

RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE
Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte
Polimērmateriālu institūts

Agnese GRIGALOVIČA

Doktora studijas programmas „Materiālzinātne” doktorante

**POLIOKSIMETILĒNU, ETILĒNA-OKTĒNA KOPOLIMĒRU UN
NANO CINKA OKSĪDA KOMPOZĪCIJU
STRUKTŪRA UN ĪPAŠĪBAS**

Promocijas darba kopsavilkums

Zinātniskais vadītājs:

Dr.sc.ing. J.Zicāns

Rīga 2015

UDK 678.01(043.2)

Gr 530 p

Grigaloviča A. Polioksimetilēnu, etilēna-oktēna kopolimēru un nano cinka oksīda kompozīciju struktūra un īpašības. Promocijas darba kopsavilkums.- Rīga: RTU, 2015.- 32.lpp

Iespiests saskaņā ar RTU Polimērmateriāla institūta un Polimēru materiālu tehnoloģijas katedras 2015.gada 5.februāra lēmumu, protokols Nr. 15-3.

Promocijas darbs izstrādāts ar:

Eiropas Sociālā fonda atbalstu projektā „Atbalsts RTU doktora studiju īstenošanai”.

Eiropas Sociālā fonda atbalstu projektā 2013/0017/1DP/1.1.1.2.0/13/APIA/VIAA/063 „Nanostrukturēto elektropasīvo polimēru kompozītmateriālu ekspluatācijas īpašību izpēte,,



IEGULDĪJUMS TAVĀ NĀKOTNĒ

ISBN 978-9934-507-87-8

PROMOCIJAS DARBS
IZVIRZĪTS INŽENIERZINĀTŅU DOKTORA GRĀDA IEGŪŠANAI
RĪGAS TEHNISKAJĀ UNIVERSITĀTĒ

Promocijas darbs inženierzinātņu doktora grāda iegūšanai tiek publiski aizstāvēts 2015. gada.3. jūnijā plkst.13.00. Rīgas Tehniskās universitātes Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātē, Paula Valdena ielā 3, 272. auditorijā.

OFICIĀLIE RECENZENTI

Profesors, Dr. h. phys. Māris Knite
Tehniskās fizikas institūts, Rīgas Tehniskā universitāte

Dr.sc.ing. Egils Plūme
Polimēru mehānikas institūts, Latvijas Universitāte

Dr.chem. Bruno Andersons
Latvijas Valsts Koksnes ķīmijas institūts

APSTIPRINĀJUMS

Apstiprinu, ka esmu izstrādājusi doto promocijas darbu, kas iesniegts izskatīšanai Rīgas Tehniskajā universitātē inženierzinātņu doktora grāda iegūšanai. Promocijas darbs nav iesniegts nevienā citā universitātē zinātniskā grāda iegūšanai.

Agnese Grigaloviča

Datums.....

Promocijas darbs uzrakstīts latviešu valodā, tā apjoms 193 lappuses. Darbs satur 134 attēlus, 25 tabulas un 17 vienādojumus. Literatūras sarakstā izmantoti 102 literatūras avoti.

PATEICĪBA

Izsaku visdziļāko pateicību promocijas darba zinātniskajam vadītājam Dr.sc.ing. Jānim Zicānam, un zinātniskajiem konsultantiem Dr.sc.ing. Prof. Remo Merijs Meri un Prof. Dr.habil.s.ing. Mārtiņam Kalniņam par motivāciju, palīdzību, pacietību un veltīto laiku darba izstrādes laikā.

Liels paldies visiem RTU Polimērmateriāla institūta kolēģiem, kas mani gan praktiski, gan morāli atbalstīja promocijas darba izstrādes laikā.

Izsaku pateicību RTU Neorganiskās ķīmijas institūtam, LU Cietvielas fizikas institūtam, RTU Vispārīgās ķīmijas tehnoloģijas institūtam, Kaseles universitātei (Vācija) un Bulgārijas Zinātņu akadēmijas Mehānikas institūtam par sadarbību darba izstrādes procesā.

Vissirsnīgākais paldies manai ģimenei par nenovērtējamo atbalstu!

Agnese Grigaloviča

SATURS

LIETOTIE SAĪSINĀJUMI.....	6
DARBA VISPĀRĒJS RAKSTUROJUMS	7
Ievads	7
Problēmas nostādnes.....	7
Darba mērķis.....	8
Darba uzdevumi	8
Darba zinātniskā novitāte.....	8
Darba praktiskā nozīme	9
Aizstāvāmās tēzes	9
Darba sastāvs un apjoms.....	9
Darba aprobācija un publikācijas.....	9
PROMOCIJAS DARBA ĪSS SATURS	9
Literatūras apskats	9
Metodiskā daļa.....	10
Rezultāti un to izvērtējums	13
1. Izgatavošanas tehnoloģija.....	13
2. Kompozīciju morfoloģija	13
3. Diferenciāli skenējošā kalorimetrija un dinamiski mehāniski termiskā analīze	15
4. Mehāniskās īpašības	16
5. Reoloģiskās īpašības	19
6. Barjerīpašības.....	21
7. POM/EOK nanokompozīcijas - ZnO ietekme	22
8. POM matricas kompozīciju ilgmūžības pētījumi	25
Secinājumi	27
DARBA APROBĀCIJA.....	29
Publikācijas.....	29
Starptautiskās konferences.....	30

LIETOTIE SAĪSINĀJUMI

E17	- etilēna α -oktēna kopolimērs „Engage 8540”
E38	- etilēna α -oktēna kopolimērs „Engage 8200”
EOK	- etilēna α -oktēna kopolimērs
P3	- polioksimetilēns „Kocetal 300”
P9	- polioksimetilēns „Kocetal 900”
POM	- polioksimetilēns
UV	- ultravioletais starojums
ZnO	- cinka oksīds
η	- viskozitāte
A	- triecienizturība
D	- difūzijas koeficients
E	- elastības modulis
E''	- zuduma modulis
F	- spēks
G'	- kausējuma krājuma modulis
G''	- kausējuma zuduma modulis
I	- deformācija
KI	- kausējuma indekss
Δm	- masas izmaiņas
n_{tec}	- tecēšanas indekss
P	- caurlaidība
S	- šķīdības koeficients
$\tan\delta$	- zuduma leņķa tangens
$\gamma\bullet$	- bīdes ātrums
τ	- bīdes spriegums
χ	- kristalizācijas pakāpe
ϵ_B	- sagraušanas deformācija
ϵ_Y	- tecēšanas deformācija
σ_B	- sagraušanas spriegums
σ_Y	- tecēšanas spriegums

DARBA VISPĀRĒJS RAKSTUROJUMS

Ievads

Mūsdienās arvien pieaug pieprasījums pēc polimēru materiāliem ar plašu lietošanas un tehnoloģisko īpašību spektru. Vieni no perspektīvākajiem ir termoplastiski polimērkompozīti, kuros savstarpēji savietoti divi vai vairāki pēc ķīmiskās un fizikālās dabas atšķirīgi polimēri. Rezultātā izdodas iegūt daudzfunkcionālas sistēmas ar specifiskām īpašībām, kā arī rādītājiem, kas pārsniedz katrai komponentei atsevišķi raksturīgos.

Polioksimetilēns (POM), kā viens no svarīgākajiem inženiernozīmes polimēriem, pateicoties augstiem mehānisko īpašību rādītājiem, zemam berzes koeficientam pret metāliem, labai dimensiju stabilitātei un ķīmiskajai noturībai ir perspektīvs matricas materiāls kompozītu veidošanai. Iespējams, ka mērķtiecīgi savietojot salīdzinoši stingro POM ar elastomēriem var iegūt sistēmas ar interesantu stiprības-deformācijas īpašību kopumu, uzlabotām termiskām īpašībām, barjerīpašībām u.c. Pievienojot nanoizmēru daļiņas, varētu uzlabot atsevišķas kompozīta ekspluatācijas īpašības, pie daudz mazāka pildvielas satura nekā klasisko kompozītu gadījumā.

Ņemot vērā, ka POM kompozīcijas ar elastomēriem līdz šim pētītas tikai ierobežotā sastāva diapazonā un analizēts šaurs šo kompozīciju īpašību loks, promocijas darbā plašā komponentu masu attiecību diapazonā tiek veidoti un pētīti POM un elastomēra - etilēna α -oktēna kopolimēra (EOK) kompozīti. Analizēta jaunizveidoto kompozītu struktūru raksturojošo parametru saistība ar kompozītu kvazistatiskajām un dinamiskajām mehāniskajām īpašībām, gāzu caurlaidību un sorbciju, termiskajām un reoloģiskajām īpašībām u.c. Izvērtējot jaunizveidoto daudzfunkcionālo sistēmu īpašības, POM/EOK kompozīti modificēti ar nanolīmeņa cinka oksīdu, nolūkā mazināt berzes koeficientu un palielinātu ultravioletā starojuma izturību.

Problēmas nostādnes

Polioksimetilēns (POM) tiek izmantots termoplastisku kompozītmateriālu veidošanai, pateicoties tā augstajiem stiprības-deformācijas rādītājiem, kā arī nelielajam berzes koeficientam pret metālu. Tiek veidoti POM matricas kompozīti, kas satur gan termoplastiskus polimērus (poliuretāns, polietilēns u.c.), gan neorganiskas pildvielas (oglekļa nanocaurulītes, cinka oksīdu, titāna dioksīdu, mālus u.c.). Rezultātā iegūst kompozītus ar augstu superelastību, termisko stabilitāti, izturību pret ultravioleto starojumu u.c..

Līdz šim veiktie POM kompozītmateriālu pētījumi ir ierobežoti: aplūkots tikai neliels termoplastisko ko-komponentu klāsts, pētītas ierobežota sastāva kompozīcijas. Maz pētījumu veltīts trīskomponentu sistēmām. Trūkst pētījumu arī par POM/elastomēru kompozīciju

(1) reoloģiskajām īpašībām, (2) gāzu un šķīdinātāju tvaiku sorbcijas īpašībām, kā arī (3) tehnoloģisko un ekspluatācijas īpašību atkarību nanolīmeņa pildvielas ietekmē.

Darba mērķis

Pētījuma mērķis ir veidot atšķirīgas dabas polioksimetilēnu (POM) un etilēna α -oktēna kopolimēru (EOK) termoplastiskus kompozītus, kā arī ZnO nanodaļiņas saturošu POM-EOK sistēmas; pētīt to struktūras un īpašību kopsakaru.

Darba uzdevumi

1. Aprobēt un izstrādāt atšķirīgu polioksimetilēnu un etilēna-oktēna kopolimēru, kā arī cinka oksīda saturošu sistēmu iegūšanas tehnoloģisko procesu versijas un atbilstošo pētīšanas objektu izgatavošanas tehniskos risinājumus plašā komponentu satura diapazonā.
2. Pētīt kompozīciju sastāva un to tapšanas tehnoloģisko parametru ietekmi uz struktūru un stiprības-deformācijas, reoloģisko, termisko, barjeras, un citu īpašību rādītājiem, kā arī kompozīciju ilgmūžību.
3. Novērtēt ZnO ietekmi uz izvēlēto kompozīciju triboloģiskās īpašībām un stabilitāti pret ultravioleto starojumu.

Darba zinātniskā novitāte

1. Veikti pēc stiprības-deformācijas un reoloģiskajiem rādītājiem atšķirīgu komponentu (polioksimetilēnu (POM) un etilēna-oktēna kopolimēru (EOK)) saturošu kompozītu struktūru raksturojošo parametru un ekspluatācijas īpašību (stiprības-deformācijas, triboloģisko, reoloģisko, termisko, barjerīpašību u.c.) kompleksi pētījumi izmantojot modernu pētīšanas metožu klāstu visaptverošā komponentu satura diapazonā.
2. Novērots, ka POM/EOK kompozīcijām ir heterogēna struktūra ar izteiktu starpfāžu robežvirsmu. Molekulārā līmenī savietotu komponentu robežslāņu veidošanās nav novērota.
3. Konstatēts, ka pētīto īpašību rādītāju atkarību no komponentu tilpuma daļas nosaka kompozīta morfoloģija. Līdzīgas morfoloģijas gadījumos kompozīta stiprības-deformācijas īpašības un barjerīpašības atkarīgas no kristāliskās fāzes satura komponentēs. Kompozītu veidošanās procesos komponentes ietekmē viena otras kristalizācijas norisi.
4. Pierādīts, ka ZnO nanodaļiņu ievadīšana POM/EOK sistēmā būtiski neietekmē tās struktūru un stiprības deformācijas rādītājus. ZnO klātbūtne nodrošina zemākas berzes koeficientu vērtības pret tēraudu, augstāku kompozīta termisko stabilitāti un uzlabotu izturību pret ultravioleto starojumu.

Darba praktiskā nozīme

1. Izstrādāti tehnoloģiskie risinājumi polioksimetilēnu un etilēna-oktēna kopolimēru kompozīciju un POM un POM/EOK matricas nanokompozītu iegūšanai un pārstrādei.
2. Izvērtēta jauniegūto kompozīciju struktūra un tās ietekme uz svarīgākajām ekspluatācijas īpašībām.
3. Noskaidrots, ka pētītās POM/EOK un POM/EOK/ZnO kompozīcijas, atkarībā no komponentu satura, veido termoplastisku materiālu grupu ar plašu īpašību spektru.

