

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

(21) Paraiškos numeris: **2023 517**  
(22) Paraiškos padavimo data: **2023-04-14**  
(41) Paraiškos paskelbimo data: **2024-10-25**  
(45) Patento paskelbimo data: **2024-12-10**

(73) Patento savininkas:  
**Kauno technologijos universitetas, K. Donelaičio g. 73, 44249 Kaunas, LT**

(72) Išradėjas:  
**Ramunė RUTKAITĖ, LT**  
**Joana BENDORAITIENĖ, LT**  
**Laura PEČIULYTĖ, LT**  
**Dovilė LIUDVINAVIČIŪTĖ, LT**  
**Kęstutis BALTAKYS, LT**  
**Andrius GINEIKA, LT**

(74) Patentinis patikėtinis/atstovas:  
**Aušra PAKĖNIENĖ, 50, AAA Law, A. Goštauto g. 40B, Verslo centras „Dvyniai“, LT-03163 Vilnius, LT**

**LT 7114 B**

(54) Pavadinimas:  
**Termoplastinės celiuliozės acetato kompozicijos paruošimo būdas ir kompozicija**

(57) Referatas:

Išradimas atskleidžia termoplastinės celiuliozės acetato kompozicijos, turinčios neorganinių užpildų, gamybos būdą, kai šis būdas apima: celiuliozės acetato frakcionavimą; neorganinių užpildų dalelių sintezę iš silikagelio, kuris yra aliuminio fluorida gamybos atlieka, arba iš opokos uolienos; celiuliozės acetato granulių maišymą su neorganinio užpildo dalelėmis ir plastikliu; ekstrudavimą ir granuliavimą. Būdo etapai leidžia pagaminti termoplastines polimerų kompozicijas su geresnėmis lydalo takumo savybėmis, palengvinančiomis tolesnį kompozicijų iš biožaliavų perdirbimą. Būdo etapai leidžia sumažinti energijos poreikį ekstruzijos procesui, sumažinti ekstruduočių celiuliozės acetato kompozicijų standumą, panaudoti tvarias, lengvai prieinamas gamtines ir atliekų medžiagas.

## TECHNIKOS SRITIS

Išradimas yra susijęs su biologinių polimerinių kompozitinių medžiagų sritimi, ypač su termoplastinio celiuliozės acetato, turinčio neorganinius užpildus, gavimo būdu ir tokiu būdu gautomis kompozicijomis.

## TECHNIKOS LYGIS

Sintetiniai termoplastikai yra plačiai naudojami įvairiems tikslams dėl savo puikių mechaninių savybių, cheminio atsparumo ir ilgaamžiškumo. Tačiau tokių sintetinių polimerų trūkumas yra tas, kad gamtoje jie patys nesuyra, o juos deginant išsiskiria kenksmingos medžiagos.

Pastaruoju metu aplinkos taršos problema tapo didele socialine problema, todėl biologiškai skaidūs termoplastikai, kurie gamtoje gali visiškai suirti į nekenksmingas liekanas, aktyviai tiriami ir sulaukia susidomėjimo visame pasaulyje.

Celiuliozės dariniai, tokie kaip celiuliozė, celiuliozės esteriai ir celiuliozės eteriai, pastaruoju metu sulaukia didelio dėmesio kaip biomasės medžiagos, kurių pasaulyje pagaminama daugiausia ir kurios yra biologiškai skaidžios natūralioje aplinkoje. Celiuliozės acetatas yra vienas iš komercinių celiuliozės darinių, kuris yra labai kieta medžiaga, pasižyminti puikiu optiniu skaidrumu, bet prastu perdirbamumu, todėl apdorojant reikalinga didelė plastiklio koncentracija, nes modifikuotos celiuliozės terminioterminio skilimo ir lydymosi temperatūros yra labai artimos. Todėl liejimo kompozicija negali būti perdirbama termoplastiniu būdu, nebent būtų pridėta plastiklio. Dėl šios priežasties prieš perdirbant termoplastiniu būdu reikia įmaišyti tinkamo plastiklio. Tam gali būti naudojami įvairūs plastikliai. Tačiau didelės molekulinės masės plastiklių sunku rasti, todėl kaip celiuliozės acetato plastikliai buvo naudojami mažos molekulinės masės plastikliai, pirmenybę teikiant netoksiškiems ir su celiuliozės acetatu suderinamiems plastikliams.

