

**KLAIPĖDOS UNIVERSITETAS**

Jūrų technikos fakultetas

Mechanikos inžinerijos katedra

Diana Mickutė

**PLASTIFIKATORIŲ ĮTAKOS  
POLIETILENTEREFTALATO  
PLĖVELIŲ SAVYBĖMS TYRIMAS**

Perdirbimo pramonės inžinerijos studijų programos  
magistro baigiamasis darbas

KLAIPĖDA, 2014

## SANTRAUKA

Mickutė D. Plastifikatorių įtakos polietilentereftalato plėvelių savybėms tyrimas. Perdirbimo pramonės inžinerijos studijų programos magistro baigiamasis darbas. Darbo vadovas doc. dr. A. Masiulis, Klaipėdos universitetas: Klaipėda, 2014. – 65 p.

*Raktažodžiai:* polietilentereftalatas, PET, plastifikatoriai, mechaninės savybės, perdirbtas PET

### ANOTACIJA

Baigiamajame darbe pateikta literatūros šaltinių apžvalga susijusi su polietilentereftalato plėvelių gamybos technologija, perdirbto polietilentereftalato panaudojimą gaminant plėveles. Norint gerinti plėvelių, su perdirbtu PET, savybes yra dedami įvairūs priedai (plastifikatoriai, stabilizatoriai ir kiti). Atlikti eksperimentiniai tyrimai nustatyti PET plėvelių, su perdirbtu PET, esant sudėtyje skirtingiems plastifikatoriams, mechaninės savybėms. Pagrindinis šių tyrimų tikslas – išanalizuoti plastifikatorių įtaką polietilentereftalato plėvelių savybėms. Buvo nustatyta, kad plastifikatorių įtaka priklauso nuo naudojamo kiekio.

Mickute D. Investigation of Impact Plasticizers on the Properties of Polyethylene terephthalate Film. Recycling industrial engineering studies program master thesis. Supervisor: doc. dr. A. Masiulis, Klaipeda university: Klaipeda, 2014. – 65 p.

*Keywords:* polyethylene terephthalate, PET, plasticizers, mechanical properties, recycled PET

### ABSTRACT

This paper represents a review of literature which is associated with production of polyethylene terephthalate film technology, the use of recycled polyethylene terephthalate production of films. In order to improve the film, with recycled PET, properties are added various additives (plasticizers, stabilizers and other). Experimental research mechanical properties of PET films with recycled PET at contents different plasticizers. The main objective of this research – to analyze investigation of impact plasticizers on the properties of polyethylene terephthalate films. It has been established that impact depends on the content of plasticizers.

## LENTELIŲ SĄRAŠAS

<b>1 lentelė.</b>	Terminės savybės tirtų PET lakštų.....	30
<b>2 lentelė.</b>	Vidinės klamos ir vidutinės molekulinės masės tirtų PET lakštų rezultatai.....	31
<b>3 lentelė.</b>	Kristalizacijos laipsnio ir lydymosi temperatūrų prie skirtingų perdirbto PET kiekių	33
<b>4 lentelė.</b>	Plastifikatorių savybės .....	37
<b>5 lentelė.</b>	Plastifikatorių apdorojimo informacija .....	37
<b>6 lentelė.</b>	Charakteristikos nustatančios bandymų atlikimo greitį.....	39
<b>7 lentelė.</b>	PET A/B/A bandinių gauti rezultatai, kai greitis 50 mm/min. ....	46
<b>8 lentelė.</b>	PET A/B/A bandinių gauti rezultatai, kai greitis 500 mm/min. ....	47
<b>9 lentelė.</b>	PET A/B*0,5/A bandinių gauti rezultatai, kai greitis 50 mm/min. ....	47
<b>10 lentelė.</b>	PET A/B*0,5/A bandinių gauti rezultatai, kai greitis 500 mm/min. ....	48
<b>11 lentelė.</b>	PET A/B*1/A bandinių gauti rezultatai, kai greitis 50 mm/min. ....	49
<b>12 lentelė.</b>	PET A/B*1/A bandinių gauti rezultatai, kai greitis 500 mm/min. ....	50
<b>13 lentelė.</b>	PET A*3/B/A*3 bandinių gauti rezultatai, kai greitis 50 mm/min. ....	50
<b>14 lentelė.</b>	PET A*3/B/A*3 bandinių gauti rezultatai, kai greitis 500 mm/min. ....	51
<b>15 lentelė.</b>	PET A*4/B/A*4 bandinių gauti rezultatai, kai greitis 50 mm/min. ....	52
<b>16 lentelė.</b>	PET A*4/B/A*4 bandinių gauti rezultatai, kai greitis 500 mm/min. ....	52
<b>17 lentelė.</b>	PET A*5/B/A*5 bandinių gauti rezultatai, kai greitis 50 mm/min. ....	53
<b>18 lentelė.</b>	PET A*5/B/A*5 bandinių gauti rezultatai, kai greitis 500 mm/min. ....	54
<b>19 lentelė.</b>	Statistiniai bandinių duomenys, kai tempimo greitis 50 mm/min.....	54
<b>20 lentelė.</b>	Statistiniai bandinių duomenys, kai tempimo greitis 500 mm/min.....	55
<b>21 lentelė.</b>	Bandinių rezultatų suvestinė.....	56

## PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS

<b>1 pav.</b>	Dviašės orientavimo plėvelės gamybos proceso schema .....	12
<b>2 pav.</b>	Dviašės orientavimo plėvelės gamybos vaizdas .....	12
<b>3 pav.</b>	Daugiasluoksnės plėvelės gamybos proceso schema .....	13
<b>4 pav.</b>	Daugiasluoksnės plėvelės gamybos vaizdas .....	13
<b>5 pav.</b>	Polikondensacijos lygtis tarp etilenglikolio ir tereftalio rūgšties .....	14
<b>6 pav.</b>	Ekstruderio schema .....	15
<b>7 pav.</b>	Ekstruderio sraigto schema .....	16
<b>8 pav.</b>	Polimero lydymosi ekstruderio sraigtiniame kanale schema .....	16
<b>9 pav.</b>	Plėvelės gamybos schema (ekstrudiniu būdu per plyšį) .....	17
<b>10 pav.</b>	Plėvelės gamybos ekstrudiniu pūtimo būdu schema .....	18
<b>11 pav.</b>	Koekstruzijos procesas .....	19
<b>12 pav.</b>	Koekstruzijai naudojamų žiedinių galvučių profiliuojančių žiaunų schemas .....	20
<b>13 pav.</b>	Stiklėjimo temperatūros priklausomybė nuo plastifikatoriaus kiekio .....	23
<b>14 pav.</b>	Klumpumo priklausomybė nuo plastifikatoriaus kiekio .....	24
<b>15 pav.</b>	Pailgėjimo trūkimo metu priklausomybė nuo plastifikatoriaus kiekio .....	25
<b>16 pav.</b>	Tempiamojo stiprio priklausomybė nuo plastifikatoriaus kiekio .....	25
<b>17 pav.</b>	Terminio formavimo schema .....	27
<b>18 pav.</b>	PET dribsniai .....	29
<b>19 pav.</b>	Jungo modulis PET mišinių, aplinkos temperatūroje .....	32
<b>20 pav.</b>	PET mišinių mechaninės savybės esant 110 °C .....	32
<b>21 pav.</b>	Rekristalizacijos temperatūros priklausomybė nuo antrinio PET kiekio mišinyje .....	33
<b>22 pav.</b>	Temperatūros reikalingos PET perdirbimui pokytis nuo perdirbimo skaičiaus .....	34
<b>23 pav.</b>	Molekulinės masės skirtumai lyginant su ekstruzijos ciklų skaičiumi .....	35
<b>24 pav.</b>	Sluoksniuota PET plėvelė .....	36
<b>25 pav.</b>	Tempimo mašinose tvirtinamų bandinių forma .....	38
<b>26 pav.</b>	Atmetamų bandinių vaizdas .....	39
<b>27 pav.</b>	Tipinės tempimo įtempių diagramos .....	40
<b>28 pav.</b>	Universalios mechaninės tempimo mašinos Zwick/Roel Z100 vaizdas .....	42
<b>29 pav.</b>	Tempimo bandinio vaizdas skirtingu tempimo momentu .....	45
<b>30 pav.</b>	PET A/B/A bandinių tempimo diagrama, kai greitis 50 mm/min. ....	46
<b>31 pav.</b>	PET A/B/A bandinių tempimo diagrama, kai greitis 500 mm/min. ....	46
<b>32 pav.</b>	PET A/B*0,5/A bandinių tempimo diagrama, kai greitis 50 mm/min. ....	47
<b>33 pav.</b>	PET A/B*0,5/A bandinių tempimo diagrama, kai greitis 500 mm/min. ....	48

<b>34 pav.</b>	PET A/B*1/A bandinių tempimo diagrama, kai greitis 50 mm/min. ....	49
<b>35 pav.</b>	PET A/B*1/A bandinių tempimo diagrama, kai greitis 500 mm/min. ....	49
<b>36 pav.</b>	PET A*3/B/A*3 bandinių tempimo diagrama, kai greitis 50 mm/min. ....	50
<b>37 pav.</b>	PET A*3/B/A*3 bandinių tempimo diagrama, kai greitis 500 mm/min. ....	51
<b>38 pav.</b>	PET A*4/B/A*4 bandinių tempimo diagrama, kai greitis 50 mm/min. ....	51
<b>39 pav.</b>	PET A*4/B/A*4 bandinių tempimo diagrama, kai greitis 500 mm/min. ....	52
<b>40 pav.</b>	PET A*5/B/A*5 bandinių tempimo diagrama, kai greitis 50 mm/min. ....	53
<b>41 pav.</b>	PET A*5/B/A*5 bandinių tempimo diagrama, kai greitis 500 mm/min. ....	53
<b>42 pav.</b>	Stiprio tempiant reikšmės esant „T dc S479–C“ ir skirtingiems greičiams .....	57
<b>43 pav.</b>	Stiprio tempiant reikšmės esant „T im S484“ ir skirtingiems greičiams .....	57
<b>44 pav.</b>	Santykinio pailgėjimo reikšmės esant „T dc S479–C“ ir skirtingiems greičiams .....	58
<b>45 pav.</b>	Santykinio pailgėjimo reikšmės esant „T im S484“ ir skirtingiems greičiams .....	59

# TURINYS

<b>SĄVOKOS</b> .....	<b>7</b>
<b>SANTRUMPOS</b> .....	<b>8</b>
<b>ĮVADAS</b> .....	<b>9</b>
<b>I. PET PLĖVELIŲ GAMYBOS TECHNOLOGIJA</b> .....	<b>11</b>
I.1    Polietilentereftalatas .....	13
I.2    Ekstruzija .....	14
I.2.1    Koekstruzija .....	18
I.3    Plėvelės .....	21
I.3.1    Papildomų medžiagų įtaka plėvelių savybėms .....	21
I.4    Plastifikatoriai ir jų savybės.....	22
I.5    Terminis plėvelių formavimas.....	26
I.5.1    Terminių savybių tyrimai .....	27
I.6    Antrinių žaliavų panaudojimas .....	28
I.6.1    Antrinių žaliavų kiekiai PET plėvelių gamyboje.....	29
<b>II. EKSPERIMENTŲ METODIKA</b> .....	<b>36</b>
II.1    Naudotos medžiagos .....	36
II.2    Eksperimentinių tyrimų metodika .....	37
II.3    Eksperimentinių tyrimų rezultatų statistinės analizės metodai.....	42
<b>III. EKSPERIMENTŲ REZULTATAI</b> .....	<b>45</b>
<b>IŠVADOS</b> .....	<b>60</b>
<b>LITERATŪRA</b> .....	<b>62</b>
<b>PRIEDAI</b> .....	<b>65</b>

## SAVOKOS

**Adhezija** – priekiba – susiliečiančių kūnų sukibimas dėl tarpmolekulinės sąveikos, mechaninio sukibimo ir dvigubojo elektrinio sluoksnio susidarymo.

**Jungo modulis**, tamprumo modulis – įtempio ir santykinės deformacijos santykis.

**Plastifikatorius, plastiklis** – medžiaga, padidinanti plastiko plastiškumą ir elastingumą.

**Plastikas** – stambiamolekulinio junginio vienalytis mišinys su užpildais, plastifikatoriais ir kitais priedais, plastiškai deformuojamas perdirbimo į gaminius metu.

**Plastinimas** – polimerų šiluminis ir mechaninis apdorojimas jų plastiškumui padidinti.

**Plėvelė** – plonas ištisinis medžiagos sluoksnis.

**Polimeras** – medžiaga sudaryta iš makromolekulių.

**Reaktoplastikas** – termoreaktyviojo polimero ar oligomero pramoninė kompozicija.

## SANTRUMPOS

<b>DTPE</b>	– didelio tankio polietilenas
<b>EVA</b>	– eteno(etileno) vinilacetato kopolimeras
<b>EVOH</b>	– eteno vinilo alkoholio kopolimerai
<b>MTPE</b>	– mažo tankio polietilenas
<b>NaOH</b>	– natrio hidroksidas
<b>OPP</b>	– orientuota PP plėvelė
<b>PA</b>	– poliamidai
<b>PAN</b>	– poliakrilnitrilas
<b>PC</b>	– polikarbonatas
<b>PE</b>	– polietilenas
<b>PET</b>	– polietilentereftalatas
<b>PP</b>	– polipropilenas
<b>PS</b>	– polistirenas
<b>PVC</b>	– polivinilchloridas
<b>PVDC</b>	– polivinilidenchloridas
<b>RPET</b>	– po vartojimo perdirbtas polietilentereftalatas
<b>UV</b>	– ultravioletiniai spinduliai

## IVADAS

Polietilentereftalatas (PET) yra plačiai paplitęs plastikas iš poliesterių šeimos. Visame pasaulyje, taip pat ir Lietuvoje, sparčiai auga polietilentereftalato poreikis. PET tara užima vis didesnę maisto, gėrimų, farmacijos, kosmetikos ir buitinės chemijos pakuočių rinkos dalį, be to, PET žaliava plačiai naudojama tekstilės, popieriaus pramonėje ir net padangų gamyboje. PET, kaip pluoštui formuoti tinkantis polimeras, žinomas nuo 1941 m. (Vitkauskienė, 2011, 7 p.).

Pasaulyje plastikų atliekų problemos efektyviai sprendžiamos įvairiais būdais, tačiau pagrindinis utilizavimo būdas – perdirbimas į antrines žaliavas. Nors plastikų pakartotinio perdirbimo technologija yra gana sudėtinga ir brangi, panaudotų plastikų pakartotinis perdirbimas vaidina labai svarbų aplinkosauginį vaidmenį, leidžiantį sutaupyti tūkstančius tonų pirminių žaliavų, kurių gamybai naudojami išsenkantys gamtiniai resursai. Gaminams iš perdirbto plastiko suvartojama maždaug 2/3 mažiau energijos, lyginat su gamyba iš pirminių žaliavų.

Augant gryno PET naudojimui, auga ir perdirbto po vartojimo (RPET) naudojimas gaminant RPET produktus. Pagrindiniai RPET pritaikomumai yra pluoštų, gėrimų butelių, lakštų ir plėvelių, ir ne maisto indelių gamyboje. Remiantis „Association of Postconsumer Plastic Recyclers (APR)“, maždaug 95% PET yra mechaniškai perdirbamas. Vienas iš pagrindinių RPET trūkumų yra kokybės sumažėjimas, lyginant su gryno PET. Kokybės sumažėjimą sukelia likusi drėgmė ir teršalai po mechaninio perdirbimo. Perdirbant PET pagrindiniai pasireiškiantys degradacijos mechanizmai yra hidrolizė ir terminis skilimas. Šie skilimai sumažina RPET molekulinę masę ir vidinę klampą. RPET produktai yra prastesnių optinių, mechaninių ir barjero savybių (Kang et al., 2011, 60 p.).

Gaminant polietilentereftalato plėveles yra naudojamas RPET įvairūs kiekiai. Esant didesniai kiekiui RPET prastėja plėvelės savybės. Norint pagerinti plėvelių savybes yra dedami įvairūs priedai: plastifikatoriai, stabilizatoriai, kietikliai ir kiti.

Plastifikatorių paskirtis – sumažinti polimero stiklėjimo temperatūrą, trapumą, padidinti minkštumą, elastingumą.

**Darbo tikslas:** atlikti plastifikatorių įtakos polietilentereftalato plėvelių, su antriniu žaliavų kiekiu, mechaninėms savybėms tyrimą.

### **Darbo uždaviniai:**

1. Išanalizuoti polietilentereftalato plėvelių gamybos technologinį procesą.
2. Išanalizuoti plastifikatorių daromą įtaką medžiagų savybėms.
3. Išanalizuoti antrinių žaliavų panaudojimo galimybes polietilentereftalato plėvelių gamyboje.

4. Atlikti plastifikatorių įtakos polietilentereftalato plėvelių, su antriniu žaliavų kiekiu, mechaninėms savybėms tyrimą.

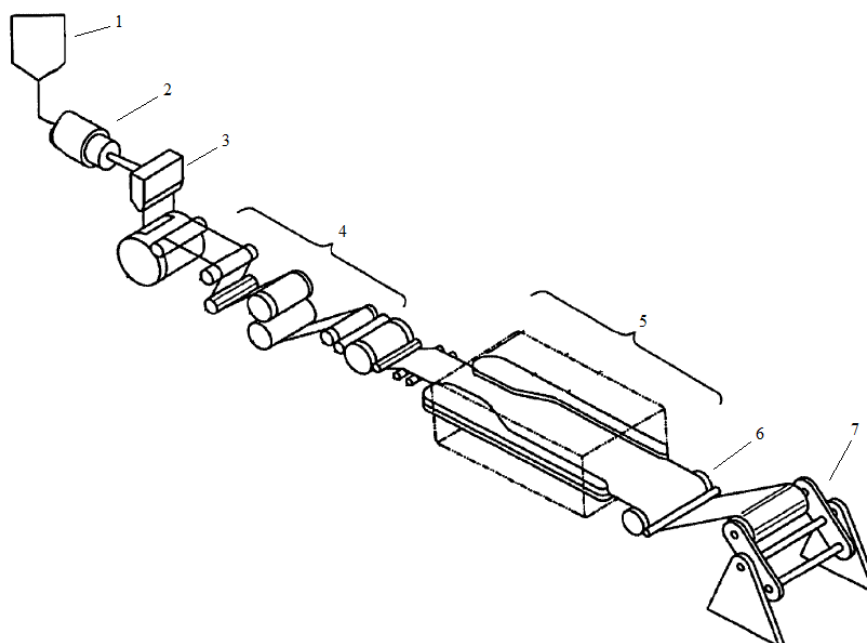
## I. PET plėvelių gamybos technologija

PET plėvelės gaunamos iš polimero lydalo. PET pasižymi pakankamai didele stiklėjimo temperatūra (80 °C), todėl skaidrių amorfinių plėvelių gavimas nėra sunkus. Tokios plėvelės nėra tinkamos naudojimui dėl mažo mechaninio tvirtumo. Šių plėvelių tempimas padidina jų tvirtumą apie 10 kartų tempimo orientavimo kryptimi. Jeigu amorfinę plėvelę kristalizuoti, tai ji praranda skaidrumą ir tampa trapi, dėl greito sferolitų susidarymo. Jeigu kristalizacija vyksta makromolekulių paketuose, tai skaidrumas išlieka, o mechaninės savybės geresnės nei neorientuotos plėvelės. Tai galima atlikti kristalizuojant plėvelę esant jėgos laukui. Geriausias mechanines savybes įgauna plėvelė orientuota plokštumoje ir kristalizuota esant jėgos laukui ir optimaliai temperatūrai. PET plėvelių gamybos procesas susideda iš 6 procedūrų:

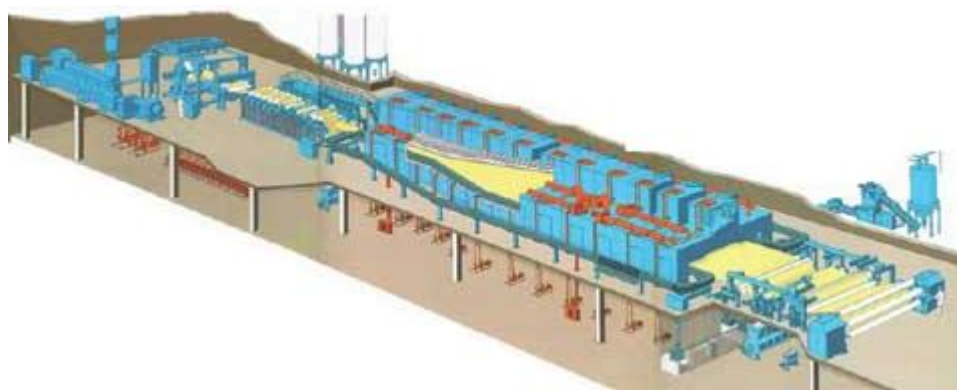
1. PET lydymas;
2. lydalo filtracija;
3. amorfinės plėvelės formavimas;
4. plėvelės tempimas;
5. terminis apdorojimas;
6. šaldymas ir vyniojimas.

Gaminamos vienasluoksnės (ekstruzijos procesas) ir daugiasluoksnės (koekstruzijos procesas) plėvelės. Orientuotų plokštumoje ir užkristalizuotų PET plėvelės pasižymi geru mechaniniu atsparumu esant vidutiniam elastingumui, taip pat dideliu vidinės struktūros stabilumu, kas leidžia išsilaikyti gaminio geometrinėms formoms plačiame temperatūriniame intervale. Tai leidžia gaminti mažo storio plėveles. Orientuotos plėvelės gamybos schema pateikiama 1 ir 2 paveiksluose. Didelis šių plėvelių privalumas yra geras atsparumas smūgiams, daugkartiniam lankstymui. PET plėvelių mechaninio atsparumo ir elastingumo savybės lemia ne tik jose esančios didelio simetriškumo supermolekulinės struktūros (grandinių paketai), bet ir tokių fibrilinių darinių išsidėstymu plėvelėje, tai yra plėvelės makrostruktūros. Šiose plėvelėse susidaro tinklinė struktūra, kuo paaiškintinas mechaninio atsparumo tolygumas statmenomis kryptimis ir pakankamų elastinių savybių buvimas dėl viso tinklo deformacijos. PET plėvelės praleidžia apie 90% šviesos spindulių matomos šviesos diapazone. Mažesnės negu 315 μm šviesos bangas (UV sritis) PET plėvelės pilnai sugeria. Šios plėvelės gana atsparios įvairiems cheminiams reagentams. Tačiau koncentruotame amoniako tirpale ji visiškai suyra, o 35% azoto rūgštis stipriai sumažina plėvelės mechaninį atsparumą. PET plėvelės pakankamai atsparios šilumai ir šalčiui. Jos gali būti eksploatuojamos ilgą laiką nuo –60 iki +150 °C temperatūroje ir trumpą laiką –200 ir +200 °C temperatūrose. Eksploatuoti šias plėveles padidintoje temperatūroje ir vakuume galima ir dėl to, kad PET

nerikalingas plastiklis. Plėvelės pasižymi mažu vandens įgeriamumu, pralaidumu vandens garams ir dujoms ir išlaiko mechanines savybes vandenyje (Buika, 2005, 33 p.).



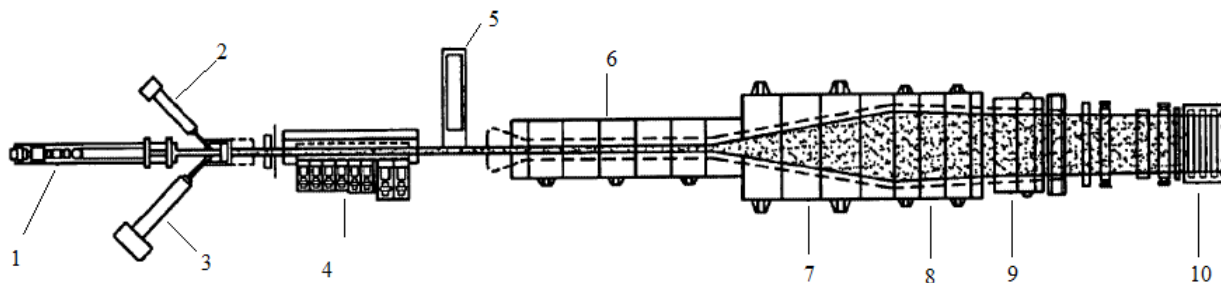
**1 pav.** Dviašės orientavimo plėvelės gamybos proceso schema („Fina Technology“, 1 pav.)  
1 – bunkeris, 2 – ekstruderis, 3 – plyšio galvutė, 4 – tempimo sekcija, 5 – šoninio tempimo sekcija,  
6 – atvėsinimo volelis, 7 – baigiamoji sekcija



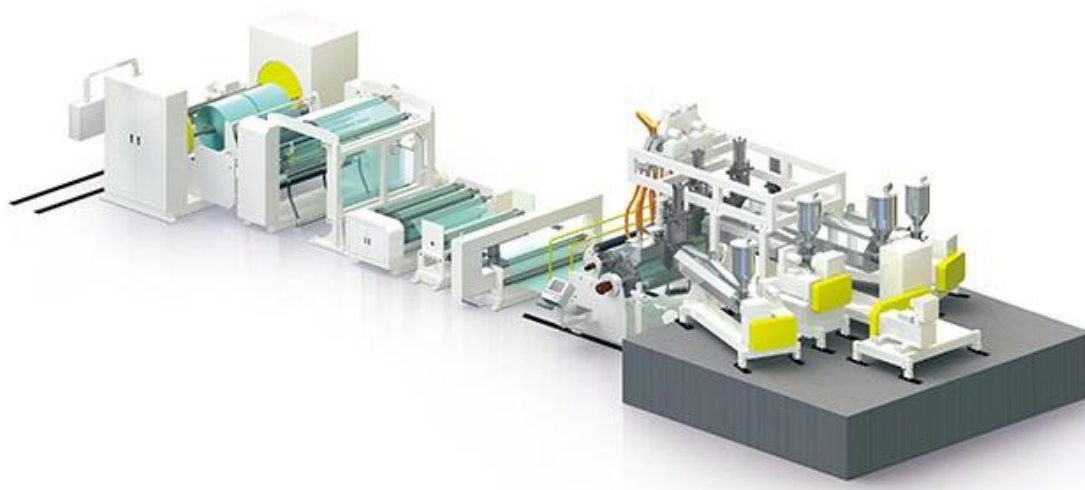
**2 pav.** Dviašės orientavimo plėvelės gamybos vaizdas („Coperion K-Tron“)

Polimerinėms plėvelėms keliami reikalavimai yra labai įvairūs ir daugeliu atveju neįmanoma gauti tokias plėveles, kurios patenkintų visą kompleksą reikalavimų. Vienas iš būdų, norint gauti plėveles su kuo daugiau norimų savybių, yra daugiasluoksnių ir kombinuotų plėvelių naudojimas. Tokių plėvelių ypatybė yra ta, kad jose dažniausiai dera individualių plėvelių privalumai, o vieno komponento trūkumai pilnai ar dalinai kompensuojami kito komponento privalumais (Buika, 2005, 36–37 p.).

Pagrindiniai daugiasluoksnių plėvelių gavimo būdai yra koekstruzija, klijavimas ir lakavimas. Visais šiais būdais gaunant plėveles pagrindinį vaidmenį atlieka adhezija. Daugiasluoksnės plėvelės gamybos proceso schema ir jos vaizdas pateikiama 3 ir 4 paveiksluose (Buika, 2005, 37 p.).



