

RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE
Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte
Polimērmateriālu institūts

Natalja GEISARI
Doktora studiju programmas „Ķīmijas tehnoloģija” doktorante

**POLIVINILSPIRTA UN POLIVINILACETĀTA
HETEROGĒNI KOMPOZĪTI**

Promocijas darba kopsavilkums

Zinātniskais vadītājs
Profesors *Dr. habil. sc. ing.*
M. KALNIŅŠ

RTU Izdevniecība
Rīga 2016

Geisari N. Polivinilspirta un polivinilacetāta heterogēni kompozīti. Promocijas darba kopsavilkums. – R.: RTU Izdevniecība, 2016. – 31 lpp.

Iespiests saskaņā ar RTU Polimērmateriāla institūta un Polimēru materiālu tehnoloģijas katedras 2016. gada 17. marta sēdes lēmumu, protokols Nr. 15-19.



Šis darbs izstrādāts ar Eiropas Sociālā fonda atbalstu projektā “Atbalsts RTU doktora studiju īstenošanai”.

ISBN 978-9934-10-812-9

**PROMOCIJAS DARBS IZVIRZĪTS INŽENIERZINĀTŅU
DOKTORA GRĀDA IEGŪŠANAI
RĪGAS TEHNISKAJĀ UNIVERSITĀTĒ**

Promocijas darbs inženierzinātņu doktora grāda iegūšanai tiek publiski aizstāvēts 2016. gada 8. jūnijā Rīgas Tehniskās universitātes Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātē, Paula Valdena ielā 3, 272. auditorijā.

OFICIĀLIE RECENZENTI

Profesors, *Dr.sc.ing.* Jurijs Ozoliņš
Rīgas Tehniskā universitāte

Vadošais pētnieks, *Dr.chem.* Bruno Andersons
Latvijas Valsts koksnes ķīmijas institūts

Vad. zin. līdzstrādn., *Dr.sc.ing.* Egils Plūme
LU Polimēru mehānikas 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.

Nataļja Geisari(paraksts)

Datums:

Promocijas darbs ir uzrakstīts latviešu valodā, satur ievadu, 3 nodaļas, secinājumus, literatūras sarakstu, 131 zīmējumu un ilustrāciju, kopā 177 lappuses. Literatūras sarakstā ir 249 nosaukumi.

PATEICĪBA

Vēlos izteikt dziļāko un vissirsnīgāko pateicību savam zinātniskajam vadītājam profesoram Mārtiņam Kalniņam par milzīgo pacietību, vērtīgajiem padomiem, objektīvo darba kritiku, par ieguldīto laiku un darbu. Bet visvairāk esmu pateicīga par morālu atbalstu un motivāciju darba izstrādes laikā. Liels Jums paldies par visu!

Izsaku visdziļāko pateicību „Bio dāmām” — Veltai Tupureinai un Andai Dzenei — par padomiem un atbalstu. Zināšanas un pieredze, ar kurām jūs dalījāties jau sen pirms iestāšanās doktorantūrā, ir neaptverama vērtība. Liels paldies par jūsu optimismu!

Liels paldies profesorei Skaidrītei Reihmanei par uzmundrinājumu un pozitīviem vārdiem.

Vēlos pateikties kolēģiem un visiem Polimērmateriālu institūta darbiniekiem, par atvērtību, pretimnākšanu, par gatavību palīdzēt un dalīties savā pieredzē.

Vissirsnīgākais paldies:

maniem vecākiem un mātai, kuri vienmēr man ticēja;
vīram par pacietību, nepārtrauktu atbalstu un spērieniem vajadzīgajā brīdī;
manai meitai par iedvesmu un motivāciju, un kuras smaids man deva visvairāk spēka!