Mineraliniai užpildai sėkmingai naudojami kaip polimerinių medžiagų savybių modifikatoriai ir vis dažniau tampa gera alternatyva sintetiniams pluoštams, tokiems kaip anglies, aramido, nailono arba stiklo pluoštai. Jie ne tik sumažina galutinio produkto kainą, bet ir pagerina tokius parametrus kaip: mechaninis stiprumas, terminis stabilumas ir atsparumas liepsnai, taip pat dielektrines savybes. Jų pridėjimas taip pat

turi įtakos polimero perdirbimui. Užpildas į polimerą gali būti įterpiamas įvairiais būdais, įskaitant įmaišymą į lydą, lydalo ekstruziją ir injekcinį liejimą. Mineraliniai termoplastų užpildai dažnai apima gamtines nuosėdines uolienas, tokias kaip kalcio karbonatas, žerutis, klinoptilolitas, ceolitai, kaolinas, silicio dioksidas, titano dioksidas arba diatomitas ir įvairios struktūros molio mineralai. Mineraliniai užpildai gali būti naudojami tiesiogiai arba apdorojus jų paviršių, priklausomai nuo polimero prigimtės.

Jų parametrų įvairovė apima jų tankį, kietumą, grūdelių dydį ir formą, vidinę struktūrą (porėtumą), kristališkumą, paviršiaus plotą, drėgmės (vandens) kiekį ir hidrofobiškumą. Šių užpildų struktūra apskritai nėra visiškai suderinama su polimerine matrica. Paviršiaus modifikavimas arba papildomas apdorojimas (smulkinimas, šlifavimas, cheminis apdorojimas arba paviršiaus modifikavimas, kalcinavimas) dažnai reikalingas, kad būtų gautos tinkamos savybės, leidžiančios efektyviai pasiskirstyti polimere ir susimaišyti. Tos pačios rūšies, bet skirtingos kilmės gamtiniai užpildai pasižymi sudėties įvairove, papildomų jonų nebuvimu arba intruzinių fazių buvimu. Taikant užpildus ar jų derinius polimeriniams kompozitams, reikia atsižvelgti į daugybę jų savybių, o kompozito tikslinės pagrindinės savybės ir funkcijos turėtų būti rodiklis, padedantis pasirinkti tinkamą medžiagą. Užpildai gali turėti įtakos išvaizdai, elektrinėms ir mechaninėms savybėms, tokioms kaip atsparumas smūgiams ir tempimui, dilimui ir nuovargiui.

Korėjos patento publikacijoje Nr. KR100912698B1 atskleidžiama biologiškai skaidi termoplastinė kompozicija, apimanti celiuliozės darinius ir bazinius neorganinius užpildus. Objektas yra susijęs su biologiškai skaidžios dervos kompozicija, apimančia celiuliozės darinį ir bazinį neorganinį užpildą, tiksliau, lydant ir perdirbant celiuliozės darinio ir bazinio neorganinio užpildo mišinį. Pagal gamybos būdą biologiškai skaidžios dervos apima celiuliozės darinį parinktą iš grupės susidedančios iš celiuliozės acetato, celiuliozės diacetato ir celiuliozės triacetato, kurio yra nuo 50 iki 90 masės dalių, papildomai apima nuo 10 iki 50 masės dalių plastikio, parinkto iš grupės, susidedančios iš triacetino, trietilo citrato ir glicerino; nuo 1 iki 5 masės dalių riebiškio - epoksidinto sojų aliejaus ir bazinį neorganinį užpildą, kurio yra nuo 10 iki 50 masės dalių. Be to, gamybos būdas apima maišymą ir lydalo apdorojimą, pridedant bent vieną bazinį neorganinį užpildą, parinktą iš grupės, susidedančios iš šarminių metalų karbonatų, šarminių žemių metalų karbonatų, trikalcio fosfato ir bazinių ceolitų. Pagrindinis išradimo trūkumas yra tas, kad esant didesniai neorganinio užpildo

kiekiui, kompozicijoje vyksta užpildo dalelių agregacija ir labai pablogėja mechaninės savybės.