Aizstāvāmās tēzes

1. Izmantojot pēc ķīmiskās uzbūves, fāzu saderības un stiprības-deformācijas īpašību rādītājiem atšķirīgus termoplastiskus polimērus kā komponentus, iespējams mērķtiecīgi vadīt kompozītsistēmu struktūras veidošanos un iegūt materiālus ar vēlamu stiprības-deformācijas, triboloģisko, barjerīpašību, termiskās un ultravioletās stabilitātes īpašību kompleksu.
2. Kompozīta morfoloģija, kā arī komponentu faktiskā kristāliskuma pakāpe, kas veidojas vienādas kompozīciju tapšanas priekšvēstures apstākļos, nosaka pētāmo kompozīciju kvazistatiskos un dinamiskos stiprības- deformācijas rādītājus, barjerīpašības, termisko stabilitāti un izturību agresīvās vidēs.

Darba sastāvs un apjoms

Promocijas darbs uzrakstīts latviešu valodā. Tas satur ievadu, literatūras apskatu, metodisko daļu, eksperimentālo daļu ar rezultātu apkopojumu un to izvērtējumu, secinājumus. Darba apjoms ir 193 lappuses, tajā ietverti 134 attēli, 25 tabulas, 17 vienādojumi, literatūras sarakstā izmantoti 102 informācijas avoti. Promocijas darbam pievienots 1 pielikums.

Darba aprobācija un publikācijas

Promocijas darba rezultāti aprobēti 7 pilna teksta publikācija (6 SCI publikācijās). Rezultāti prezentēti 26 starptautiskajās konferencēs ar mutiskiem un stenda referātiem.

PROMOCIJAS DARBA ĪSS SATURS

Literatūras apskats

Apskatā detalizēti raksturoti polioksimetilēns (POM) un etilēna oktēna kopolimērs (EOK) kā potenciāli polimērmateriāli kompozīciju izveidē un cinka oksīds kā neorganiska pildviela nanokompozītu izgatavošanā. Apkopotas polioksimetilēna kompozīciju veidošanas iespējas ar citiem termoplastiskiem polimēriem un neorganiskajām pildvielām. Apskatīta modificējošās komponentes ietekme uz struktūru, stiprības – deformācijas rādītājiem un citām ekspluatācijā nozīmīgām īpašībām. Pamatojoties uz literatūras apskata analīzi, secināts, ka

pētītas galvenokārt divkomponentu sistēmas, lielākoties aplūkojot to mehānisko īpašību izmaiņas ierobežota sastāva kompozīcijām. Ņemot to vērā, literatūrās apskata noslēgumā izvirzīts darba mērķis un veicamie uzdevumi.

Metodiskā daļa

Nodaļas pamatsaturu veido pētāmo kompozīciju īpašību noteikšanas metodes un nosakāmie raksturlielumi. Pētījumi galvenokārt, tika veikti ar RTU Polimērmateriālu institūta pieejamām iekārtām. Atsevišķas atsevišķi eksperimenti tika veikti sadarbībā ar RTU Vispārīgās ķīmijas tehnoloģijas institūtu, LU Cietvielas Fizikas institūtu, Kaseles universitāti (Vācija) un Bulgārijas Zinātņu akadēmijas Mehānikas institūtu.

Pētījumos par bināro kompozīciju komponentēm tika izmantoti: polioksimetilēni (POM, Kocetal 300 (P3) un Kocetal 900 (P9), kas atšķiras ar vidējo molekulmasu: P3- 84 Da, P9- 55 Da) un etilēna α -oktēna kopolimēri (EOK, DuPont Dow Elastomers, Engage 8200 (E38) un Engage 8540 (E17), atšķiras ar α -oktēna saturu: E38- 38 %, E17- 17 %). Nanokompozīciju izgatavošanai izmantoja ZnO, kas tika sintezēts sadarbībā ar RTU, Neorganiskās ķīmijas institūtu.

POM un EOK kompozīcijas plašā sastāva diapazonā (0/1, 0,95/0,05, 0,9/0,1, 0,8/0,2, 0,7/0,3, 0,5/0,5, 0,3/0,7, 0,1/0,9, 1/0) tika iegūtas izmantojot *Thermo ELECTRON CORPORATION* ko-rotējošu divgliemežu ekstrūderi – *PRISM TSE 16 TC*. Kompozīciju iegūšana ekstrūderī noris mehāniski samaisītajam materiālam caurplūstot 5 apsildes zonām temperatūru intervālā no 170 °C līdz 185 °C pie 70 apgr./min liela gliemežu rotācijas ātruma.

0,02 m.d. un 0,05 m.d. ZnO kompozīcijās ievadīti, izmantojot valču tipa maisītāju. POM matricas kompozīcijas iegūtas 170 °C temperatūrā, E17 matricas kompozīcijas 110 °C temperatūrā un E38 matricas kompozīcijas 80 °C temperatūrā.

Paraugus stiepes, lieces un triecienizturības īpašību pētījumiem izgatavoja ar spiedliešanu, izmantojot vertikālo spiedliešanas iekārtu *Minijector 55* ar trīs apsildes zonām. Apsildes zonu temperatūra POM un POM/EOK maisījumu iegūšanas gadījumā 180 °C - 185 °C -190 °C, EOK kompozīcijām 130 °C – 185 °C - 190 °C.

Paraugus krītošā svara triecienizturībai, barjerīpašības pētījumiem un reoloģisko īpašību noteikšanai izgatavoja ar presēšanu. Tika izmantota *Carver CH 4386* hidrauliskā galda prese. 190 °C temperatūrā zem 30 MPa slodzes iegūti 10 × 6 mm² plāksnīšveida paraugi ar biezumiem 0,2, 0,3, 1 un 2 mm, atkarībā no paredzētā pētījuma.

Struktūras pētījumi

POM un tā kompozīciju paraugu lūzuma virsmas struktūru tika pētīta izmantojot *Tescan Mira/LMU SEM-FIB TESCAN LYRA* un *CAMSCAN MV2300* skenējošos elektronmikroskopus (SEM).

Kompozīciju virsma pirms un pēc berzes koeficienta noteikšanas tika analizēta ar konfokālo skenējošo lāzermikroskopu *LEXT-OLS Series*.

Kompozīciju blīvums ρ (g/cm³) noteikts saskaņā ar LVS EN 1183 A, izmantojot hidrostatiskās svēršanas aprīkojumu *YDK 01 01* kombinācijā ar *Sartorius KB BA 100* elektroniskajiem svariem.

POM un tā kompozīciju spektri tika uzņemti absorbcijas apgabalā 650 cm⁻¹ - 4000 cm⁻¹. Izmantojot Furjē transformāciju infrasarkano spektrometru (FTIR) *Thermo Fisher Scientific, Nicolet 6700*.

Pētāmo kompozīciju kalorimetriskās īpašības (stiklošanās temperatūru T_{st} , kušanas sākuma temperatūru T_s , kušanas maksimālo temperatūru T_{kus} , kušanas beigu temperatūru T_b , kristāliskās daļas kušanas vai kristalizācijas siltuma efektu) noteica izmantojot *Mettler Toledo DSC1/200W* diferenciālo skenējošo kalorimetru. Testēšanas režīms – sildīšana-dzesēšana-sildīšana; pirmās sildīšanas intervāls – -100 °C – +200 °C; dzesēšanas intervāls – +200 °C – -100 °C; otrās sildīšanas intervāls – -100 °C – +200 °C; ar ātrumu – 10 °C/minūtē inertā vidē.

Struktūrdeformatīvo īpašību pētījumi

Bāzes komponentu un maisījumu kompozīciju dinamiski mehāniski termiskās īpašības liecē (lieces krājuma modulis E' , lieces zudumu modulis E'' , zudumu koeficients $\tan\delta$, stiklošanās temperatūra T_{st}) piespiedu svārstību režīmā (1 Hz) noteikta, izmantojot *Mettler Toledo DMA/SDTA861^e* iekārtu. Testēšanas parametri: temperatūras diapazons – -100 °C – +100 °C; sildīšanas ātrums 3 °C/min.

Stiprības-deformācijas rādītāju noteikšana

Stiepes un lieces īpašības (elastības modulis E , tecēšanas robežspriegums σ_y , tecēšanas deformācija ε_y , sagraušanas robežspriegums σ_B , sagraušanas deformācija ε_B , maksimālo robežspriegumu liecē σ_M) noteica, izmantojot *Zwick Roell* firmas universālo materiālu testēšanas iekārtu *BDO-FB020TN*.

Izejas komponentu un kompozīciju triecienizturība tika noteikta, izmantojot *Zwick 5102* iekārtu pēc *Šarpī* metodes 25 °C ± 2 °C and -160 °C, izmantojot veseri ar enerģiju 4 J.

Instrumentēto krītošā svara iekārtu *CEAST DAS FRACTOVIS/ DAS 16000*, 25 °C ± 2 °C, ar krītošā svara trieciena enerģiju 133 J.

Kausējumu reoloģisko īpašību noteikšana

Kompozīciju viskozitātes η , krājumu moduļa G' , zudumu moduļa G'' , bīdes sprieguma τ un bīdes ātruma $\dot{\gamma}$ vērtības tika noteiktas izmantojot *REOLOGICA StressTech NOVA* iekārtu, gan dinamiskās, gan stacionārās bīdes režīmos 180 °C, 190 °C un 200 °C temperatūrās.

Kompozīciju *kausējuma indekss* noteikts saskaņā ar LVS EN ISO 1133, izmantojot *IIIPT - AM* iekārtu, 190 °C un 2,16 kg slodzes.

Triboloģiskās īpašības

Kompozīciju berzes koeficients pret tēraudu tika noteikts, izmantojot *UMT-CETR* mikro/makro mehānisko īpašību noteikšanas iekārtu. Berzes koeficientu noteica pret nerūsējošā tērauda standarta ķermeni (diametrs 6,35 mm; garums 25,4 mm) zem priekšslodzes 20 N. Pētāmais paraugs tika nostiprināts uz kustīgas tērauda pamatnes, kas pārvietojas ar ātrumu 10 mm/s, mērījuma laiks 1200 s.

Barjerīpašību raksturlielumu noteikšana

Kompozīciju barjerīpašību raksturlielumu (difūzijas koeficientu D , caurlaidību P , šķīdības koeficientu S) noteikšanai izmantoja *IGA 002* sorbcijas iekārtu. Eksperimenti tika veikti 25 °C temperatūrā, mainot ūdens tvaika parciālo spiedienu diapazonā no 0 līdz 0,9. Paraugu biezums ~ 0,20 mm. Kompozīciju slāpekļa caurlaidība tika noteikta polimēru caurlaidības noteikšanai pielāgotu gāzes *hromotogrāfu ACME 6100 GC*, kas pieslēgts testēšanas difūzijas šūnai. Eksperimenti tika veikti 30 °C, kā difūzijas gāzi izmantojot slāpekli (N_2) un nesējgāzi hēliju (He). Gāzes plūsmai pakļautā parauga šķērsriezuma laukums 14,82 cm² un biezums ~0,30 mm.

Termiskās stabilitātes noteikšana

Komponentu un kompozīciju masas izmaiņas temperatūras pakāpeniskas paaugstināšanas laikā un destrūcijas produktu izdalīšanās tika mērītas, izmantojot termogravimetriskās analīzes iekārtu (TGA) *Mettler Toledo TGA1/SF*, kas savienota ar Furjē transformāciju infrasarkanu spektrometru (FTIR) *Thermo Fisher Scientific, Nicolet 6700*. Izmaiņas noteiktas temperatūru diapazonā no 25 °C līdz 600 °C pie sildīšanas ātruma 10 °C/min, mērījumus veicot N_2 atmosfērā. FTIR spektri tika uzņemti absorbcijas apgabalā 500 - 4000 cm⁻¹, ik pēc 6 sekundēm.

Apkārtējās vides simulācija

Kompozīciju ilgmūžība tika pētīta izmantojot klimata kontroles kameru *Q-Lab QUV*, kur paraugi 8 h izturēti UV starojumā 60 °C (starojuma intensitāte 0,76 W*m⁻²*nm⁻¹, mērīta pie viļņa garuma 340 nm); 4 h rasiņāti bez UV starojuma 50 °C ±3 °C. Kopumā eksperimenti

tika veikti 366 h, 672 h un 1344 h. Vides ietekme uz pētāmajām kompozīcijām tika novērtēta pēc stiepes „ σ - ϵ ” vērtību, kristāliskuma pakāpes, kā arī karbonil un hidroksil grupu absorbcijas intensitātes izmaiņām. Kompozīciju ilgmūžība agresīvās vidēs tika noteikta, izturot paraugus ūdens un hidrauliskās eļļas vidēs, istabas temperatūrā 20 °C. Paraugu masas un dimensiju izmaiņas, tika mērītas katru dienu līdz 7. dienai, pēc tam 14., 21. un 28. dienā. Vienlaikus noteiktas stiepes „ σ - ϵ ” un triecienizturības vērtību izmaiņas.