Natalja Geisari

SATURS

SVARĪGĀKO SAĪSINĀJUMU UN APZĪMĒJUMU SARAKSTS	6
DARBA VISPARĪGS RAKSTUROJUMS.....	8
Tēmas aktualitāte	8
Darba mērķis	9
Darba uzdevumi	9
Darba zinātniskā novitāte.....	9
Darba praktiskā nozīme.....	9
Aizstāvamās tēzes	9
Darba sastāvs un apjoms	10
PROMOCIJAS DARBA ĪSS SATURS	10
EKSPERIMENTU REZULTĀTU APKOPOJUMS UN TO IZVERTĒJUMS	11
1. Pētāmās sistēmas izvēle.....	11
2. Komponentu (PVS, PVA) un maisījumu (PVS/PVA) ūdens sistēmu reoloģiskās īpašības.	11
3. PVS/PVA kompozīta plēvju veidošanās no ūdens sistēmām. Plēvju morfoloģija.	12
4. PVS kristāliskums PVS/ PVA sistēmā	14
4.1. PVS kristāliskums plēvēs bez PVA	14
4.2. PVS kristāliskums PVS/PVA sistēmā.....	15
5. PVS/PVA sistēmu plēvju stiprības-deformācijas īpašības. PVS un PVA adhēzijas mijiedarbības novērtējums.....	16
5.1. PVS/PVA sistēmu plēvju stiprības-deformācijas īpašības.....	16
5.2. PVS un PVA adhēzijas mijiedarbības novērtējums	18
6. PVS/PVA sistēmu plēvju lieces elastības modulis	19
6.1. Plānsienu cilindriska parauga elastības moduļa noteikšanas metode.....	19
6.2. PVS plēves lieces elastības moduļa atkarība no mitruma satura	20
7. Pildīti PVS/PVA kompozīti	21
7.1. Pildvielu ietekme uz tīra PVS kristāliskumu	21
7.2. Pildvielas saturošu PVS, PVA un PVS/PVA plēvju lieces elastības modulis E	21
7.3. Pildītu PVS/PVA kompozītmateriālu plēvju ūdens absorbcijas spēja un lieces elastības moduļa atkarība no mitruma satura	22
7.4. Elastības moduļa vērtību projektēšana, izmantojot atbildes virsmas metodi un kompozītu PVS/PVA/pildviela plēvju sastāva optimizācija...	22
8. PVS/PVA kompozītu biodestrukcija	23
9. Principiālā tehnoloģiskā shēma plēves iegūšanas no PVS/PVA/pildviela ūdens sistēmas ar liešanas paņēmienu.....	25
SECINĀJUMI	27
LITRATŪRAS SARAKSTS.....	28
DARBA APROBĀCIJA	29

SVARĪGĀKO SAĪSINĀJUMU UN APZĪMĒJUMU SARAKSTS

- A* — atslāņošanas īpatnējais darbs;
AS — adhēzijas savienojums;
AVM — atbildes virsmas metode;
 C_{plast} — plastifikatora daudzums;
DEG — dietilēnglikols;
DSC — diferenciāli skenējošā kalorimetrija;
E — elastības modulis;
 \bar{E} — vidējais elastības modulis;
 E^* — aprēķinātais elastības modulis;
 E_{AD} — aditīvais modulis;
G — bīdes modulis;
HP — hidrolīzes pakāpe;
K — tilpuma modulis;
 K^* — vides konsistences mērs;
 K_{KR} — kristāliskuma pakāpe;
L — garums;
 L_{F} — PVS^a makromolekulu slāņa biezums;
 L_{M} — makromolekulu konformācijas garums;
M — molekulmasa;
MCC — mikrokristāliskā celuloze;
MMT — montmorilonīta māli;
 m_0 — parauga masa pirms biodestruktācijas;
 m_t — paraugu masa laikā t ;
 n_{tec} — tecēšanas indekss;
P — spēks;
PFD — pilnu faktoriālo dizains;
PVA — polivinilacetāts;
PVS — polivinilspirts;
PVS^a — polivinilspirts, kas veido PVA aizsargslāni;
PVS/PVA — polivinilspirta un polivinilacetāta kompozītmateriāls;
R — rādiuss;
SEM — skenējošā elektronu mikroskopija;
T — temperatūra;
 $T_{\text{kuš S}}$ — sākuma kušanas temperatūra;
 $T_{\text{kuš max}}$ — maksimālā kušanas temperatūra;
 $T_{\text{kuš B}}$ — beigu kušanas temperatūra;
t — laiks;
 $t_{\text{ž}}$ — žūšanas laiks;
VA — vinilacetāts;
 $v_{\text{ž}}$ — žūšanas ātrums;
 $v_{\text{m PVS}}$ — PVS biodestruktācijas ātruma mērs;
 α — pārvietojums;
 β — slodze;
 γ_{\bullet} — bīdes ātrums;