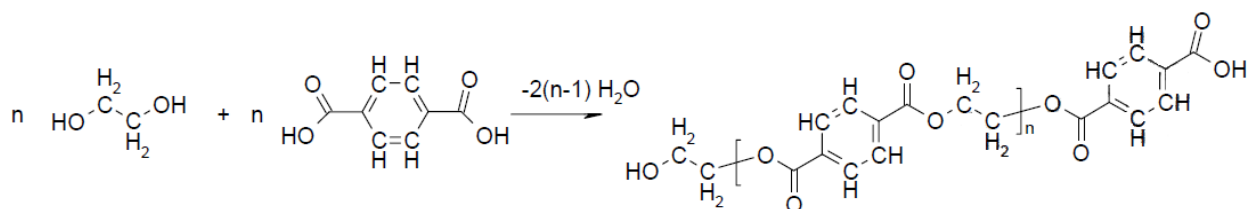
**3 pav.** Daugiasluoksnės plėvelės gamybos proceso schema („Fina Technology“, 2 pav.)  
 1 – pagrindinis ekstruderis, 2 ir 3 – papildomi ekstruderiai, 4 – kryptingo orientavimo mašinos sekcija, 5 – ekstruzijos dengimo sekcija, 6 – šildymo sekcija, 7 – skersinės krypties orientavimo sekcija, 8 – grūdinimo sekcija, 9 – aušinimo sekcija, 10 – baigiamoji sekcija



**4 pav.** Daugiasluoksnės plėvelės gamybos vaizdas („Leader ekstrusion machinery“)

## I.1 Polietilentereftalatas

Polietilentereftalatas (PET) yra poliesteris, pasižymintis puikiomis mechaninėmis ir barjerinėmis (užtvartinėmis) savybėmis, cheminiu atsparumu mineraliniams aliejams, rūgštims ir tirpikliams, todėl plačiai naudojamas ne tik maisto produktų, kosmetikos, vaistų, bet ir buitinės chemijos pakuotės (butelių, konteinerių) bei poliesterinio pluošto gamyboje. PET gaunamas polikondensacijos tarp etilenglikolio ir tereftalio rūgšties metu (5 pav.) (Vitkauskienė, 2011, 10 p., Buika, 2005, 11 p.):



**5 pav.** Polikondensacijos lygtis tarp etilenglikolio ir tereftalio rūgšties (Buika, 2005, 11p.)

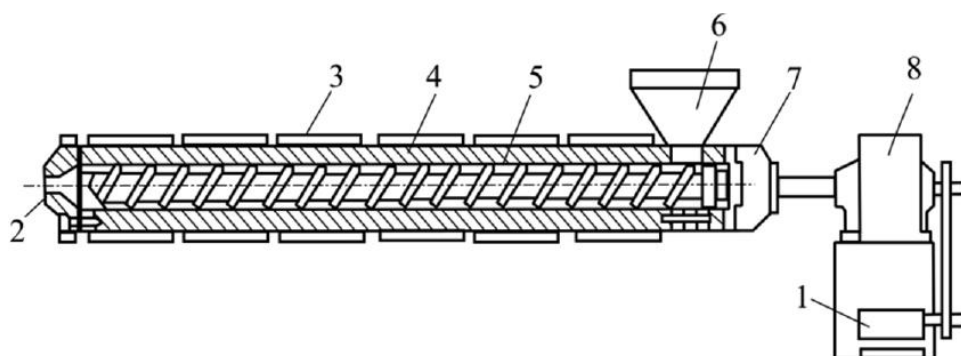
Susintetinto PET vidutinė skaitinė molekulinė masė gali būti 20 000–40 000 g/mol. Molekulinės masės intervalas parenkamas atsižvelgiant į būsimą produkciją. Pluoštams naudojamas < 20 000 g/mol molekulinės masės polimeras, buteliams nuo 25 000–35 000 g/mol (Vitkauskienė, 2011, 13 p.).

Greitai atšaldant PET lydalą iki kambario temperatūros susidaro amorfinis skaidrus polimeras, kuris virš 80°C kristalizuojasi. Kadangi šis procesas vyksta tokioje temperatūroje, kuri labai panaši į perdirbimo metu taikomą temperatūrą, tai PET gaminiai visada turi ir amorfinių ir kristalinių sričių. Neorientuoto PET kristališkumo laipsnis 40÷45%, orientuoto – 60÷65%. Turėdamas griežtai linijinę struktūrą ir didelį kristališkumo laipsnį, PET pasižymi aukšta lydymosi temperatūra ir didele lydalo klampa. Todėl iš jo galima formuoti gaminius, kurie yra stiprūs ir sausi ir šlapi. PET pasižymi atsparumu trinčiams, elastiškumu ir geru formos stabilumu. Kambario temperatūroje PET netirpus vandenyje ir organiniuose tirpikliuose, šildant > 40°C tirpsta chloroforme, piridine, aniline, fenolyje ir kt. PET gali destruktuotis veikiant medžiagomis skatinančiomis esterinio ryšio hidrolizę (vanduo, šarmai, rūgštys, aminorai), nors kambario temperatūroje PET atsparus šioms medžiagoms. Jis išsaugo pagrindines eksploatacines savybes nuo –60 iki 170°C. PET naudojamas maisto produktų konteinerių, mineralinio vandens, karbonizuotų gėrimų, alaus butelių, maišelių, kuriuose maistas verdamas arba sterilizuojamos medicinos priemonės gamybai (Vitkauskienė, 2011, 10–11 p., Buika, 2005, 11 p.).

## I.2 Ekstruzija

Pagrindinis plastikinių plėvelių gavimo būdas yra ekstruzija. Šiuo būdu gaminama apie 80% visų plėvelių. Kai kurios plėvelės gali būti gaunamos liejimo būdu. (Buika, 2005, 20 p., Kizininevič ir kt., 2012, 54 p.).

Ekstruzija vadinamas gaminių periodinis arba nepertraukiamas formavimo procesas, kai žaliava (plastikas), esanti plastiškame arba klampiatakiame būvyje, spaudžiama per formuojantį instrumentą – galvutę. Galvutės profilio kiaurymės lemia gaminio konfigūraciją. Aparatas, kuriuo atliekama ekstruzija, vadinamas ekstruderiu (6 pav.) (Buika, 2005, 20 p.).



**6 pav.** Ekstruderio schema (Kizininevič ir kt., 2012, 34 p., 2.6 pav.)

1 – variklis; 2 – ekstruderio galvutė; 3 – korpuso šildytuvas; 4 – ekstruderio korpusas; 5 – sraigtas; 6 – krovimo anga; 7 – atraminis guolis; 8 – reduktorius

Žaliava iš pakrovimo talpos per piltuvą patenka į sraigto kanalą. Sraigtas sukasi korpuso, esančio grūdinto cilindro viduje. Sukimą užtikrina elektrovariklis, sujungtas su apsuks mažinančiu reduktoriumi. Korpuso šildymas atliekamas išoriniu kaitintuvu, o temperatūra matuojama termopora. Žaliavos granulės judėdamos sraigto kanalu lydosi. Lydalas spaudžiamas galvutę (Buika, 2005, 20 p.).

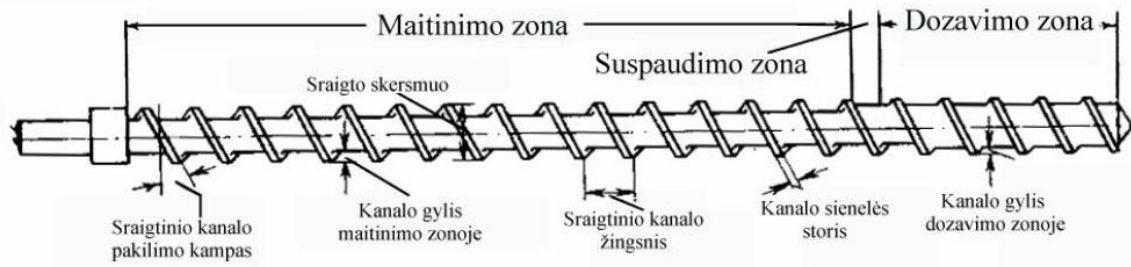
Polimerinių plėvelių ekstruzija atliekama dviem būdais:

1. Plokščiaplyšiu, naudojamu amorfinės plėvelės gavimui iš kristalinių polimerų, kuri toliau naudojama orientuotų plėvelių gamyboje;
2. Rankoviniu, kai gautas vamzdinis ruošinys, išeinantis iš žiedinės galvutės kiaurymės, išpučiamas iš vidaus suspaustu oru (Buika, 2005, 20 p.).

Kokiu būdu gaunama plėvelė priklauso nuo perdirbamos medžiagos ir plėvelės paskirties. Polimerinių plėvelių gamyboje naudojami viensraigčiai ekstruderiai, bet galimi ir dvisraigčiai bei diskiniai ekstruderiai (Buika, 2005, 20 p.).

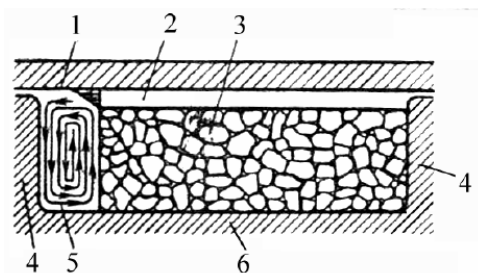
Ekstruderio sraig tą galima suskirstyti į tris skirtingas geometrines zonas (7 pav.) – maitinimo, suspaudimo ir dozavimo (homogenizavimas, išspaudimas). Kai kurie ekstruderiai turi ir degazavimo zoną, kurioje pašalinamos lakios medžiagos. Zonos skiriasi gyliu, taigi ir sraigtinio kanalo tūriu. Maitinimo zonoje, į kurią patenka kietos polimerinės granulės, kanalo dydis didžiausias, o dozavimo zonoje, iš kurios lydalas išspaudžiamas į galvutę, mažiausias. Šias zonas jungia suspaudimo zona, kurioje kanalo gylis kinta nuo pakrovimo iki dozavimo zonos kanalo gylis. Taip pasiekiamas reikiamas suspaudimo laipsnis. Priklausomai nuo polimero fizinio būvio, sraigtas skirstomas į darbinės zonas, kurios ne būtinai sutampa su geometrinėmis zonomis – pakrovimo ir tiekimo, lydymosi ir homogenizacijos (dozavimo). Darbinių zonų ribos paslankios ir

priklauso nuo perdirbimo polimero, sraigto konstrukcijos ir ekstruzijos režimo. Ekstruzijos parametrų pokytis keičia ir darbinių zonų ilgį (Buika, 2005, 20–21 p.).



**7 pav.** Ekstruderio sraigto schema (Buika, 2005, 21 p., 3.2 pav.)

Pakrovimo zonos paskirtis yra užgriebti ir nugabenti polimero granules į zonas, kuriose medžiaga lydosi ir yra suspaudžiama. Lydymosi zonoje kietos polimero dalelės liečiasi su karštu cilindro paviršiumi ir dalinai susilydo, padengdami cilindrą plonu lydalo sluoksniu. Kontaktuojant su sraigto viršūne lydalas nuvalomas nuo cilindro paviršiaus ir kaupiasi sraigtinio kanalo galinėje dalyje, kur susimaišo su ankstesniu lydalų. Priekinė kanalo dalis užpildyta neišsilydžiusiu polimeru, kurio kiekis lydantis jam mažėja (8 pav.). Polimero lydymuisi reikalinga šiluma gaunama iš apšildomo cilindro ir vidinės lydalo deformacinės trinties. Autoterminio proceso metu šios vidinės trinties šilumos užtenka polimero lydymuisi, o išorinis šildymas reikalingas tik lydalo sluoksniui susidaryti. Polimerų, kurių lydalai pasižymi didele klampa, lydymasis žymia dalimi priklauso nuo vidinės šilumos išsklaidymo, todėl tokių polimerų ekstruzijai pagrindinę įtaką turi sraigto apsisukimų skaičius. Kristalinių polimerų ekstruzijai pagrindinę įtaką turi cilindro temperatūra. Dozavimo zonoje polimeras pilnai išsilydęs ir yra klampus skystis (Buika, 2005, 21 p.).

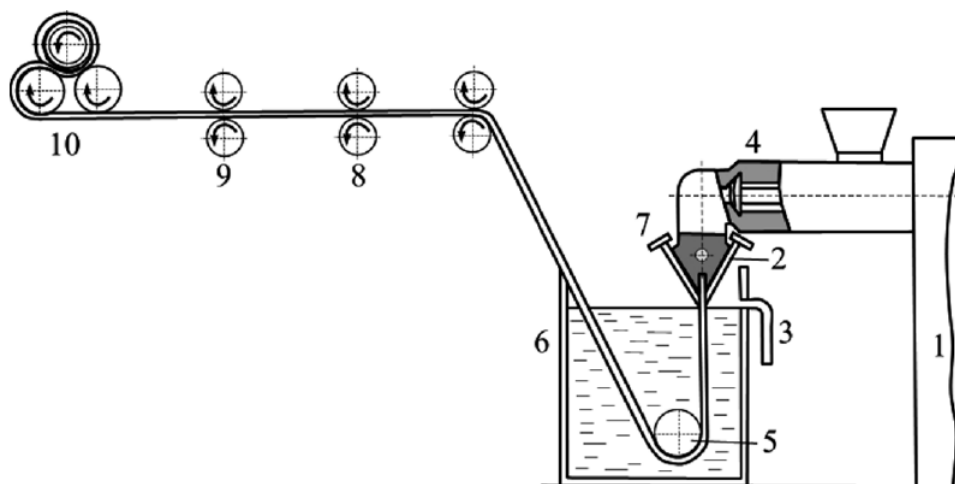


**8 pav.** Polimero lydymosi ekstruderio sraigtiniam kanale schema (Buika, 2005, 21 p., 3.3 pav.)

1 – vidinis cilindro paviršius; 2 – išsilydžiusio polimero sluoksnis; 3 – kietos polimero granulės; 4 – sraigto sienelės; 5 – išsilydžiusio polimero cirkuliacija; 6 – sraigtas

Polimerinių plėvelių gamyba ekstruzijos būdu susideda iš 4 pagrindinių stadijų (9 pav.):

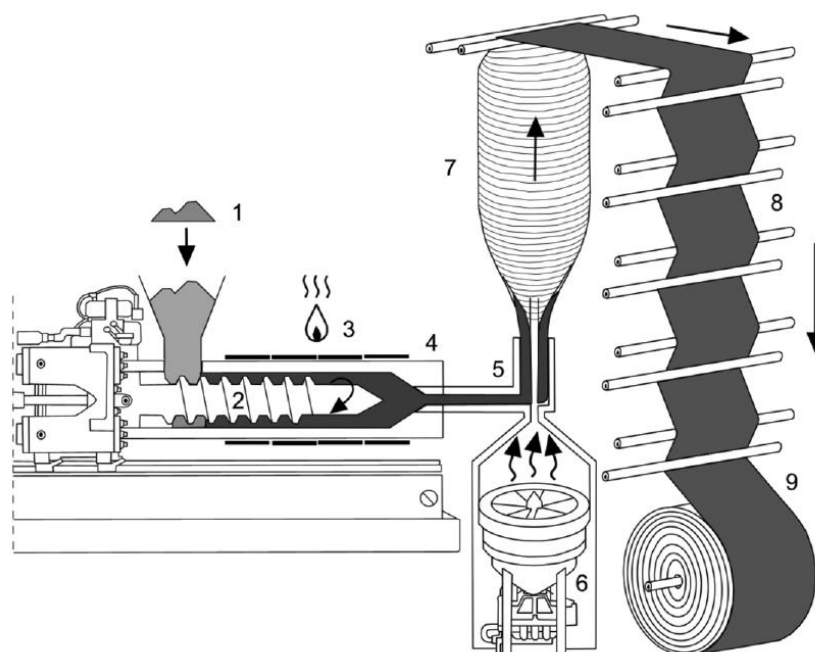
1. lydalo gavimo;
2. juostos (plokščiaplyšis metodas) arba vamzdinio ruošinio (rankovinis metodas) formavimo;
3. šaldymo (voleliais ir voniomis plokščioms plėvelėms; pūtikliais rankovinėms plėvelėms);
4. plėvelės priėmimo ir vyniojimo (Buika, 2005, 21 p.).



**9 pav.** Plėvelės gamybos schema (ekstrudiniu būdu per plyšį) (Kizininevič ir kt., 2012, 55 p., 2.20 pav.)

1 – ekstruderis; 2 – plyšio galvutė; 3 – perteklinio vandens nupylimo sistema; 4 – ekstruderio grotelės; 5 – pagrindinis volelis; 6 – aušinimo vonia; 7 – plyšio reguliatorius; 8 – kraštų apipjaustymo įrenginys; 9 – traukimo voleliai; 10 – susikimo įrenginys

Dideli plėvelės kiekiai gaminami ekstrudiniu pūtimo būdu. Principinė plėvelės gamybos ekstrudiniu pūtimo būdu schema pateikta 10 paveiksle. Ekstruderyje išlydyta žaliava tempiama į viršų oro srauto, gaunant nenutrūkstamą dirbinį (rankovę), kuris neturi siūlių. Pagaminta plėvelė suvyniojama į ritinius (Kizininevič ir kt., 2012, 54–55 p.).

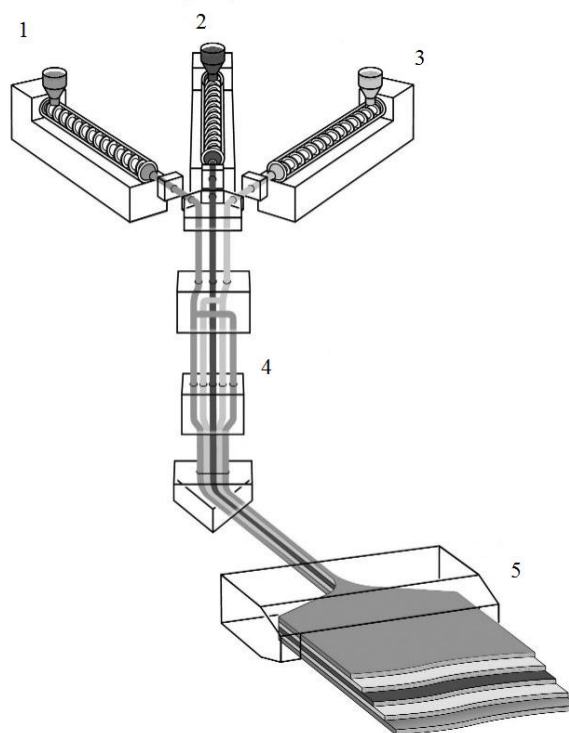


**10 pav.** Plēvelēs gamybos ekstrudiniu pūtimo būdu schema (Kizininevič ir kt., 2012, 55 p., 2.22 pav.)

1 – plastiko granulēs su priedais; 2 – stūmimo sraigtas; 3 – kaitinimo elementai;  
 4 – ekstrudērio formavimo galvutēs pradžia; 5 – kryptingai nukreipta ekstrudērio galvutē;  
 6 – orapūtē; 7 – išpūstas plēvelēs burbulas; 8 – iššyginimo volai; 9 – vyniojimo iřrenginys

### I.2.1 Koekstruzija

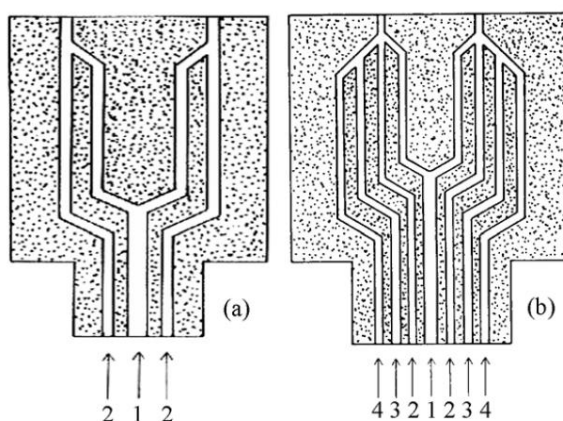
Koekstruzija yra procesas (11 pav.), kai dviejų ar daugiau polimerų granulės yra lydamos atskirai ekstrudėriuose, sujungiamos vienos operacijos metu, susidarant daugiasluoksniui produktui, kuris išlaiko kiekvienos pradinės medžiagos savybes individualiame sluoksnyje (Dixon, 2011, 15 p., Buika, 2005, 41 p.).



**11 pav.** Koekstruzijos procesas (Dixon, 2011, 15 p., 5 pav.)

1, 2 ir 3 – ekstruderiai, 4 – jungimo perėjimas arba tiekimo blokas, 5 – plokščiaplyšė galvutė

Koekstruzija gali būti atliekama naudojant tiek žiedines, tiek plokščiaplyšes galvutes. Priklausomai nuo sluoksnių skaičiaus, reikalingas ir atitinkamas ekstruderių kiekis, bet visi polimerai išspaudžiami į vieną galvutę (12 pav.). Šiuo metu koekstruzijos būdu plačiai gaunamos 3 ir 5 sluoksnių plėvelės. Taip pat vis daugiau gaunama 7 ir 9 sluoksnių plėvelių. Toks sluoksnių skaičius reikalingas ne tik dėl norimų savybių suteikimo, bet ir dėl adhezinių sluoksnių reikalingumo, nes ne visi termoplastikai pasižymi pakankama adhezija vienas kitam. Taigi galima gauti labai platų spektrą daugiasluoksnių plėvelių. Pavyzdžiui 5 sluoksnių plėvelė gali būti iš 5 komponentų (ABCDE), 3 komponentų (ABCBA), 4 komponentų (AXBXC), čia X – adhezinis sluoksnis. Šiems tikslams gali būti naudojami MTPE, DTPE, PP, OPP, PS, PVC, PC, PA, PVDC, EVOH, PET, PAN. Adheziniams sluoksniams tinka EVA, jonomerai, PE ir PP kopolimerai (Buika, 2005, 41 p.).



**12 pav.** Koekstruzijai naudojamų žiedinių galvučių profiliuojančių žiaunų schemas (Buika, 2005, 23 p., 3.7 pav.)

a) dviejų sluoksnių; b) keturių sluoksnių plėvelės gavimui

Pagrindinės aplinkybės skatinančios koekstruzijos naudojimą daugiasluoksnių plėvelių gavimui yra:

1. kiekvieno polimero specifinės savybės gali būti įtrauktos į daugiasluoksnės plėvelės savybių spektrą;
2. santykinai maža savikaina, nes tai yra vienstadijinis procesas;
3. geros barjerinės savybės gali būti pasiektos ploname sluoksnyje;
4. plėvelių storis gali būti sumažintas neprarandant plėvelės stiprumo, naudojant stiprumu pasižyminčių polimerų kelis sluoksnius;
5. galimybė sujungti heterogeninėmis savybėmis pasižyminčius polimerus (pvz. PE+PA) (Buika, 2005, 41 p.).

Naudojant vis geresnius adhezinius sluoksnius, koekstruziniai gaminiai dažnai pasižymi didesniu tarp sluoksnių ryšiu, lyginant su laminuotomis plėvelėmis. Gaminant plėveles šiuo metodu nelieka tirpiklių likučių, kas taip pat svarbu pakavimo medžiagai (Buika, 2005, 41 p.).

Pagrindiniai šio metodo trūkumai yra ekonominiai – įrengimai yra sudėtingi ir brangūs – ir ekologiniai – tokias daugiasluoksnės plėveles sunku ir brangu panaudoti antriniame perdirbime (Buika, 2005, 41 p.).

Daugiasluoksnės plėvelės gali būti taikomos labai įvairiose srityse. Tai priklauso nuo sluoksnius sudarančių plėvelių savybių ir daugiasluoksnės plėvelės savybių (Buika, 2005, 42 p.).

## I.3 Plėvelės

Plėvelėmis vadinami ploni ištisiniai medžiagos sluoksniai. Plėvelių skiriamasis bruožas yra masės ir paviršiaus santykis. Koloidinės dispersinės sistemos pasižymi dideliu ir neištisiniu dispersinės fazės paviršiumi, o kieti kūnai – didele mase ir santykinai mažu paviršiumi. Plėvelės užima tarpinę padėtį. Sugebėjimas sudaryti plėveles yra viena iš polimerų ypatybių, kuri nėra būdinga mažamolekuliams junginiams. Pastarieji negali sudaryti plėvelių, kurios būtų atskira medžiaga, turinti tik jai būdingas savybes. Polimerai pasižymi plėvėdarinėmis savybėmis dėl didelės savo molekulių asimetrijos ir specifinių struktūrų susidarymo plėvelės formavimosi metu. Šie faktoriai taip pat daro įtaką polimerinių medžiagų fizinių savybių kitimams. Todėl tempiant polimerus izoterminėse sąlygose susidaro anizotropinės orientuotos struktūros, pasižyminčios padidintu stiprumu, kuris išlieka ir be išorinio mechaninio poveikio. Mažamolekulių junginių izoterminėse sąlygose ištempti neįmanoma (Buika, 2005, 14–15 p.).

### I.3.1 Papildomų medžiagų įtaka plėvelių savybėms

Polimerinės plėvelės retai kada susideda vien tik iš polimero. Daugumoje jų yra papildomų medžiagų, atliekančių įvairias funkcijas – stabilizavimą, plastifikaciją, suteikia spalvą, antistatines savybes. Vienos medžiagos saugo patį polimerą, kitos suteikia plėvelei tokias savybes, kurių pats polimeras neturi (Buika, 2005, 16 p.).

*Stabilizatoriai* – medžiagos, kurios saugo plastikus nuo senėjimo veikiant aplinkai, nes, veikiamos šilumos, oro deguonies ir šviesos, makromolekulės trūkinėja į dalis, susidaro papildomos skersinės jungtys, o tai blogina plastikų savybes. Dažniausiai stabilizatoriai sudaro 0,14–3 % plastiko masės. Naudojami aromatiniai aminorai, fenolio dariniai, dispersiniai metalų milteliai (Kizininevič ir kt., 2012, 19 p.).

*Plastifikatorių* paskirtis – sumažinti polimero stiklėjimo temperatūrą, trapumą, padidinti minkštumą, elastingumą. Plastifikatoriai turi būti mažai lakus, turėti aukšta virimo temperatūrą, būti netoksiniai, chemiškai patvarūs. Į mišinį jų dedama nuo procento dalių iki dešimčių procentų mišinio masės. Dažniausiai naudojami plastifikatoriai – tai aliejiniai klampus organiniai skysčiai arba vaško tipo medžiagos (stearinas, ricina, dibutilftalatas ir kt.) (Kizininevič ir kt., 2012, 19 p.).

*Kietikliai* – tai medžiagos, kurių dedama siekiant padaryti reaktoplastikus nelydžius ir netirpius, kai formuojami gaminiai. Epoksidiniuose ir poliesteriniuose polimeruose kaip kietikliai naudojami daugiafunkciai junginiai (glikoliai, tiaminai, izocianatai). Jie dalyvauja kondensacijos reakcijose ir naudojamos kaip medžiagos, kurios skatina polimerizacijos procesą (naftenatai, peroksidai) (Kizininevič ir kt., 2012, 19–20 p.).

*Dažalai* – tai smulkiai sumaltos spalvotos mineralinės medžiagos (pigmentai), taip pat organiniai dažikliai, išliekantys patvarūs formavimo temperatūroje ir suteikiantys plastikams reikalingą spalvą (Kizininevič ir kt., 2012, 20 p.).

*Specialieji priedai* gali būti labai įvairios paskirties: tepimo medžiagos – didina plastikų elastingumą ir takumą, lengvina formavimą ir gaminio išėmimą iš formos; antipirenai – mažina polimerų degumą; antistatikai – mažina statinį įsielektrinimą; antimikrobiniai priedai – mažina biologinį pažeidžiamumą ir kt. (stearinas, oleino rūgštis ir kt.); porodariai – medžiagos, kurios kaitinamos virsta dujomis ir sudaro poras. Porodarių dedama į polimerus, kai norima gauti putpalsčius ar sumažinti plastikų tankį (Kizininevič ir kt., 2012, 20 p.).