Rezultāti un to izvērtējums

Promocijas darba eksperimentālā daļā detalizēti izvērtēti bināru (POM/EOK) un trīskomponentu (POM/EOK/ZnO) polimērsistēmu struktūras raksturojumi un to saistība ar stiprības-deformatīvo īpašību, triecienizturības, barjerīpašību, reoloģisko, termisko un ilgmūžības īpašību rādītājiem.

1. Izgatavošanas tehnoloģija

POM/EOK kompozīcijas iegūtas izmantojot divgliemežu ekstrūderi, POM/EOK/ZnO nanokompozīcijas ar valcēšanas tehnoloģiju. Tehnoloģijas piemērotība tika novērtēta vadoties no stiprības deformācijas, blīvuma un kausējuma indeksa rādītāju izmaiņām.

Tika noteikts, ka

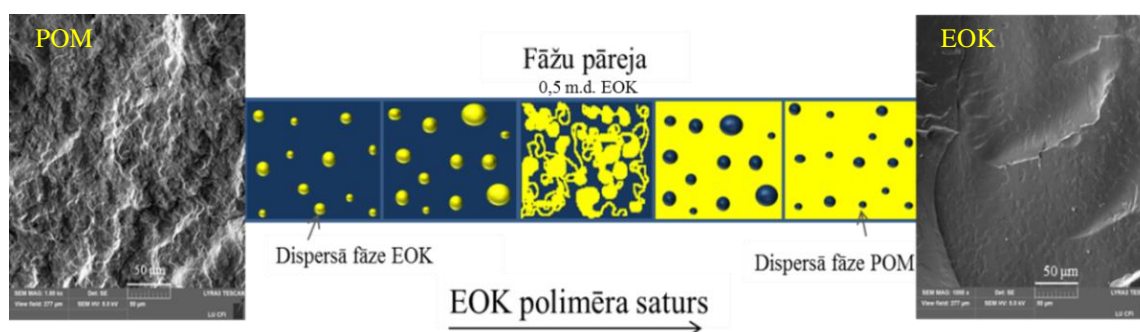
- temperatūras sadalījumam izmantotā ekstrūdera zonās jābūt 170-180 °C robežās, bet gliemežu rotācijas ātrumam 70 apgr./min.
- jārealizē divkārtējs kompozīcijas maisīšanas cikls; palielinot ekstrudēšanas cikla skaitu līdz 3, netika novēroti būtiskas izmaiņas īpašību vērtībās.
- valču tipa maisītājā maisīšana jānoris POM matricas kompozīcijām 170 °C temperatūrā, E17 matricas kompozīcijām 110 °C temperatūrā un E38 matricas kompozīcijām 80 °C temperatūrā aptuveni 8 min.

2. Kompozīciju morfoloģija

Temperatūrās, kuras ir ievērojami zemākas par komponentu stiklošanās pārejām, trieciena slodzes rezultātā kompozīts sabrūk pēc traušlā mehānisma ļoti nelielas elastīgās deformācijas rezultātā. Ir pamats uzskatīt, ka kompozīta lūzuma virsmas morfoloģija atspoguļo kompozīta morfoloģiju tilpumā. Darbā izmantotās komponentes ievērojami atšķiras ar lūzuma morfoloģiju. Polioksimetilēnam ir raksturīga augsti kristāliska materiāla morfoloģija, kur virsma ir raupja ar asām izteiktām malām. Savukārt EOK morfoloģija atšķirībā no POM ir ievērojami gludāka, kas raksturīga mazāk kristāliskiem

materiāliem/elastomēriem; uz tās novērojamas nelielas terases, kuru malas ir neskaidras, kā arī vietām triecienu rezultātā radušies viļņveida izliekumi.

Kompozīciju gadījumā, atkarībā no komponentu to sastāva, mainās dispersās fāzes daļiņu izmēri un izkliede. Tuvojoties fāžu pārejai, novēro dispersās fāzes daļiņu izmēru pieaugumu. Fāžu pārejas kompozīcijās, kurās nevar izšķirt dominējošo komponenti, novērojamas cauraustas struktūras. Shematiski šādas struktūras parādītas 1.att.



1.att. Shematisks attēlojums par viena polimēra disperģēšanos otra polimēra matricā

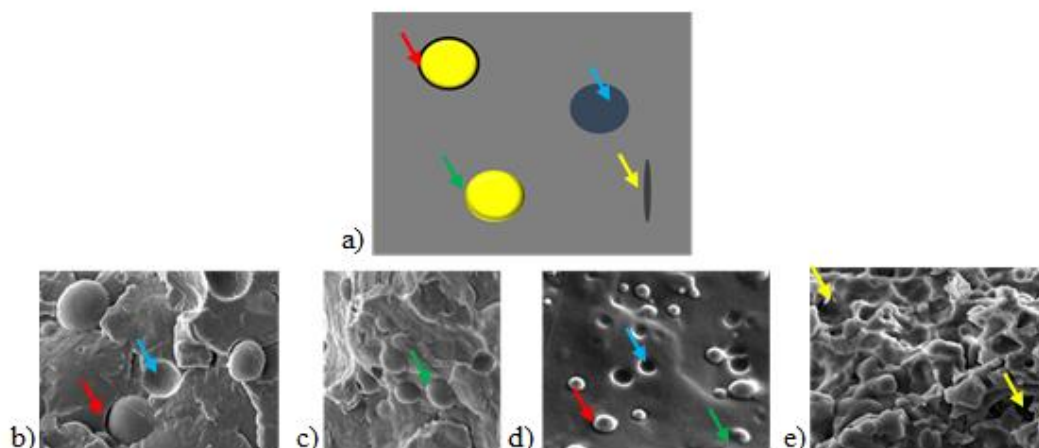
Izmantojot SEM attēlu apstrādes programmu „Image – Pro Plus” tika veikti dispersās fāzes daļiņu izmēru mērījumi. Tika noteikts vidējais daļiņu izmērs, kas atspoguļots 1. tabulā, kur redzams, ka POM matricas kompozīcijās, it īpaši P9, EOK dispersās fāzes daļiņu izmēri ir ievērojami lielāki. Jāpiemin, ka EOK daļiņu izmēru izkliede ir plašās robežās, kam par iemeslu ievērojami atšķirīgās komponentu kausējumu viskozitātes vērtības.

1. tabula

Dispersās fāzes daļiņu izmērs POM/EOK kompozīcijās

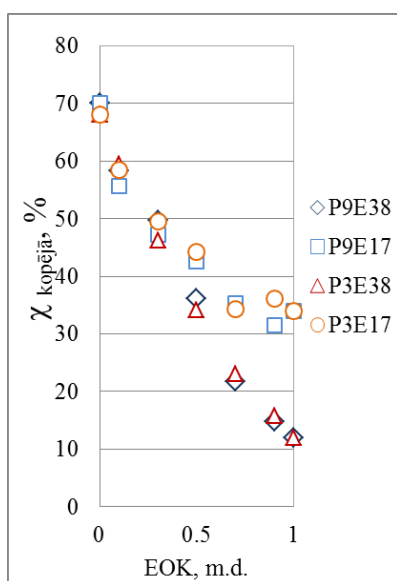
EOK, m.d.	d, μm			
	P3 E17	P9 E17	P3 E38	P9 E38
0,95/0,05	2,6	3,6	1,3	2
0,9/0,1	2,7	5,7	2,2	2,8
0,1/0,9	1,4	1,2	1,2	1,1

SEM mikrofotogrāfijas liecina, ka kompozīti praktiski visos gadījumos sagrūst pa fāžu robežvirsmu. SEM attēlos (2. att.) vērojamās spraugas starp daļiņu un matricu, iespējams, rodas gan matricas nelielas neatgriezeniskas deformācijas rezultātā (trausli sagraujot), gan kompozīcijas izgatavošanas laikā (tehnoloģiskie tukšumi); par tukšumu klātesamību liecina arī kompozīciju blīvuma vērtību novirze no teorētiskajām vērtībām. Kā liecina kompozīciju blīvuma mērījumi, palielinot EOK saturu, it īpaši diapazonā no 0,3 līdz 0,7 m.d., novērojamas eksperimentālo vērtību novirzes palielināšanās no teorētiskajām.



2. att. Dispersās fāzes mijiedarbība ar matricu: shematisks attēlojums (a), EOK daļiņas bez adhēzijas 0,9/0,1 kompozīcijā (b), EOK daļiņas niecīga adhēzija 0,9/0,1 kompozīcijā (c), POM daļiņu adhēzija 0,1/0,9 kompozīcijā (d) ar matricu un 0,5/0,5 kompozīcijā esošie tukšumi (e) (sarkana bulta- izteikta sprauga, zaļa- nav spraugas, zila- izkritusi daļiņa, dzeltena- tukšums)

3. Diferenciāli skenējošā kalorimetrija un dinamiski mehāniski termiskā analīze



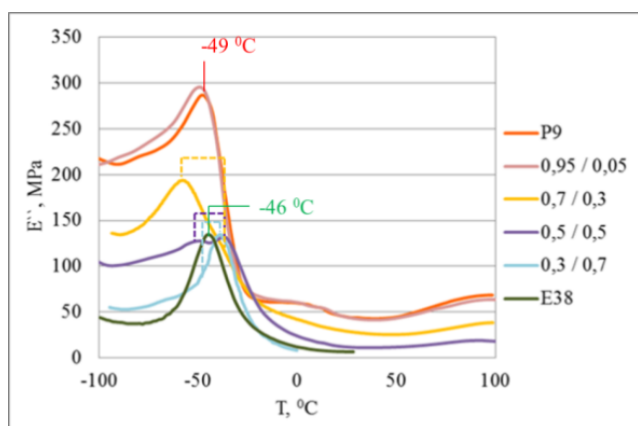
3. att. Kristālisko fāžu kopīgā kristāliskuma pakāpe atkarība no EOK satura

Kompozīciju struktūras izmaiņas pētītas ar DSC un DMTA metodēm, lai novērtētu sistēmas komponentu savstarpējo ietekmi uz kristālisko un amorfo daļu struktūrā.

Termoplastiski samaisot, POM un EOK veido atsevišķas nošķirtas fāzes. Palielinot EOK saturu kompozīcijā, būtiski tiek ietekmēta POM fāzes kušanas temperatūra (līdz 8 °C), savukārt EOK fāzes maksimālā kušanas temperatūra mainās ne vairāk kā 2 °C robežās. Turpretim vienas komponentes satura palielināšana kompozīcijā traucē otras komponentes kristalizāciju, proti komponentu kristāliskuma pakāpes samazinās (skat. 3. att.).

Pētāmo sistēmu komponentu T_{sr} vērtības attālinās viena no otras, palielinot EOK saturu, kas liecina par to heterogenitāti (piemēru skat. 4. att.).

Vienlaikus uzskatāmi redzams, ka atkarībā no komponentu sastāva, mainās relaksācijas pāreju intensitātes, līdz ar EOK satura palielināšanu: EOK raksturīgās relaksācijas pārejas intensitātes palielinās, bet POM atbilstošās samazinās. Tomēr jāpiemin, ka kompozīcijās novēro, ka POM un EOK relaksācijas procesi noris vienā temperatūru diapazonā, kas traucē izvērtēt gan katras komponentes relaksācijas pārejas izmaiņas, gan komponentu ietekmi vienai uz otru.

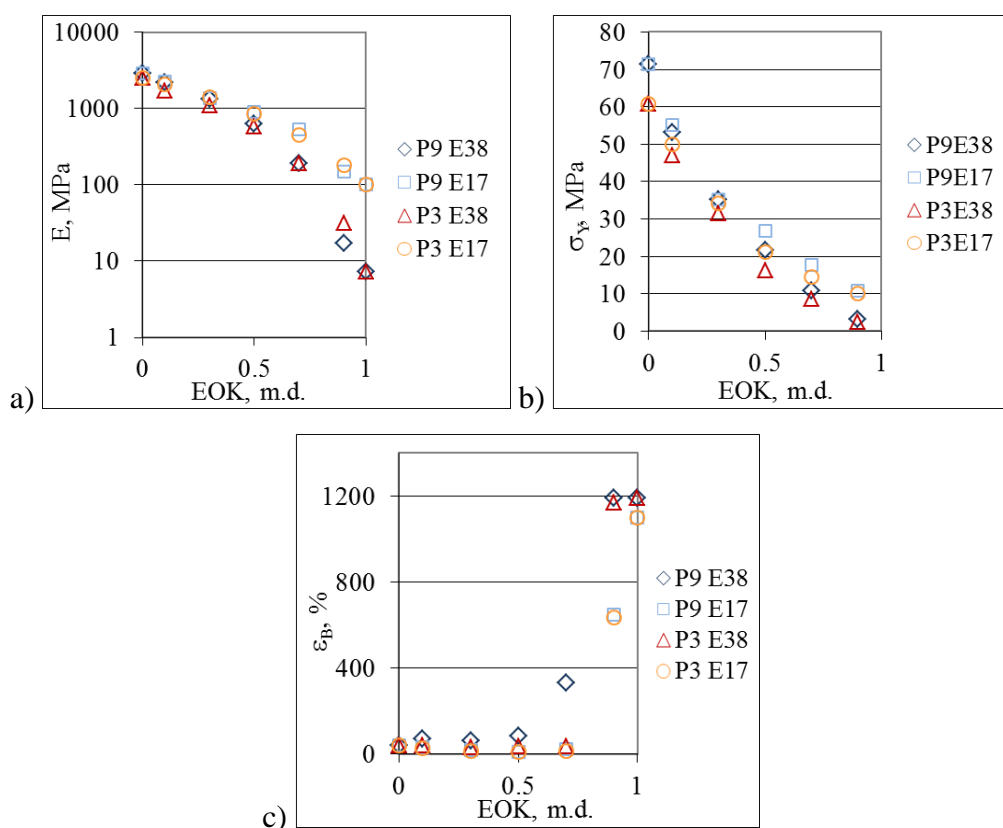


4. att. P3E38 kompozīciju zuduma moduļa vērtības

4. Mehāniskās īpašības

Jaunizgatavoto kompozīciju stiprības – deformācijas specifiku izvērtēta gan stiepes, gan lieces, gan triecienvēda slogojumos.