Δ — pārvietojums
 ΔH — kušanas īpatnējais siltums;
 Δm — relatīvā masas zudumu vērtība;
 Δm^* — relatīvā masas samazinājuma vērtība;
 ε — relatīvais pagarinājums;
 ε_B — relatīvā deformācija sagraušanas brīdī;
 μ — viskozitāte;
 μ_{KOMP} — maisījuma viskozitāte;
 μ_{PVS} — polivinilspirta šķīduma viskozitāte;
 σ — stiepes spriegums;
 σ_B — stiprības robežspriegums;
 σ_{KOMP} — kompozīta stiepes stiprība;
 σ_{MAX} — maksimālais spriegums;
 ρ — polimēra blīvums;
 ρ^* — aprēķinātā blīvuma vērtība;
 φ_f — pildvielas tilpuma daļa;
 φ_{POL} — polimēra tilpuma daļa;
 φ_{PVA} — polivinilacetāta tilpuma daļa;
 $\Psi_{\text{H}_2\text{O}}$ — ūdens saturs.

DARBA VISPARĪGS RAKSTUROJUMS

Tēmas aktualitāte

Polimērmateriālu ilgmūžība, ko tiecas sasniegt šo materiālu radītāji un kas tika uzskatīta par vienu no vērtīgākajām šo materiālu īpašībām, ilgtermiņa perspektīvā kļuvusi par vienu no būtiskākajiem trūkumiem. Tradicionālie izstrādājumi, kas pārsvarā tiek ražoti no tādiem polimērmateriāliem kā polietilēns, polistirols, polietilēntereftalāts u.c., dabas vidē praktiski nesadalās. Fotoooksidatīvajā procesā notiekošā sadalīšanās ir ārkārtīgi lēna.

Polimērmateriālu lietošanas apjoms pieaug, un līdz ar to pieaug arī nedegradējošo atkritumu daudzums, kas piesārņo apkārtējo vidi.

Pēc Starptautiskās cieto atkritumu asociācijas datiem (*ISWA*) par 2013. gadu, visā pasaulē tika saražoti 1,84 miljardi tonnu cieto atkritumu. Zinātnieki aprēķināja, ka līdz 2025. gadam atkritumu apjoms pieaugs līdz 6 miljoniem tonnu atkritumu dienā jeb 2,2 miljardiem tonnu.

Mūsdienu apstākļos kļūst akūti nepieciešams atsevišķus plaši izmantojamus polimēru izstrādājumu veidus (iesaiņojums, vienreizējas vai īslaicīgas lietošanas izstrādājumi u.c.) izgatavot no materiāliem, kas ir spējīgi efektīvi bioloģiski sadalīties.

Biodegradējamie polimērkompozīti ir alternatīvs risinājums tradicionālajiem uz naftas produktu bāzes ražotajiem polimeru materiāliem. Pētījuma lietišķā iecere ir izveidot polimēru kompozītmateriālus, kas izmantojami bioloģiski noārdīties spējīgu iepakojumu izveidei.

Izvērtējot atsevišķu sintētisko polimēru svarīgāko ekspluatācijas īpašību spektru, šādu biokompozītmateriālu izveidei piemērots ir polivinilspirts (PVS). PVS raksturojas ar lielu hidroksilgrupu saturu, kas nodrošina polimēra šķīdību ūdenī.

PVS makromolekulu hidroksilgrupas veido blīvu starpmolekulāro ūdeņraža saišu tīklu, kas nodrošina pietiekami augstus polimēra stiprības-deformācijas radītājus (salīdzinoši lielas elastības moduļa un stiprības robežsprieguma vērtības, taču nelielu trūkšanas pagarinājumu [1]), zemu skābekļa caurlaidību, labu noturību dažādās vidēs. Tas padara PVS par perspektīvu pamatkomponenti plēvju veida kompozītmateriāla iegūšanai, kas būtu izmantojams iepakojuma izveidei.

Lai samazinātu atsevišķu stingo polimēru elastības moduļa vērtības, labi rezultāti ir sasniegti, veidojot šo polimēru kompozītus ar padevīgiem (zema elastības moduļa) polimēriem. Šo pašu principu varētu izmantot arī salīdzinoši stingā PVS modificēšanai.

Kā potenciāla komponente šim nolūkam varētu būt polivinilacetāts (PVA), sintētisks, termoplastisks, lineārs, ūdenī nešķīstošs, amorfas struktūras polimērs. Tā deformācijas īpašību rādītāji raksturo PVA kā padevīgu. PVA ir spējīgs bioloģiski sadalīties. Ir pamats domāt, ka, veidojot PVS/PVA kompozītus, izdosies iegūt materiālus ar lielāku ūdens izturību, mazāku stingumu un lielāku trūkšanas pagarinājumu.

