminius.
4. Sudaryta termoplastinio bioskaidaus celiuliozės diacetato bandyminės gamybos technologinė schema ir nepertraukiamo veikimo celiuliozės diacetato plėvelių bei gaminių injekcinio liejimo linija.

Literatūros sąrašas

1. Yu, Long, Katherine Dean, and Lin Li. "Polymer blends and composites from renewable resources." *Progress in polymer science* 31.6 (2006): 576-602.
2. Mohanty, A. K., M. Misra, and G. Hinrichsen. "Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: an overview." *Macromolecular Materials and Engineering* 276-277 (2000): 1-24.
3. Scholz, Carmen, and Richard A. Gross. *Polymers from renewable resources: biopolyesters and biocatalysis*. American Chemical Society, 2000.
4. Buchanan, Charles M., Robert M. Gardner, and Ronald J. Komarek. "Aerobic biodegradation of cellulose acetate." *Journal of Applied Polymer Science* 47.10 (1993): 1709-1719.
5. Phuong, Vu Thanh, and Andrea Lazzeri. "'Green' biocomposites based on cellulose diacetate and regenerated cellulose microfibers: Effect of plasticizer content on morphology and mechanical properties." *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 43.12 (2012): 2256-2268.
6. Ostrauskaitė J., modulis "Biopolimerai" konspektas.
7. Mohanty, A. K., A. Wibowo, M. Misra, and L. T. Drzal. "Development of renewable resource-based cellulose acetate bioplastic: Effect of process engineering on the performance of cellulosic plastics." *Polymer Engineering & Science* 43, no. 5 (2003): 1151-1161.
8. Rodriguez, F., Sepulveda, H. M., Bruna, J., Guarda, A., & Galotto, M. J. (2013). Development of Cellulose Eco-nanocomposites with Antimicrobial Properties Oriented for Food Packaging. *Packaging Technology and Science*, 26(3), 149-160.
9. http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_US_CB5483819.aspx
10. http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB7441695.htm
11. http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_US_CB5196205.aspx
12. http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB5854363.htm
13. <http://www.vertellus.com/products/plastics-polymers/citroflex-plasticizers/citroflex-a-2-plasticizer-acetyl-triethyl-citrate>
14. <http://en.wikipedia.org/wiki/Triacetin>
15. http://en.wikipedia.org/wiki/Triethyl_citrate
16. Makuška R. "Polimerų tyrimo metodai" (2012), 245-246.

17. Beleşka K., Balčiūnaitis K., Žemaitaitis A., Samsonas V., Urbanas A., „Krakmolu modifikuotų polietileno plėvelių gavimas ir savybės“ CHEMINĖ TECHNOLOGIJA. 2008. Nr. 2 (48), 74-79.