Patentinės paraiškos publikacijoje Nr. WO2010084007A1 atskleidžiamos polimerų kompozicijos, turinčios neorganinius užpildus, ir jų gamybos būdas. Kompozicija, apimanti kaip kompozicijos komponentus a. daugiau nei 40 masės % bent vieno termoplastinio polimero, ir b. intervale nuo 5 iki 40 masės % mažiausiai vieno neorganinio priedo dalelių, kur parinktas priedas yra b1. bario sulfatas, ir b2. pasirinktinai kitas priedas ne bario sulfatas; bario sulfatas, kurio dalelės yra mažesnės nei 1  $\mu\text{m}$  ir sudaro ne mažiau kaip 50 % masės, skaičiuojant nuo visos bario sulfato masės, ir c. nuo 0 iki 20 masės % vienos ar kelių pagalbinių medžiagų. Be to, apibrėžtas tokios kompozicijos gavimo būdas, apimantis sekančias stadijas: (i) komponentų paruošimą; (ii) neorganinio bario sulfato dalelių priedo ir kitų priedų, parinktų iš grupės, susidedančios iš cinko sulfido, cinko oksido, silicio dioksido, talko, titano dioksido, kaolino, žėručio, aliuminio oksido, aliuminio hidroksido, magnio oksido, hidrotalcito, kalcio karbonato, dolomito, aliuminio fosfato arba dviejų ar daugiau jų derinio įkorporavimą; (iii) pasirinktinai papildomą apdorojimą. Pagrindinis išradimo trūkumas yra tas, kad kompozicijoje naudojami sintetiniai ir toksiški organiniai priedai, gaunami iš naftos, siekiant padengti daleles ir išvengti bario sulfato dalelių sukibimo bei gauti termiškai apdorojamas kompozicijas.

Šis išradimas yra skirtas pašalinti aukščiau išvardintus trūkumus ir sukurti papildomų pranašumų, palyginti su ankstesniais metodais.

### TRUMPAS IŠRADIMO APRAŠYMAS

Šis išradimas susijęs su ekologiškos termiškai perdirbamos termoplastinės celiuliozės acetato kompozicijos, kurioje naudojamos neorganinio užpildo dalelės, gamybos būdu. Neorganiniai užpildai sintetinami naudojant silikagelį, kuris yra aliuminio fluorida gamybos atlieka, arba naudojant opokos uolieną.

Termoplastinės celiuliozės acetato kompozicijos gamybos būdas pagal išradimą susideda iš šių etapų:

- frakcionavimo, kai celiuliozės acetato (CA) žaliavos granulės frakcionuojamos, naudojant metalinių sietų sistemą;

- neorganinio užpildo sintezės ir smulkinimo, kai neorganinis užpildas sintetinamas dviejų pakopų sintezės būdu, apimančiu hidroterminį apdorojimą, po kurio kalcinuojamas ir malamas, kad gauti neorganinio užpildo daleles. Neorganinio užpildo dalelės sintetintos naudojant silikagelį, kuris yra aliuminio fluorida gamybos atlieka, arba naudojant opokos uolieną;

- maišymo, kai frakcionuotos CA granulės yra tolygiai sumaišomos su susintetintomis neorganinio užpildo dalelėmis ir plastikliu;

- sujungimo ir granuliavimo, kai maišymo etape gautas mišinys apdorojamas dviejų sraigtų ekstruderyje, kad būtų gautos termoplastinės celiuliozės acetato kompozicijos granulės.

Būdo etapai leidžia sumažinti termoplastinės celiuliozės acetato kompozicijos ekstruzijos procesui reikalingą energijos kiekį, taip pasiūlant energetiškai palankų ekstruzijos procesą. Termoplastinė celiuliozės acetato kompozicija pagal išradimą turi mažesnį standumą, todėl leidžia gauti kompozitus iš biožaliavų su kontroliuojamomis funkcinėmis savybėmis. Be to, neorganinio užpildo dalelių įterpimas leido gauti termoplastinius celiuliozės acetato ekstrudatus su geresnėmis lydalo takumo charakteristikomis, taip palengvinant tolesnį terminį kompozicijos perdirbimą.

## DETALUS IŠRADIMO APRAŠYMAS

Reikėtų suprasti, kad pateikiama daug konkrečių detalių, siekiant pateikti išsamų ir suprantamą išradimo įgyvendinimo varianto aprašymą. Tačiau šios srities specialistas supras, kad įgyvendinimo pavyzdžiai neriboja išradimo taikymo, kuris gali būti įgyvendintas be šių specialių nurodymų. Kad būtų išvengta klaidinimo, gerai žinomi metodai, procedūros ir komponentai nebuvo išsamiai aprašyti įgyvendinimo variante. Be to, šis aprašymas neturėtų būti laikomas apribojančiu išradimą tik pateiktais įgyvendinimo pavyzdžiais, o tik kaip vienu iš galimų išradimo įgyvendinimų.

Sutrumpinimai, naudojami išradimo aprašyme ir apibrėžtyje:

Celiuliozės acetatas - CA.

Neorganinis užpildas, susintetintas iš opokos uolienos - CO.

Neorganinis užpildas, susintetintas iš silikagelio - CS.