Izmantojot PVS labo šķīdību, darbā iecerēts veidot PVS kompozītus, sajaucot mazviskozas ūdens sistēmas, un iegūt kompozīta plēves veida materiālu ar liešanas metodi un tam sekojošu ūdens iztvaicēšanu (žāvēšanu) istabas temperatūrā. PVA ūdens suspensija (vinilacetāta emulsijas polimerizācijas produkts) būtu ērti izmantojama PVS/PVA kompozītu iegūšanai no ūdens sistēmām.

Darba mērķis

Veidot no PVS/PVA ūdens sistēmas bioloģiski sadalīties spējīgus kompozītus, kas būtu izmantojami plaša produktu klāsta iepakojuma ražošanai.

Noskaidrot komponentu klāstu un kompozītu veidošanās apstākļus, kas ļautu sasniegt pietiekamu kompozītu integritāti un vienlaicīgi tādu struktūru veidošanos, kas veicinātu kompozītu efektīvu dezintegrēšanos bioloģiskās sadalīšanās procesā.

Darba uzdevumi

Izstrādāt PVS/PVA kompozītu plēvju iegūšanas metodoloģiju ar liešana paņēmieni no PVS un PVA ūdens sistēmām pilnā komponentu attiecību diapazonā.

Noteikt PVS, PVA un PVS/PVA ūdens sistēmu reoloģiskās īpašības.

Izpētīt PVS/PVA plēvju veidošanās procesu, izveidoto kompozītu morfoloģiju un struktūru raksturojošos parametrus un to kopsakaru ar kompozītu stiprības-deformācijas īpašībām un spēju bioloģiski sadalīties.

Izstrādāt principiālo tehnoloģisko shēmu PVS/PVA kompozītu plēvju ražošanai.

Darba zinātniskā novitāte

Noskaidrots kompozītu PVS/PVA morfoloģiju un PVS matricas struktūru raksturojošo rādītāju kopsakars ar kompozītu stiprības-deformācijas īpašību rādītājiem un spēju bioloģiski sadalīties.

Konstatēts, ka izšķiroša loma kompozītu bioloģiskās sadalīšanās procesā ir nesakārtotajam, difūzajam slānim, kuru veido polivinilspirta makromolekulu aizsargslānis ap PVA daļiņām un tajā difundējušās PVS matricas makromolekulas.

Izstrādāta metode plānu plēvju sprieguma-deformācijas rādītāju noteikšanai, kas ļauj veikt mērījumus atkārtoti un daudzkārt, izmantojot vienu un to pašu paraugu.

Pierādīts, ka ar atbildes virsmas matemātisko metodi ir iespējams optimizēt kompozīta sastāvu, par optimizēšanas objektu izvēloties kompozītu stiepes elastības moduļa vērtību.

Darba praktiskā nozīme

Izstrādāti plēves veida PVS/PVA kompozītmateriāli, kas iegūstami no PVS ūdens šķīduma un PVA ūdens dispersijas maisījuma ar liešanas metodi. Iegūti materiāli ar plašu stiprības-deformācijas rādītāju kopumu (stiepes elastības modulis: 0,3–2,3 GPa; stiprības robežspriegums: 10–40 MPa; trūkšanas pagarinājums: 0,3–3,5) un bioloģiskās sadalīšanās spēju (sadalīšanās laiks: 1500–6000 dienas), kas izmantojami plaša produktu klāsta iepakojuma ražošanai.

Izstrādāta plēves veida kompozītmateriālu izgatavošanas tehnoloģiskā shēma.

Aizstāvamās tēzes

Sistēma, kas veidojas žūstot PVS ūdens šķīduma un PVA ūdens suspensijas maisījumiem, ir *heterogēns kompozīts* pie visām PVS/PVA satura attiecībām.

Morfoloģiski kompozītu PVS/PVA veido nepārtraukta PVS matrica, kurā izkārtotas sfēriskas PVA daļiņas. Palielinot PVA daļiņu saturu sistēmā, attālumi starp daļiņām samazinās. Starpfāžu spēku darbības rezultātā daļiņas deformējas, iegūstot formu, kas tuva poliedriem.