Konstatēts, ka palielinot EOK saturu kompozīciju elastības modulis un tecēšanas spriegums samazinās, bet sagraušanas deformācija palielinās, kas uzskatāmi parādīts 5. att.



5. att. Elastības moduļa (a), tecēšanas sprieguma (b) un sagraušanas deformācijas (c) vērtības POM/EOK kompozīcijām atkarībā no EOK satura

Šādas kompozīciju stiprības - deformācijas vērtību izmaiņas ietekmē struktūras rādītāji, t.sk., kristāliskuma pakāpe. Abas kristāliskākās komponentes P9 un E17 veido kompozīcijas ar augstākām elastības moduļa, kā arī tecēšanas un sagraušanas sprieguma

vērtībām. Turpretim P3 ar E38 raksturojas ar nedaudz augstākiem tecēšanas deformācijas rādītājiem. Fāzu inversijas apgabalā (0,3-0,7 m.d.) pazeminātās tecēšanas un sagraušanas deformācijas vērtības nosaka samazinātais kontaktvirsmas laukums starp savstarpēji nesavietojamajām POM un EOK fāzēm.

Kompozītmateriālu elastsiskās īpašības iespējams modelēt (6. att.), tam izmantojot Kernerera teorētisko modeli [1], pieņemot, ka matrica ir nepārtraukta ar sfēriskām dispersās fāzes daļiņām. Tas ļauj aprēķināt (1. vienādojums) kompozīciju stiepes elastības moduļa augšējās (pieņemot, ka matrica ir POM) un apakšējās (pieņemot, ka matrica ir EOK) robežvērtības, kur K_m - matricas tilpuma modulis, G_m -matricas bīdes modulis, kas aprēķināts pēc 2.un 3.vienādojuma.

$$E = \frac{9K_m G_m}{3K_m + G_m} \quad (1.)$$

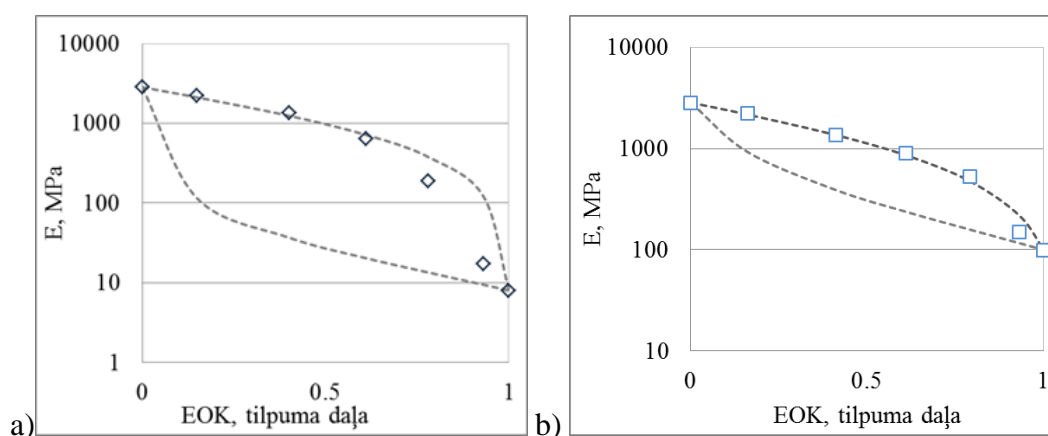
$$K = K_m + \frac{(K_f - K_m)\phi_f}{1 + (1 - \phi_f) \times \frac{K_f - K_m}{K_m + \frac{4}{3} * G_m}} \quad (2.)$$

$$G = G_m + \frac{(G_f - G_m)\phi_f}{1 + (1 - \phi_f) \times (G_f - G_m) \frac{6(K_m + 2G_m)}{5G_m(3K_m + 4G_m)}} \quad (3.)$$

kur m - matrica; f - dispersā fāze; ϕ – komponentu tilpuma daļa; $K_m = \frac{E_m}{3(1 - 2\nu_m)}$;

$K_f = \frac{E_f}{3(1 - 2\nu_f)}$; $G_m = \frac{E_m}{2(1 + \nu_m)}$; $G_f = \frac{E_f}{2(1 + \nu_f)}$; ν - Puasona koeficients (P3, P9- 0,35

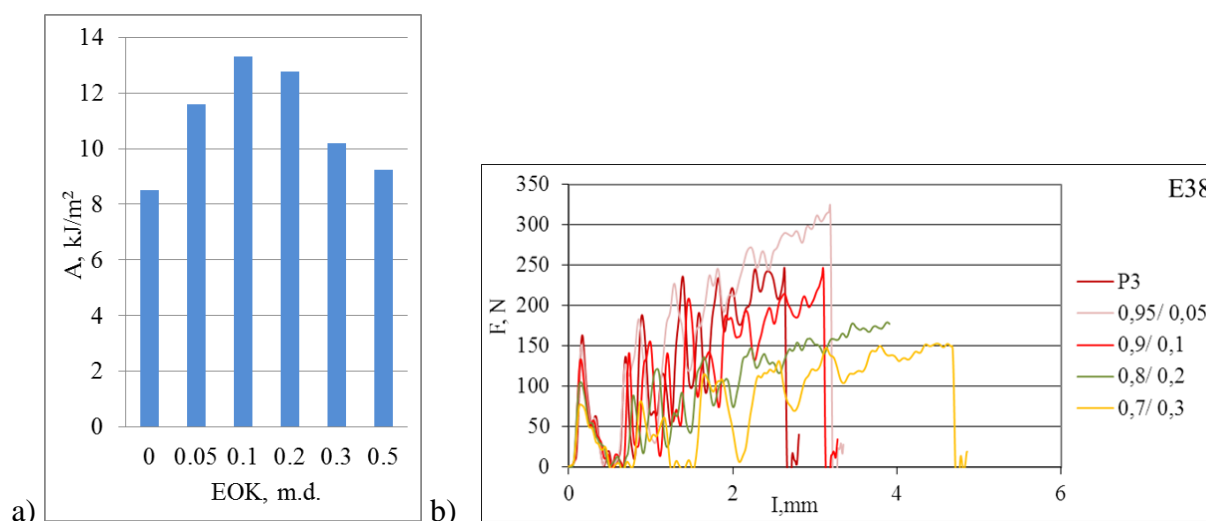
un E17, E38- 0,49).



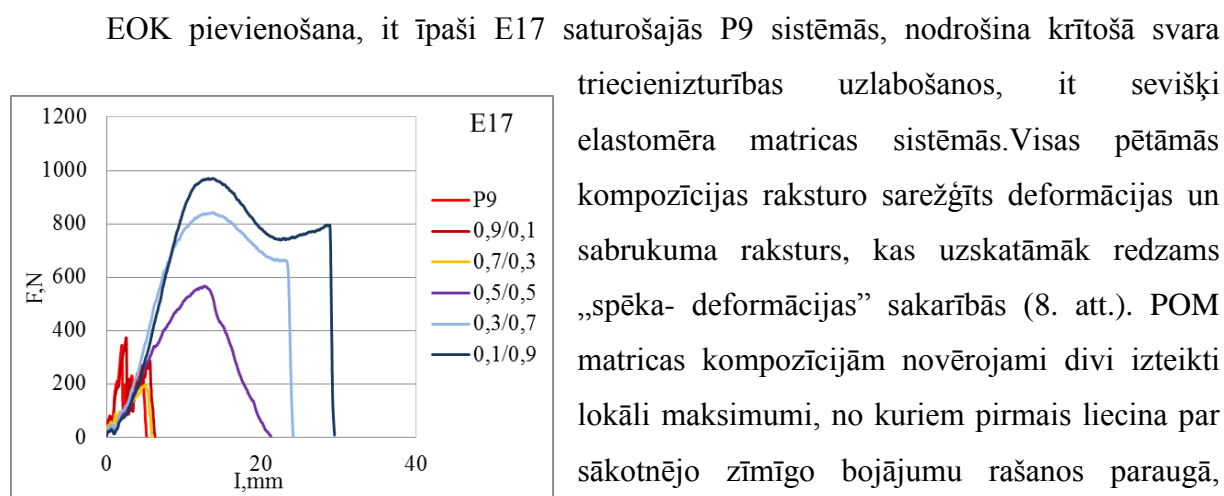
6.att. Elastības moduļu vērtības P9E38 (a), P9E17 (b) kompozīcijām atkarībā no EOK tilpuma satura, kur \diamond \square – eksperimentālās vērtības, --- teorētiskās robežvērtības saskaņā ar Kernerera modeli

Kompozīciju eksperimentālās un teorētiskās robežvērtības atspoguļotas 6. att. Kā redzams kompozīcijas, kas satur E17, fāžu pārejas intervāls ir nobīdīts augstāku EOK koncentrāciju virzienā

Vienlaikus konstatēts (7. att.), ka jau maza elastomēra daudzuma (0,05 m.d.) ievadīšana nodrošina būtisku pētāmo kompozīciju Šarpī triecienizturības pieaugumu (līdz pat 39 % mazāk kristālisko E38 saturošo P3 sistēmu gadījumā). Palielinoties elastomēra saturam, novēro plaisas izplatīšanās ceļa I , bet trieciena spēka F vērtību samazināšanos. Abu EOK gadījumā trieciena spēka vērtību samazināšanās ir līdzīga (līdz 39 % salīdzinot ar izejas POM vērtību), bet plaisas izplatīšanās ceļa vērtību palielināšanās ievērojami lielāka ir E38 saturošo kompozīciju gadījumā (līdz pat 77 % pie 0,3 m.d. E38 salīdzinājumā ar 19 % palielinājumu atbilstošā sastāva kompozīcijā ar E17).



7. att. Triecienizturības vērtības (a) un spēka- deformācijas (b) līknes P3E38 kompozīcijām istabas temperatūrā

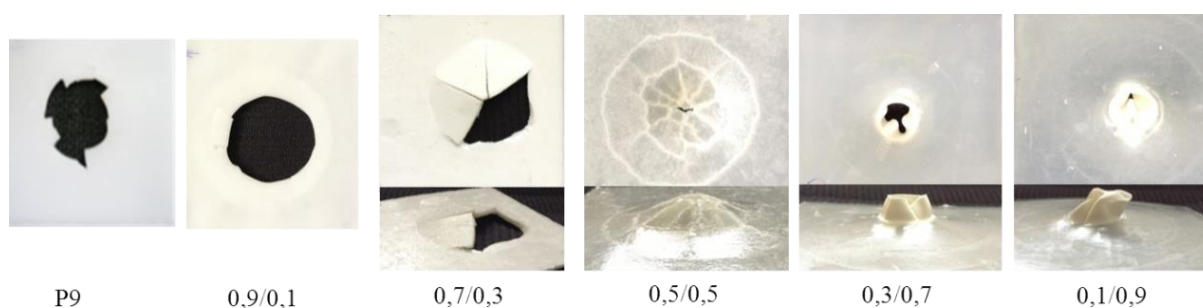


8. att. Krītošā svara spēka- deformācijas sakarības PE17 kompozīcijām

EOK pievienošana, it īpaši E17 saturošajās P9 sistēmās, nodrošina krītošā svara triecienizturības uzlabošanu, it sevišķi elastomēra matricas sistēmās. Visas pētāmās kompozīcijas raksturo sarežģīts deformācijas un sabrukuma raksturs, kas uzskatāmāk redzams „spēka- deformācijas” sakarībās (8. att.). POM matricas kompozīcijām novērojami divi izteikti lokāli maksimumi, no kuriem pirmais liecina par sākotnējo zīmīgo bojājumu rašanos paraugā, kamēr otrais – par noturīga plaisu tīkla izveidošanos, kam seko šo plaisu izplatīšanās, kas

novēd līdz parauga galīgam, bieži vien sprādziņveida, sabrukumam. Palielinot elastomēra saturu kompozīcijā līdz 0,3 m.d., svārstību intensitāte ievērojami samazinās, bet jau no 0,5 m.d. tās gandrīz izzūd, kas norāda gan uz sagraušanas rakstura maiņu, gan uz to, ka deformācija noris vienmērīgāk.