Polietilenglikolis 200 – PEG.

Triacetinas – TA.

Trietilcitratas – TEC.

Lydalo masinio takumo rodiklis – MFR.

Vienas iš išradimo aspektų yra ekologiškų termiškai perdirbamų celiuliozės acetato kompozicijų gavimo būdas, naudojant neorganinio užpildo daleles, susintetintas iš silikagelio arba opokos uolienos.

Metodas apima neorganinio užpildo dalelių, susintetintų naudojant silikagelį arba opokos uolieną, pridėjimą į celiuliozės acetatą, gaminant termoplastines celiuliozės acetato kompozicijas. Į celiuliozės acetato ir plastiklio mišinį įdėjus susintetintų užpildo dalelių gaunamos suderinamos termoplastinės polimerinės kompozicijos su pagerintomis lydalo takumo charakteristikomis, kurios palengvina tolesnį termoplastinės celiuliozės acetato kompozicijos terminį perdirbimą.

Silikagelis aprašyme ir apibrėžtyje yra atlieka, gaunama gaminant aliuminio fluoridą bet kuriais žinomais metodais.

Termoplastinės celiuliozės acetato kompozicijos gamybos būdas pagal išradimą susideda iš šių etapų:

- frakcionavimo, kai celiuliozės acetato CA žaliavos granulės frakcionuojamos naudojant metalinių sietų sistemą, kad būtų atskirtos ir gautos CA granulės, kurių dalelių dydis yra 0,16–0,63  $\mu\text{m}$ ;

- neorganinio užpildo sintezės ir smulkinimo, kai užpildas sintetinamas dviejų pakopų sintezės būdu, apimančiu hidroterminį apdorojimą, po kurio kalcinuojamas ir malamas, kad susidarytų neorganinio užpildo dalelės diapazone nuo 0,04 iki 100  $\mu\text{m}$ . Sintezės etape neorganinio užpildo dalelės yra sintetintos naudojant silikagelį arba opokos uolieną;

- maišymo, kai frakcionuotos CA granulės yra tolygiai sumaišomos su susintetintomis neorganinio užpildo dalelėmis ir plastikliu. Plastiklis yra parinktas iš: polietilenglikolio, triacetino, glicerolio, trietilcitrato arba jų derinio. Maišymo etape celiuliozės acetato koncentracija pageidautina yra 30-70 masės %, plastiklio koncentracija pageidautina 10-35 masės % ir neorganinio užpildo dalelių koncentracija pageidautina 5-20 masės %.

- sujungimo ir granuliavimo, kai maišymo etape gautas mišinys apdorojamas dviejų sraigtų ekstruderyje, kad būtų gautos termoplastinės celiuliozės acetato granulės. Sujungimo ir granuliavimo etape dviejų sraigtų ekstruderio temperatūra pageidautina yra 140-190 °C, o sraigto sukimosi greitis pageidautina 30-70 aps/min.

Kitas šio išradimo aspektas yra termoplastinės polimerinės kompozicijos gautos būdu pagal šį išradimą.

Pavyzdžiui, žaliavos kompozicijoms pagal išradimą gauti yra tokios:

- CA, kurio pakeitimo laipsnis yra 2,46.
- PEG, kurio vidutinė molekulinė masė yra 200 daltonų.
- TA, kuriame triacetino kiekis yra 99 %.
- TEC, kuriame trietilo citrato kiekis yra 98 %.
- Glicerolis, kuriame glicerolio kiekis yra 99,0 %.
- Kalcio hidroksidas, kuriame kalcio hidroksido kiekis yra 96,0 %.
- Silikagelis kaip aliuminio fluorida gamybos atlieka.
- Opokos uoliena, kurios granulių dydis yra 2–6 mm, o tankis 730 g/dm<sup>3</sup>.

Specifiniai išradimo būdo įgyvendinimo variantai:

Pagal vieną konkretų pavyzdį termoplastinio celiuliozės acetato kompozicijos gavimo būdas apima šiuos etapus:

– frakcionavimą, kai CA žaliavos granulės frakcionuojamos naudojant metalinių sietų sistemą, siekiant atskirti ir gauti CA granules, kurių dalelių dydis yra 0,16-0,63 μm.