Struktūras aspektā kompozīta PVS/PVA matrica ir daļēji kristālisks polimērs (PVS), kura amorfā daļa istabas temperatūrā ir stiklveida. Matricā izklaidētās PVA daļiņas ir amorfas un istabas temperatūrā superelastīgas. Kompozīta struktūrai veidojoties, PVA daļiņu klātbūtne ietekmē PVS kristāliskumu.

No *stiprības-deformācijas īpašību* viedokļa sistēma PVS/PVA ir kompozīts, kuru veido stinga matrica (PVS) un padevīgas daļiņas (PVA). PVS un PVA komponentu elastiskās īpašības var regulēt, mainot plastificējošo piedevu saturu.

Kompozīta *spēju bioloģiski sadalīties* un dezintegrēties nosaka PVS komponentes sadalīšanās ātrums. Paātrināta PVS bioloģiskā sadalīšanās notiek nesakārtotajā, difūzajā slānī ap PVA daļiņām.

Darba saturs un apjoms

Promocijas darbs uzrakstīts latviešu valodā, satur ievadu un 3 galvenās nodaļas: literatūras apskatu, metodisko daļu, eksperimentu rezultātu apkopojumus un to izvērtējumu, secinājumus, literatūras sarakstu, 131 attēlu, 48 tabulas, kopā 188 lappuses. Literatūras sarakstā izmantoti 249 informācijas avoti.

Darba aprobācija un publikācijas

Promocijas darba rezultāti publicēti 10 publikācijās un prezentēti 14 starptautiskās konferencēs.

PROMOCIJAS DARBA ĪSS SATURS

Ievadā pamatota promocijas darba aktualitāte, formulēts darba mērķis un galvenie uzdevumi, izklāstītas darba pamatnostādnes.

Pirmā nodaļa ir literatūras apskats. Tajā apkopota informācijas par polimēru lietojumu iepakojuma materiālu ražošanā. Raksturotas PVS un PVA svarīgākās īpašības un struktūra, ka arī lietošanas jomas. Aprakstītas darbā izmantotās dabas izcelsmes pildvielas — montmorilonīta māli (*MMT*) un mikrokristāliskā celuloze (*MCC*).

Otrajā nodaļā detalizēti raksturoti pētījumā izmantotie materiāli. Nodaļā aprakstīta kompozītmateriālu iegūšanas procesa gaita. Nodaļas pamatsaturu veido iegūto kompozītmateriālu plēvju pētīšanas metožu un nosakāmo parametru raksturojums: ūdens sistēmu reoloģiskie pētījumi, plēvju stiepes un lieces stiprības-deformācijas rādītāju noteikšana, adhēzijas pētījumi, *DSC* metode, *FTIR* spektroskopija, *UV-VIS* spektrometrija, rentgenstaru difrakcijas metode, SEM pētījumi, blīvuma noteikšanas tehnika, ūdens masas apmaiņas pētījumu tehnika, un biodestrukcijas pētījumi.

EKSPERIMENTU REZULTĀTU APKOPOJUMS UN TO IZVERTĒJUMS

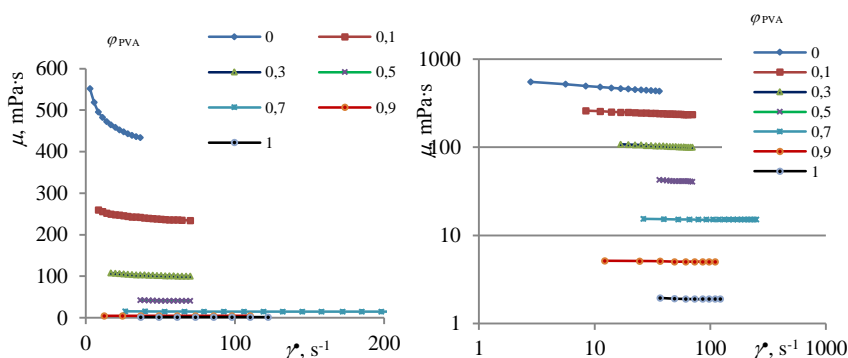
1. Pētāmās sistēmas izvēle

No vairākiem (9) mūsu rīcībā esošiem PVS veidiem, vadoties pēc eksperimentāli noteiktās ūdens absorbcijas spējas datiem, absorbētā ūdens daudzuma ietekmes uz polimēra plēves stiprības-deformācijas īpašību rādītājiem stiepē un polimēru spējas bioloģiski sadalīties augsnē, pētījumiem tika izvēlēts PVS ar molekulmasu 130 000 g/mol un hidrolīzes pakāpi $HP = 98\%$.