#### **I.4 Plastifikatoriai ir jų savybės**

Plastifikatoriai sudaro apie trečdalį pasaulio sunaudojamų plastikinių priedų rinkos (Rahman, 2004, 1224 p.).

Polimerų plastinimo laipsnis labai priklauso nuo plastifikatoriaus cheminės struktūros, įskaitant cheminę sudėtį, molekulinės masės ir funkcinės grupės. Plastifikatoriai, kurių maža molekulinė masė ir turi nedaug polinių grupių, paprastai suteikia didesnę lankstumą ir plastinimą. Plastifikatoriai parenkami pagal šiuos kriterijus:

- plastifikatoriaus suderinamumas su atitinkamu polimeru;
- apdorojimo charakteristikas;
- norimų galutinio produkto šilumos, elektros ir mechaninių savybių;
- atsparumo vandeniui, cheminėms medžiagoms, saulės spinduliams, erozijai, mikroorganizmams;
- plastifikatoriaus poveikis polimero reologinėms savybėms;
- toksiškumą;
- kiekio ir ekonominių sąnaudų analizę (Rahman, 2004, 1226 p.).

Plastifikatoriai turi įtakos šioms medžiagų savybėms:

- sumažina polimero stiklėjimo temperatūrą, tai labiausiai paplitusi plastifikatorių naudojimo priežastis;
- didina gaminamos medžiagos lankstumą;
- padidina pailgėjimą ir sumažina atsparumą tempimui;
- sumažina medžiagos plastiškumą ir pagerina atsparumą smūgiams;
- reologinėms savybėms;
- cheminiam reaktyvumui;

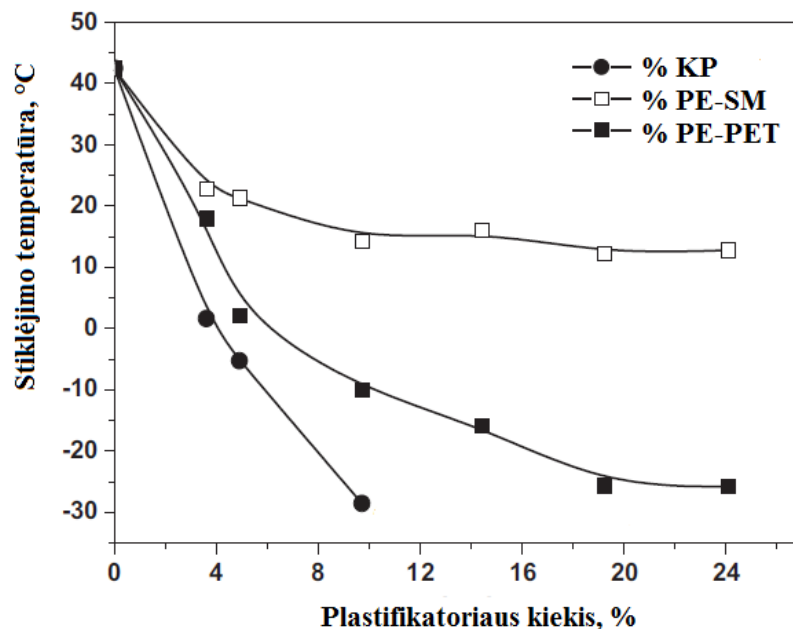
- sumažina tirpimo temperatūrą;
- elektros laidumui;
- degumui;
- biologiniam skilimui;
- garso blokavimo ir vibracijos slopinimo savybėms;
- optinio skaidrumo didinimui homogenizuojant sistemos komponentus (Wypych, 2012, 3–4 p.).

Plastifikatorių daromą įtaką įvairioms savybėms galime matyti E. Jasiukaitytė–Grojzdek, M. Kunaver, D. Kukanja ir D. Moderc atliktuose tyrimuose. Buvo tirta plastifikatorių, iš atsinaujinančių (atliekų) medžiagų pagrįstų poliesteriais, daroma įtaka adhezijai. Tirta poliviniloacetato (PVAc) klėjai su plastifikatoriais.

#### Plastifikatoriai:

- PE–SM – polisteris iš suskystintos medienos;
- PE–PET – plisteris iš depolirizuoto polietilenterftalo;
- KP – 1,2,3–triaacetoksopropanas (komercinis polimeras).

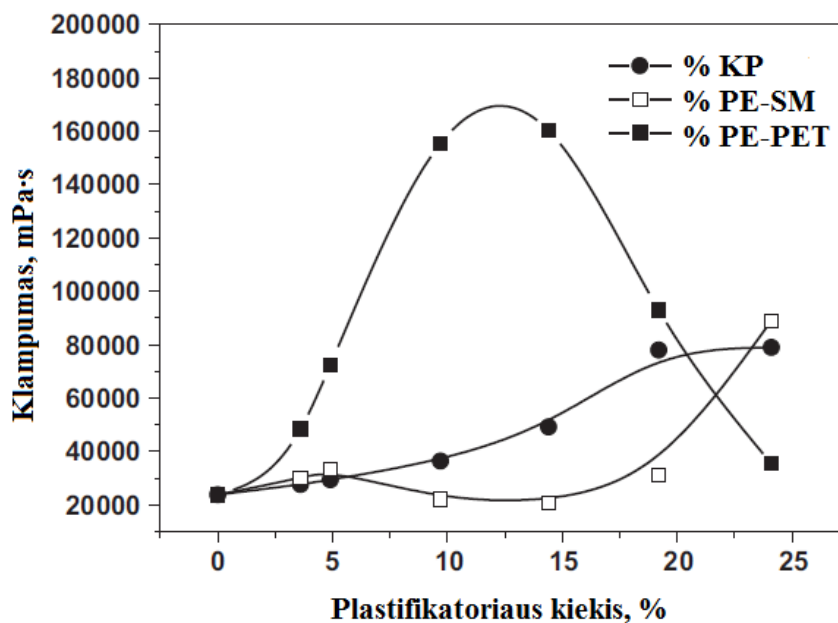
13 paveiksle matome stiklėjimo temperatūros priklausomybę nuo plastifikatorių esant skirtingiems plastifikatoriams ir jų kiekiams.



**13 pav.** Stiklėjimo temperatūros priklausomybė nuo plastifikatoriaus kiekio (Jasiukaitytė–Grojzdek et al, 2013, 59 p., 2 pav.)

Atlikti matavimai parodė, kad esant didesniai plastifikatorių kiekiui kristalizacijos temperatūra mažėja. Stiklėjimo temperatūra kinta nuo 42°C iki 12,36°C (PE–SM) ar -30°C (KP).

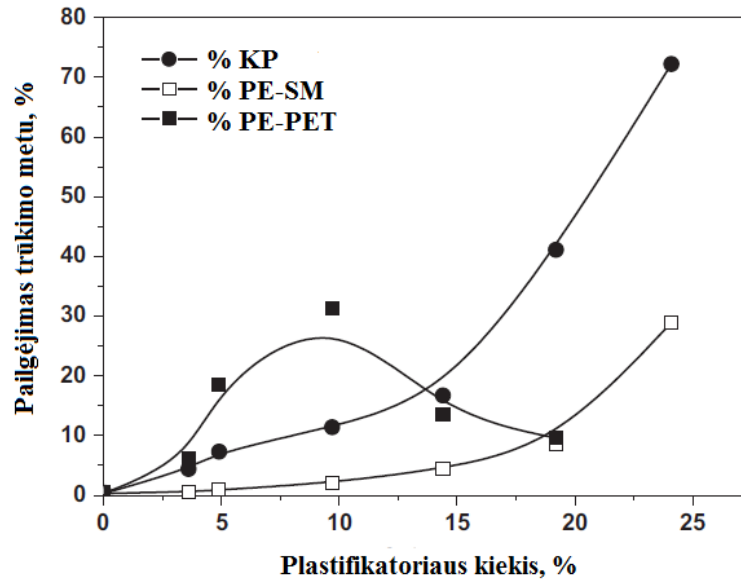
14 paveiksle matome klampumo priklausomybę nuo plastifikatorių esant skirtingiems plastifikatoriams ir jų kiekiams.



**14 pav.** Klampumo priklausomybė nuo plastifikatoriaus kiekio (Jasiukaitytė–Grojdek et al, 2013, 59 p., 3 pav.)

Paveikles matome, kad skirtingi plastifikatoriai daro skirtingą įtaką klampumui. Dėl skirtingų plastifikatorių kiekių gali susidaryti antrinės struktūros, kurios gali įtakoti klampumą (kaip PE–PET plastifikatoriaus).

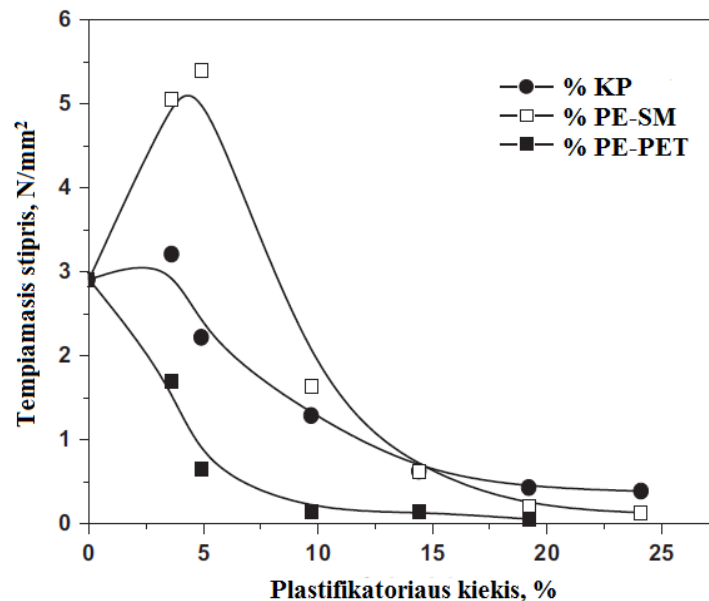
15 paveiksle matome pailgėjimo trukimo metu priklausomybę nuo plastifikatorių esant skirtingiems plastifikatoriams ir jų kiekiams.



**15 pav.** Pailgėjimo trūkimo metu priklausomybė nuo plastifikatoriaus kiekio (Jasiukaitytė–Grojzdek et all, 2013, 60 p., 4 pav.)

15 paveiksle matome skirtingas plastifikatorių įtakas pailgėjimui trūkimo metu. KP ir PE–SM didinant plastifikatorių kiekius pailgėjimas trūkimo metu didėja eksponentiškai. Bet plastifikatoriaus PE–PET elgsena yra kitokia, maksimalus pailgėjimas trūkimo metu yra pasiekiamas esant 10% plastifikatoriaus.

16 paveiksle matome tempiamojo stiprio priklausomybę nuo plastifikatorių esant skirtingiems plastifikatoriams ir jų kiekiams.



**16 pav.** Tempiamojo stiprio priklausomybė nuo plastifikatoriaus kiekio (Jasiukaitytė–Grojzdek et all, 2013, 60 p., 6 pav.)

16 paveiksle matome plastifikatorių daromą įtaką tempiamajam stipriui. PE–PET plastifikatoriaus didinant kiekius tempiamasis stipris mažėja. PE–SM plastifikatorius, esant kiekiui iki 5%, didina tempiamąjį stiprį, bet didinant kiekį tempiamasis stipris žymiai mažėja. KP plastifikatorius didina tempiamąjį stiprį tik kai jo kiekis neviršija 4%, padidinus plastifikatoriaus kiekį tempiamasis stipris žymiai mažėja.

Iš atliktų bandymų matome, kad skirtingi plastifikatoriai turi skirtingas įtakas įvairioms savybėms. Tas pats plastifikatorius vieną medžiagos savybę gali pagerinti, bet kitą pabloginti. Norint naudoti plastifikatorius plėvelių gamyboje reikia atlikti įvairius eksperimentus bei įverti ekonomines sąnaudas.

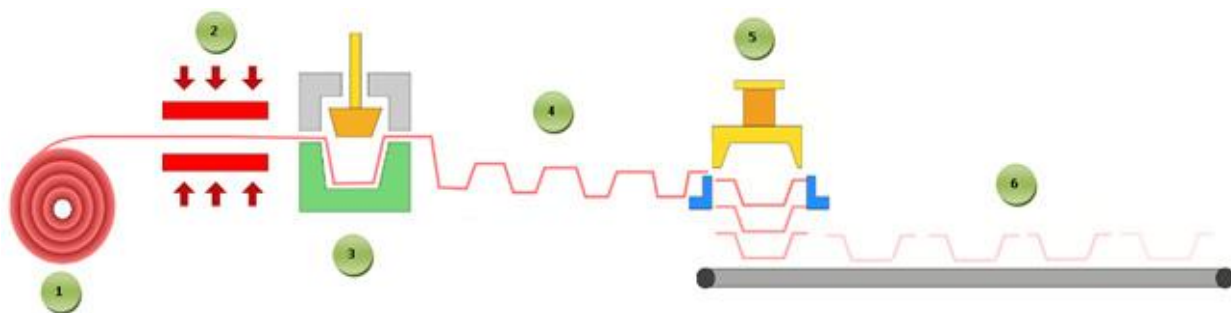
## **I.5 Terminis plėvelių formavimas**

Terminiškai formuojant PET plėveles vienas iš svarbiausių yra šildymas. Šildant mažesnėje temperatūroje galimas rezultatas – nesuformuojamas gaminyje pagal formą. Šildant didesnėje temperatūroje galimas rezultatas – suprastėjusios gaminio savybės, galimas drumstumas. Todėl labai svarbu išlaikyti PET tinkamą formavimo temperatūrą (149 °C) (Koester, 7 p.).

Terminio formavimui yra naudojami trys pagrindiniai metodai: laidumas, konvekcija ir spinduliavimas. Laidumas yra šilumos perdavimas tiesioginiu kontaktu tarp plėvelės ir šildomo ploto. Konvekcija yra šilumos perdavimas per kontaktą tarp skysčio terpės ir kieto. Spinduliavimas yra šilumos perdavimas per elektromagnetinę energijos mainus tarp šalto ir karšto paviršiaus (Koester, 7 p.).

Terminis formavimas susideda iš 5 pagrindinių veiksnių (13 pav.), kurių kiekvienas reikalauja tinkamos kontrolės ir stebėsenos. Šie veiksniai taikomi visoms medžiagoms, bet dauguma RPET:

1. Šildymas
2. Formavimas
3. Aušinimas
4. Apipjaustymas
5. Sandarinimas (nebūtinas) („Clean Washington Venter“, „Life plus“).



**17 pav.** Terminio formavimo schema („Life plus“)

1 – plėvelė, 2 – šildymas, 3 – formavimas, 4 – aušinimas, 5 – pjaustymas, 6 – gaminys perkeliamas ant padėklų

PET plėvelės vienas iš pagrindinių privalumų terminiam formavimui yra jo universalumas. Terminio formavimo galimybės naudojant: volą, vakuumą arba slėgį, įvairias formas ir kitus.

Terminui plėvelių apdirbimui yra svarbu žinoti terminės savybes.

### I.5.1 Terminių savybių tyrimai

Atliekant terminę analizę, vienas iš svarbiausių procesą apibūdinančių rodiklių yra temperatūra. Terminė analizė – tai polimero savybių įvertinimas esant įvairioms temperatūroms. Svarbiausias įrenginys terminiai analizei atlikti yra krosnis. Paprastai krosnis yra mažų matmenų, tačiau turi galingus kaitinimo (šaldymo) įrengimus, dėl kurių temperatūra krosnyje gali būti keičiama norima kryptimi ir norimu greičiu. Temperatūros režimas priklauso nuo tyrimo metodo ir tiriamojo bandinio, jis nustatomas kompiuteriu tam skirta programine įranga. Krosnyje esančio tiriamojo bandinio tam tikrų rodiklių pokyčius registruoja daviklis; daviklio veikimo principas priklauso nuo taikomo metodo. Pavyzdžiui, taikant termogravimetrinį metodą, daviklis yra labai jautrios mikrosvarstyklės, fiksuojančios masės pokyčius. Duomenys apie bandinio temperatūrą ir tam tikro rodiklio pokyčius perduodami į kompiuterį, ten jie kaupiami, apdorojami ir pateikiami būdinga tam metodui forma (Makuška, 2011, 219–220 p.).

Svarbiausi terminės analizės metodai yra šie: diferencinė terminė analizė (DTA), diferencinė skenuojamoji kalorimetrija (DSK), termogravimetrinė analizė (TGA), termomechaninė analizė (TMA) ir dinaminė mechaninė analizė (DMA). Absoliutus šių metodų lyderis yra DSK – tokie tyrimai sudaro apie pusę visų terminės analizės tyrimų. DSK tyrimai labai populiarūs pramonės įmonių laboratorijose, kur šiuo metodu dažnai nustatoma polimerų stiklėjimo temperatūra, įvertinamas jų kristališkumo laipsnis (Makuška, 2011, 221 p.).

Diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos metodu nustatomi šilumos srauto pokyčiai, termogravimetrinės analizės metodu – masės pokyčiai, termomechaninės analizės metodu –

matmenų pokyčiai, dinaminės mechaninės analizės metodu – moduliai. Kartais viename aparate kombinuojami du metodai, pavyzdžiui, termogravimetrinė analizė ir diferencinė terminė analizė; šiuo atveju kartu registruojami masės ir šilumos srauto pokyčiai (Makuška, 2011, 222 p.).

Polimerus tiriant terminiais metodais, galima nustatyti lydymosi temperatūrą, kristališkumo laipsnį, stiklėjimo temperatūrą, šilumos talpą, drėgmę ir lakiųjų komponentų kiekį, medžiagos stiprį (modulius), įvertinti kietėjimo / tinklėjimo procesus, atsparumą oksidavimuisi, izoterminę kristalizaciją, degumą ir destrukciją, išsiplėtimą arba susitraukimą, tirti reakcijų kinetiką. Terminės analizės prietaisas kartais jungiamas su dujų chromatografu ir / ar masių spektrometru; šiuo atveju kartu analizuojami lakieji terminės destrukcijos produktai (Makuška, 2011, 222 p.).

## I.6 Antrinių žaliavų panaudojimas

Sparčiai didėjant PET panaudojimo galimybėms, auga ir jo poreikis, plečiasi polietilentereftalato gamybos pramonė. Natūralu, kad PET atliekų, kurių kiekiai smarkiai didėja, perdirbimas kelia susirūpinimą visuomenei. PET perdirbimo technologijos susilaukia didelio mokslininkų, aplinkosaugininkų, PET gamintojų asociacijų ir Europos Komisijos dėmesio. PET perdirbimą skatina ne tik siekis mažinti nuolat didėjančius atliekų kiekius, kurie teršia aplinką, bet ir sukurti aukštos pridėtinės vertės produktus, kuriuos vėliau būtų galima sėkmingai panaudoti įvairiose pramonėse, taip pakeičiant dalį pirminės žaliavos, gaunamos iš naftos produktų (Vitkauskienė, 2011, 16 p.).

Yra dvi pagrindinės PET atliekų rūšys – gamybinės ir buitinės. Dažniausiai buitinės PET atliekos yra smulkinamos, plaunamos ir perdirbamos į granules ar kitus gaminius – pakavimo juostas, plėvelę ir pan. Gamybinių atliekų, susidarančių įvairiose PET gamybos stadijose ir pasižyminčių skirtingomis fizikinėmis charakteristikomis bei sudėtimi, perdirbimas nėra apibrėžtas (Vitkauskienė, 2011, 8 p.).

PET perdirbimas gali būti mechaninis, fizikinis, biologinis ir cheminis.

*Mechaninis perdirbimas.* Mechaninio perdirbimo metu PET atliekos rūšiuojamos, susmulkinamos, plaunamos, atskiriant pašalines medžiagas – popierių, metalą ir kitos rūšies plastiką, kaip polivinilchloridą (PVC), polietileną (PE), polipropileną (PP) ir kt. Gautos susmulkintos atliekos, dar vadinamos „PET dribsniais“ (*angl. PET flake*) (18 pav.), gali būti naudojamos naujam produktui gauti, tačiau tokiu būdu gauti plastikai neatitinka kokybės reikalavimų, taikomų maisto pakuotės gaminiams. Mechaninio perdirbimo metu, naudojant intensyvų karštą plovimą ir specialias chemines medžiagas (pvz., NaOH), galima gauti „PET dribsnius“, tinkamus maisto pakuotei (Vitkauskienė, 2011, 18–19 p.).



**18 pav.** PET dribsniai („Purui plastics and rubber machinery CO“)

*Fizikinis perdirbimas.* Pirmiausia atliekamas mechaninis PET perdirbimas – žaliava smulkinama ir plaunama, atskiriamos mechaninės priemaišos. Tokiu būdu gautas polimeras išlydomas ekstruderyje, lydalas filtruojamas ir susmulkinamas į vienodo dydžio granules. Tai patikimesnis, bet brangesnis perdirbimo būdas. Fizikinio perdirbimo trūkumas tas, kad jo metu polimeras praranda buvusias savybes, sumažėja jo klampa, o taip pat ir vidutinė molekulinė masė. Polimero destrukciją ekstruzijos metu skatina likusios plovimo metu naudotos medžiagos – vanduo, šarmai, rūgštys ir kt. Paprastai po ekstruzijos pakinta produkto spalva (atsiranda gelsvas atspalvis), padidėja galinių karboksi- ir hidroksigrupių kiekis. Norint išsaugoti polimero savybes, antrinė polimerinė žaliava intensyviai džiovinama, lakūs organiniai junginiai ir drėgmė šalinami naudojant vakuumą, atliekos sumaišomos su pirmine PET žaliava arba naudojami grandinę prailginantys priedai (Vitkauskienė, 2011, 19 p.).

*Biologinis perdirbimas.* Biologiniu perdirbimu laikomas toks procesas, kurio metu dėl gyvų organizmų poveikio polimeruose vyksta grandinės skilimo procesai (oksidacija, hidrolizė ar kiti) (Vitkauskienė, 2011, 20 p.).

*Cheminis perdirbimas.* Poliesterio depolimerizacija gaunant tereftalio rūgštį (TFR), bis(2–hidroksietilen)tereftalatą (BHET) ar kitus mažamolekulius junginius, kurie gali būti naudojami naujiems polimerams gaminti. Atsižvelgiant į perdirbimo metodiką ir naudojamus reagentus, galima išskirti keletą pagrindinių cheminio perdirbimo būdų: alkoholizę, hidrolizę, glikolizę, aminolizę, amonolizę, šarminę hidrolizę (Vitkauskienė, 2011, 21 p.).

### I.6.1 Antrinių žaliavų kiekiai PET plėvelių gamyboje

Daug autorių yra aprašę įvairių RPET plėvelių mechaninius, terminius tyrimus ir jų rezultatus.

D. H. Kang, R. Auras, K. Vorst ir J. Singh atliko terminių savybių ir vidinės klamos nustatytumus naudojant perdirbtą PET skirtingais kiekiais.

### **Tirtų lakštų sudėtis:**

- 100% PET (toliau – 100G)
- 80% PET ir 20% RPET (toliau – 80G20P)
- 60% PET ir 40% RPET (toliau – 60G40P)
- 40% PET ir 60% RPET (toliau – 40G60P)
- 20% PET ir 80% RPET (toliau – 20G80P)
- 100% RPET (toliau – 100P)

### **Terminės savybės:**

1 lentelėje pateiktos terminės savybės. 100G lakšto stiklėjimo temperatūra yra didesnė už RPET, tai parodo, kad tai nėra geras rodiklis kiekiams RPET. Šaltosios kristalizacijos ir kristalizacijos temperatūros rodo statistiškai reikšmingus skirtumus tarp šešių skirtingų lakštų, bet tai nėra tiesinė priklausomybė nuo RPET kiekio juose. Didesnis priemaišų kiekis 100P lakšte uždelšia kristalizacijos greitį, todėl didėja kristalizacijos temperatūra. Taip pat esant 20 masės % priemaišų sumažina stiklėjimo temperatūrą.

**1 lentelė.** Terminės savybės tirtų PET lakštų (Kang et al, 2011, 63 p. 3 lent.)

PET lakšto tipas	T <sub>s</sub> , °C	T <sub>šk</sub> , °C	T <sub>k</sub> , °C	T <sub>l</sub> , °C
100G	79.2	137.0	168.9	245.2
80G20P	77.1	134.4	184.6	245.6
60G40P	77.7	133.3	185.1	245.8
40G60P	77.2	130.6	189.8	246.7
20G80P	77.9	132.1	188.6	247.0
100P	77.5	132.5	190.9	247.5

### **Vidinė klampa**

2 lentelėje pateiktos vidinės klamos ir klampumo vidutinės molekulinės masės gautos reikšmės. Gautos vidinės klamos reikšmės 0,53–0,72 dL/g ir klampumo vidutinės molekulinės masės 25,000–41,00 g/mol. Statistiškai reikšmingas klampumo skirtumas yra tik tarp 100G ir 100P. Kai didesnis RPET procentas PET lakšto tirpale, tuo mažesnis vidinė klampa ir klampumo vidutinė molekulinė masė. Tai gali lemti teršalų kiekis RPET, pavyzdžiui likusi drėgmė ir klijai, atsirandantys mechaninio perdirbimo metu.

2 lentelėje pateikta vidinis klampumas  $\eta$  ir klampumo vidutinė molekulinė masė  $\overline{M}_s$  tirpaluose tiriamų PET lakštų, laikytų 24 °C temperatūroje.

**2 lentelė.** Vidinės klamos ir vidutinės molekulinės masės tirtų PET lakštų rezultatai (Kang et al., 2011, 64 p. 6 lent.)

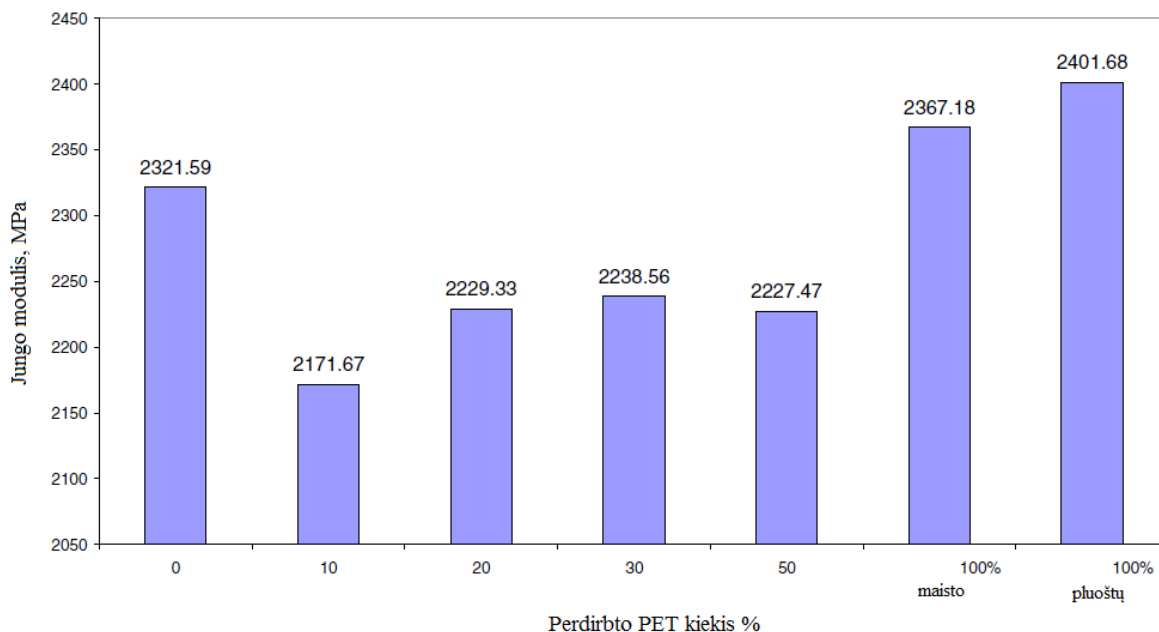
PET lakšto tipas	$\eta$ , dL/g	$\overline{M}_s$ , g/mol
100G	0.722	40742
80G20P	0.696	38449
60G40P	0.630	32989
40G60P	0.631	33038
20G80P	0.607	31141
100P	0.533	25479

I. Sbarki, T. Spurling, E. Kosior atliko terminių ir mechaninių savybių tyrimus naudojant perdirbtą PET skirtingais kiekiais.