- neorganinio užpildo sintezę ir smulkinimą, kai užpildas sintetinamas dviejų etapų sintezės metodu, kai po hidroterminio apdorojimo seka kalcinavimas. Pirmiausia silikagelis, kuriame yra 8-10 masės % fluorida jonų, defluorinamas taikant dinaminio defluorinimo metodą. Defluorinta medžiaga 2 valandas malama besisukančiame porcelianiniame rutuliniame malūne, tada milteliai sumaišomi su kalcio oksidu moliniu santykiu 1:1, perkeliama į slėginį reaktorių ir sumaišomi su distiliuotu vandeniu, kad gautųsi suspensija, kurios vandens ir kietųjų medžiagų santykis yra 4,5:1. Kalcio oksidas gaunamas, kalcinuojant kalcio hidroksidą 550 °C temperatūroje 1 valandą ir malant 0,5 min 950 aps/min, kad susidarytų nuo 0,05 iki 50 μm dydžio dalelės.

Hidroapdorojimas atliekamas be maišymo 200 °C temperatūroje 12 valandų. Gautas tarpinis produktas džiovinamas 105 °C temperatūroje iki pastovios masės. Be to, tarpinis produktas 2 valandas malamas besisukančiame porcelianiniame rutuliniame malūne ir 1 valandą kalcinuojamas 900 °C temperatūroje aukštatemperatūrinėje krosnyje, kad gauti CS daleles, kurių pagrindą sudaro volastonitas, fluoritas ir kuspidas. Po apdorojimo CS dalelių tankis yra 2,8738 g/cm<sup>3</sup>, paviršiaus plotas - 6856 cm<sup>2</sup>/g, o dalelių dydis - nuo 0,04 iki 100 μm, vidutinis skersmuo - 10,78 μm.

- maišymą, kai frakcionuotos CA granulės tolygiai sumaišomos su susintetintomis CS dalelėmis ir plastikliu, kai plastiklis parenkamas iš polietilenglikolio, triacetino, glicerolio, trietilcitrato arba jų derinio, naudojant reaktorių su mentiniu maišikliu besisukančiu 5000 aps/min greičiu ir purkštuvu, kurio purškimo greitis yra 10 litrų per valandą.

- sujungimą ir granuliavimą, kai maišymo etape gautas mišinys perdirbamas dviejų kartu besisukančių sraigčių ekstruderiu, sudarytu iš šešių segmentų cilindro, kurio ilgio ir skersmens santykis (L/D santykis) yra 40:1. Sraigto greitis nustatytas 40 aps/min, o dozavimo greitis - 0,11 kg per valandą. Temperatūra pirmame segmente, dozavimo zonoje buvo nustatyta 140 °C temperatūra, o visuose likusiuose segmentuose – 190 °C temperatūra.

Pagal kitą specifinį pavyzdį termoplastinės celiuliozės acetato kompozicijos gavimo būdas apima šiuos etapus:

- frakcionavimą, kai žaliavos CA granulės frakcionuojamos naudojant metalinių sietų sistemą, siekiant atskirti ir gauti CA granules, kurių dalelių dydis yra 0,16-0,63 μm.

- neorganinio užpildo sintezę ir smulkinimą, kai užpildas sintetinamas dviejų etapų sintezės metodu, kai po hidroterminio apdorojimo seka kalcinavimas. Pirma, opokos uoliena kaitinama 775 °C temperatūroje 2 valandas, kad suirtų kalcio karbonatas. Gauta medžiaga 2 valandas malama besisukančiame porcelianiniame rutuliniame malūne, po to milteliai sumaišomi su kalcio oksidu moliniu santykiu 1:1, perkeliama į slėginį reaktorių ir sumaišomi su distiliuotu vandeniu, kad gautųsi suspensija, kurios vandens ir kietųjų medžiagų santykis yra 4,5:1. Kalcio oksidas gaunamas kalcinuojant kalcio hidroksidą 550 °C temperatūroje 1 valandą ir malant 0,5 min 950 aps/min greičiu, kad susidarytų nuo 0,05 iki 50 μm dydžio dalelės.

Hidroterminis apdorojimas atliekamas 200 °C temperatūroje nemaišant 12 valandų. Gautas tarpinis produktas džiovinamas 105°C temperatūroje iki pastovios masės. Be to, tarpinis produktas 2 valandas malamas besisukančiame porcelianiniame rutuliniame malūne ir 1 valandą kalcinuojamas 900 °C aukštatemperatūrinėje krosnyje, kad gauti CO daleles, kurių pagrindas yra volastonitas, kvarcas ir larnitas. Po apdorojimo CO dalelių tankis yra 2,9762 g/cm<sup>3</sup>, paviršiaus plotas 9606 cm<sup>2</sup>/g, dalelių dydis yra 0,04–100 μm intervale, o vidutinis skersmuo – 10,92 μm.