Izvērtējot plašu plastifikatoru klāstu, par plastifikatoru tika izvēlēts dietilēnglikols (DEG) [1], kas ir kopīgs plastifikators abiem polimēriem un efektīvi plastificē gan PVS [2, 3], gan PVA [4], turklāt labi šķīst ūdenī.

Lai noskaidrotu nepieciešamo DEG daudzumu PVS/PVA kompozītmateriālu plastificēšanai, tika izpētīta DEG satura ietekme uz abu polimēru plēvju stiprības-deformācijas rādītājiem stiepē. Izvērtējot iegūtos datus, izvēlētais, optimālais DEG daudzums PVS/PVA kompozītu plastificēšanai ir 10% un DEG ievadīšanas temperatūra kompozītā — 20 °C.

2. Komponentu (PVS, PVA) un maisījumu (PVS/PVA) ūdens sistēmu reoloģiskās īpašības



1. att. Pētāmo PVS/PVA sistēmu (μ) / ($\dot{\gamma}$) sakarības un (μ) / ($\dot{\gamma}$) sakarības lg koordinātās.

Komponentu un maisījumu ūdens sistēmu reoloģiskie rādītāji (viskozitātes atkarība no polimēra koncentrācijas, bīdes ātruma, temperatūras u.c.) ir svarīgi gan veidojot maisījumus, gan iegūstot plēves liešanas ceļā.

Tika noteikta komponentu un maisījumu ūdens sistēmu viskozitāte μ atkarībā no bīdes ātruma relatīvi šaurā $\dot{\gamma}$ vērtību diapazonā: 10 s⁻¹ līdz 120 s⁻¹ (skat. 1. att.). Šādas bīdes ātruma vērtības atbilst vairumam maisīšanas režīmu.

Izejas komponentu ūdens sistēmu viskozitāte krasi atšķiras. Pie vienāda bīdes ātruma ($\dot{\gamma} = 36$ s⁻¹) PVS šķīduma viskozitātes vērtība vairāk kā 200 reizes pārsniedz PVA dispersijas viskozitātes vērtību (skat. 2. att.).

Maisījuma PVS/PVA viskozitāte samazinās, palielinot mazāk viskozās komponentes (PVA) saturu. Jau neliels PVA komponentes daudzums strauji samazina

maisījuma viskozitāti. Tas vērtējams pozitīvi, jo atvieglo gan samaisīšanas, gan sekojošas liešanas operācijas.

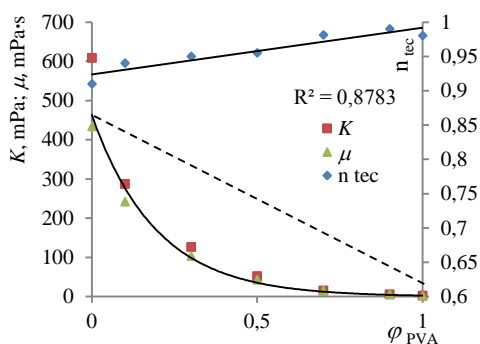
Aplūkojot sakarības $\mu(\dot{\gamma})$ logaritmiskajās koordinātās (skat. 2. att.), redzams, ka PVS šķīduma un tā maisījumu ar mazu PVA saturu lineāra viskozitātes samazināšanās, pieaugot bīdes ātrumam, liecina par pseidoplastiskumu. Sakarības ir lineāras un aprakstāmas ar tradicionālo pseidoplastiskām vidēm raksturīgo vienādojumu [5]:

$$\lg \mu = \lg K - (n_{\text{tec}} - 1) \lg \dot{\gamma} \text{ vai } \mu = K \dot{\gamma}^{(n_{\text{tec}} - 1)} \quad (1)$$

kur n_{tec} — tecēšanas indekss, kas rāda, cik lielā mērā pētāmā vide atšķiras no Ņutona šķidruma;

K — vides konsistences mērs — sistēmas viskozitāte normētos apstākļos ($\dot{\gamma} = 1$).