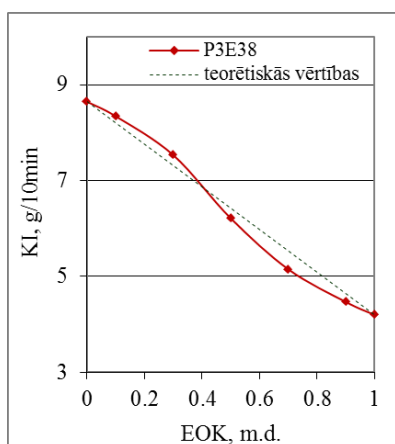
Paraugu fotogrāfijās (9.att.) uzskatāmi redzams, ka palielinot EOK saturu līdz 0,1 m.d., novēro trauslo sagrūšanu, bet ar mazāku plaisāšanas tendenci, salīdzinot ar POM. Pie lielāka elastomēra satura notiek sagrūšanas rakstura maiņa, izteiktāka kļūst tecēšana, par ko liecina deformācijas konusa izveidošanās un tā augstuma palielināšanās.



9.att. Kompozīciju krītošā svara deformācijas rakstura maiņa P9E38 atkarībā no EOK satura

5. Reoloģiskās īpašības

Kompozīciju kausējumu reoloģiskās īpašības ir noteicošās komponentu savietošanas procesā un tāpēc spēj lielā mērā ietekmēt kompozīta struktūru un mehāniskās īpašības, līdz ar



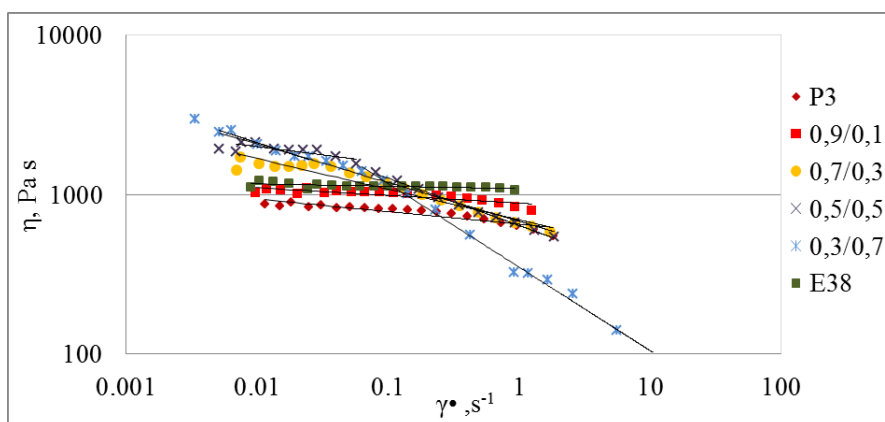
10. att. Kausējuma indeksa vērtības P3E38 kompozīcijai atkarībā no EOK satura

to bija interesanti aplūkot reoloģiskās īpašības, kurām ir noteicošā loma izgatavošanas/ pārstrādes procesa laikā. P3E38 reoloģiski īpašību detalizētāka analīze veikta, jo tiem bija labāka triecienizturība.

P3E38 kausējuma indeksa vērtības ar E38 saturu līdz 0,4 m.d. ir lielākas par aditīvajām. Palielinot EOK saturu kompozītā, kausējuma indeksa vērtības samazinās, tas visvairāk izpaužas kompozīcijā ar 0,7 m.d. EOK (10. att.). Ņemot vērā, ka KI vērtības ir apgriezti proporcionālas viskozitātēm, kā arī to, ka pozitīva viskozitātes nobīde no teorētiskajām vērtībām liecina par komponentu savstarpējo

mijiedarbību, bet negatīva nobīde liecina par vāju komponentu savietojamību, var secināt, ka kompozīcijām ar lielu EOK saturu ($> 0,4$ m.d.) mijiedarbība starp komponentēm ir lielāka nekā kompozīcijām ar mazu EOK saturu.

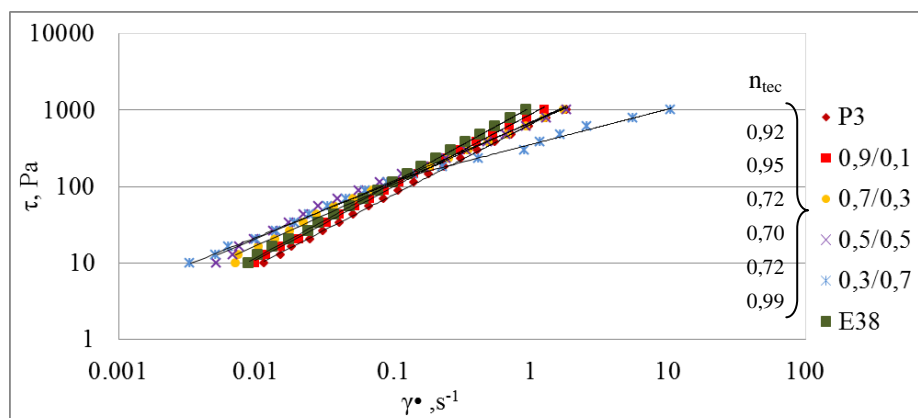
Kompozīciju viskozitātes (η) vērtības mainās atkarībā no komponentu satura un temperatūras, jo pie vienādas komponentu attiecības vājā komponentu savietojamība atstāj uz reoloģiskajām īpašībām vislielāko ietekmi, kas uzskatāmi redzams $\eta(\dot{\gamma})$ grafikos (11. att.).



11. att. Viskozitātes atkarība no bīdes ātruma pastāvīgas rotācijas režīmā 190 °C P3/E38 kompozīcijām

Kompozīciju bīdes sprieguma (τ) lineāras izmaiņas noteiktā bīdes ātruma ($\dot{\gamma}$) diapazonā logaritmiskajās koordinātēs, liecina par polimēru kausējuma plūsmas pseidoplastisko raksturu (12. att.). $\tau(\dot{\gamma})$ atkarību apraksta pakāpes vienādojums (4. vienādojums), kur tecēšanas indekss (n_{tec}) un konsistences mērs (K) ir konstantes.

$$\tau = K \dot{\gamma}^{n_{tec}} \quad (4.)$$



12. att. Bīdes sprieguma atkarība no bīdes ātruma stacionārā režīmā 190 °C P3E38 kompozīcijām

Pētāmās kompozīcijas ir vairāk jutīgas uz $\dot{\gamma}$ un temperatūras izmaiņām, atsevišķas kompozīcijas pētītajā $\dot{\gamma}$ uzrāda divus atšķirīgus lineārus apgabalus, līdz ar to, tās ir vairāk pseidoplastiskas, salīdzinot ar izejas komponentēm.

6. Barjerīpašības

Lai novērtētu pētāmo POM/EOK kompozītu izmantošanas iespējas iepakojumā, membrānās, aizsargpārklājumos tika veikti masas pārnese procesu pētījumi slāpekļa un ūdens tvaiku vidēs.

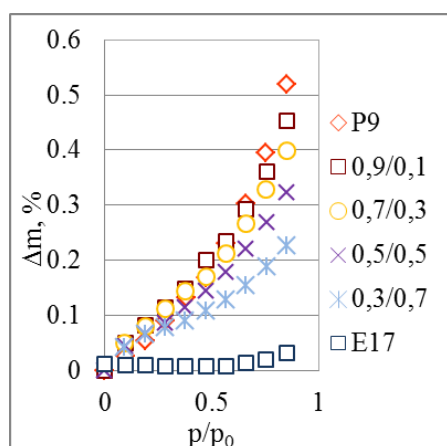
Līdz ar EOK pavienošānu kompozīcijā, palielinās gan caurlaidības koeficients, gan difūzijas ātrums (2. tabula). Jāpiemin, ka īpaši labi masas pārnese īpašību izmaiņas atkarībā no kristāliskuma pakāpes. Palielinot EOK saturu redzamas, ka P un D vērtības ir ievērojami augstākas, piemēram, kompozīcijas 0,9/0,1 (χ 56 %) un 0,7/0,3 (χ 47 %) P atšķiras par 20 reizēm.

2. tabula

P9E17 kompozīciju barjerīpašību parametri N_2 vidē

EOK, m.d.	30 °C		
	$P,$ ($cm^2/s * cmHg$) $*10^7$	$D, cm^2/s$ $*10^5$	$S,$ $1/cmHg$ $*10$
0	0,01	0,03	3,41
0,1	0,14	0,79	1,80
0,3	2,73	0,93	29,4
0,5	2,61	3,12	8,37
0,7	5,71	2,20	26,0
0,9	2,72	2,30	11,8
1	1,92	2,60	7,38

Izvērtējot apkārtējās vides relatīvā mitruma ietekmi uz POM/EOK kompozīciju barjerīpašībām, tika novērots, ka EOK ievadīšana būtiski ietekmē sorbētā difuzanta līdzsvara daudzumu kompozīcijās (13. att.), ievadot vien 0,1 m.d. P un D samazinās par 60 %. Tas tāpēc, ka šajā gadījumā liela ietekme ir materiāla - šķīdinātāja afinitātei, kā arī materiāla



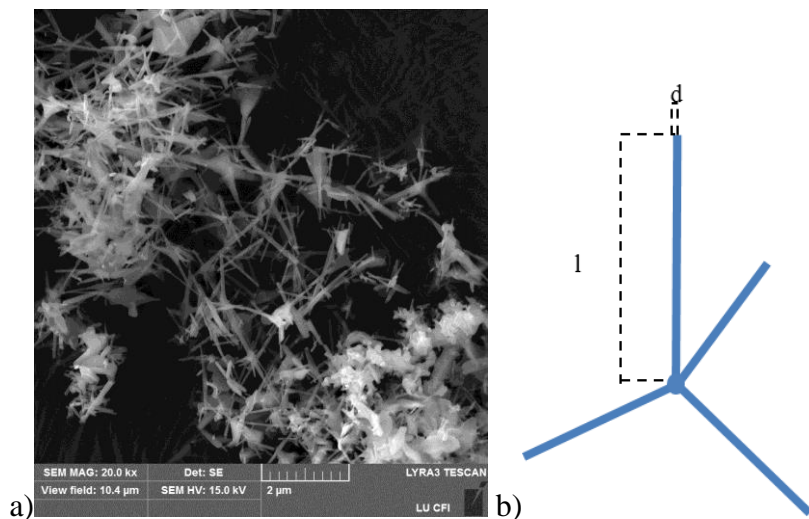
13. att. Ūdens sorbcijas izotermas P9E17 kompozīcijām

uzbūvei (kristāliskuma pakāpei): POM ir polārāks (šķīdības koeficients ir par $5 MPa^{1/2}$ lielāks nekā EOK), līdz ar to spējīgs saistīties ar ūdeni vairāk kā EOK un raksturojas ar ievērojami augstākām D , P , S vērtībām. Turklāt novērojams, ka vairāk kristāliskie POM un EOK uzrāda mazākas masas izmaiņas nekā to amorfākie analogi.

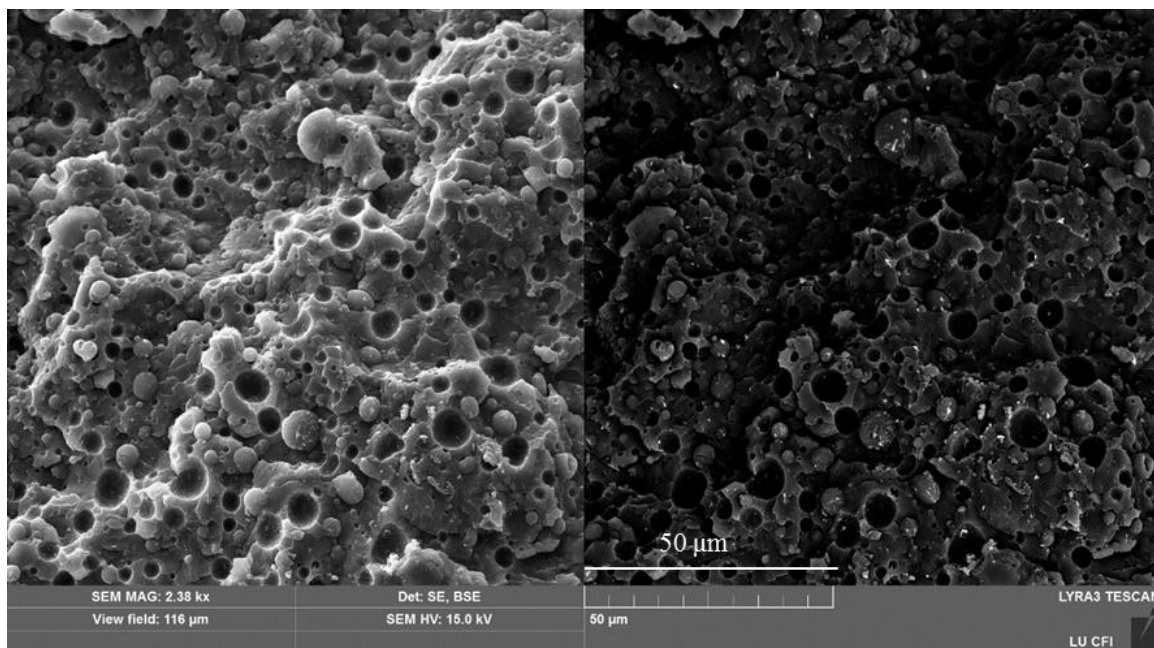
Abos pētījumos tiek konstatēts, ka barjerīpašību parametru izmaiņas saistīts ar morfoloģiju, it īpaši mikrotukšumiem. Difūzijas norisi paraugā ne vien caur amorfajiem apgabaliem, bet arī starpfāžu defektiem un mirkotukšumiem.