- maišymą, kai frakcionuotos CA granulės tolygiai sumaišomos su susintetintomis CO dalelėmis ir plastikliu, kai plastiklis parenkamas iš polietilenglikolio, triacetino, glicerolio, trietilcitrato arba jų derinio, naudojant reaktorių su mentiniu maišikliu besisukančiu 5000 aps/min greičiu ir purkštuvu, kurio purškimo greitis yra 10 litrų per valandą.

- sujungimą ir granuliavimą, kai maišymo etape gautas mišinys perdirbamas dviejų kartu besisukančių sraigčių ekstruderyje, sudarytame iš šešių segmentų cilindro, kurio ilgio ir skersmens santykis (L/D santykis) yra 40:1. Sraigto greitis - 40 aps/min, o dozavimo greitis - 0,11 kg per valandą. Pirmame segmente, dozavimo zonoje, buvo nustatyta 140 °C temperatūra, o visuose likusiuose segmentuose – 190 °C temperatūra.

Buvo testuotos kompozicijų, gautų taikant konkrečius pirmąjį ir antrąjį išradimo būdo pavyzdžius, savybės.

Lydalo takumo savybių įvertinimas:

Sumaišytų arba ekstruduočių kompozicijų MFR buvo nustatytas pagal ISO1133 standarto A metodą, naudojant ekstruzinį plastomatį, kurio cilindro temperatūra 190 °C; masės apkrova 10 kg; antgalio skersmuo 2,095 mm, ilgis 8 mm; įkaitinimo laikas 5 min. Mėginys buvo nukertamas nustatytais laiko intervalais, kiekvieno mėginio bandymas buvo kartojamas ne mažiau kaip 5 kartus ir buvo apskaičiuojama vidutinė vertė. MFR buvo išreikštas gramais per 10 min.

Ekstruzijos parametrų nustatymas:

Pagal pirmąjį ir antrąjį išradimo būdo pavyzdžius gautų kompozicijų mėginiai buvo ekstruduojami naudojant dviejų kartu besisukančių sraigčių ekstruderį, sudarytą iš 6 segmentų cilindro, kurio ilgio ir skersmens santykis (L/D santykis) yra 40:1. Sraigto greitis nustatytas 40 aps/min, o dozavimo greitis buvo 0,11 kg per valandą. Pirmame

segmente, dozavimo zonoje, buvo nustatyta 140 °C temperatūra, o visuose likusiuose segmentuose – 190 °C temperatūra.

Mechaninių savybių įvertinimas:

Kaulo formos (IV tipo) 78 mm ilgio ir 2 mm storio ekstrudatų bandiniai, gauti pagal konkrečius pirmąjį ir antrąjį būdo pagal išradimą pavyzdžius, buvo gauti pagal ASTM D638 standartą, naudojant stūmoklinę injekcinio liejimo sistemą. Cilindro ir formos temperatūra buvo nustatyta 190 °C ir 20 °C atitinkamai. Visi mėginiai buvo injektuojami, kai injekcijos slėgis buvo 850 barų, o trukmė – 20 s, o po injekcijos slėgis - 200 barų, išlaikymo trukmė 20 s. Pagamintų bandinių mechaninės savybės buvo įvertintos pagal ASTM D638 standartą, naudojant tempimo bandymo mašiną. Atliekant visų bandinių tempimo bandymą tempimo greitis buvo 50 mm/min.

Kompozicijų, gautų taikant pirmąjį ir antrąjį būdo pagal išradimą pavyzdžius, lydalo takumo charakteristikos buvo palygintos su tuščiuoju mėginiu (be neorganinio užpildo) ir pateiktos 1 lentelėje.

1 lentelė. Termoplastinių celiuliozės acetato mišinių kompozicijų lydalo takumo charakteristikos

| Pavyzdys        | CA kiekis,<br>masės % | Plastiklio PEG<br>kiekis, masės % | Užpildas | Užpildo kiekis,<br>masės % | MFR,<br>g/10 min |
|-----------------|-----------------------|-----------------------------------|----------|----------------------------|------------------|
| CA65/PEG35      | 65                    | 35                                | -        | 0                          | 71,5 ± 0,3       |
| CA60/PEG35/CS5  | 60                    | 35                                | CS       | 5                          | 87,2 ± 0,1       |
| CA60/PEG35/CS5  | 55                    | 35                                | CS       | 10                         | 108,2 ± 0,4      |
| CA50/PEG35/CS15 | 50                    | 35                                | CS       | 15                         | 128,1 ± 0,3      |
| CA60/PEG35/CO5  | 60                    | 35                                | CO       | 5                          | 85,8 ± 0,4       |
| CA60/PEG35/CO10 | 55                    | 35                                | CO       | 10                         | 91,2 ± 0,2       |
| CA50/PEG35/CO15 | 50                    | 35                                | CO       | 15                         | 104,8 ± 0,2      |