2. attēlā nepārtrauktā līnija atbilst vienādojumam: $\mu_{\text{KOMP}} = \mu_{\text{PVS}} e^{(-0,05 \varphi_{\text{PVA}})}$; svītrotā līnija atbilst viskozitātes aditīvai izmaiņai: $\mu_{\text{KOMP}}^{\text{d}} = \mu_{\text{PVS}} - 440 \varphi_{\text{PVA}}$ (kur μ_{KOMP} — maisījuma viskozitāte; μ_{PVS} — PVS ūdens sistēmu viskozitāte).



2. att. PVS/PVA ūdens sistēmu viskozitātes μ (pie $\dot{\gamma} = 36 \text{ s}^{-1}$), konsistences mēra K un tecēšanas indeksa n_{tec} atkarība no PVA satura ūdens sistēmā.

Salīdzinoši liela PVS ūdens šķīduma viskozitātes vērtība un tās pseidoplastiskais raksturs ir raksturīgs polimēru sistēmām ar spēcīgu starpmolekulāro iedarbību. PVS ūdens sistēmu gadījumā veidojas noturīgs ūdeņraža saišu tīkls starp PVS makromolekulu hidroksilgrupām, kurā iesaistās arī ūdens molekulas [6, 7].

Sistēmas PVS/PVA viskozitāti neapšaubāmi nosaka PVS šķīduma koncentrācija. Sistēmas viskozitātes krasi samazināšanās un vides pseidoplastiskā raksturs izzušana, palielinot PVA ūdens dispersijas saturu, ir ne tikai PVS koncentrācijas

samazināšanās, bet arī pašu PVA daļiņu ietekmes rezultāts.

Eksperimentālie viskozitātes mērījumu punkti atrodas izteikti zem aditīvās sakarības. Tas nozīmē, ka PVA dispersija izraisa krasi PVS šķīduma struktūras sagrūšanu.

3. PVS/PVA kompozīta plēvju veidošanās no ūdens sistēmām. Plēvju morfoloģija

Atsevišķas iezīmes, kas varētu raksturot plēves struktūras veidošanos, žūstot PVS un PVA ūdens sistēmu maisījumiem, šķīta iepriekš paredzamas. Tas vispirms attiecas uz PVA komponentiem. PVA daļiņu uzbriešana, kā arī šķīšana PVS ūdens šķīdumā, ir izslēgta. Tas nozīmē, ka PVA daļiņām plēves struktūras veidošanas procesā būtu jā saglabā sākotnējā forma.

Taču, samazinoties ūdens koncentrācijai sistēmā PVS/PVA, formāli nav šķēršļu PVA daļiņu savstarpējai tuvināšanai un tālākai iespējamai koalescencei [8]. Tādējādi

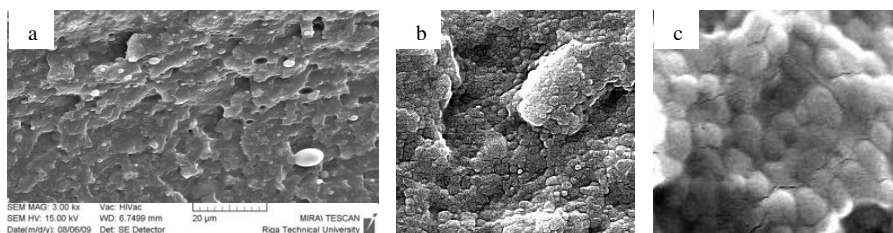
varētu veidoties atsevišķa PVA fāze. Gan kā PVA fāzes ieslēgumi PVS vidē (kad PVA saturs neliels), gan kā nepārtraukta PVA fāze (kad PVA komponente ir pārākumā). Bija interesanti noskaidrot, vai tas tā notiek.

Informāciju par kompozītu PVS/PVA morfoloģiju ieguvām, pētot paraugu trauslo lauzumu SEM mikrofotogrāfijas (atsevišķi piemēri skatāmi 3. att.).

Līdz PVA saturam φ_{PVA} mazāks par 0,5–0,7, plastificētās PVA daļiņas saglabā sākotnējo formu un galīgā sistēmas struktūra ir sākotnējās sfēriskās PVA daļiņas, kas izkliedētas PVS matricā (skat. 3. att. a).