***Tirtų lakštų sudėtis:***

- 100% PET (toliau – 100G)
- 90% PET ir 10% RPET (toliau – 90G10P)
- 80% PET ir 20% RPET (toliau – 80G20P)
- 70% PET ir 30% RPET (toliau – 70G30P)
- 50% PET ir 50% RPET (toliau – 50G50P)
- 100% RPET (toliau – 100P)

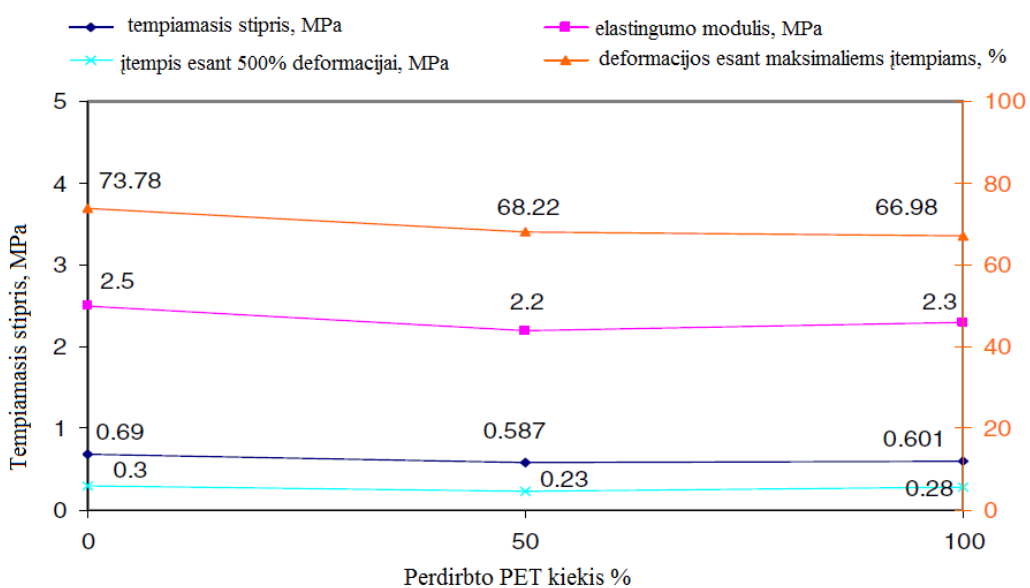
Atlikti mechaninių savybių tyrimai (tempimo bandymai) esant aplinkos sąlygoms parodė, kad gryno PET tempiamasis stipris yra panašus į mišinių (90G10P, 80G20P, 70G30P, 50G50P). Jų vertė maždaug lygus 57 MPa, o dviejų skirtingų 100% RPET tempiamasis stipris 66 MPa. Tam turi įtakos didesnis RPET kristališkumas lyginant su kitomis medžiagomis. Iš 19 paveikslo matome, kad tamprumo modulis gryno PET ir perdirbto PET (maisto ir pluošto kokybės) yra gana panašūs, lyginant su jų mišiniais.



**19 pav.** Jungo modulis PET mišinių, aplinkos temperatūroje (Sbarski et al., 2005, 3225 p., 2 pav.)

Atlikus tempimo bandymus esant aukštesnei temperatūrai, kai temperatūra aukštesnė už PET stiklėjimo temperatūrą, bandiniai perėjo į guminį (plastišką) būvį, kuris paaiškina, atsparumo tempimui sumažėjimą lyginant su rezultatais gautais aplinkos temperatūroje. Iš 20 paveikslo matome, kad esant aukštesnei temperatūrai tempimo stiprumas ir tamprumo modulis RPET vertės yra mažesnės už gryno PET, o aplinkos temperatūroje tendencijos yra gana priešingos.

Tempimo bandymas esant 110°C, 5 min pusiausvyroje



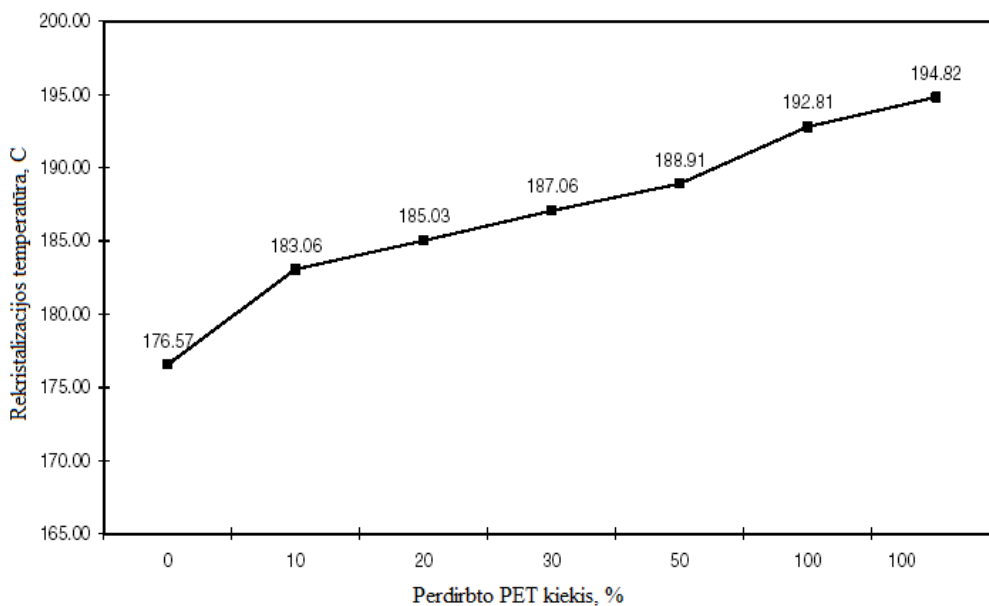
**20 pav.** PET mišinių mechaninės savybės esant 110 °C (Sbarski et al., 2005, 3225 p., 3 pav.)

Tyrimų rezultatų analizė parodė kad naudojant iki 50 proc. RPET savybės nesikeitė. Taip yra todėl, kad perdirbto PET naudojimas iki 50 proc. nežymiai keičia molekulinę masę ir jo kristalizacijos temperatūrą.

**3 lentelė.** Kristalizacijos laipsnio ir lydymosi temperatūrų prie skirtingų perdirbto PET kiekių (Sbarski et all., 2005, 3224 p., 1 lent.)

Lakštas	Kristalizacijos laipsnis, %	Lydymosi temperatūra, °C
100G	33,01	250,0
90G10P	30,84	250,0
80G20P	27,21	249,8
70G30P	32,03	249,9
50G50P	32,4	249,7
100P	34,03	251,2

Pagal 3 lentelės duomenys matome, kad prie skirtingos sudėties PET mišinių lydymosi temperatūra skiriasi nežymiai, tačiau kristalizacijos laipsnis, kuris turi didelę įtaką galutinio produkto savybės gali keistis beveik iki 6 proc.

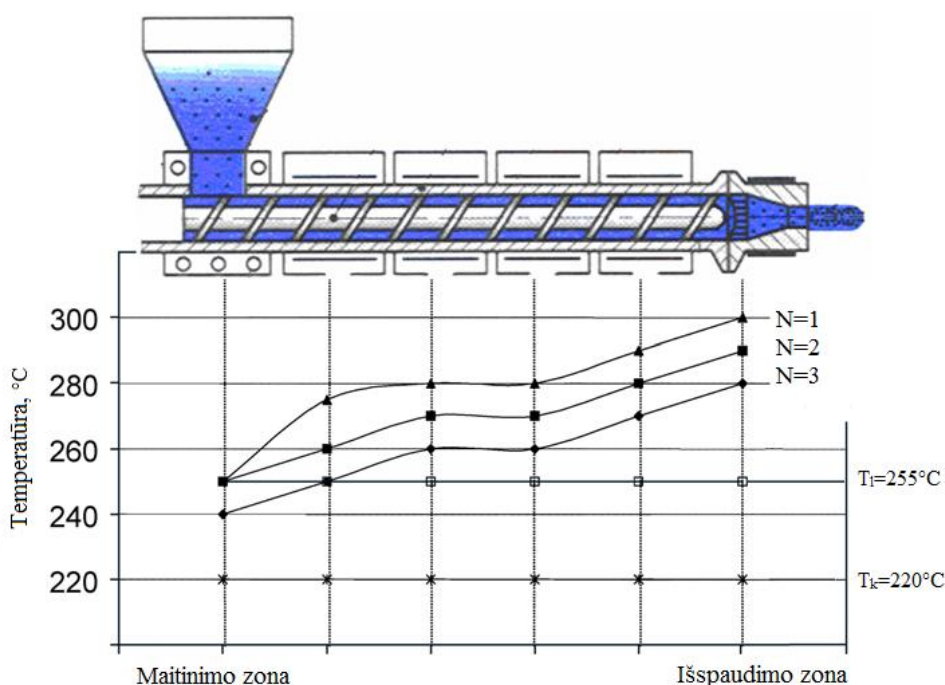


**21 pav.** Rekristalizacijos temperatūros priklausomybė nuo antrinio PET kiekio mišinyje (Sbarski et all., 2005, 3224 p., 1 pav.)

Kaip matome iš 21 paveikslo didėjant perdirbto PET kiekiui polimero mišinyje kristalizacijos temperatūra didėja. Taip pat kristalizacijos temperatūrai didėjant sumažėja gaunamos medžiagos stipris tempiant ir elastingumas.

L. K. Nait–Ali, X. Colin ir A. Bergeret atliko makromolekulių pokyčių po mechaninio perdirbimų tyrimų analizes.

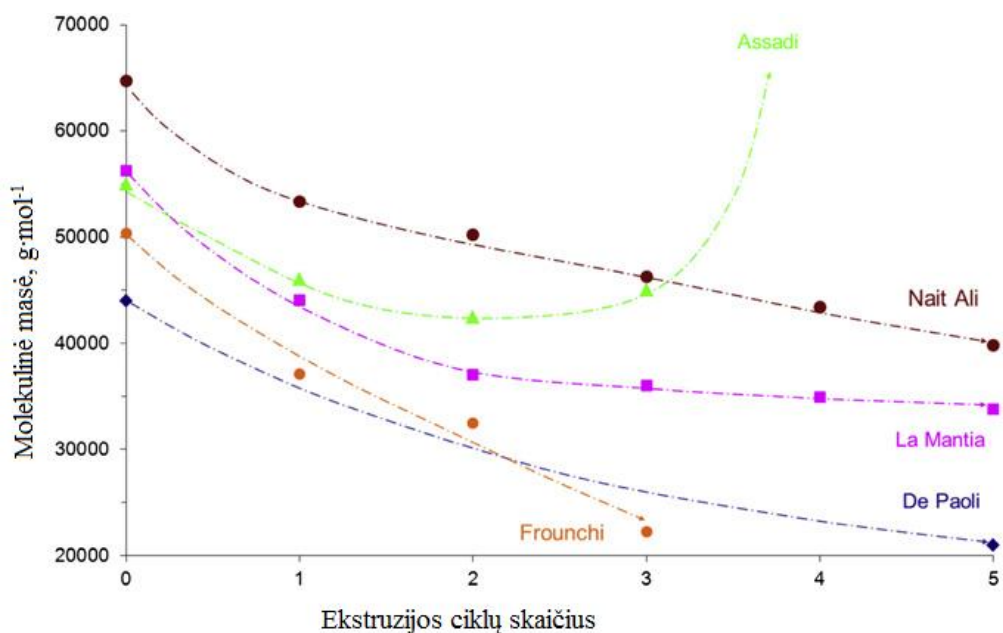
PET mechaninio ekstruzijos perdirbimo metu įvyksta grįžtamieji pasikeitimai makromolekulių struktūros sukeltos hidrolizės, esterinimo ir transesterifikacijos reakcijos. Tačiau taip pat įvyksta ir negrįžtami makromolekulių pakitimai, kuriuos sukelia įvairūs cheminiai procesai (radikalų, taip pat ir jonų). 22 paveiksle matome, kad didėjant perdirbimo ciklų skaičiui didėja reikalingos temperatūros perdirbimui reikšmės.



**22 pav.** Temperatūros reikalingos PET perdirbimui pokytis nuo perdirbimo skaičiaus (Assadi, 2004, 4404 p., 1 pav.)

(N – perdirbimo ciklas;  $T_l$  – lydymosi temperatūra,  $T_k$  – kristalizacijos temperatūra)

Temperatūros pokyčiai perdirbant PET daro įtaką ir jo molekulinei masei (23 pav.).



**23 pav.** Molekulinės masės skirtumai lyginant su ekstruzijos ciklų skaičiumi (pagal skirtingus autorius) (Nait–Ali et all, 2011, 238 p., 1 pav.)

Molekulinė masė vertės buvo atidedamos lyginant su ekstruzijos ciklų skaičiumi. Šios reikšmės buvo nustatytos naudojant viskozimetrą, tirpalui esant kambario temperatūroje arba išlydytos struktūros 270 ar 280 °C, taikant klasikinę Mark–Houwink's lygtį (1 lygtis):

$$\eta \approx KM_s^\alpha \quad (1)$$

čia  $\eta$  – vidinis klampumas, dL/g;

$K$  – mažėjimo funkcija nuo temperatūros;

$\alpha$  –  $\approx 0,7$  tirpale (šiuo atveju  $\eta$  pažymėtas vidinis klampumas) arba  $\approx 3,4$  (šiuo atveju  $\eta$  pažymėtas Niutono klampumas);

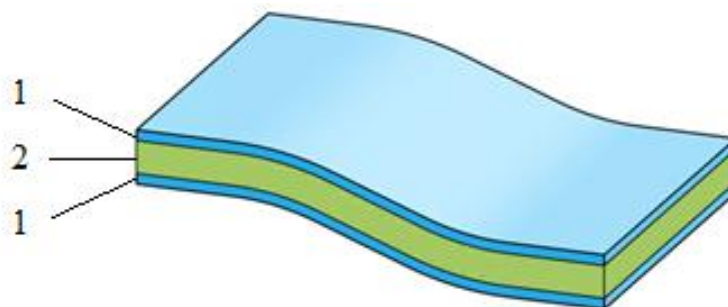
$M_s$  – molekulinė masė, g/mol.

## II. EKSPERIMENTŲ METODIKA

### II.1 Naudotos medžiagos

#### *Medžiaga*

Eksperimente naudota UAB „RETAL Baltic“ 3 sluoksnių PET plėvelė su skirtingais plasifikatoriais ir jų kiekiais. Išorinių plėvelės sluoksnių storis 10 % skerspjūvio ploto dalies, vidinis plėvelės sluoksnis 80 % skerspjūvio dalies. Išorinių sluoksnių sudėtis: 50% grynas PET ir 50% PET maisto butelių dribsniai, vidinio sluoksnio sudėtis: 35% grynas PET, 35% sumalta plėvelė, 30% PET maisto butelių dribsniai (24 pav.).



**24 pav.** Sluoksniuota PET plėvelė

1 – išoriniai sluoksniai, 2 – vidinis sluoksnis

#### *Plasifikatoriai:*

- T im S484 (impact modifier);
- T dc S479–C (slip/antiblock).

Plastifikatorius „T im S484“ gerina perdirbimą, perdirbtos medžiagos kietumą. Užtenka nedidelių kiekių, kad būtų pagerintos savybės.

Plastifikatorius „T dc S479–C“ mažina drumstumą ir didina plėvelės skaidrumą, taip pat pagerina atsparumą įbrėžimams. Tuo pačiu plastifikatorius mažina paviršiaus trinties koeficientą, pagerina laminavimo ir metalizavimo savybes.

Plastifikatorių savybės pateiktos 4 lentelėje, o 5 lentelėje pateikta apdorojimo informacija.

**4 lentelė.** Plastifikatorių savybės

Savybė	Vienetai	Vertė	
		T im S484	T dc S479–C
Polimeras		PET (poliesteris, kristalizuotas)	PET (poliesteris, kristalizuotas)
Priedas		Atsparumo smūgiams modifikatorius	Neorganinkų antiblokų priedas ir slydimo agentas
Stiklėjimo temperatūra	°C	≈ 80	≈ 80
Savitasis tankis, esant 20 °C	g/cm <sup>3</sup>	≈ 1,25	≈ 1,45
Tankis	kg/m <sup>3</sup>	≈ 640	≈ 780
Paviršiaus drėgmė	%	maksimalus 0,5	maksimalus 0,5
Granulių dydis	mm	≈ 3,2 (ilgis)	≈ 3,2 (ilgis)

**5 lentelė.** Plastifikatorių apdorojimo informacija

Parametras	Rekomendacija	
	T im S484	T dc S479–C
Apdorojimo technologija	Plėvelės ekstruzija	Plėvelės ekstruzija
Džiovinimas	4 valandas, 60°C Rekomenduojama sausinti oro džiovintuvu su rasos tašku – 40°C ir medžiaga pernešama sausu oru.	4 valandas, 60°C Rekomenduojama sausinti oro džiovintuvu su rasos tašku – 40°C ir medžiaga pernešama sausu oru.
Dozavimas	3 – 5% į vienasluoksnės arba koekstruzijos plėveles siekiant pagerinti pjovimo elgseną: sumažinant įtrūkimų susidarymą ir mažinti trupėjimą. 5 – 20% į vienasluoksnės plėveles siekiant pageriantį poveikį. Efektyviausias dozavimas turi būti nustatomas remiantis bandymų rezultatais.	1,0 – 2,5% Efektyviausias dozavimas turi būti nustatomas remiantis bandymų rezultatais.

## II.2 Eksperimentinių tyrimų metodika

Plastikų atsparumas tempimui gali būti įvertintas nustatant jų įtempio–deformacijos priklausomybę. Tai yra vienas iš svarbiausių mechaninių bandymų. Šios priklausomybės nustatomos naudojant įvairios formos standartizuotus bandinius ir esant tempimo greičiui nuo 1 iki 500 mm/min. Tempimo greičiai yra parenkami taip, kad jų savitosios vertės būtų gaunamos per

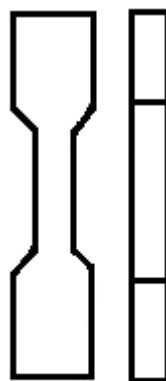
vieną minutę. Atsparumas tempimui arba atsparumo tempimui riba, vadinamas medžiagos sugebėjimas priešintis jį tempiančiai jėgai, kol bandinys nutrūksta (Makuška ir kt., 2006, 451 p.).

Tempimo bandymas yra atliekamas pagal „ASTM D 882–12 Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting“ standartą. Bandymai pagrįsti tempiant tiriamąjį bandinį reglamentuojamu greičiu ir fiksuojant apkrovą bei bandomosios dalies pailgėjimą bet kuriuo momentu, t.y. gaunama tempimo diagrama (Krenevičius ir kt., 2007, 67 p.).

### ***Bandiniai***

Bandiniai gaminami formavimu arba mechaniškai apdirbant pusfabrikačius ir specialius ruošinius. Bandinių gaminimo būdas ir režimas nurodomi standartuose arba medžiagos techninėse sąlygose. Jeigu bandinys yra ruošiamas mechaniškai – pjaunant, tai turi būti atliekama ypač kruopščiai siekiant, kad nesusidarytų įtrūkimų. Bandiniai turi būti vienodo storio ir pločio su mažiausiai 50 mm bandomoji zonos ilgiu (Krenevičius ir kt., 2007, 68 p.).

Bandiniai laikomi nemažiau kaip 40 valandų iki bandymų patalpoje, kurioje palaikomos pastovios sąlygos, t.y. temperatūra  $23\pm 3$  °C ir drėgnis  $50\pm 5$  proc.



**25 pav.** Tempimo mašinose tvirtinamų bandinių forma (Makuška ir kt., 2006, 451 p., 5.21 pav.)

Prieš bandant, pirmiausia išmatuojami bandinių skerspjūvių matmenys 0,01 mm tikslumu ne mažiau kaip trijose vietose. Jei bandomosios dalies skerspjūvio matmenų trijų matavimų rezultatai skiriasi daugiau kaip 0,2 mm, jis bandymui nenaudojamas, o pakeičiamas kitu. Skaičiuojant įtempius imamas mažiausias bandinio skerspjūvio plotas.

### ***Bandymų atlikimo greitis***

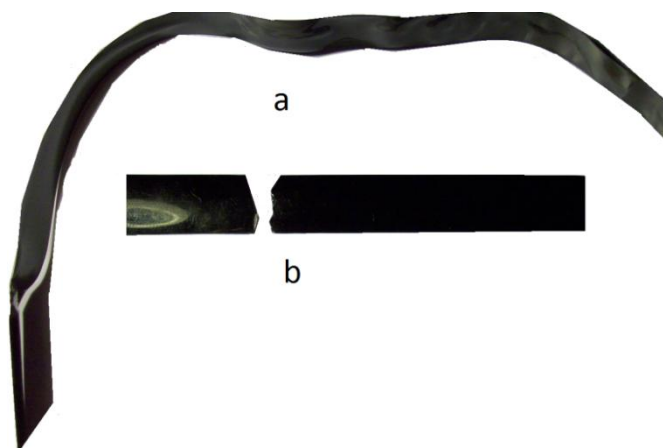
Bandymo greitis turi būti apskaičiuotas pagal pateiktas normas 6 lentelėje.

**6 lentelė.** Charakteristikos nustatančios bandymų atlikimo greitį

Santykinis pailgėjimas nutrūkstant, proc.	Pirminis deformacijos greitis, mm/mm·min	Tempimo greitis, mm/min
Tamprumo modulis nustatymui		
	0,1	25
Nustačius tamprumo modulį		
< 20	0,1	12,5
20 ÷ 100	0,5	50
> 100	10,0	500

### ***Bandymo eiga***

1. Pasirenkamos apkrovos parametrai, prie kurių bandinių trūkimo vieta yra bandomojoje zonoje. Gali prireikti kelių bandymų, norint nustatyti tinkamiausius bandinių stipruminių savybių nustatymo parametrus. Jei bandinys nutrūksta prie griebtuvų, tai rezultatas atmetamas ir bandymas kartojamas su nauju bandiniu. Taip pat rezultatas atmetamas jeigu bandinio santykinis pailgėjimas viršija 100 proc., viršijus 100 proc. pailgėjimo ribą reikia keisti bandinio tempimo greitį atitinkamai pagal 6 lentelės duomenis.



**26 pav.** Atmetamų bandinių vaizdas

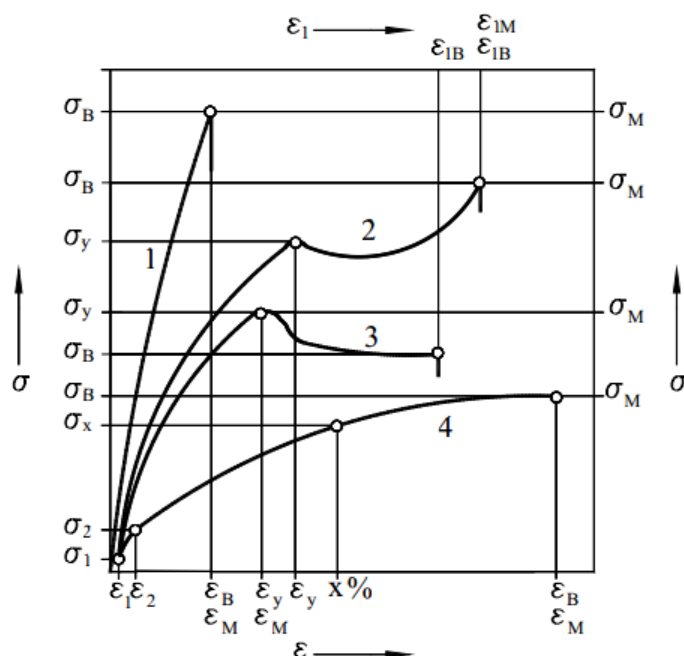
(a – bandinys, kurio santykinis pailgėjimas viršija 100%; b – bandinys nutrūkęs prie griebtuvų)

2. Keliose vietose išmatuojamas bandinio plotas ir storis.
3. Bandinys įstatomas į testavimo mašiną simetriškai, taip kad sutaptų su griebtuvų išilgine centrine ašimi ir tempimo jėgos veikimo linija.
4. Testavimo mašina paleidžiama ir bandinys tempiamas pastoviu greičiu.

5. Bandymas tęsiamas, kol jėga registruojantis prietaisas parodys didžiausią stiprumo vertę arba bandinys nutruks. Tuomet registruojamas didžiausia jėga (1 proc. tikslumas) ir išėjimo vertė esant šiai jėgai.
6. Tempimo bandymų metu yra matuojamos bandinio deformacijos. Matavimo prietaisų tikslumas turi būti toks: kai deformacija  $0,5 \div 10$  mm – matavimo paklaida ne didesnė kaip 0,1 mm.

### Skaičiavimai

Atlikus tempimo bandymus yra gaunamos tempimo diagramos. Tipiškos plastikų tempimo diagramos pavaizduotos 23 pav. Kreivė 1 būdinga trapiems plastikams. Diagramos (2, 3 kreivė) būdingos plastikams, turintiems takumo ribą, o kreivė 4 – neturintiems aiškiai išreikštos takumo ribos (Krenevičius ir kt., 2007, 71 p.).



**27 pav.** Tipinės tempimo įtempimų diagramos (Krenevičius ir kt., 2007, 72 p., 4 pav.)

1 – trapūs plastikai, 2, 3 – tąsūs plastikai su takumo aikštele, 4 – tąsūs plastikai be takumo aikštelės

Plastikų tempiamojo stiprumo riba vadinama įtempiu, kurio veikiamas bandinys nutrūksta t.y. plastikų stiprumo ir trūkimo ribos sutampa. Įtempiai skaičiuojami pagal (2) formulę:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (2)$$

čia  $\sigma$  – tempimo įtempiai, MPa;

F – tempimo jėgos (bandinio ašinės jėgos), N;

$A$  – pradinis bandinio skerspjūvio plotas,  $m^2$  (Krenevičius ir kt., 2007, 71 p.).

Eksperimento metu fiksuojant jėgą  $F_y$ , kuriai esant prasideda takumas, pagal (3) formulę galime apskaičiuoti takumo įtempius (27 pav. kreivės 2 ir 3). Takumo riba ( $\sigma_y$ ) – mažiausias įtempis, kurį pasiekus plastinė deformacija didėja esant beveik pastoviai apkrovai (Mikuckis, 2008, 27 p.).

$$\sigma_y = \frac{F_y}{A_0} \quad (3)$$

Deformacijos skaičiuojamos pagal bandinio ilgio pokytį:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l_0}{l_0} \cdot 100\% \quad (4)$$

čia  $\varepsilon$  – išilginė deformacija, %;

$l_0$  – bandinio bandomosios dalies ilgis prieš bandymą, mm;

$\Delta l_0$  – matuojamasis bandinio ilgio pokytis, mm.

Tamprumo modulis apskaičiuojamas įvertinus dviejų deformacijų skirtumą, kaip parodyta 27 paveiksle.

$$E_t = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \quad (5)$$

čia  $E_t$  – tamprumo (Jungo) modulis, MPa;

$\sigma_1$  – įtempis, MPa, atitinkantis deformaciją  $\varepsilon_1 = 0,0005$ ;

$\sigma_2$  – įtempis, MPa, atitinkantis deformaciją  $\varepsilon_2 = 0,0025$ .