Šie rezultatai rodo, kad pakeitus nuo 5 iki 15 masės procentų celiuliozės acetato neorganiniu užpildu, pagerėjo mišinių kompozicijų lydalo takumo charakteristikos. Lyginant celiuliozės acetato kompozicijas, turinčias CS ir CO daleles, MRF padidėjo atitinkamai 22,4-79,2 % ir 20-46,6 %. Neorganinių užpildų dalelių

įterpimas užtikrina termoplastinio celiuliozės acetato kompozicijoms geresnės lydalo takumo savybes, taip palengvinant tolesnį terminį perdirbimą.

Kompozicijų, gautų taikant pirmąjį ir antrąjį išradimo būdą pavyzdžius, ekstruzijos parametrų duomenys buvo palyginti su tuščiuoju mėginiu (be neorganinių užpildų) ir pateikti 2 lentelėje.

2 lentelė. Termoplastinių celiuliozės acetato kompozicijų ekstruzijos parametrų duomenys

| Pavyzdys       | CA kiekis, masės % | Plastikli o TA kiekis, masės % | Užpildas | Užpildo kiekis, masės % | SME, kJ/kg | Sukimo momentas, N*m |
|----------------|--------------------|--------------------------------|----------|-------------------------|------------|----------------------|
| CA65/TA35      | 65                 | 35                             | -        | 0                       | 871 ± 2    | 2,63 ± 0,04          |
| CA60/TA35/CS5  | 60                 | 35                             | CS       | 5                       | 826 ± 3    | 2,10 ± 0,02          |
| CA50/TA35/CS15 | 50                 | 35                             | CS       | 15                      | 705 ± 1    | 1,72 ± 0,03          |
| CA60/TA35/CO5  | 60                 | 35                             | CO       | 5                       | 816 ± 1    | 2,26 ± 0,03          |
| CA50/TA35/CO15 | 50                 | 35                             | CO       | 15                      | 574 ± 2    | 1,73 ± 0,03          |

Iš 2 lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad termoplastinės celiuliozės kompozicijų, turinčių neorganinius užpildus, specifinė mechaninė energija (SME) ir sukimo momentas yra mažesni. Lyginant celiuliozės acetato kompozicijas, turinčias CS ir CO dalelių, SME sumažėjo atitinkamai 5,2-19,1 % ir 6,3-34 %. Neorganinio užpildo dalelės modifikuoja termoplastinės celiuliozės acetato kompozicijas taip, kad ekstruzijos procesui būtų reikalingi mažesni energijos kiekiai, taip pasiūlant energetiškai palankų ekstruzijos procesą.

Kompozicijų, gautų taikant pirmąjį ir antrąjį būdą pagal išradimą pavyzdžius, ekstruduotų bandinių lydalo takumo ir mechaninės charakteristikos lyginamos su tuščiuoju mėginiu (be neorganinių užpildų) ir pateikiamos 3 lentelėje.

3 lentelė. Ekstruduotų termoplastinių celiuliozės acetato kompozicijų su neorganiniais užpildais lydalo takumo ir mechaninės charakteristikos

| Pavyzdys                      | CA65/TA35  | CA60/TA35/CS5 | CA50/TA35/CS15 | CA60/TA35/CO5 | CA50/TA35/CO15 |
|-------------------------------|------------|---------------|----------------|---------------|----------------|
| CA kiekis, masės %            | 65         | 60            | 50             | 60            | 50             |
| Plastiklio TA kiekis, masės % | 35         | 35            | 35             | 35            | 35             |
| Užpildas                      | -          | CS            | CS             | CO            | CO             |
| Užpildo kiekis, masės %       | 0          | 5             | 15             | 5             | 15             |
| MFR, g/10 min                 | 63,2 ± 0,1 | 74,9 ± 0,2    | 161,5 ± 0,7    | 77,0 ± 0,2    | 127,8 ± 0,5    |
| Youngo modulis, MPa           | 812 ± 7    | 645 ± 6       | 260 ± 3        | 553 ± 7       | 93 ± 2         |
| Stipris tempiant, MPa         | 25,4 ± 0,7 | 18,9 ± 0,4    | 9,3 ± 0,9      | 18,7 ± 0,1    | 10,8 ± 0,4     |
| Ištiesa trūkimo metu, %       | 10,1 ± 0,3 | 11,2 ± 0,5    | 14,2 ± 0,4     | 12,2 ± 0,4    | 13,0 ± 0,2     |