7. POM/EOK nanokompozīcijas - ZnO ietekme

Plazmā sintezētās ZnO nanodaļiņas raksturojas ar teraḡodu formu, ar zaru garuma (l) vidējo izmēru 70 – 100 nm un diametru (d) līdz 10 nm (14. att.). SEM mikrofotoḡrāfijas tiek konstatēts, ka lielākoties ZnO nanodaļiņas labi disperḡējušās kā izejas komponentēs, tā arī bināro polimēru kompozītu matricās (15. att.).

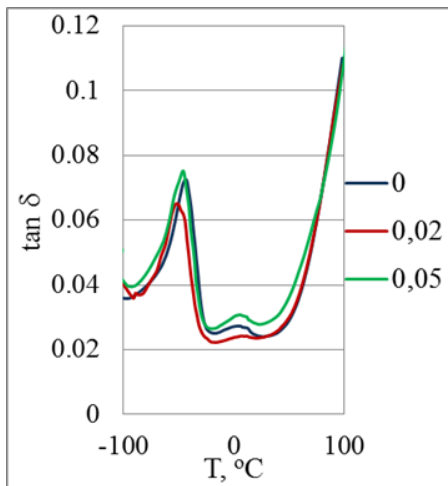


14. att. SEM mikrofotoḡrāfija ZnO nanodaļiņām (a) un shematisks attēlojums (b)



15. att. SEM mikrofotoḡrāfijas 0,02 m.d. ZnO saturošu P9E38 0,9/0,1 nanokompozītiem pie palielinājuma 2,38 kx

Zināms, ka nanodaļiņu ievadišana var ietekmēt matricas veidojošo komponentu kristālisko veidojumu kvantitāti un sakārtojāmības pakāpi. Tāpēc tika veikti nanokompozītu kalorimetrisko īpašību pētījumi. Lai arī ievērojamas izmaiņas kristāliskuma pakāpēs un kušanas temperatūrās netika konstatētas, novēro, ka nanokompozītiem raksturīga mazāka

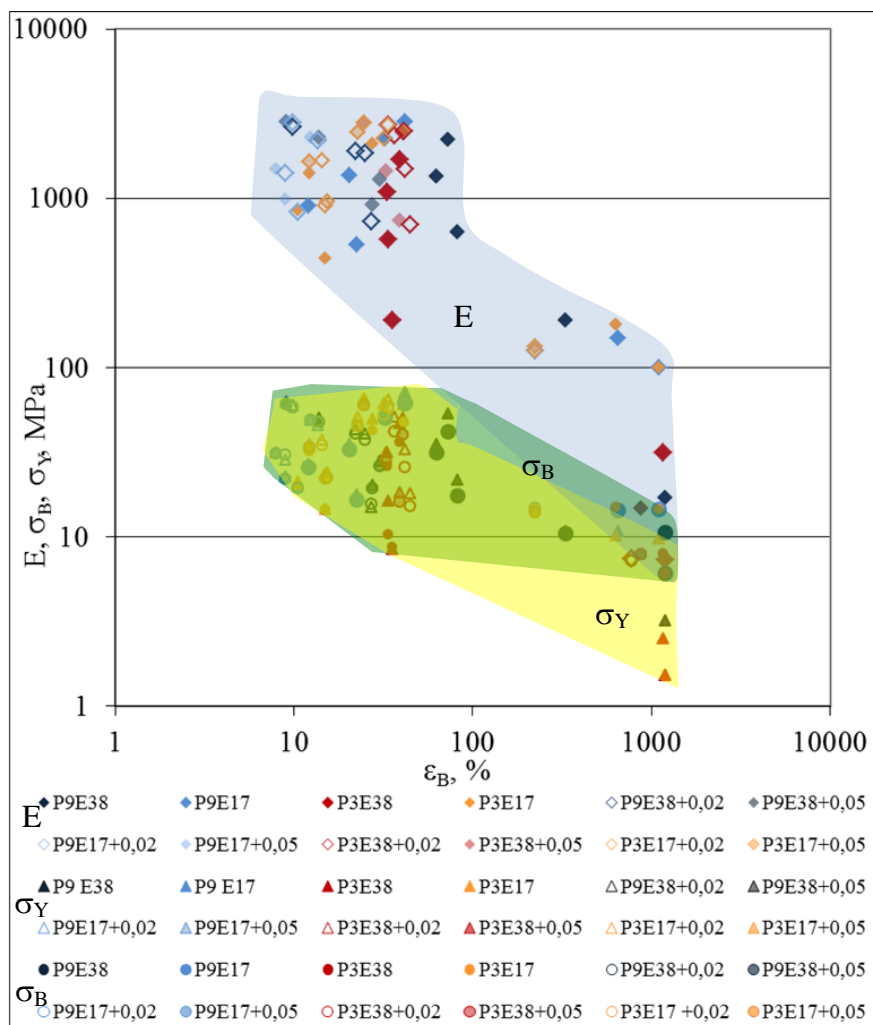


16. att. POM un tā nanokompozītu $\tan \delta(T)$ izmaiņas

kristālisko veidojumu daudzveidība. Atsevišķu kompozīciju gadījumā kristāliskuma pakāpe palielinās, kas liecina, ka ZnO iespējams darbojas kā kristalizācijas procesa aizmetnis. Apskatot ZnO efektu uz T_{st} grūti spriest par ZnO ietekmi uz komponentu fāzēm, jo, kā jau tika konstatēts, polimēru relaksācijas pārejas pārklājas. Tomēr var novērot, ka ZnO ievadīšana izraisa β -pārejas nobīdi zemāku temperatūru virzienā (piemēram, POM gadījumā 16. att.).

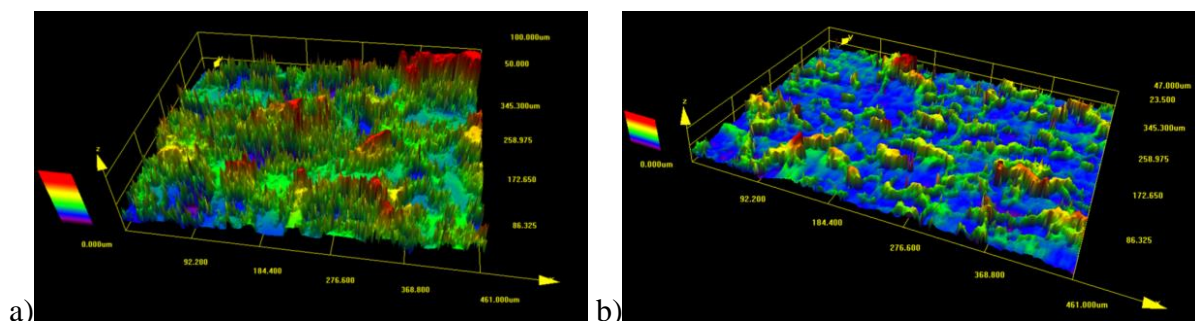
Nanodaļiņu efekts uz mehāniskajām īpašībām ir ļoti dažāds, kas atkarīgs no to dabas un formas.

Nanokompozītu gadījumā ZnO pievienošanas rezultātā palielinās pētāmo kompozītu elastības modulis un stiepes stiprība, izteiktāk šī tendence novērojama amorfāko komponentu sistēmām. Kopumā tiek iegūtas sistēmas ar plašu stiprības-deformācijas īpašību rādītāju kopumu (skat. 17.att.).



17. att. Stiprības-deformācijas īpašības POM/EOK un to nanokompozīcijām

Bināru polimērkompozīciju veidošanā novēro ievērojamu berzes koeficienta pret nerušējošo tēraudu palielināšanos, kam par iemeslu elastomēra daba. ZnO ievadīšana tuvina EOK un POM/EOK kompozīciju izejas POM līmenim, kas liecina, ka ZnO efektīvi darbojas kā antifrikcijas piedeva. Kā arī ZnO klātbūtne sistēmās uzlabo virsmas kvalitāti: raupjums samazinās līdz pat 2 reizēm, salīdzinot ar binārajām sistēmām (18.att.).



18. att. Konfokālās mikroskopijas attēli pēc berzes koeficienta noteikšanas eksperimenta E38 (a) un 0,02 m.d. ZnO saturošu E38 nanokompozītiem (b)

Pateicoties ZnO ievadīšanai, uzlabojas arī nanokompozītu termiskā stabilitāte, salīdzinot ar POM, kuram ir raksturīga samērā zema termiskā stabilitāte, jo makromolekulas vājākais posms - oskimetilēna saite (-CH₂-O). Kompozīcijām ir raksturīga divpakāpju sadalīšanās, kas raksturīga heterogēnām kompozīcijām. Ievadot EOK, palielinās destrukcijas sākuma temperatūru, bet vienlaikus samazinās destrukcijas beigu temperatūra. Nanokompozīcijās tas tiek novērots ievērojamāk, jo ZnO darbojas kā barjera gaistošajiem produktiem, līdz ar to kompozīcijās samazinās destrukcijas procesa ātrums. 3. tabulā uzskatāmi redzams, ka palielinot ZnO saturu, destrukcijas temperatūras ir paaugstinājušās.

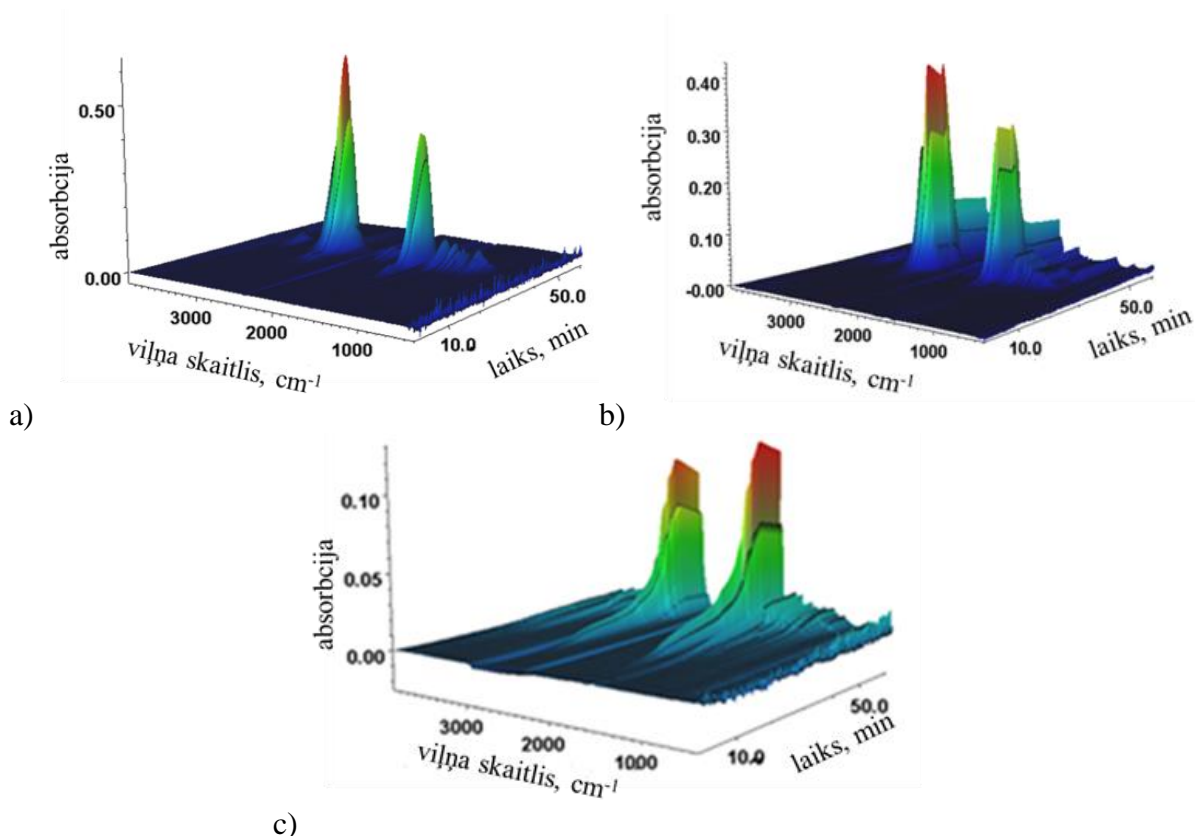
3.tabula

P9E17 kompozīciju 5%, 10%, 20% un 50% masas zudumu temperatūras atkarībā no ZnO satura