Mažiausias matavimų skaičius vienam bandymo rezultatui gauti, imama trys arba penki bandiniai. Remiantis visų bandinių bandymo rezultatais, skaičiuojami statistiniai rodikliai.

Bandiniai, kurie suyra už bandomosios zonos ribų arba kuriuose bandymo metu nustatyti defektai (burbuliukai, neaiškūs intarpai, vidiniai plyšiai ir pan.), yra brokuojami ir jų skaičiavimas neatliekamas (Krenevičius ir kt., 2007, 74 p.).

### ***Įranga***

Bandymai atliekami universalia elektromechanine tempimo mašina (28 pav.), kurios gali tempti įvairias greičiais. Bandinys tempimo mašinos griebtuvuose tvirtinamas taip, kad bandymo metu iš jų neišslystų, o jo išilginė ašis tiksliai sutaptų su tempimo jėgos ašimi. Mašinos griebtų greitis bandymo metu yra nurodomas standartuose arba medžiagos techninėse sąlygose. Prietaisas užrašo atsparumą tempimui ir pailgėjimą esant takumo ribai ir nutrūkimo momentu (Makuška ir kt., 2006, 452 p.).



**28 pav.** Universalios mechaninės tempimo mašinos Zwick/Roel Z100 vaizdas

Elektros variklis suka jėgos sraigtus ant jėgos sraigto esanti veržlė sukantis sraigtui kyla arba leidžiasi, taip yra keliamas arba nuleidžiamas viršutinis slankiojantis griebtas.

Elektros variklyje yra dažnių keitiklis, kuris reguliuoja variklio apsisukimus, tuo pačiu reguliuojamas poslinkis. Pagal variklio apsisukimus programiškai nustatomas poslinkis.

Jėga, kuria yra tempiamas bandinys nustatoma jėgos celėje. Jėgos celė veikia elektrinio tenzometro principu.

Tempimo mašinoje įrengti jutikliai sukuria analoginį signalą, kuris siunčiamas į analoginį/skaitmeninį konverterį, taip gaunamas skaitmeninis signalas, kuris siunčiamas į kompiuterį. Personalinis kompiuteris programinės įrangos dėka apdoroja siunčiamus signalus, pateikia eksperimento grafikus bei išsaugo duomenis kietajame diske – valdymo pultas.

### **II.3 Eksperimentinių tyrimų rezultatų statistinės analizės metodai**

Eksperimento duomenų analizė yra esminis eksperimento etapas, kurio metu ne tik nustatomas gautas rezultatas, bet ir eksperimento kokybė, o kartais tokia analizė lemia ir eksperimento sėkmę (Martynėnas, 2004, 5 p.).

Eksperimento rezultatas net parinkus sąlygas nėra nulemtas vienareikšmiškai, o turi ir atsitiktinumo elementą, taigi yra atsitiktinis dydis. Šį dydžio matavimo duomenims (kartu ir galutiniam eksperimento rezultatui) būdingą atsitiktinumo bruožą lemia arba matuojamojo dydžio prigimtis arba jis susijęs su neišvengiamomis tyrimų objekto (bandinio, mėginio) gavimo paklaidomis ir paklaidomis „matavimo“ eigoje, t. y. su matavimo netikslumais (Martynėnas, 2004, 9 p.).

Atliekant statistinę analizę, apskaičiuojamas parametro vidurkis, dispersija, standartinis nuokrypis, variacijos koeficientas.

Imties duomenims apibūdinti plačiausiai yra naudojamas statistinis vidutinis rodiklis – **aritmetinis vidurkis**. Vidurkis – tai taškas, kuris vidutiniškai artimiausias visiems variacinės eilutės elementams. Vidurkis dažnai vadinamas vidutine stebėjimų reikšme, žymimas simboliu  $\bar{x}$ . Skaičiuojamas tik kiekybinių duomenų vidurkis. Aritmetinis vidurkis skaičiuojamas pagal formulę (Raudonius, 2008, 18 p.):

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (6)$$

čia  $x_i$  – tiriamos imties varijuojančio požymio reikšmės;

$n$  – reikšmių skaičius;

$\Sigma$  – suma (Rimkuvienė, 2009, 50 p.).

**Variacija** – tyrimo duomenų svyravimai. Imties vidurkis yra abstraktus dydis. Jame atsispindi varijuojančio požymio dydžiai, bet jis neparodo kaip dažnai pasikartoja atskiri dydžiai, koks skirtumas tarp mažiausios ir didžiausios reikšmės ir t. t. (Raudonius, 2008, 28 p.).

Variacijai įvertinti dažnai taikomi keli statistiniai rodikliai, kurių populiariausi yra **dispersija** ir **standartinis nuokrypis**. **Dispersija** vadinamas statistinės eilutės narių vidutinis kvadratinis nuokrypis nuo vidurkio (lot. *dispersio* – sklaida). Dispersijos privalumas – atsižvelgiama į visus duomenis ir pateikiamas vidutinis skirtumų nuo vidurkio kvadratas (dalijama iš  $n-1$ ). Kuo didesnė dispersijos reikšmė, tuo didesnis duomenų pasisklaidymas apie vidurkį. Dispersija plačiai naudojama lyginant kelių imčių pasisklaidymą. Dispersija visuomet teigiamas dydis, lygi nuliui gali būti tik tuo atveju, kai visi stebėjimai lygūs. Dispersija skaičiuojama pagal formulę (Raudonius, 2008, 28 p.):

$$S^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \quad (7)$$

čia  $\sum (x_i - \bar{x})^2$  – nukrypimų nuo vidurkio kvadratų suma;

$n$  – imties dydis (Rimkuvienė, 2009, 50 p.).

Ištraukus kvadratinę šaknį iš dispersijos, gaunamas **standartinis nuokrypis** (angl. *standard deviation*) (Raudonius, 2008, 28 p., Rimkuvienė, 2009, 50 p.):

$$S = \sqrt{S^2} \quad (8)$$

Didėjant reikšmių pasisklaidymui, standartinis nuokrypis, kaip ir dispersija, didėja. Tačiau skirtingai negu dispersija, standartinis nuokrypis visada turi tuos pačius matavimo vienetus, kaip ir požymis (Raudonius, 2008, 29 p.).

Jeigu tenka palyginti požymių, kurie turi skirtingus matavimo vienetus arba labai skiriasi savo absoliučiomis reikšmėmis, pasisklaidymą, patogiu naudoti santykinį variacijos rodiklį – **variacijos koeficientą**. Variacijos koeficientas – tai standartinio nuokrypio ir aritmetinio vidurkio santykis, parodantis, kokią vidurkio dalį sudaro standartinis nuokrypis. Imties variacijos koeficientas skaičiuojamas pagal formulę (Raudonius, 2008, 29 p.):

$$CV = \frac{S}{\bar{x}} \quad (9)$$

čia  $S$  – standartinis nuokrypis,

$\bar{x}$  – aritmetinis vidurkis (Rimkuvienė, 2009, 50 p.).

Variacijos koeficientas – bedimensis dydis, naudojamas lyginant skirtingų imčių duomenų pasisklaidymą bei skirtingais matavimo vienetais matuotų imčių duomenų pasisklaidymą. Variacijos koeficientas gali būti išreiškiamas ne tik vieneto dalimis bet ir procentais (Rimkuvienė, 2009, 50 p.):

$$CV = \frac{S}{\bar{x}} \cdot 100\% \quad (10)$$

Kai kurie autoriai nurodo, kad: jei variacijos koeficiento reikšmė neviršija 10%, variacija yra nedidelė (maža), nuo 10% iki 20% – vidutinė ir daugiau 20% – didelė (Raudonius, 2008, 29 p.).

### III. EKSPERIMENTŲ REZULTATAI

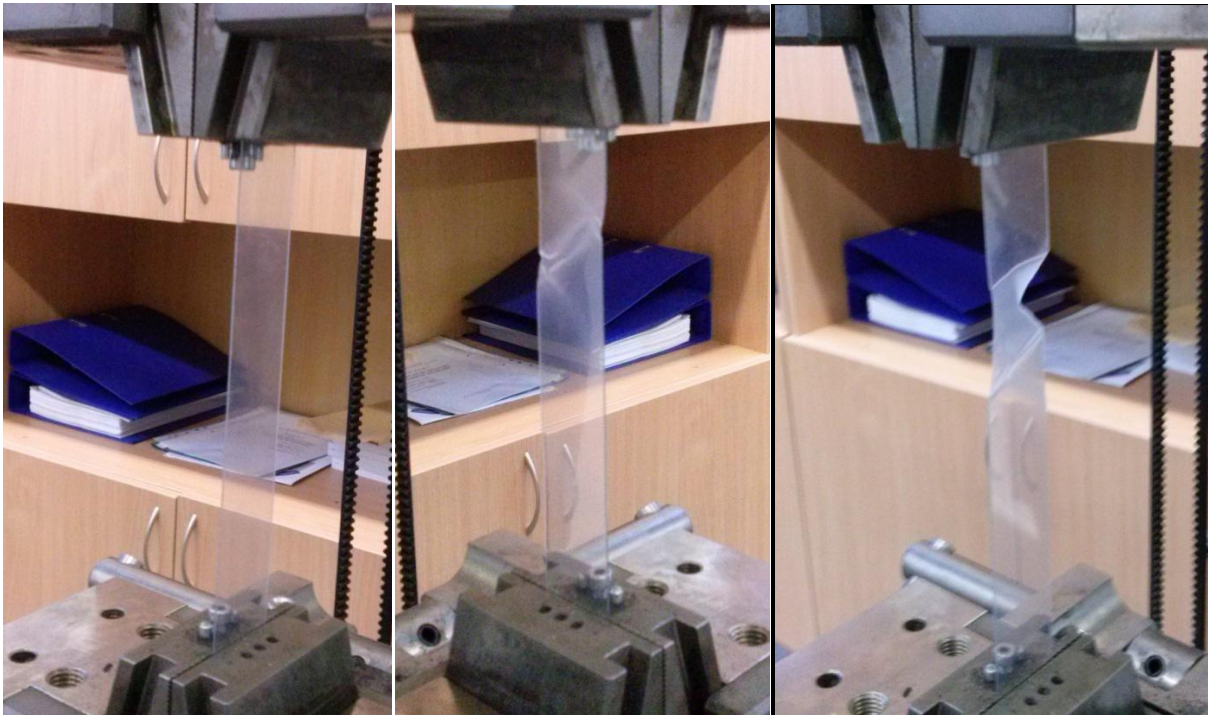
Visų plėvelių bandymai atlikti pagal ASTM D882–12 standartą. Bandymai atlikti universalia tempimo mašina Zwick/Roel Z100.

Bandinių gabaritiniai matmenys parinkti pagal ASTM D882–12 šie:

- Tamprumo moduliui nustatyti 0,50 x 25 x 250 mm;
- Stipriui tempiant nustatyti 0,50 x 25 x 100 mm.

Remiantis ASTM D882–12 standartu galimi trys bandymų greičiai 12,5 mm/min, 50 mm/min, 500 mm/min. Bandymai atlikti dviem greičiais: 50 ir 500 mm/min.

Tempimo bandinio vaizdas pateiktas 29 paveiksle.



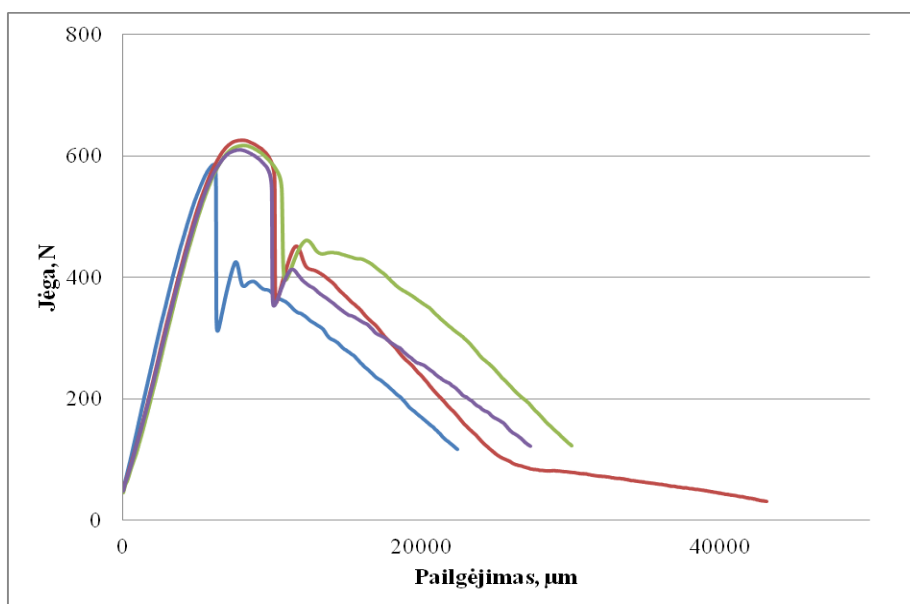
**29 pav.** Tempimo bandinio vaizdas skirtingu tempimo momentu (aut. nuotrauka)

Pagal gautus eksperimentinius duomenis sudarytos tiesioginės priklausomybės tarp jėgos ir absoliutinės išilginės deformacijos (pailgėjimo) diagramos. Bandinių diagramos su pažymėtomis didžiausiomis tempimo jėgomis pateikiame 1, 2 ir 3 prieduose.

Apskaičiuoti tempimo įtempiai ir santykinis pailgėjimas pateikiami 7–18 lentelėse.

19 ir 20 lentelėje pateikiami statistiniai bandinių duomenys.

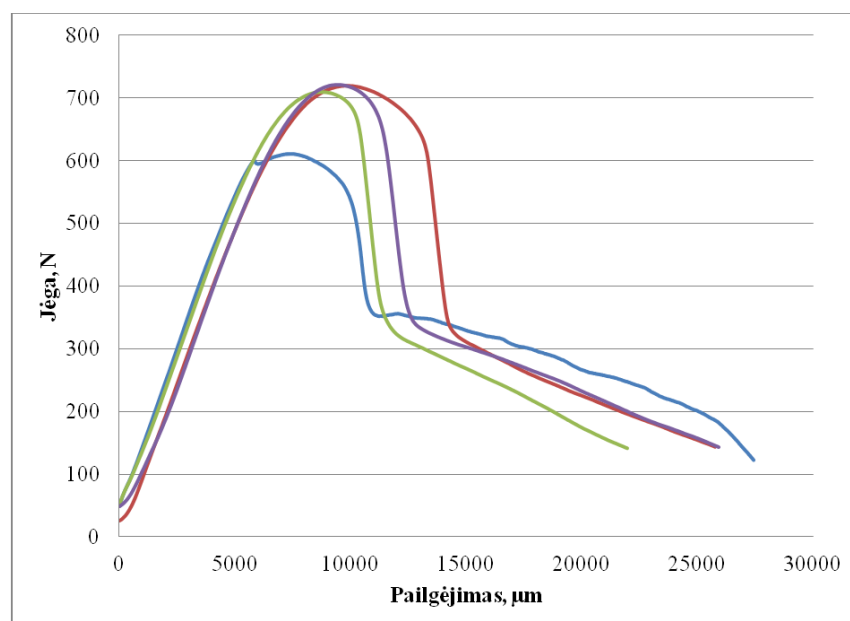
**Plėvelės be plastifikatorių (toliau – PET A/B/A) eksperimentų rezultatai:**



**30 pav.** PET A/B/A bandinių tempimo diagrama, kai greitis 50 mm/min.

**7 lentelė.** PET A/B/A bandinių gauti rezultatai, kai greitis 50 mm/min.

Nr.	$\sigma$ , MPa	$\epsilon$ , %	h, mm	b, mm	$A_0$ , mm <sup>2</sup>
1.	47,1	4,2	0,5	24,9	12,45
2.	51,1	5,1		24,5	12,25
3.	49,8	5,6		24,4	12,40
4.	49,9	5,4		24,5	12,25

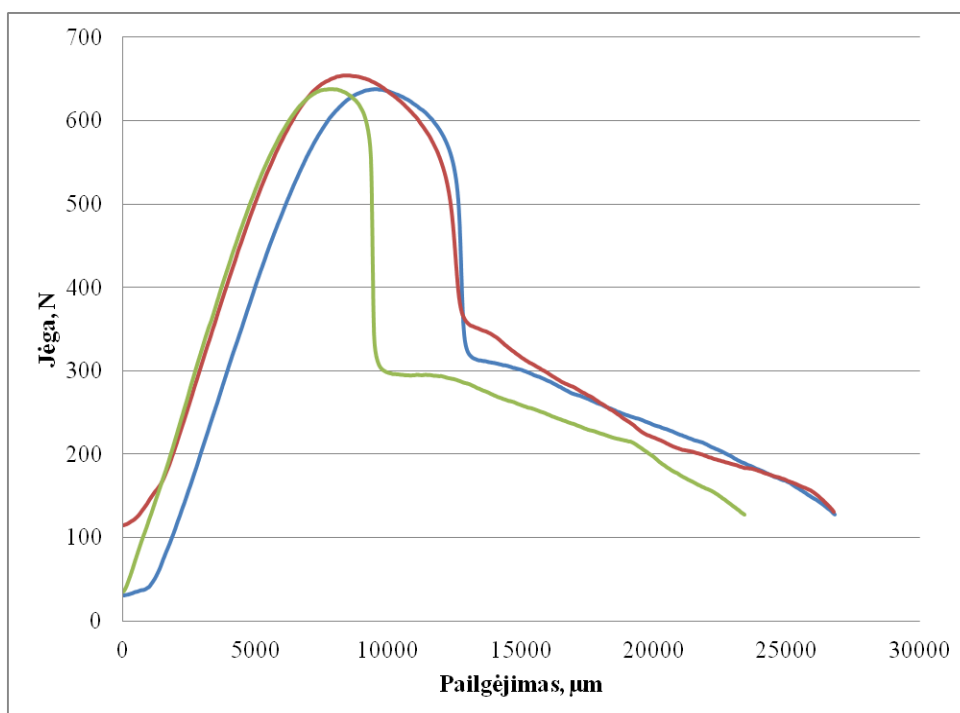


**31 pav.** PET A/B/A bandinių tempimo diagrama, kai greitis 500 mm/min.

**8 lentelė.** PET A/B/A bandinių gauti rezultatai, kai greitis 500 mm/min.

Nr.	$\sigma$ , MPa	$\varepsilon$ , %	h, mm	b, mm	$A_0$ , mm <sup>2</sup>
1.	50,1	5,2	0,5	24,4	12,20
2.	59,0	6,2		24,4	12,20
3.	58,2	6,0		24,6	12,20
4.	57,0	6,6		25,3	12,65

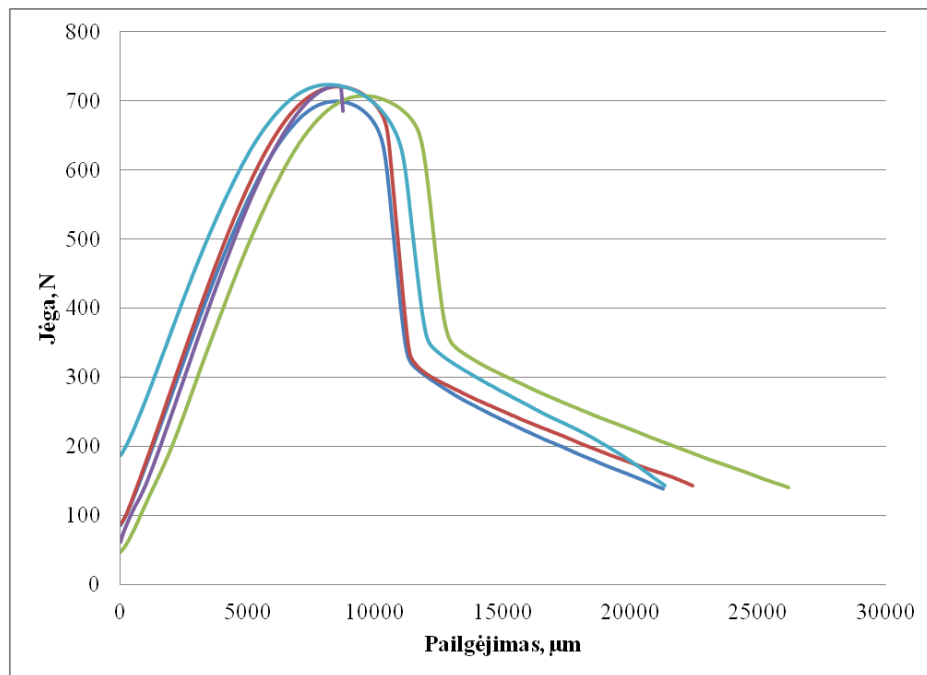
*Plėvelė su plastifikatoriumi „T dc S479–C“ 0,5% kiekiu (toliau – PET A/B\*0,5/A) vidiniame sluoksnyje:*



**32 pav.** PET A/B\*0,5/A bandinių tempimo diagrama, kai greitis 50 mm/min.

**9 lentelė.** PET A/B\*0,5/A bandinių gauti rezultatai, kai greitis 50 mm/min.

Nr.	$\sigma$ , MPa	$\varepsilon$ , %	h, mm	b, mm	$A_0$ , mm <sup>2</sup>
1.	52,5	7,0	0,5	24,3	12,15
2.	52,3	6		25,0	12,50
3.	52,1	5,5		24,5	12,25

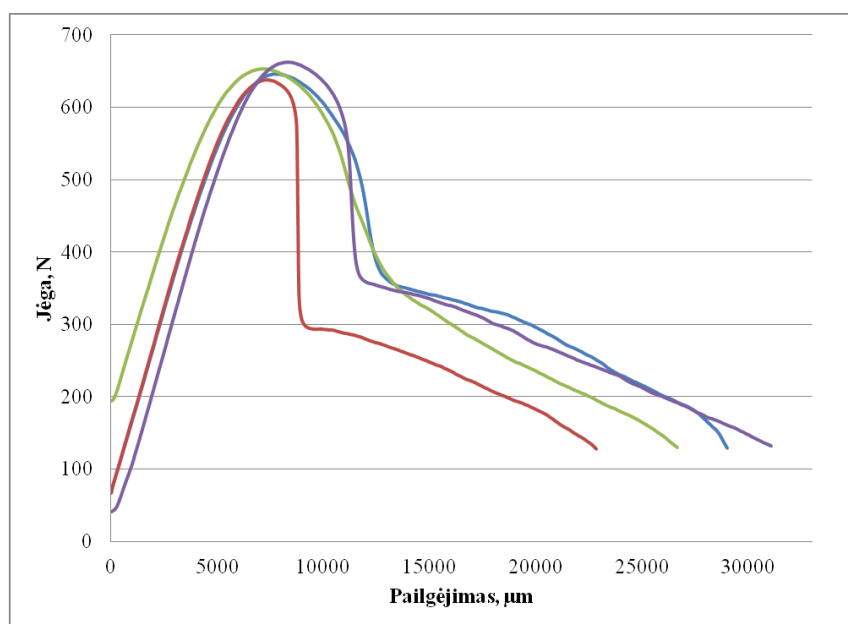


**33 pav.** PET A/B\*0,5/A bandinių tempimo diagrama, kai greitis 500 mm/min.

**10 lentelė.** PET A/B\*0,5/A bandinių gauti rezultatai, kai greitis 500 mm/min.

Nr.	$\sigma$ , MPa	$\epsilon$ , %	h, mm	b, mm	$A_0$ , mm <sup>2</sup>
1.	57,1	6,3	0,5	24,5	12,25
2.	57,7	6,1		25,0	12,50
3.	56,9	6,6		24,9	12,45
4.	57,7	5,8		25,0	12,50
5.	57,2	7,2		25,3	12,65

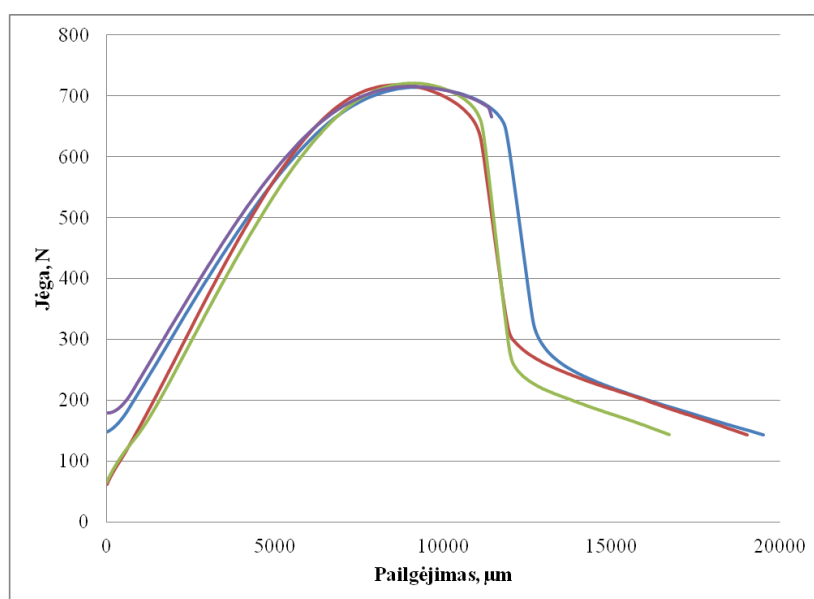
*Plėvelė su plastifikatoriumi „T dc S479–C“ 1% kiekiu (toliau – PET A/B\*1/A) vidiniame sluoksnyje:*



**34 pav.** PET A/B\*1/A bandinių tempimo diagrama, kai greitis 50 mm/min.

**11 lentelė.** PET A/B\*1/A bandinių gauti rezultatai, kai greitis 50 mm/min.

Nr.	$\sigma$ , MPa	$\epsilon$ , %	h, mm	b, mm	$A_0$ , mm <sup>2</sup>
1.	51,1	5,3	0,5	25,3	12,65
2.	52,9	5,0		24,1	12,05
3.	54,2	5,6		24,1	12,05
4.	55,0	5,3		24,1	12,05

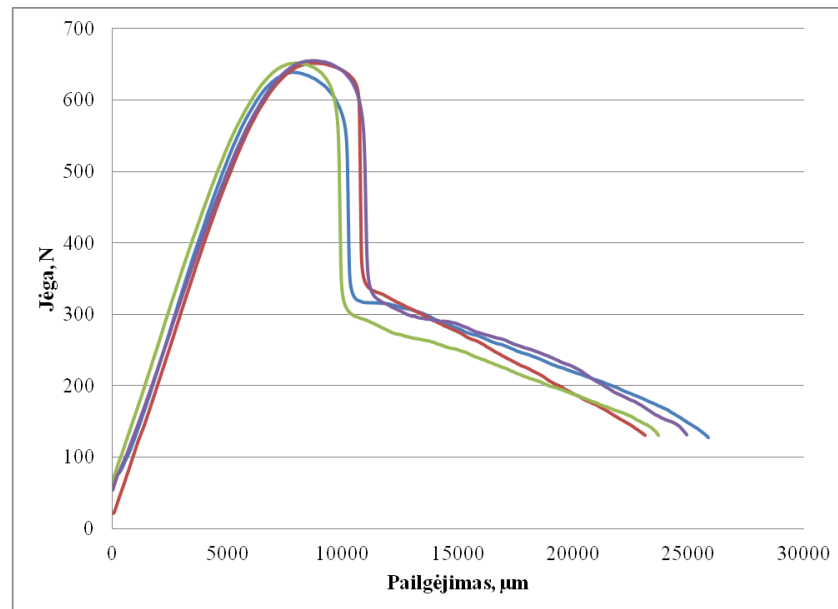


**35 pav.** PET A/B\*1/A bandinių tempimo diagrama, kai greitis 500 mm/min.

**12 lentelė.** PET A/B\*1/A bandinių gauti rezultatai, kai greitis 500 mm/min.

Nr.	$\sigma$ , MPa	$\varepsilon$ , %	h, mm	b, mm	$A_0$ , mm <sup>2</sup>
1.	58,1	6,2	0,5	24,6	12,30
2.	58,7	5,9		24,5	12,25
3.	58,6	6,2		24,6	12,30
4.	58,1	6,1		24,6	12,30