Šie rezultatai rodo, kad abiejų tipų užpildai yra suderinami su celiuliozės acetatu ir pasirinktais plastikliais, todėl mechaninės savybės labai nepablogėja. Mėginiams su CS ir CO dalelėmis būdinga sumažėjusi Youngo modulio vertė, o didžiausias sumažėjimas - 88,55 % ir 67,98 % mėginiuose, kuriuose yra atitinkamai 15 % CO ir CS. Gautos termoplastinės celiuliozės acetato kompozicijos turi žymiai mažesnį standumą, būdingą kompozitams iš biožaliavų su kontroliuojamomis funkcinėmis savybėmis. Be to, pagerėja termoplastinių celiuliozės acetato kompozicijų, turinčių neorganinių užpildų dalelių, ekstrudatų lydalo takumo savybės, o tai palengvina tolesnį terminį perdirbimą.

Išradime pateikiamos termoplastinės celiuliozės acetato kompozicijos:

- su pagerintomis lydalo takumo savybėmis, palengvinančiomis tolesnį terminį perdirbimą.
- leidžiančios sumažinti energijos sąnaudas ekstruzijos procesui, tokiu būdu pasiūlant energetiškai palankų esumaišymo procesą.
- su skirtingomis standumo savybėmis, taip leidžiant pasiekti kompozicijas iš

biožaliavų su kontroliuojamomis funkcinėmis savybėmis.

- leidžiančios eksploatuoti tvarias, lengvai prieinamas gamtines ir atliekų medžiagas. Taigi leidžiančias pasiekti ekonominį ir aplinkosauginį poveikį.

Nors šiame išradimo aprašyme išvardyta daugybė charakteristikų ir privalumų, taip pat konstrukcinių detalių ir požymių, aprašymas pateikiamas kaip išradimo įgyvendinimo pavyzdys. Nenukrypstant nuo išradimo principų, detalės, ypač jų forma, dydis ir išdėstymas, gali būti keičiami, atsižvelgiant į plačiausiai suprantamą apibrėžties punktuose vartojamų sąvokų ir apibrėžimų reikšmę.

**IŠRADIMO APIBRĖŽTIS**

1. Termoplastinės celiuliozės acetato kompozicijos, apimančios celiuliozės acetatą ir plastikį, gamybos būdas, kur būdas apima CA žaliavos frakcionavimą ir granulių gavimą, tolygų CA granulių sumaišymą su plastikliu, CA granulių ir plastiklio mišinio sujungimą ir CA granulių bei plastiklio granuliavimą, **b e s i s k i r i a n t i s** tuo, kad būdas taip pat apima neorganinio užpildo sintezę, kad būtų gautos neorganinio užpildo dalelės, ir neorganinio užpildo dalelių naudojimą maišymo su CA granulėmis ir plastikliu etape, kur sintezės etapą sudaro neorganinio užpildo hidroterminis apdorojimas, kalcinavimas ir malimas, kad būtų gautos dalelės.

2. Būdas pagal 1 punktą, kur neorganinio užpildo dalelės yra gautos iš silikagelio, kur silikagelis yra aliuminio fluorida gamybos atlieka.

3. Būdas pagal 1 punktą, kur neorganinio užpildo dalelės yra gautos iš opokos uolienos.

4. Būdas pagal bet kurį iš 1-3 punktų, kur neorganinio užpildo dalelių dydis yra 0,04 – 100 µm intervale.

5. Būdas pagal bet kurį iš 1-4 punktų, kur termoplastinės celiuliozės acetato kompozicijos gavimo būde celiuliozės acetato kiekis yra 30-70 masės %, neorganinio užpildo dalelių kiekis yra 5-20 masės % ir plastiklio kiekis yra 10-35 masės %.

6. Būdas pagal bet kurį iš ankstesnių punktų, kur plastiklis yra parinktas iš polietilenglikolio, triacetino, glicerolio ir trietilcitrato arba jų derinio.

7. Būdas pagal bet kurį iš ankstesnių punktų, kur dviejų sraigčių ekstruderio, naudojamo CA granulėms su plastikliu ir užpildo dalelėmis tolygiai sujungti, temperatūra yra 140-190 °C, o sraigto sukimosi greitis - 30-70 aps./min.

8. Termoplastinė celiuliozės acetato kompozicija, gauta būdu pagal bet kurį iš ankstesnių punktų.