	5 % masas zudumu temperatūra			10 % masas zudumu temperatūra			20 % masas zudumu temperatūra			50 % masas zudumu temperatūra		
	0 m.d. ZnO	0,02 m.d. ZnO	0,05 m.d. ZnO	0 m.d. ZnO	0,02 m.d. ZnO	0,05 m.d. ZnO	0 m.d. ZnO	0,02 m.d. ZnO	0,05 m.d. ZnO	0 m.d. ZnO	0,02 m.d. ZnO	0,05 m.d. ZnO
0	324	342	340	345	358	355	369	378	373	392	393	391
0,1	346	346	352	357	358	363	374	369	380	397	391	397
0,3	311	353	342	317	365	360	330	382	377	398	405	406
0,5	334	353	365	346	371	377	364	388	388	411	442	424
1	445	453	451	456	459	457	468	470	463	480	482	480

POM/EOK kompozīcijām sadaloties gaistošo vielu spektrs un katras atsevišķās vielas daudzums ir atkarīgs no komponentu proporcionālā satura kompozīcijās (19.att.). POM destrukcijas produkti galvenokārt ir formaldehīds un metilformiāts (19.att. a). Savukārt POM

raksturīgā destrukcijas produkta – metanola - daudzums izdalītajā gaistošajā frakcijā ir mazāks. E17 un E38 destrukcijas produkti galvenokārt ir etilēns un vairāki citi mazmolekulāri savienojumi, piemēram, propilēns, pentēns, kas rodas šķeļoties sānu atzarojumiem, kā arī dažādās vietās sagrūstot makromolekulas skeletam. Nanokompozīciju gadījumā novēro intensitātes nobīdi laikā (19.att. c)

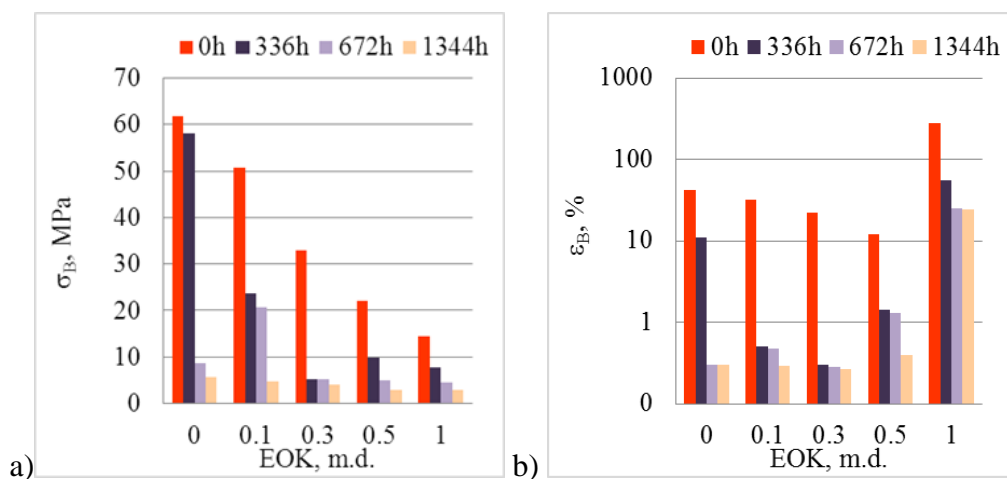


19. att. FTIR spektri P9 (a) un P9E17 ar 0,5 m.d. (b) un EOK kompozīcijai 0,5/0,5 +0,02 m.d. ZnO (c)

8. POM matricas kompozīciju ilgmūžības pētījumi

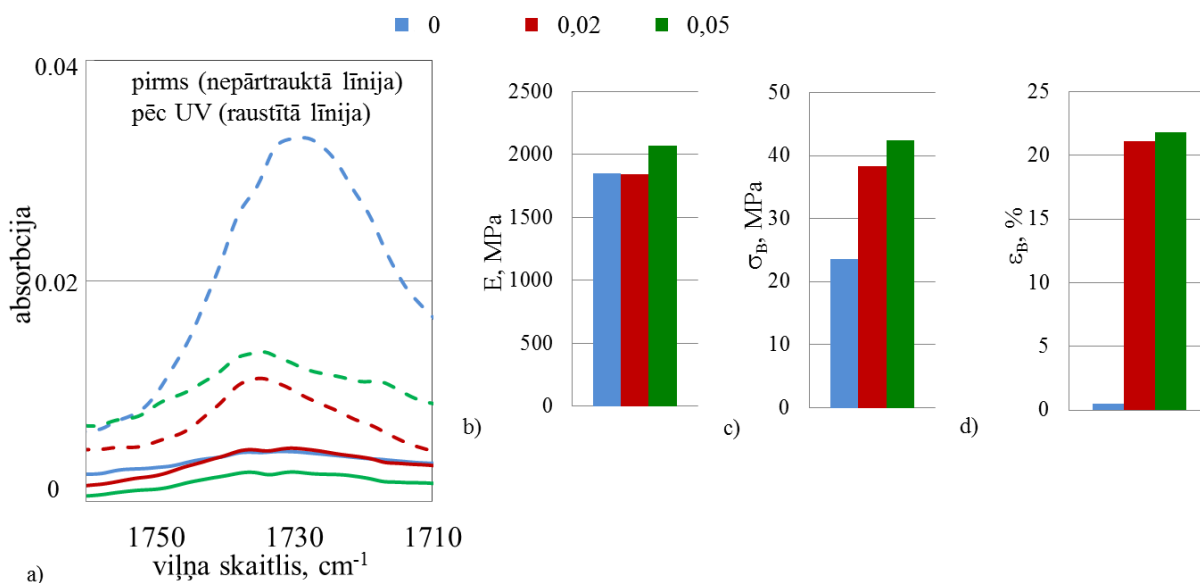
Darba pēdējā sadaļā raksturotas jauniegūto kompozīciju stiprības - deformācijas īpašības vidēs, kur potenciāli šādas sistēmas varētu izmantot.

Ņemot vērā, ka viens no POM trūkumiem ir zemā UV stabilitāte, kas ievērojami ierobežo tā pielietojumu ārpus telpām, tika veikti pētījumi klimata kontroles kamerā (UV iedarbībā). Pie ilglaicīga UV starojuma gan POM, gan POM/EOK kompozīciju stiepes stiprības rādītāji drastiski samazinās (skat. 20. att.), jo starojuma iedarbības laikā mainās kompozīciju kristālisko veidojumu sakārtojuma pakāpe, UV ietekmē makromolekulas tiek šķeltas, un veidojas mazmolekulārās frakcijas. Arī FTIR spektros novēro, ka UV iedarbības rezultātā palielinās karbonil un hidroksil grupu intensitātes, kas liecina par polimēru makromolekulu šķelšanos un skābekli saturošu gala grupu veidošanos UV starojuma ietekmē.



20. att. Stiepes sagraušanas spriegums (a) un sagraušanas deformācija (b) P9E17 kompozīcijām pirms un pēc UV starojuma iedarbības

Līdz ar ZnO ievadīšanu novēro, ka UV starojuma negatīvā ietekme uz kompozīciju stiprības- deformācijas rādītājiem samazinās, jo ZnO darbojas kā UV absorbētājs, par ko liecina arī struktūras izmaiņas- samazinās pīķu intensitātes karbonil un hidroksil grupu absorbcijas reģionā. Uzskatāms piemērs, atspoguļots 21. att. 0,9/0,1 kompozīcijai bez un ar ZnO pēc 336 h UV iedarbības.

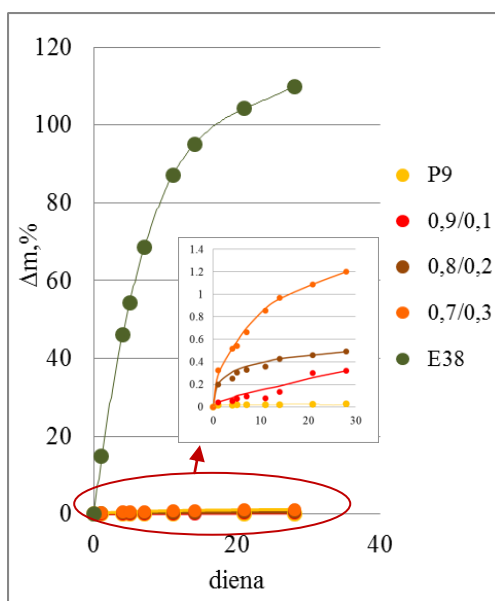


21. att. FTIR karbonil grupu absorbcijas reģions (a), stiepes elastības modulis (b), sagraušanas spriegums (c) un sagraušanas deformācija (d) P9E17 kompozīcijai 0,9/0,1 ar un bez ZnO pirms un pēc UV starojuma iedarbības (336 h)

Paralēli UV ietekmei izvērtēta POM/EOK kompozīciju īpašību izmaiņas ūdens un hidrauliskās eļļas vidēs, kas saistīts ar POM pielietojumu būvniecībā un auto industrijā.

Kā jau bija gaidāms, pētāmo kompozīciju masas izmaiņas ir atkarīgas no komponentu satura ūdens vidē, palielinot elastomēra saturu, masas izmaiņas samazinās, bet hidrauliskās

eļļas vidē palielinās (22. att.). Šādas izmaiņas atkarīgas no komponentu šķīdības koeficientu δ vērtībām salīdzinājumā ar ūdens un hidrauliskās eļļas raksturīgajām vērtībām (POM $\delta = 20,9-22,5 \text{ MPa}^{1/2}$, EOK $\delta = 15,8-17,1 \text{ MPa}^{1/2}$, ūdens $\delta = 46,4 \text{ MPa}^{1/2}$ un eļļai $\delta = 16 \text{ MPa}^{1/2}$).



22. att. Masas izmaiņas hidrauliskās eļļas vidē P9E38 kompozīcijām

Līdz ar sorbtīvo īpašību izmaiņām atbilstoši mainās mehāniskās īpašības. Ūdens un eļļas vidē tiek konstatēts, ka stiprības-deformācijas rādītāji ir zemāki, bet saglabā iepriekš novērotās tendences, tas ir, palielinot elastomēra saturu, stiepes stiprība un elastības modulis samazinās, bet deformācijas, it īpaši E38, palielinās. Arī dzan kompozīciju gadījumā novēro triecienizturības pieaugumu ūdens vidē, kā arī saglabājās EOK efektivitāte (tomēr mazākā mērā salīdzinot ar nevecinātajām kompozīcijām), proti, ar nelielu EOK saturu, triecienizturība ir augstāka, salīdzinot ar POM.

Secinājumi

Veiktā darba rezultātā iespējams formulēt būtiskākos secinājumus.

1. Izstrādāti tehnoloģiskie risinājumi POM un EOK maisījumu, kā arī nano ZnO saturošu sistēmu, iegūšanai un pētījumu objektu izgatavošanai. POM/EOK un POM/EOK/ZnO kompozīcijas, atkarībā no komponentu satura, veido termoplastisku materiālu grupu ar plašu īpašību spektru (stiprības - deformācijas, triboloģiskām, termiskajām, barjerīpašībām).