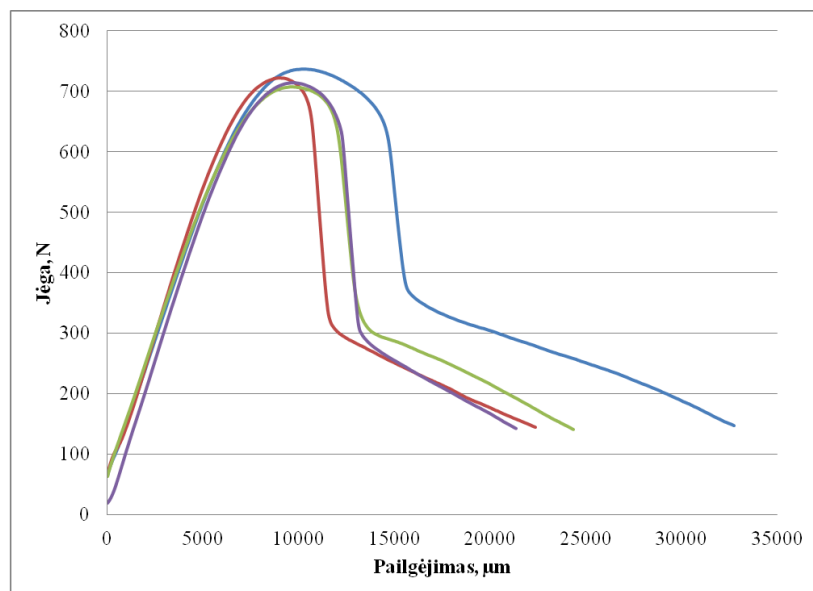
*Plėvelė su plastifikatoriumi „T im S484“ 3% kiekiu (toliau – PET A\*3/B/A\*3) išoriniame sluoksnyje:*



**36 pav.** PET A\*3/B/A\*3 bandinių tempimo diagrama, kai greitis 50 mm/min.

**13 lentelė.** PET A\*3/B/A\*3 bandinių gauti rezultatai, kai greitis 50 mm/min.

Nr.	$\sigma$ , MPa	$\varepsilon$ , %	h, mm	b, mm	$A_0$ , mm <sup>2</sup>
1.	53,1	5,4	0,5	24,1	12,05
2.	53,0	6,1		24,6	12,30
3.	53,0	5,6		24,6	12,30
4.	53,3	6,0		24,6	12,30

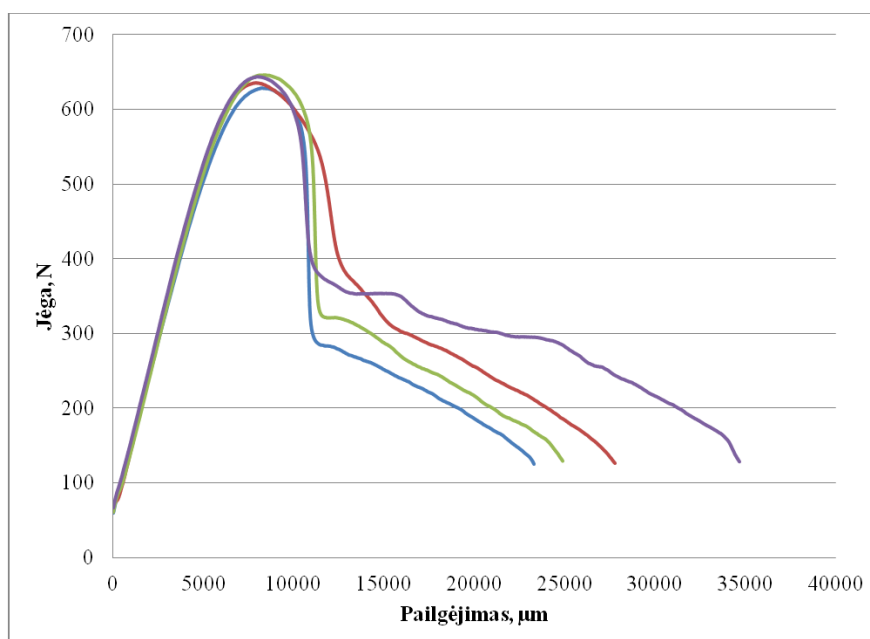


**37 pav.** PET A\*3/B/A\*3 bandinių tempimo diagrama, kai greitis 500 mm/min.

**14 lentelė.** PET A\*3/B/A\*3 bandinių gauti rezultatai, kai greitis 500 mm/min.

Nr.	$\sigma$ , MPa	$\varepsilon$ , %	h, mm	b, mm	$A_0$ , mm <sup>2</sup>
1.	59,9	7,1	0,5	24,6	12,30
2.	58,7	6,2		24,6	12,30
3.	57,3	6,7		24,7	12,35
4.	57,6	6,0		24,8	12,40

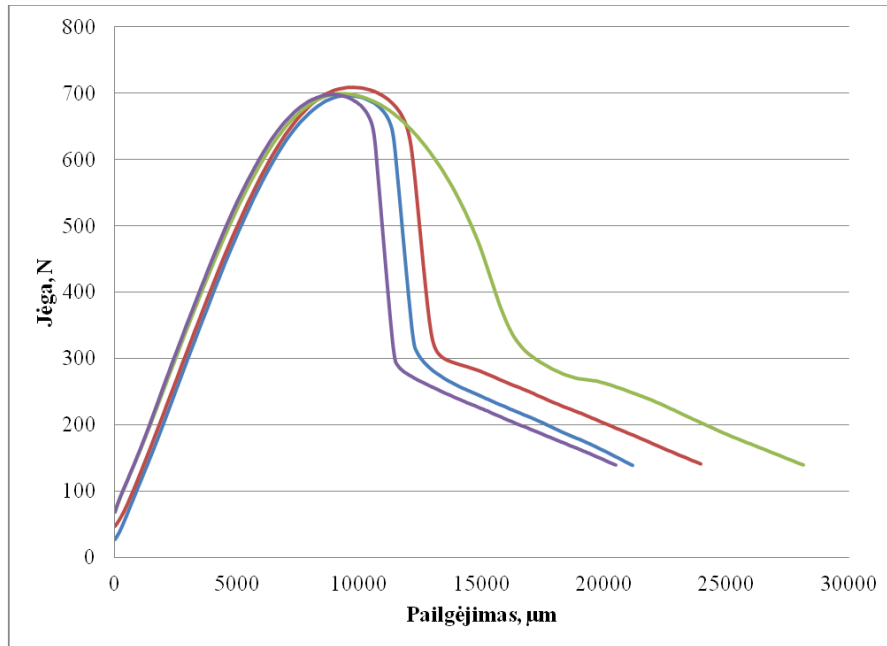
*Plėvelė su plastifikatoriumi „T im S484“ 4% kiekiu (toliau – PET A\*4/B/A\*4) išoriniame sluoksnyje:*



**38 pav.** PET A\*4/B/A\*4 bandinių tempimo diagrama, kai greitis 50 mm/min.

**15 lentelė.** PET A\*4/B/A\*4 bandinių gauti rezultatai, kai greitis 50 mm/min.

Nr.	$\sigma$ , MPa	$\varepsilon$ , %	h, mm	b, mm	$A_0$ , mm <sup>2</sup>
1.	51,9	5,7	0,5	24,2	12,10
2.	51,9	5,6		24,5	12,25
3.	51,5	5,8		25,1	12,55
4.	51,5	5,5		25,0	12,50

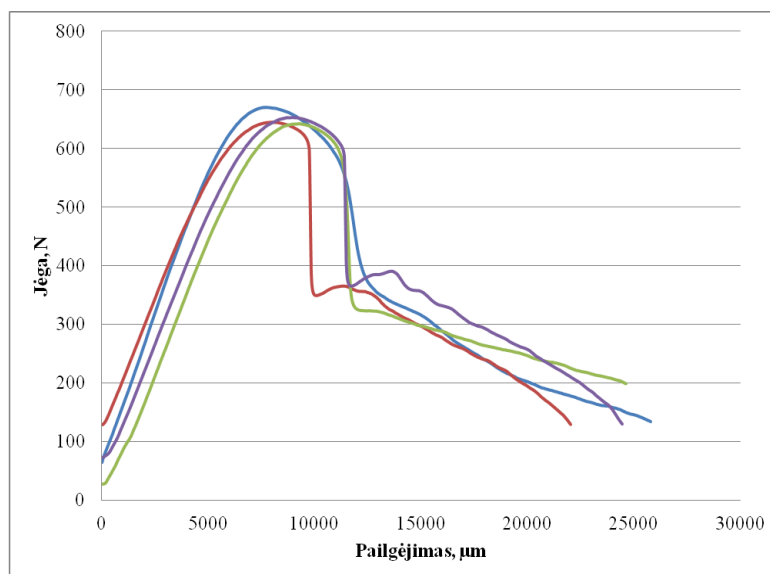


**39 pav.** PET A\*4/B/A\*4 bandinių tempimo diagrama, kai greitis 500 mm/min.

**16 lentelė.** PET A\*4/B/A\*4 bandinių gauti rezultatai, kai greitis 500 mm/min.

Nr.	$\sigma$ , MPa	$\varepsilon$ , %	h, mm	b, mm	$A_0$ , mm <sup>2</sup>
1.	57,3	6,2	0,5	24,3	12,15
2.	56,7	6,5		25,0	12,50
3.	56,7	6,3		24,7	12,35
4.	56,5	6,2		24,7	12,35

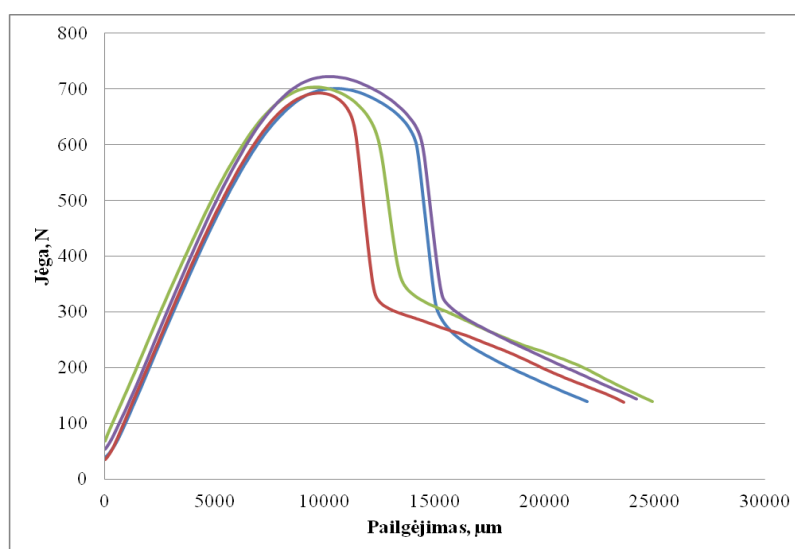
*Plėvelė su plastifikatoriumi „T im S484“ 5% kiekiu (toliau – PET A\*5/B/A\*5)  
išoriniame sluoksnyje:*



**40 pav.** PET A\*5/B/A\*5 bandinių tempimo diagrama, kai greitis 50 mm/min.

**17 lentelė.** PET A\*5/B/A\*5 bandinių gauti rezultatai, kai greitis 50 mm/min.

Nr.	$\sigma$ , MPa	$\varepsilon$ , %	h, mm	b, mm	$A_0$ , mm <sup>2</sup>
1.	53,0	5,3	0,5	25,3	12,65
2.	50,8	5,7		25,3	12,65
3.	52,0	5,4		24,8	12,40
4.	52,2	5,3		25,0	12,50



**41 pav.** PET A\*5/B/A\*5 bandinių tempimo diagrama, kai greitis 500 mm/min.

**18 lentelė.** PET A\*5/B/A\*5 bandinių gauti rezultatai, kai greitis 500 mm/min.

Nr.	$\sigma$ , MPa	$\varepsilon$ , %	h, mm	b, mm	$A_0$ , mm <sup>2</sup>
1.	57,0	5,8	0,5	24,6	12,30
2.	55,9	5,6		24,8	12,40
3.	56,7	5,6		24,8	12,40
4.	58,0	5,9		24,9	12,45

Pagal tiesioginės priklausomybės tarp jėgos ir absoliutinės išilginės deformacijos (pailgėjimo) diagramų (30–41 pav.) matome, kad PET plėvelė yra tšsus plastikas, turintis takumo aikštelę.

### *Statistinė duomenų analizė*

19 lentelėje pateikiami statistiniai bandinių duomenys, kai tempimo greitis 50 mm/min.

**19 lentelė.** Statistiniai bandinių duomenys, kai tempimo greitis 50 mm/min

Plėvelė		$\bar{x}$	$S^2$	$S$	$CV$ , %
PET A/B/A	$\sigma$ , MPa	49,5	2,1	1,5	3,0
	$\varepsilon$ , %	5,1	0,3	0,5	10,6
PET A/B*0,5/A	$\sigma$ , MPa	52,3	0,0	0,2	0,3
	$\varepsilon$ , %	6,2	0,4	0,6	10,1
PET A/B*1/A	$\sigma$ , MPa	53,3	2,2	1,5	2,8
	$\varepsilon$ , %	5,3	0,0	0,2	4,0
PET A*3/B/A*3	$\sigma$ , MPa	53,1	0,0	0,1	0,2
	$\varepsilon$ , %	5,8	0,1	0,3	5,0
PET A*4/B/A*4	$\sigma$ , MPa	51,7	0,0	0,2	0,4
	$\varepsilon$ , %	5,7	0,0	0,1	2,0
PET A*5/B/A*5	$\sigma$ , MPa	52,0	0,6	0,8	1,5
	$\varepsilon$ , %	5,4	0,0	0,2	3,0

Pagal 19 lentelės duomenys galime daryti tokias išvadas:

- kad tempimo įtempių dispersijos ir standartiniai nuokrypiai rodo, kad labiausiai svyruoja PET A/B\*1/A plėvelės ( $S^2 = 2,2$ ,  $S = 1,5$ ), o mažiausiai PET A\*3/B/A\*3 plėvelės ( $S^2 = 0,0$ ,  $S = 0,1$ ). Tačiau pagal variacijos koeficientą didžiausia

duomenų variacija ( $CV = 3,0\%$ ) yra PET A/B/A plėvelės, nes šios plėvelės tempimo įtempių rezultatų vidurkis yra mažiausias.

- kad santykinio pailgėjimo dispersijos ir standartiniai nuokrypiai rodo, kad labiausiai svyruoja PET A/B\*0,5/A plėvelės ( $S^2 = 0,4$ ,  $S = 0,6$ ), o mažiausiai PET A\*4/B/A\*4 plėvelės ( $S^2 = 0,0$ ,  $S = 0,1$ ). Tačiau pagal variacijos koeficientą didžiausia duomenų variacija ( $CV = 10,6\%$ ) yra PET A/B/A plėvelės, nes šios plėvelės santykinio pailgėjimo rezultatų vidurkis yra mažiausias.

Tempimo įtempių variacijos koeficientai yra mažesni už 10%, tai variacija yra nedidelė. Santykinio pailgėjimo variacijos koeficientai yra didesni už 10% bet mažesni už 20%, tik PET A/B/A ( $CV = 10,6\%$ ) ir PET A/B\*0,5/A ( $CV = 10,1\%$ ) plėvelių, tai variacija yra vidutinė, likusių plėvelių (PET A/B\*1/A, PET A\*3/B/A\*3, PET A\*4/B/A\*4 ir PET A\*5/B/A\*5) variacijos koeficientai neviršija 10%, tai variacija yra nedidelė.

20 lentelėje pateikiami statistiniai bandinių duomenys, kai tempimo greitis 500 mm/min.

**20 lentelė.** Statistiniai bandinių duomenys, kai tempimo greitis 500 mm/min

Plėvelė		$\bar{x}$	$S^2$	$S$	$CV, \%$
PET A/B/A	$\sigma$ , MPa	56,1	12,4	3,5	6,3
	$\varepsilon$ , %	6,0	0,3	0,5	8,5
PET A/B*0,5/A	$\sigma$ , MPa	57,3	0,1	0,3	0,6
	$\varepsilon$ , %	6,4	0,2	0,5	7,5
PET A/B*1/A	$\sigma$ , MPa	58,4	0,1	0,3	0,5
	$\varepsilon$ , %	6,1	0,0	0,1	2,0
PET A*3/B/A*3	$\sigma$ , MPa	58,4	1,0	1,0	1,8
	$\varepsilon$ , %	6,5	0,2	0,4	6,6
PET A*4/B/A*4	$\sigma$ , MPa	56,8	0,1	0,3	0,5
	$\varepsilon$ , %	6,3	0,0	0,1	1,9
PET A*5/B/A*5	$\sigma$ , MPa	56,9	0,6	0,8	1,3
	$\varepsilon$ , %	5,7	0,0	0,1	2,3

Pagal 20 lentelės duomenys galime daryti tokias išvadas:

- kad tempimo įtempių dispersijos ir standartiniai nuokrypiai rodo, kad labiausiai svyruoja PET A/B/A plėvelės ( $S^2 = 12,2$ ,  $S = 3,5$ ), o mažiausiai PET A/B\*0,5/A, PET A/B\*1/A ir PET A\*4/B/A\*4 plėvelių ( $S^2 = 0,1$ ,  $S = 0,3$ ). Pagal variacijos

koeficientą didžiausia duomenų variacija ( $CV = 6,3\%$ ) yra PET A/B/A plėvelės, nes šios plėvelės tempimo įtempių rezultatų vidurkis yra mažiausias.

- kad santykinio pailgėjimo dispersijos ir standartiniai nuokrypiai rodo, kad labiausiai svyruoja PET A/B/A plėvelės ( $S^2 = 0,3$ ,  $S = 0,5$ ), o mažiausiai PET A/B\*1/A, PET A\*4/B/A\*4 ir PET A\*5/B/A\*5 plėvelių ( $S^2 = 0,0$ ,  $S = 0,1$ ). Pagal variacijos koeficientą didžiausia duomenų variacija ( $CV = 8,5\%$ ) yra PET A/B/A plėvelės, nes šios plėvelės santykinio pailgėjimo rezultatų vidurkis yra mažiausias.

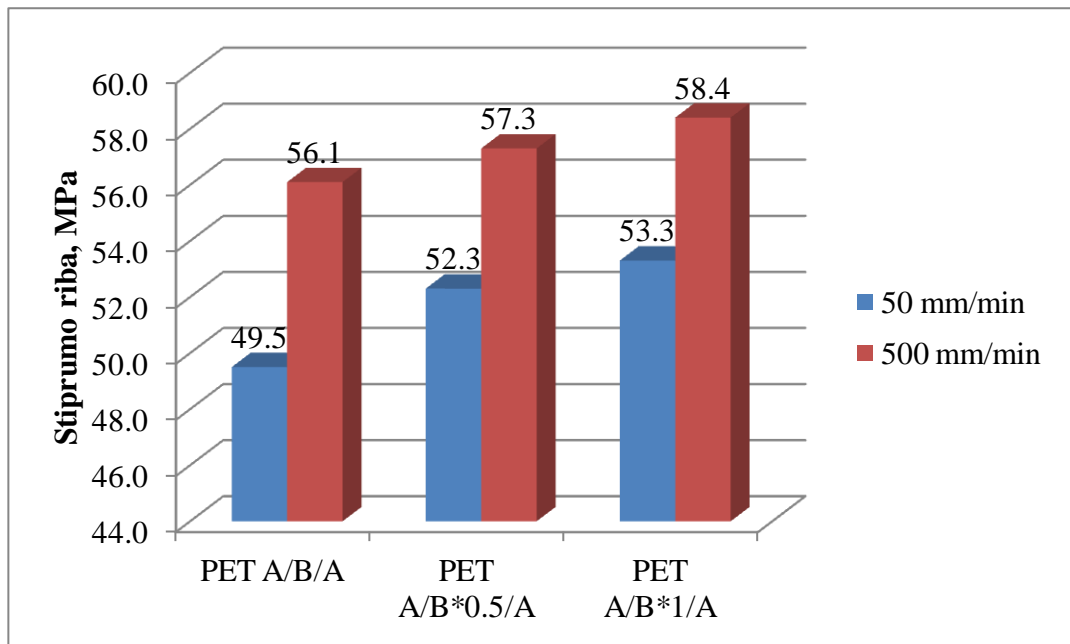
Tempimo įtempių ir santykinio pailgėjimo variacijos koeficientai yra mažesni už 10%, tai rodo, kad variacija yra nedidelė.

21 lentelėje pateikiami rezultatai, kaip vidutinės bandinių serijos reikšmės gautos skaičiuojant aritmetinį vidurkį iš 3, 4 ar 5 tinkamai atliktų bandymų.

**21 lentelė.** Bandinių rezultatų suvestinė

	<b>Tempimo greitis</b>	<b><math>\sigma</math>, MPa</b>	<b><math>\varepsilon</math>, %</b>
PET A/B/A	50 mm/min	49,5	5,1
	500 mm/min	56,1	6,0
PET A/B*0,5/A	50 mm/min	52,3	6,2
	500 mm/min	57,3	6,4
PET A/B*1/A	50 mm/min	53,3	5,3
	500 mm/min	58,4	6,1
PET A*3/B/A*3	50 mm/min	53,1	5,8
	500 mm/min	58,4	6,5
PET A*4/B/A*4	50 mm/min	51,7	5,7
	500 mm/min	56,8	6,3
PET A*5/B/A*5	50 mm/min	52,0	5,4
	500 mm/min	56,9	5,7

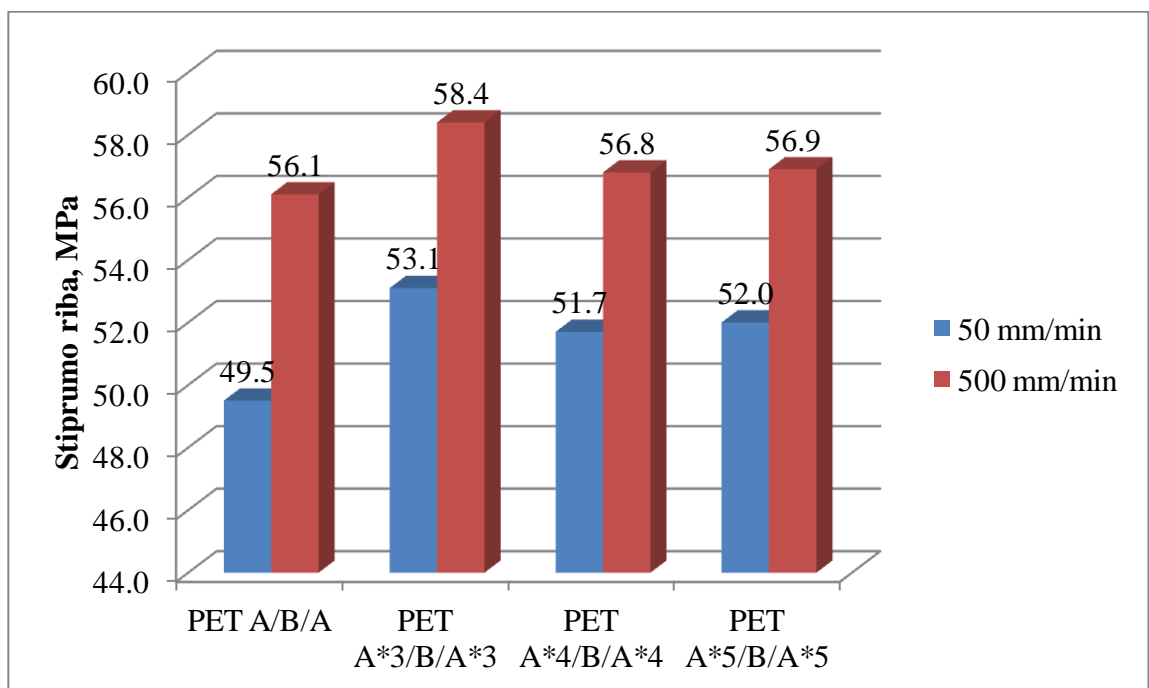
PET A/B/A, PET A/B\*0,5/A, PET A/B\*1/A stiprio tempiant ribos pateikiamos 42 paveiksle.



**42 pav.** Stiprio tempiant reikšmės esant „T dc S479–C“ ir skirtingiems greičiams

42 paveiksle matome, kad didėjant plastifikatoriaus „T dc S479–C“ kiekiui, didėja stipris tempiant lyginant su plėvele be plastifikatorių, esant greičiui 50 mm/min nuo 49,5 iki 53,3 MPa, esant greičiui 500 mm/min nuo 56,1 iki 58,4 MPa.

PET A/B/A, PET A\*3/B/A\*3, PET A\*4/B/A\*4, PET A\*5/B/A\*5 stiprio tempiant ribos pateikiamos 43 paveiksle.



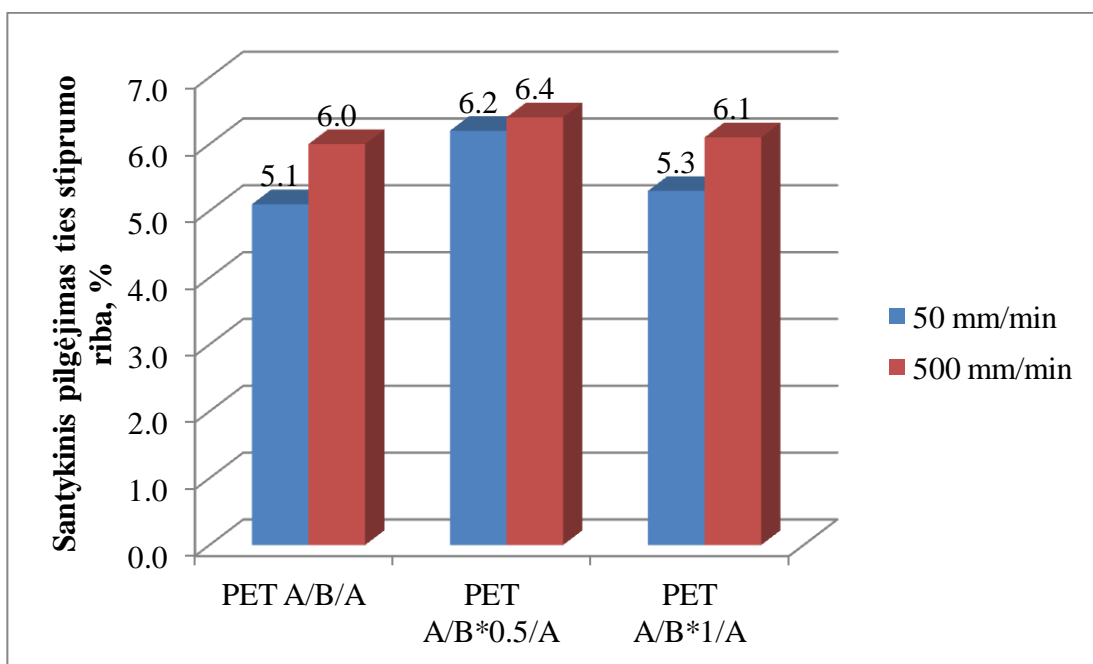
**43 pav.** Stiprio tempiant reikšmės esant „T im S484“ ir skirtingiems greičiams

43 paveiksle matome, kad didėjant plastifikatoriaus „T im S484“ kiekiui, mažėja stipris tempiant, esant greičiui 50 mm/min nuo 53,1 iki 51,7 MPa, esant greičiui 500 mm/min nuo 58,4 iki 56,8 MPa, bet ne tolygiai, t.y. PET A\*4/B/A\*4 plėvelės yra mažiausi. Lyginant su plėvele be plastifikatorių stipris tempiant yra didesnis.

Lyginant 42 ir 43 paveikslus, esant skirtingiems plastifikatoriams, matome, kad „T dc S479–C“ plastifikatoriaus 0,5% kiekio gautas stipris tempiant yra panašus į plastifikatoriaus „T im S484“ 4% ir 5% kiekių gautus rezultatus. O esant „T dc S479–C“ 1% kiekiui stipris tempiant yra panašus esant „T im S484“ 3% kiekiui.

Galima daryti išvadą, kad esant priedams stipris tempiant yra didesnis, bet renkantis plastifikatorių, reiktų atsižvelgti į dedamus kiekius, nes pastebėta skirtinga tendencija, t.y. didinant „T dc S479–C“ plastifikatoriaus kiekį stipris tempimui didėja, o didinant „T im S484“ plastifikatoriaus kiekį stipris tempimui mažėja.

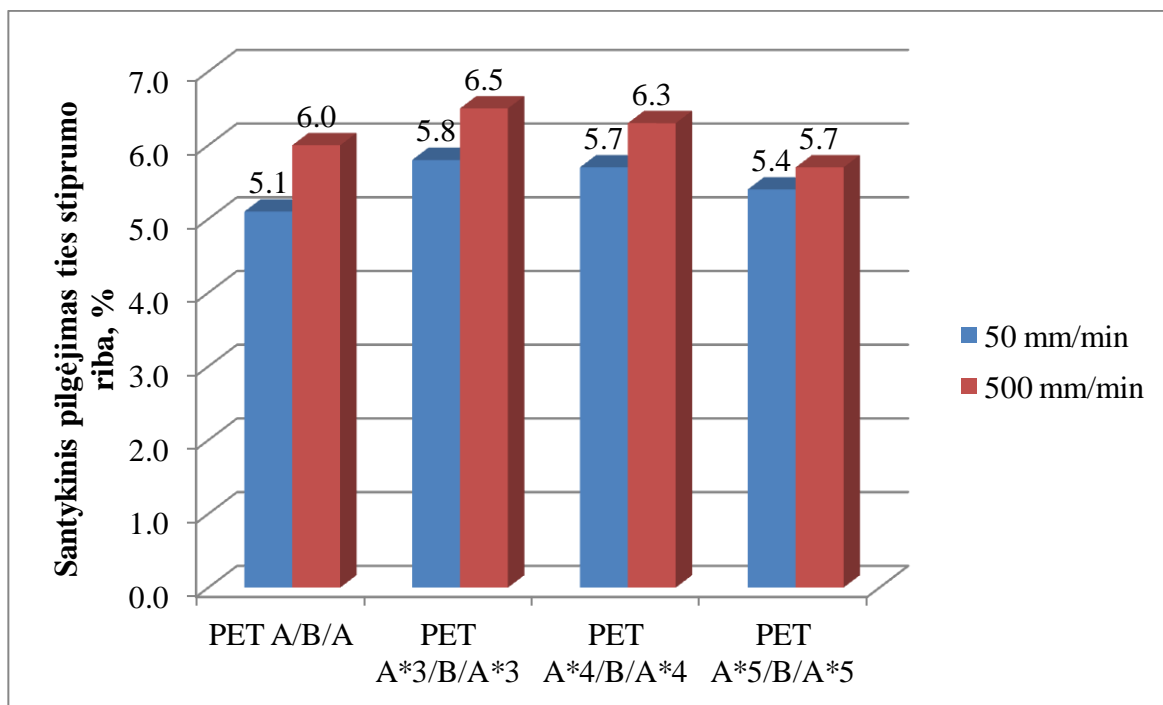
PET A/B/A, PET A/B\*0,5/A, PET A/B\*1/A santykinio pailgėjimo ties stiprumo riba reikšmės pateikiamos 44 paveiksle.



**44 pav.** Santykinio pailgėjimo reikšmės esant „T dc S479–C“ ir skirtingiems greičiams

44 paveiksle matome, kad didėjant plastifikatoriaus „T dc S479–C“ kiekiui, santykinis pailgėjimas mažėja, esant greičiui 50 mm/min nuo 6,2 iki 5,3%, esant greičiui 500 mm/min nuo 6,4 iki 6,1%. Lyginant su plėvele be plastifikatorių santykinis pailgėjimas yra didesnis.

PET A/B/A, PET A\*3/B/A\*3, PET A\*4/B/A\*4, PET A\*5/B/A\*5 santykinio pailgėjimo ties stiprumo riba reikšmės pateikiamos 45 paveiksle.



**45 pav.** Santykinio pailgėjimo reikšmės esant „T im S484“ ir skirtingiems greičiams

45 paveiksle matome, kad didėjant plastifikatoriaus „T im S484“ kiekiui santykinis pailgėjimas mažėja, esant greičiui 50 mm/min nuo 5,8 iki 5,4%, esant greičiui 500 mm/min nuo 6,5 iki 5,7%. Lyginant su plėvele be plastifikatorių santykinis pailgėjimas yra didesnis, kai greitis yra 50 mm/min. Kai greitis 500 mm/min ir plastifikatoriaus kiekis yra 5% santykinis pailgėjimas yra mažesnis už plėvelės be plastifikatorių.

Galima daryti išvadas, kad santykinis pailgėjimas yra didžiausias esant plastifikatorių mažiausiems kiekiams. Didėjant plastifikatorių kiekiams santykinis pailgėjimas mažėja ir artėja iki plėvelės be plastifikatorių santykinio pailgėjimo.

Atlikus rezultatų analizę galime daryti išvadas, kad stiprio tempiant, santykinio pailgėjimo yra matomos kitimo tendencijos nuo priedo ir jo kiekio. Stipris tempiant didėja didinant „T dc S479–C“ plastifikatoriaus kiekį, o mažėja didinant plastifikatoriaus „T im S484“ kiekį. Esant priedams stipris tempiant yra didesni negu plėvelės be plastifikatorių. Santykinis pailgėjimas yra didžiausias esant plastifikatorių mažiausiems kiekiams. Didėjant plastifikatorių kiekiams santykinis pailgėjimas mažėja ir artėja iki plėvelės be plastifikatorių santykinio pailgėjimo.

## Išvados

1. PET plėvelės gamybos technologinį procesą galima išskaidyti į kelis etapus: medžiagos gavimą, formavimo procesą, gaminio gavimą, gaminio apdorojimą. PET plėvelės gamyboje yra naudojamos polietilentereftalato granulės, jos gaunamos polikondensacijos tarp etilenglikolio ir tereftalio rūgšties metu. Formavimo procesas gali būti kelių rūšių (ekstruzija ir koekstruzija), priklauso nuo gaminamos plėvelės. Jeigu gaminama vienasluksnė plėvelė naudojama ekstruzija, jeigu daugiasluksnė – koekstruzija. Gaunama plėvelė turi įvairias savybes. Jeigu plėvelė yra daugiasluksnė, ji gali turėti skirtingas savybes, tai priklauso nuo naudojamų medžiagų plėvelės gamyboje. Norint pagerinti plėvelių savybes yra dedami įvairūs priedai: dažikliai, plastifikatoriai, stabilizatoriai ir kiti. PET plėvelės yra apdorojamos termiškai, kad gauti norimos formos produktus. Terminiam apdorojimui yra svarbi temperatūra. PET plėvelių tinkama formavimo temperatūra 149 °C.

2. Plastifikatoriai sudaro apie trečdalį pasaulio sunaudojamų plastikinių priedų rinkos. Pagrindinė naudojimo priežastis – noras sumažinti stiklėjimo temperatūrą. Taip pat plastifikatoriai naudojami norint padidinti medžiagos lankstumą, pilgėjimą, sumažinti atsparumą tempimui ir kitoms savybėms pagerinti. Kiekvienam plastikui parenkamas plastifikatorius atsižvelgiant į jų suderinamumą, norimas gauti savybes, plastifikatoriaus įtaką reologinėms medžiagos savybėms, reikiamo kiekio ir ekonominių sąnaudų ir kitus kriterijus. Tas pats plastifikatorius vieną medžiagos savybę gali pagerinti, bet kita pabloginti. Prieš plastifikatorių naudojimą gamyboje, reikia atlikti įvairius tyrimus, kad nustatyti tinkamą plastifikatoriaus kiekį.

3. Norint sumažinti pirminių medžiagų sunaudojimą, kurių gamybai yra naudojami išsenkantys gamtiniai resursai, naudojama perdirbtos medžiagos. Medžiagų perdirbimui yra naudojami šie būdai: mechaninis, fizikinis, biologinis, cheminis ir kiti. Perdirbimo būdas priklauso nuo norimos gauti medžiagos. PET perdirbime dažniausiai naudojamas mechaninis perdirbimo būdas. PET perdirbtas medžiagas galima naudoti daugiasluksnių plėvelių tiek vidiniame, tiek išoriniuose sluoksniuose.

Atlikus mokslinių tyrimų rezultatų analizę pastebima, kad naudojant iki 50 proc. RPET plėvelių savybės žymiai nesikeičia. Taip yra todėl, kad perdirbto PET naudojimas iki 50 proc. nežymiai keičia molekulinę masę ir jo kristalizacijos temperatūrą. Nėra atlikta daug tyrimų, kaip RPET naudojamas daugiau negu 50 proc. turi įtakos mechaninėms savybėms.

4. Atlikus plastifikatorių įtakos polietilentereftalato plėvelių, su antriniu žaliavų kiekiu, mechaninėms savybėms tyrimą buvo nustatyta, kad stiprio tempiant, dviem greičiais 50 ir 500 mm/min, santykinio pailgėjimo yra matomos kitimo tendencijos nuo plastifikatoriaus ir jo kiekio.

Atlikus rezultatų analizę galima daryti išvadą, kad geriausios savybės yra su „T im S484“ plastifikatoriumi esant 3% kiekiui: stiprumas tempiant prie 50 mm/min – 53,1 MPa (7,3% geriau už plėvelę be plastifikatorių), prie 500 mm/min – 58,4 MPa (4,1% geriau už plėvelę be plastifikatorių), santykinis pailgėjimas prie 50 mm/min – 5,8% (13,7% geriau už plėvelę be plastifikatorių), prie 500 mm/min – 6,5% (8,3% geriau už plėvelę be plastifikatorių).

Norint gamyboje naudoti plastifikatorius reikalingi tolimesni tyrimai: terminių savybių, molekulinės masės ir kiti.

## LITERATŪRA

Assadi R., Colin X., Verdu J. 2004. Irreversible structural changes during PET recycling by extrusion. *Polymer*, Nr. 45, p. 4403–4412.

„Clean Washington center“. Termoforming of recycled PET [interaktyvus]. [žiūrėta 2014 balandžio 2 d.]. Prieiga per internetą: <[http://www.cwc.org/pet\\_bp/pbp4-0104.htm](http://www.cwc.org/pet_bp/pbp4-0104.htm)>.

„Coperion K–tron“. Application Example: Continuous Blending and Integrated Pneumatic Conveying Refill in Biaxially–Oriented Film Production for the Packaging Industry [interaktyvus]. [žiūrėta 2014 kovo 9 d.]. Prieiga per internetą: <[http://www.ktron.com/industries\\_served/Plastics/Biaxially-Oriented\\_Film\\_Production\\_BOPP.cfm](http://www.ktron.com/industries_served/Plastics/Biaxially-Oriented_Film_Production_BOPP.cfm)>

Daukšas K. ir kiti. 2003. Chemijos terminų aiškinamasis žodynas. Vilnius: Mokslo ir enciklopedijų leidybos institutas.

Dixon J. 2011. Packaging materials: 9. Multilayer packaging for food and beverages. Belgija.

„Fina Technology“. Heat–sealable films. Jungtinių valstyjų patentas, 6,641,913 B1. 2003 11 4

Firas A., Dumitru P. 2005. Recycling of PET. *European Polymer Journal*, Nr. 41, p. 1453–1477.

Jasiukaitytė–Grojzdek E., Kunaver M., Kukanja D., Madoerc D. 2013. Renewable (waste) material based polyesters as plasticizers for adhesives. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, Nr. 46, p. 56–61.

Kang D.H., Auras R., Vorst K., Singh J. 2011. An exploratory model for predicting post–consumer recycled PET content in PET sheets. *Polymer Testing*, Nr. 30, p. 60–68.

Kizinievič O., Žurauskienė R. 2012. Inovatyvios polimerinės statybinės medžiagos ir dirbiniai. Vilnius: Technika.

Koester L., Nemeth S., Koester M. Termoforming and die cutting of recycled/virgin PET sheet [interaktyvus]. [žiūrėta 2014 balandžio 2 d.]. Prieiga per internetą: <[http://www.burchamintl.com/papers/petpapers/34\\_gpec03.pdf](http://www.burchamintl.com/papers/petpapers/34_gpec03.pdf)>.

Krenevičius A., Leonavičius M.K. 2007. Eksperimentinė medžiagų mechanika. Vilnius: Technika.

„Leader extrusion machinery“. Plastic film extruder [interaktyvus]. [žiūrėta 2014 kovo 9 d.]. Prieiga per internetą: <<http://www.leadertw.com/products-016.html>>.

„Life plus“. Plastics information [interaktyvus]. [žiūrėta 2014 kovo 9 d.]. Prieiga per internetą: <<http://www.ucaplast.fr/greenwasteplast/EN/documentation/plastics-information.html>>.

Makuška R. 2011. Polymerų tyrimo metodai. Vilnius

Makuška R. ir kt. 2006. Polimerų sintezė ir tyrimas. Vilnius: Vilniaus universiteto leidykla.

Martinėnas B. 2004. Eksperimento duomenų statistinė analizė: Mokomoji knyga, 2-ąsį pataisytas ir papildytas leidinys. Vilnius: Technika.

Mikuckis F., 2008. Medžiagų atsparumas. Kaunas: Ardiva.

Nait-Ali L.K., Colin X., Bergeret A. 2011. Kinetic analysis and modelling of PET macromolecular changes during its mechanical recycling by extrusion. Polymer Degradation and Stability, Nr. 96, p. 236–246.

Rahman M., Brazel C.S., 2004. The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges. Progress in Polymer Science, Nr. 29, p. 1223–1248.

Raudonius S. 2008. Mokslinių tyrimų metodika. Akademija: Lietuvos žemės ūkio universitetas.

Rimkuvienė D. 2009. Matematikos ir statistikos uždavinynas. Akademija: Lietuvos žemės ūkio universitetas.

„Purui plastics and rubber machinery CO“. PP PE Waste Film Plastic Recycling Granulator Machine / Equipment High Speed [interaktyvus]. [žiūrėta 2014 kovo 9 d.]. Prieiga per internetą: <[http://www.plasticrecyclinggranulator.com/china-pp\\_pe\\_waste\\_film\\_plastic\\_recycling\\_granulator\\_machine\\_equipment\\_high\\_speed-2095883.html](http://www.plasticrecyclinggranulator.com/china-pp_pe_waste_film_plastic_recycling_granulator_machine_equipment_high_speed-2095883.html)>.

Sbarski I., et al. 2005. Thermal and Mechanical properties of recycled PET and its blends [interaktyvus]. [žiūrėta 2014 kovo 9 d.]. Prieiga per internetą: <[www.burchamintl.com/papers/petpapers/63.pdf](http://www.burchamintl.com/papers/petpapers/63.pdf)>

„Sukano“. SUKANO® Slip/Antiblock Masterbatches [interaktyvus]. [žiūrėta 2014 gegužės 13 d.]. Prieiga per internetą: <<http://www.sukano.com/eu/products/functional/slipantiblock-masterbatches/>>.

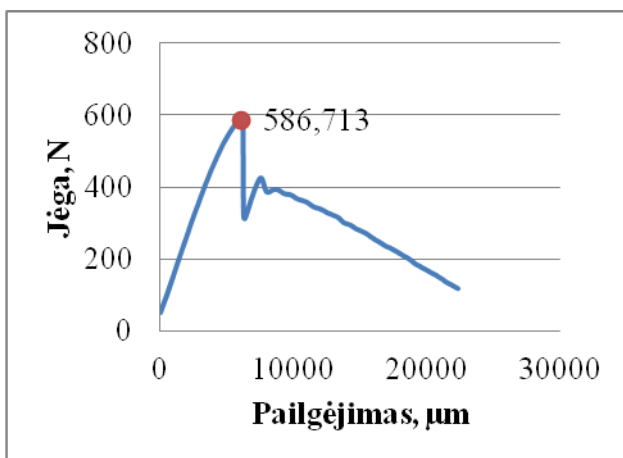
Vitkauskienė I. 2011. Polietilentereftalato gamybinių atliekų cheminis perdirbimas: aromatinių poliesterpolių sintezė, savybės ir panaudojimas: daktaro disertacija. Vilnius.

Wypych G. 2012. Handbook of Plasticizers, 2nd Edition. Toronto: ChemTec Publishing

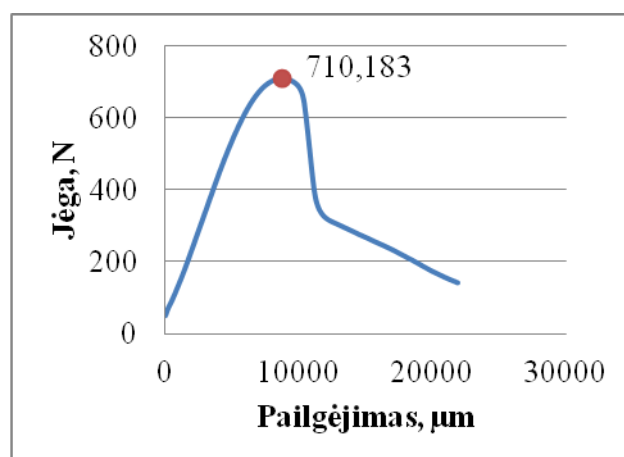
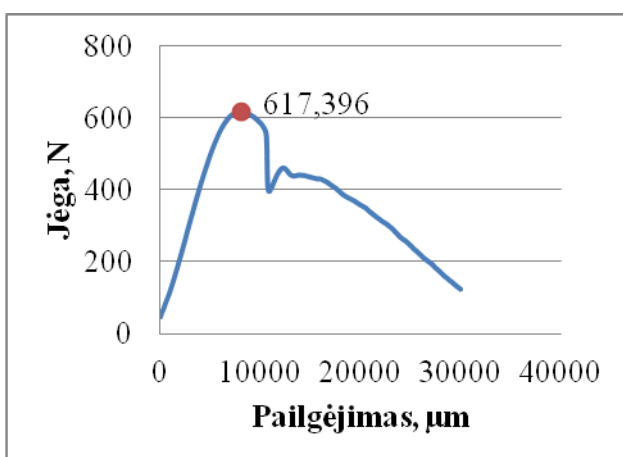
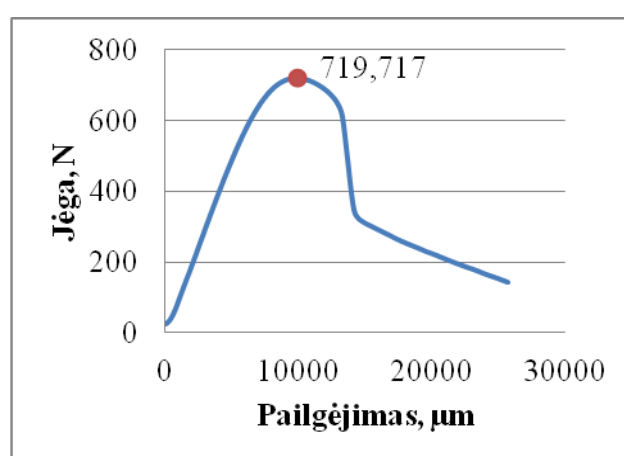
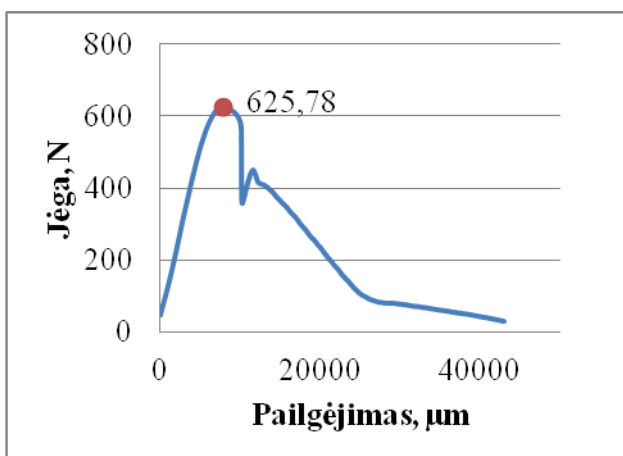
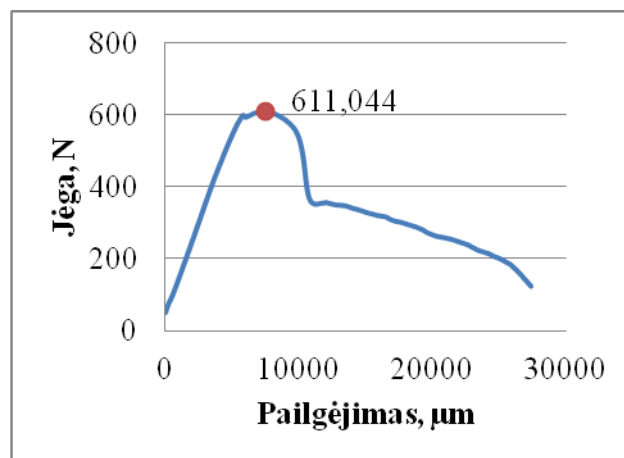
## **PRIEDAI**

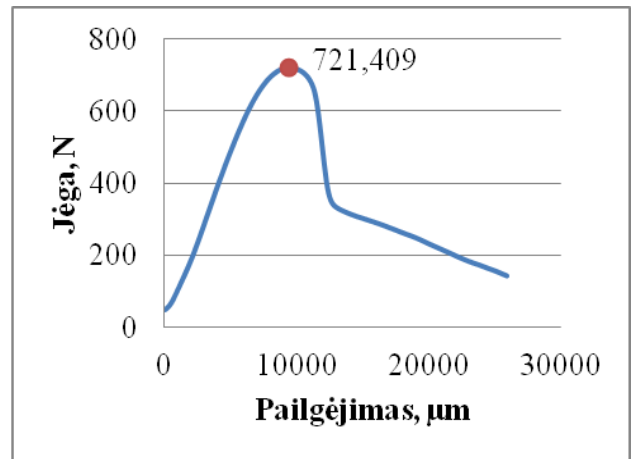
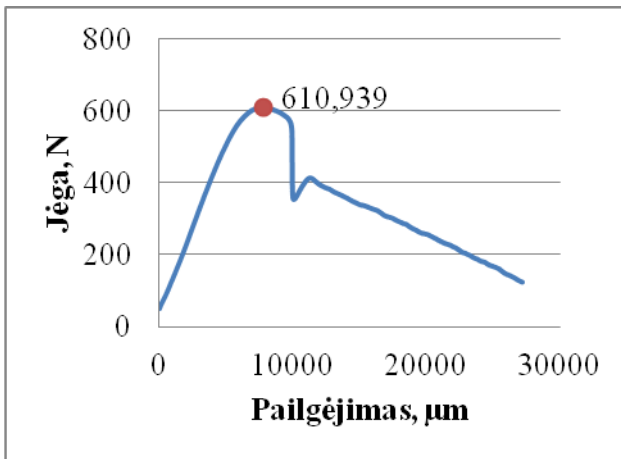
*Plėvelės be plastifikatorių tempimo diagramos su didžiausia tempimo jėga*

Greitis: 12,5 mm/min.



Greitis: 500 mm/min.