2. Kompozītu veidošanā izmantoto komponentu EOK un POM kausējumu svarīgākais reoloģiskās īpašības raksturojošais rādītājs: bīdes sprieguma τ atkarība no bīdes ātruma $\dot{\gamma}$ liecina, ka abi komponenti ir pseidoplastiski pētītajā $\dot{\gamma}$ diapazonā no 0,01 līdz 1,8 s⁻¹. EOK reoloģiskā uzvedība ir tuvāka Ņūtona šķidrumam (tecēšanas indekss $n_{tec} = 0,99$), nekā POM ($n_{tec} = 0,92$). Pētītajā $\dot{\gamma}$ diapazonā POM/EOK maisījumu τ nevar aprakstīt ar lineāru sakarību logaritmiskajās koordinātēs, turklāt to n_{tec} vērtības (n_{tec} līdz 0,7) ir ievērojami mazākas nekā izejas komponentēm.
3. Termoplastiskās samaisīšanas ceļā iegūtām POM/EOK kompozīcijām ir heterogēna struktūra. EOK dispersā fāze raksturojas ar plašāku daļiņu izmēru sadalījumu un lielāku vidējo daļiņu izmēru (līdz 5,7 μm), salīdzinot ar POM (līdz 1,4 μm). Vislielākie dispersās fāzes izmēri ir raksturīgi kompozīciju fāzu pārejas diapazonā (0,3 - 0,7 m.d. EOK satura). Kompozītu veidošanās procesos komponentes ietekmē viena otras kristalizācijas norisi.
4. POM un EOK fāzēm kompozītā ir izteikta starpfāžu robežvirsmas. Molekulārā līmenī savietotu komponentu robežslāņu veidošanās nav novērota.
5. Kompozīciju stiprības-deformācijas raksturlielumus nosaka komponentu saturs. Pieaugot padevīgākā komponenta EOK saturam, samazinās kompozīta stiepes elastības modulis un stiepes stiprības robežspriegums, kā arī palielinās trūkšanas pagarinājums. Pie vienādas komponentu attiecības stiprības-deformācijas raksturlielumi ir atkarīgi no kompozīta morfoloģijas un komponentu kristāliskuma pakāpes. Samazinoties dispersās fāzes daļiņu izmēriem, vai arī, palielinoties kompozītu kristāliskuma pakāpei, elastības modulis, tecēšanas un sagraušanas robežspriegumi pieaug, bet sagraušanas un tecēšanas deformācijas samazinās. Fāzu inversijas apgabalā (0,3 - 0,7 m.d.) pazeminātās tecēšanas un sagraušanas deformācijas vērtības nosaka salīdzinoši samazinātais kontaktovirsmas laukums starp savstarpēji nesavietojamajām POM un EOK fāzēm.
6. Tikai stingri noteikta EOK daudzuma (līdz 0,1 m.d.) ievadīšana nodrošina kompozīciju triecienizturības pieaugumu. Mazāk kristāliskā elastomēra - E38 - kompozīcijām triecienizturības uzlabošanās ir lielāka (39 %), jo tas POM matricā disperģējas mazāku daļiņu veidā, un līdz ar to efektīvāk darbojas kā triecienu absorbētājs.
7. POM/EOK kompozīcijas var tikt praktiski izmantotas tiešā kontaktā ar agresīvām vidēm (ūdens, hidrauliskā eļļa).
8. POM/EOK matricu modificēšana ar nanoizmēra ZnO (līdz 0,02 m.d.) daļiņām pateicoties to anizodiametriskajai formai, kā arī to ietekmei uz polimēru komponentu kristāliskumu (darbojas kā nukleācijas aģents), ļauj palielināt POM/EOK kompozītu elastības moduli

un stiepes stiprību, uzlabot termisko stabilitāti, samazināt berzes koeficientu un gāzu caurlaidību.

9. ZnO ievadīšana polimēra matricā pasargā POM/EOK kompozīcijas no UV starojuma iedarbības.

DARBA APROBĀCIJA

Publikācijas

Galvenie promocijas darba pētījuma rezultāti atspoguļoti 7 publikācijās (6 SCI):

1. A. Grigalovica, J. Zicans, R. Merijs Meri, T. Ivanova, J. Grabis. „Polioksimetilēna un etilēnu kopolimēru kompozīciju pārstrādes un struktūras īpašības. RTU zinātniskie raksti Materiālzinātne un lietišķā ķīmija, 2011, 23.sējums.
2. A. Grigalovica, J. Zicans, R. Merijs Meri, T. Ivanova, H.-P. Heim, C. Berger. „ Relaxation properties of polyoxymethylene and ethylene- octane copolymer blends in solid and melt state”, Proc. Estonian Acad. Sci. Chem. 2012,61,3;ISSN 1406-0124
3. A Grigalovica, I Bochkov, R Merijs Meri, J Zicans, J Grabis, R Kotsilkova, I Borovanska. „ The effect of nanosize ZnO on the properties of the selected polymer blend composites”, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 2012, 38,012053;
4. R. Merijs Meri, I. Bochkov, A. Grigalovica, J. Zicans, J. Grabis, R. Kotsilkova, I. Borovanska. „Nanocomposites based on ZnO modified polymer blends” Macromolecular Symposia, 2012, 321-322,130-134
5. A. Grigalovica, R. Merijs Meri, J. Zicans, T. Ivanova, J. Grabis. Thermal stability of polyacetal/ethylene-octene copolymer/zinc oxide nanocomposites”, IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 49 012004 doi:10.1088/1757-899X/49/1/012004
6. A. Grigalovica, R. Merijs Meri, J. Zicans „Elastic properties and phase transition of polyoxymethylene and ethylene-octene copolymer composites”, Key Engineering Materials, 2014, Vol.604, 114- 117
7. A. Grigaloviča, R. Merijs Meri, J. Zicāns, J. Grabis, A. Aniskevich „Aging of nanosized ZnO modified polyoxymethylene blends with ethylene octene copolymer”, Polymer-Plastics Technology and Engineering, doi:10.1080/03602559.2014.1003227

Starptautiskās konferences

Par pētījuma rezultātiem ziņots sekojošās starptautiskās konferencēs:

1. A. Grigalovica, R. Merijs Meri, J. Zicāns, A. Aniskevics. Mechanical properties of modified polyacetal blends with various elastomers. *RTU 55nd International Scientific Conference*, Latvija, Rīga, 14.-17. oktobris, 2014, lpp 59.
2. A. Grigalovica, R. Merijs Meri, J. Zicans, M. Kalnins, J. Grabis, A. Aniskevics. The effect of ageing on the structure and mechanical properties of modified polyoxymethylene composites. *Baltic Polymer Symposium 2014*, Igaunija, Laulasmaa, 24.-26. septembris, 2014, lpp 30.
3. A. Grigalovica, R. Merijs Meri, J. Zicans, J. Grabis, M. Kalnins, A. Aniskevics. Aging of nanosized zno modified polyacetal blends with ethylene octene copolymer. *22nd Annual International Conference on Composites/Nano Engineering*, Malta, 13.-19. jūlijs, 2014
4. A. Grigalovica, R. Merijs Meri, J. Zicāns, M. Kalnins, R. Maksimov, J. Jansons. Mechanical properties of modified polyoxymethylene composites. Eighteenth international conference mechanics of composite materials, Latvija, Rīga, 2.-6. jūnijs, 2014, lpp 76.
5. A. Grigalovica, R. Merijs Meri, J. Zicans, J. Grabis. Development of nanostructured zinc oxide modified composites based on polymer blends. *22nd International Baltic Conference of Engineering Materials & Tribology*, Latvija, Rīga, 14.-15. novembris, 2013, lpp 74.
6. A. Grigalovica, E. Sauss, R. Merijs Meri, J. Zicāns, T. Ivanova, J. Grabis. Polyoxymethylene and ethylene octene copolymer composites structural and exploitation properties. *RTU 54nd International Scientific Conference*, Latvija, Rīga, 14.-16. oktobris, 2013, lpp 72.
7. A. Grigalovica, R. Merijs Meri, J. Zicans, J. Grabis. Nanostructured ZnO containing elastomere modified polyoxymethylene composites. *Baltic Polymer Symposium 2013*, Lietuva, Trakai, 18.-21. septembris, 2013, lpp 132.
8. A. Grigalovica, R. Merijs Meri, J. Zicans, J. Grabis. Investigation of structural and thermal properties of polyoxymethylene blend nanocomposites. *2nd Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry (CEEC-TAC2)*, Lietuva, Viļņa, 27.-30. augusts, 2013, lpp 299.
9. A. Grigalovica, R. Merijs Meri, J. Zicans, T. Ivanova, J. Grabis. Exploitation and structural properties of modified polyacetal nanocomposites. *Functional materials and Nanotechnologies*, Igaunija, Tartu, 21.-24. aprīlis, 2013, lpp 180.
10. A. Grigalovica, M. Bartule, J. Zicans, Ch. Berger, and H.-P. Heim. Quasistatic and dynamic mechanical properties of polyoxymethylene and ethylene- octene copolymer composites.

- Book of Abstracts of 17th International conference Mechanics of composite materials 2012*, Latvija, Jūrmala, 28.maijs- 1.jūnijs, 2012, lpp 94.
11. I.Bochkov, A.Grigalovica, M.Bartule, J.Zicans, R. Kotsilkova, I. Borovanska, J.Grabis, I.Zalite, H.P. Heim, C.Berger. Some structure and exploitation properties of elastomere toughened polymer blends containing ZnO nanofiller. *Cost action MP 0701 Final event Polymer composites with novel functional and structural properties by nanoscale materials*, Somija, Espoo, 14.-16.maijs, 2012, lpp 34.
 12. A.Grigalovica, I.Bochkov, I.Borovanska, C.Berger, J.Zicans, J.Grabis, R.Kotsilkova, H.P.Heim. Development of nanostructured zinc oxide modified composites based on polymer blends. *Book of Abstract of 7th International Conference on Nanostructured polymers and nanocomposites 2012*, Čehija, Prāga, 24.-27. aprīlis, 2012, lpp160.
 13. A. Grigalovica, I. Bochkov, R. Merijs Meri, J. Zicans, J. Grabis, C. Berger, H.-P. Heim. The effect of nanosize ZnO on the structure and properties of the selected polymer blend composites. *Book of Abstracts of International conference Functional materials and nanotechnologies*, Latvija, Rīga, 17.-20. aprīlis, lpp 258.
 14. R.Merijs Meri, I.Bochkov, A.Grigalovica, J.Zicans, J.Grabis, R.Kotsilkova. Nanocomposites based on ZnO modified polymer blends. *Book of Abstract 11th European Symposium on Polymer Blends*, Spānija, San-Sebastian-Donostia, 25.-28. marts, 2012, lpp 259-260.
 15. A. Grigalovica, I. Bochkov, R. Merijs Meri, J. Zicans, J. Grabis, C. Berger, H.-P. Heim, R. Kotsilkova, I. Borovanska. Nanosize ZnO modified polymer compositions: structure and exploitation properties. *Valencia International Workshop Cost Action FA0904, Book of Abstracts Development of new processing technologies / Development of new strategies to identify any critical interaction of PNFP with food*, Spānija, Valensija, 8.-9. marts, 2012, lpp 44-45.
 16. I.Bochkov, J.Zicans, R.Merijs Meri, A.Grigalovica, J.Grabis, R.Kotsilkova. Modification of polyolefine blends with nanostructured fillers: microhardness and tribological studies. *VI International conference Balttrib 2011*, Lietuva, Kauņa, 17.-19. novembris, 2011.
 17. A.Grigalovica, T.Ivanova, R.Merijs Meri, J.Zicans, J.Grabis. Structure and properties of nanostructured filler modified polyoxymethylene/ elastomer composites. *Book of Abstracts of 20th International Baltic Conference Engineering Materials 2011*, Lietuva, Kauņa, 27-28. oktobris, 2011, lpp 67.
 18. A.Grigalovica, I.Bochkov, T.Ivanova, J.Zicans, J.Grabis, R.Kotsilkova. Structure and selected exploitation properties of ZnO modified polyoxymethylene (POM) and thermoplastic polyolefin copolymers (TPC) composites. *RTU 52nd International Scientific Conference*, Latvija, Rīga, 13.-15. oktobris, 2011, lpp 64.

19. A.Grīgalovica, I.Bochkov, R.Merijs Meri, I.Zalīte, J.Grabis, R.Kotsilkova. Structure and properties of the modified polyacetal blends with various elastomers. *Baltic polymer symposium 2011*, Estonia, Parnu, September 21-24, 2011, lpp 26.
20. T.Ivanova, A.Grīgalovica, J.Zicans, J.Grabis, R.Kotsilkova. ZnO modified polyoxymethylene (POM) and thermoplastic polyolefin copolymers (TPC) composites: structure and selected exploitation properties, *Материалы тридцать первой ежегодной международной конференции Композиционные материалы в промышленности*, Krima, Jalta, 6.-10. jūnijs, 2011, lpp 247.
21. A.Grīgalovica, R.Merijs Meri. Polioksīmetilēna, etilēna- oktēna kopolimēru un metālisko oksīdu kompozīciju struktūru un īpašības. 52. *RTU studentu zinātniskā un tehniskā conference*, Latvija, Rīga, 29.aprīlis, 2011, lpp 217.
22. A.Grīgalovica, J.Zicāns, R.Merijs Meri, T.Ivanova. Development and structural properties of polyacetal/ elastomere composites. *Baltic polymer symposium 2010*, Lietuva, Palanga, 8.-11. septembris, 2010, lpp 13.
23. A.Grīgalovica, R. Merijs Meri, J. Zicans. Structure and properties of unmodified and modified polyoxymethylene composites. *Mechanics of composite materials*, Latvija, Jūrmala, 24.-28. maijs, 2010, lpp 76.
24. A.Grīgaloviča, R.Merijs Meri. Divu veidu elastomēru saturošu polioksīmetilēna kompozītu iegūšana, struktūra un īpašības. 51. *RTU studentu zinātniskā un tehniskā conference*, Latvija, Rīga, 29.aprīlis, 2010, lpp 181.
25. T. Ivanova, R. Merijs Meri, I. Zalīte, A. Grīgalovica. Nanostructured inorganic agents for modification of polymer composites. *Book of Abstracts of 18th International Baltic Conference Engineering Materials & Tribology Baltmattrib 2009*, Igaunija, Tallina, 22.-23. oktobris, 2009, lpp 72.
26. A.Grīgaloviča, S.Strode, I.Elksnīte. Polioksīmetilēna/etilēna- oktēna kopolimēra kompozītu struktūra un īpašības. 50. *RTU studentu zinātniskā un tehniskā conference*; Latvija, Rīga, 23.-24. aprīlis, 2009, lpp 200.