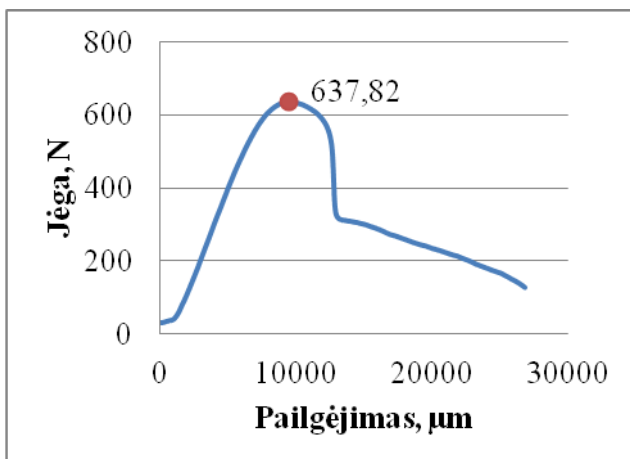




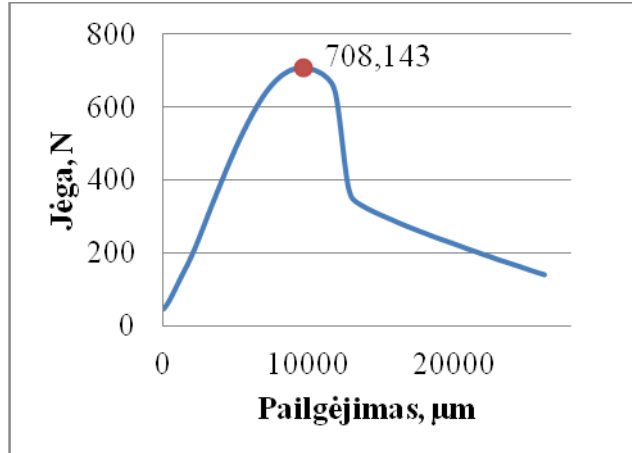
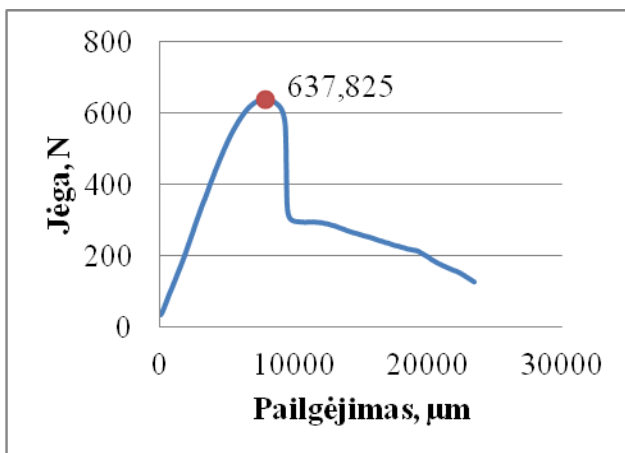
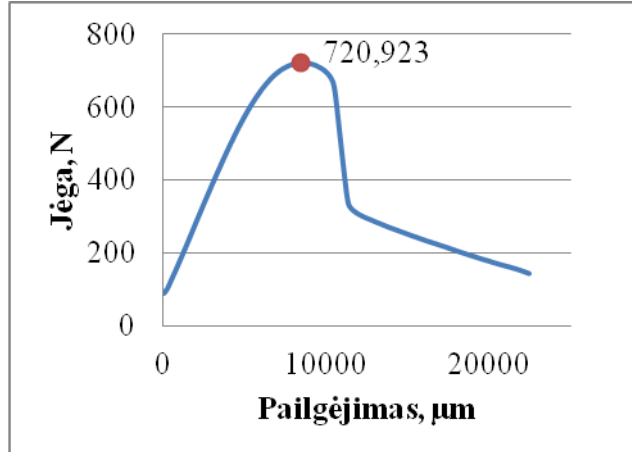
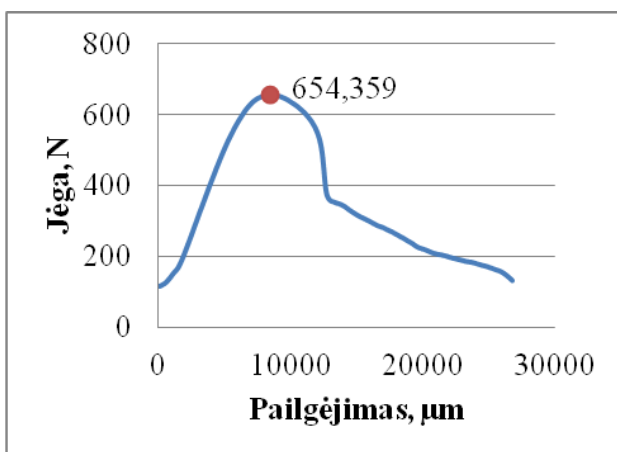
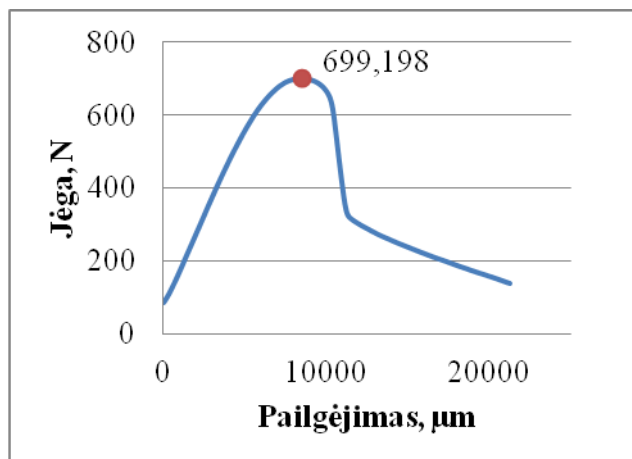
*Plėvelė su plastifikatoriumi „T dc S479–C“ vidiniame sluoksnyje tempimo diagramos su didžiausia tempimo jėga*

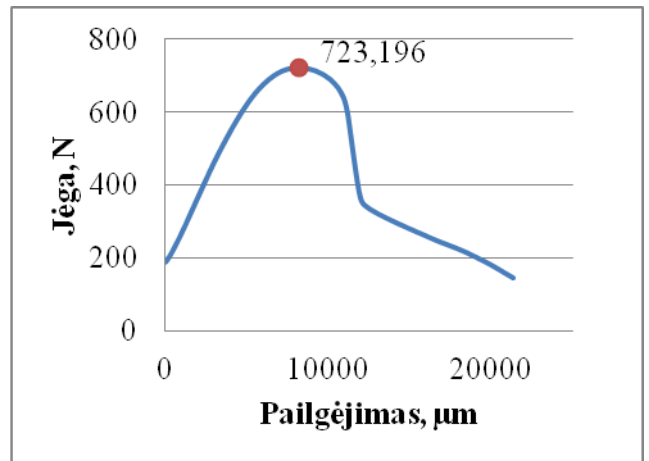
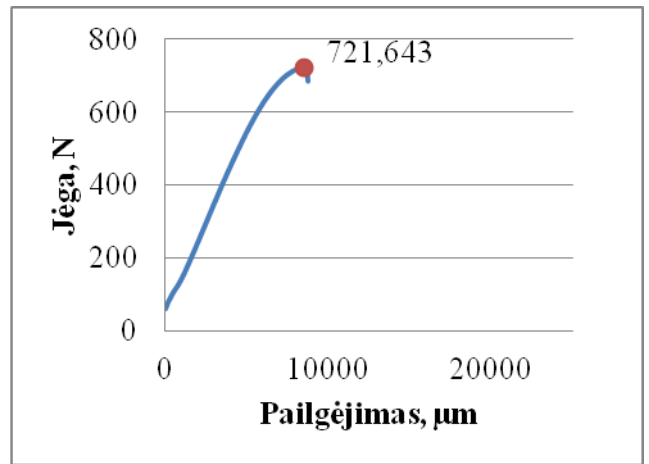
**Priedo kiekis 0,5 %.**

Greitis: 50 mm/min.



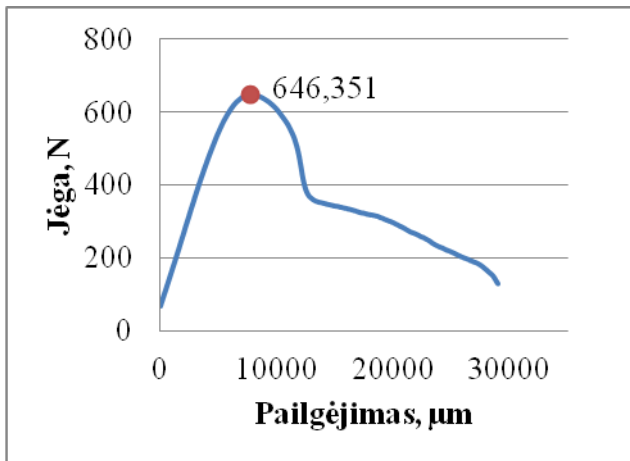
Greitis: 500 mm/min.



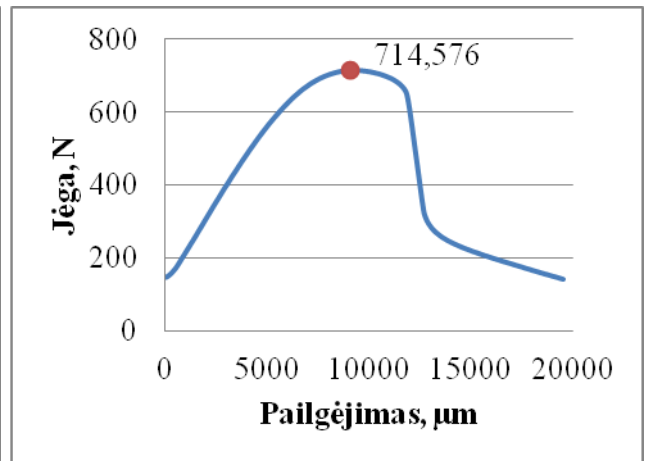


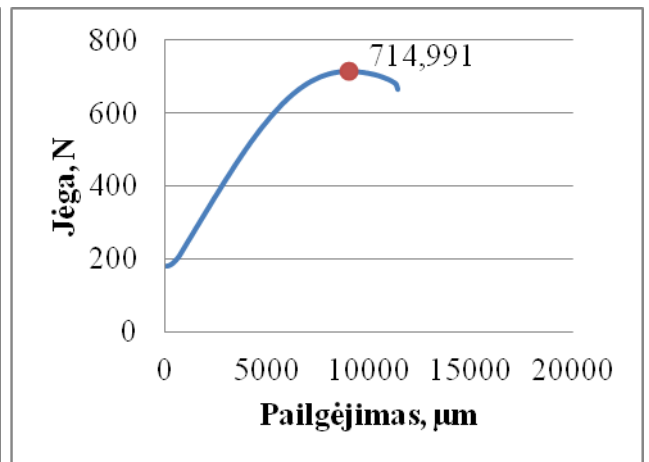
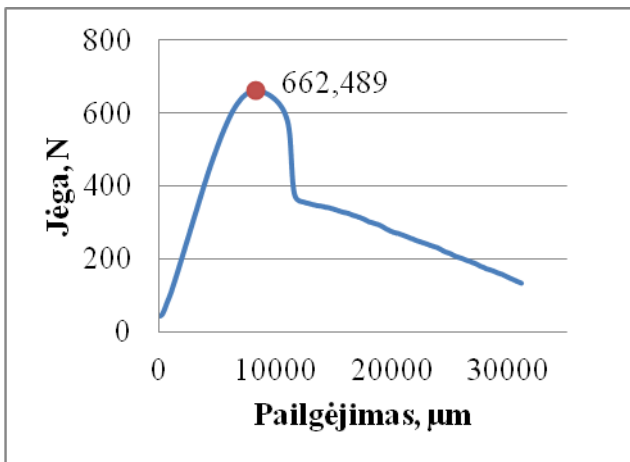
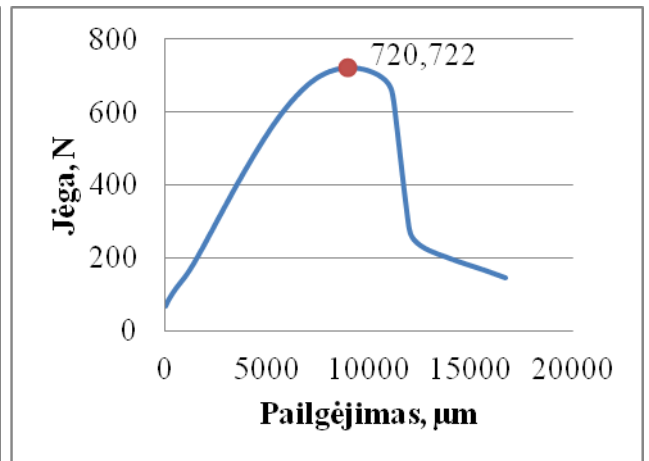
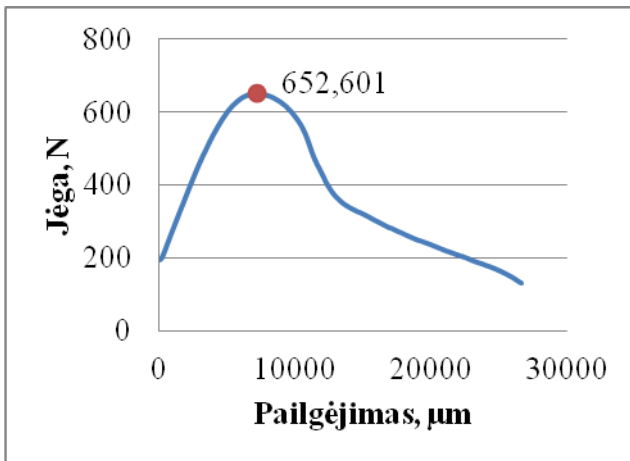
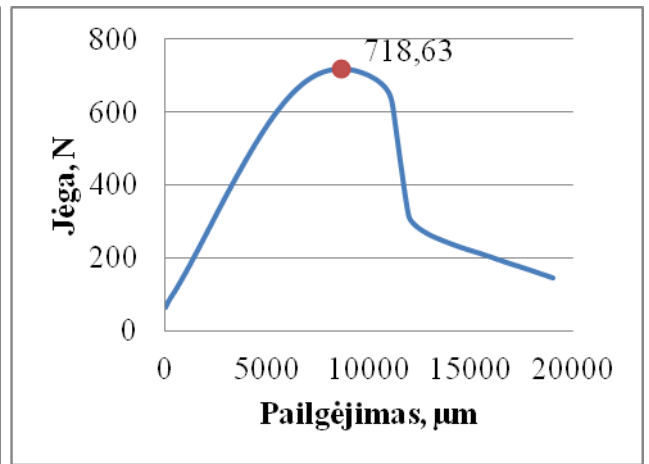
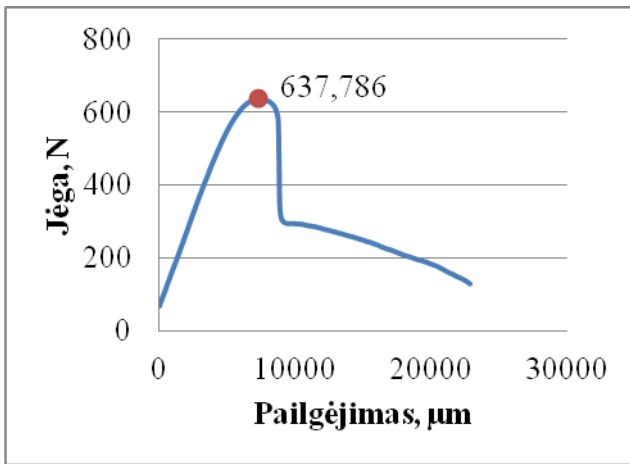
**Priedo kiekis 1 %.**

Greitis: 50 mm/min.



Greitis: 500 mm/min.

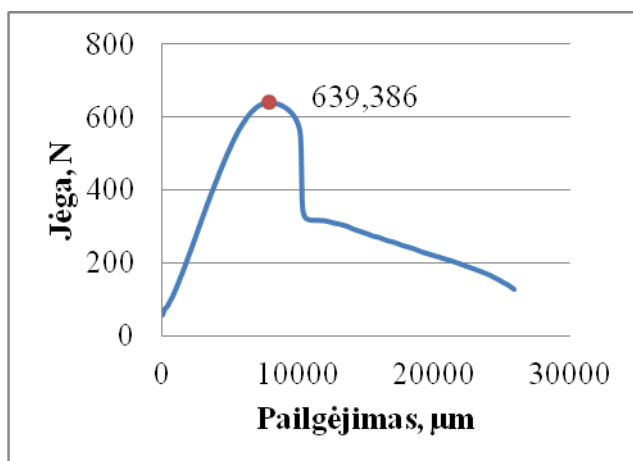




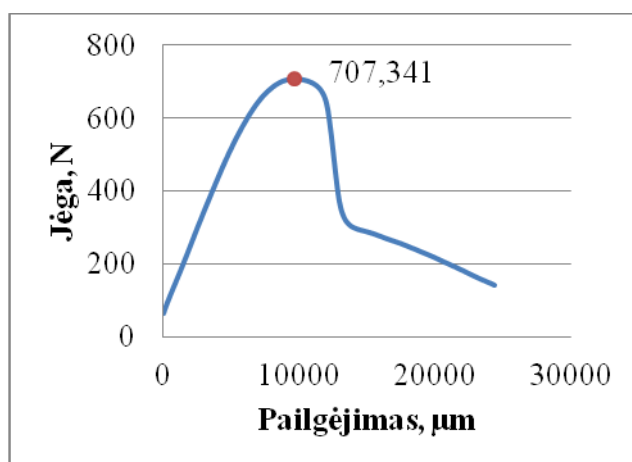
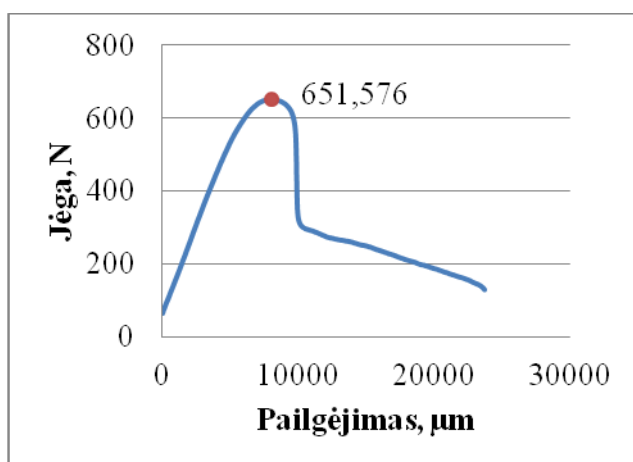
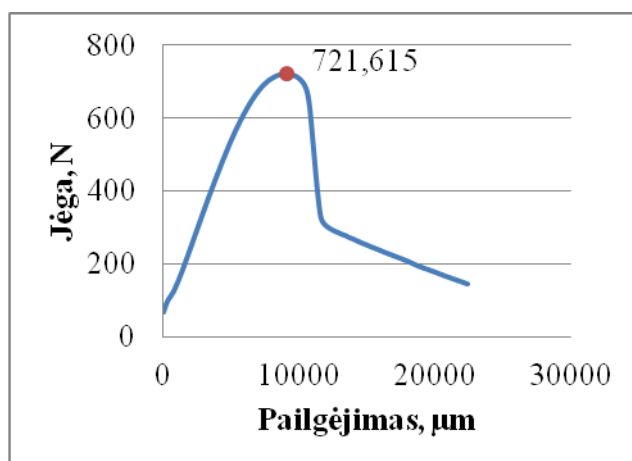
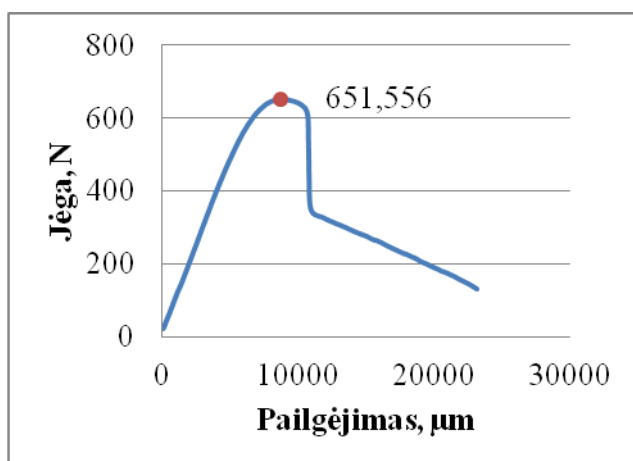
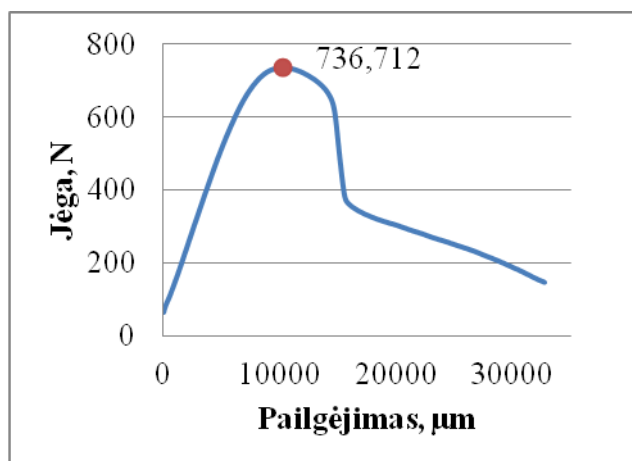
*Plėvelė su plastifikatoriumi „T im S484“ išoriniame sluoksnyje tempimo diagramos su didžiausia tempimo jėga*

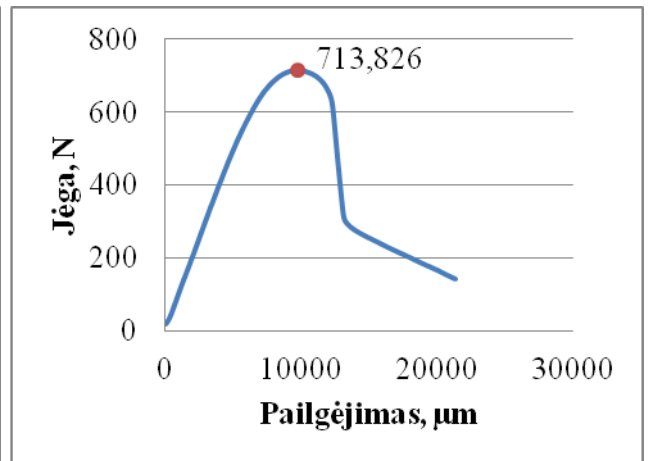
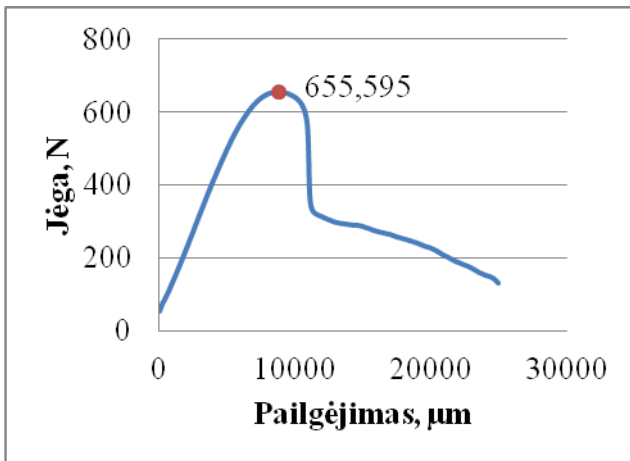
**Priedo kiekis 3 %.**

Greitis: 50 mm/min.



Greitis: 500 mm/min.

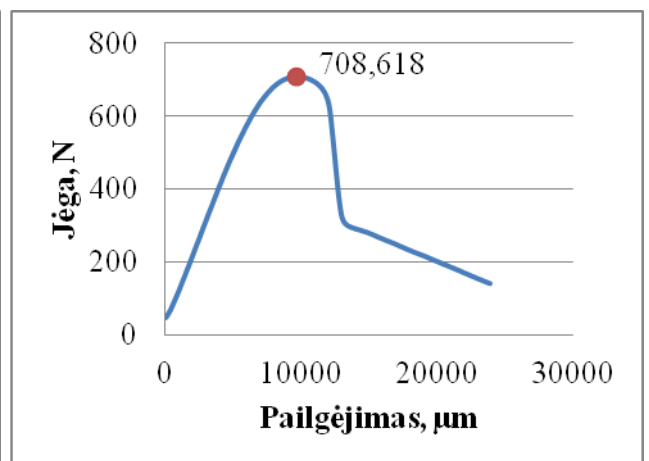
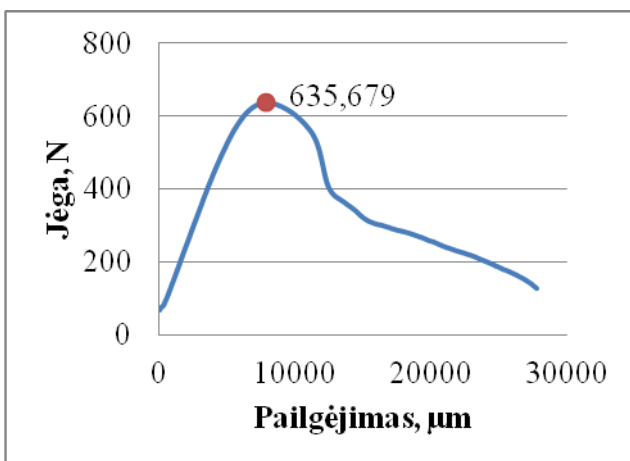
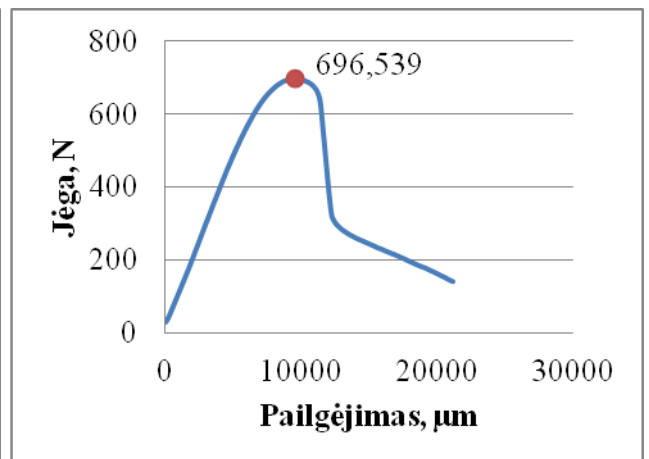
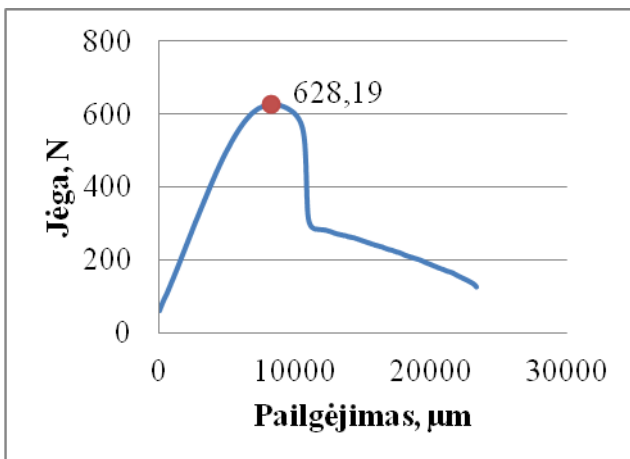


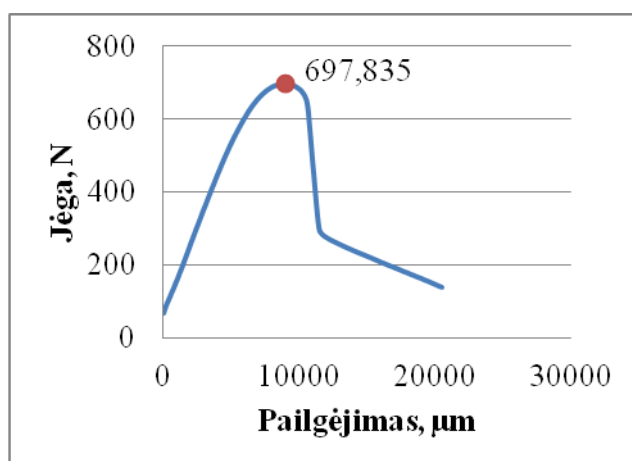
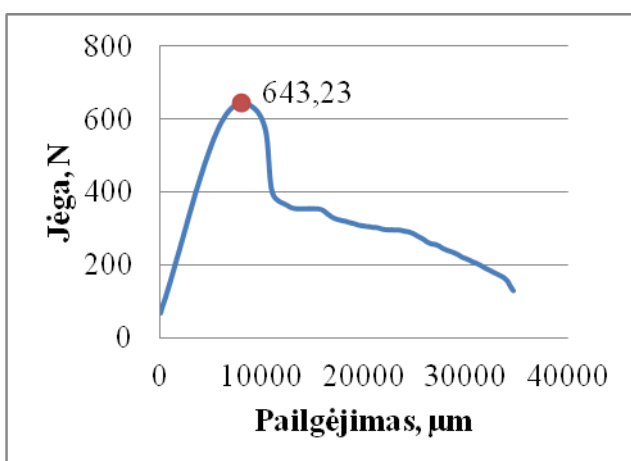
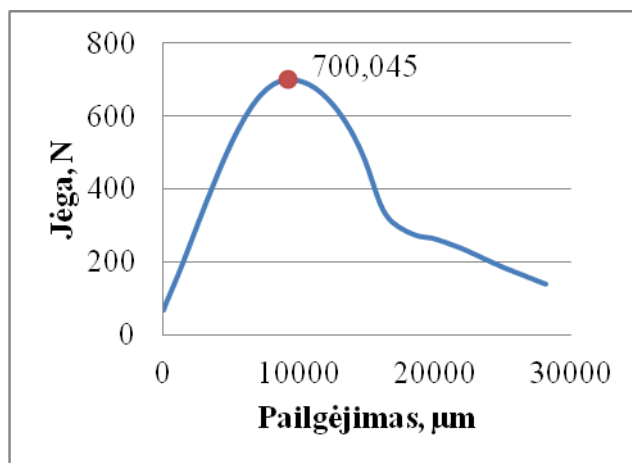
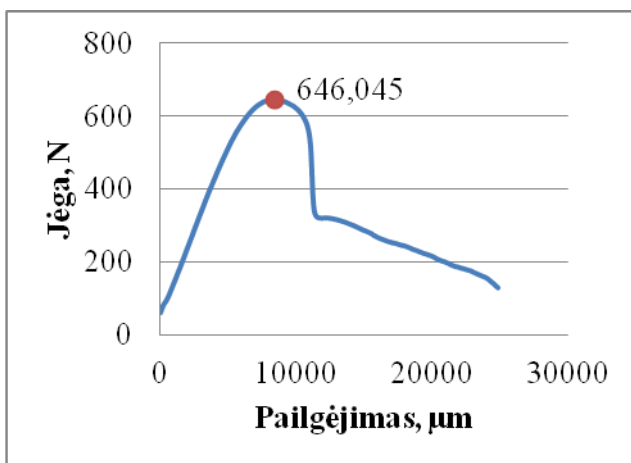


**Priedo kiekis 4 %.**

Greitis: 50 mm/min.

Greitis: 500 mm/min.





**Priedo kiekis 5 %.**

Greitis: 50 mm/min.

Greitis: 500 mm/min.