Situācija mainās ja φ_{PVA} vērtība ir lielāka. PVA daļiņas maksimāli tuvinās. Izšķirošu lomu sāk spēlēt tas pats starpfāžu spēku komplekss, kas nosaka PVA plēves veidošanos no PVA ūdens suspensijas. Atšķirība ir tā, ka ūdens vietā ir PVS šķīdums, kura viskozitāte un virsmas spraigums žūšanas procesā laikā mainās.

Tāpat kā tīras PVA suspensijas gadījumā, arī PVS/PVA sistēmā pie $\varphi_{PVA} > 0,7$, plēvei veidojoties starpfāžu un kapilāro spēku ietekmē, PVA daļiņas, savstarpēji tuvinoties, pakāpeniski deformējas, iegūstot formu, kas tuva poliedriem [9, 10, 11]. PVS starpslāņa biezums samazinās (skat. 3.att. b).



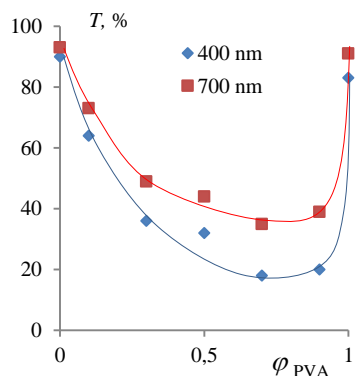
3. att. Kompozītu PVS/PVA lauzumu SEM mikrofotogrāfijas.

No 3. attēla c ir redzams, ka tieša PVA daļiņu saskare un koalescence nenotiek pat pie $\varphi_{PVA} = 0,9$. PVS starpslānis starp PVA daļiņām saglabājas.

Tātad no kompozītu uzbūves viedokļa sistēma PVS/PVA ir kompozīts, kurā PVS ir matricas loma, bet PVA — savdabīgas pildvielas loma. PVS/PVA sistēmā PVA daļiņas atsevišķu fāzi neveido visā PVS/PVA satura attiecību diapazonā.

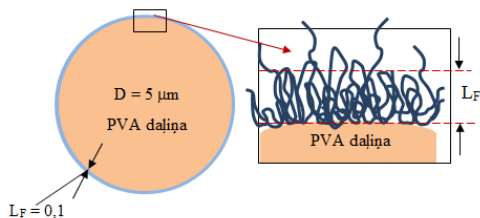
Vizuāli tīra PVS plēves ir caurspīdīga un dzidra. PVS plēves gaismas caurlaidība redzamās gaismas diapazonā (viļņa garums 400 nm un 700 nm) pārsniedz 90 % (skat. 4. att.). Tas liecina par viendabīgas struktūras izveidošanos.

Palielinoties PVA saturam kompozītā, iegūtās plēves vizuāli kļūst arvien vairāk opalescējošas. Paraugu gaismas caurlaidība strauji samazinās (4. att), sasniedzot minimālo vērtību $\approx 20\%$, ja φ_{PVA} ir robežās no 0,7 līdz 0,9. Tas nozīmē, ka tiešs optiskais kontakts starp PVA daļiņām un PVS matricu netiek sasniegts un PVA daļiņas ir



4. att. PVA/PVA plēvju gaismas caurlaidība atkarībā no PVA satura kompozītā.

gaismas izkliedes centri. Spriežot pēc gaismas caurlaidības, tas netiek sasniegts arī tīra PVA gadījumā.



5. att. PVA daļiņas ar PVS^a aizsargslāni shematisks attēls un PVS^a aizsargslāņa shēma.

Noskaidrosim, kāda iespējamā loma PVS/PVA kompozīta morfoloģijas veidošanā ir PVS aizsargslānim uz PVA daļiņu virsmas. Tas tiek veidots jau monomēra — vinilacetāta — polimerizācijas procesā emulsijas stabilizēšanai

[12]. Stabilizēšanai izmanto PVS^a ar lielu vinilacetāta grupu (VA) saturu (<25 %) un samērā lielu molekulmasu ($\leq 10^5$), veidojot kustīgas „bārkstis” („cilpas” un „astes”) [13].

Svarīgi ir novērtēt iespējamo PVA daļiņai piesaistīto PVS^a makromolekulu slāņa „biezumu” (šādu informāciju literatūrā atrast neizdevās). Ieteicamā PVS^a molekulmasa ir $\approx 10^5$ g/mol [14]. Tai atbilstošas, pilnīgi izstieptas makromolekulas konformācijas garums ir $L_M \approx 10^4$ nm = 10 μm. Iespējamākais PVA virsmai piesaistīto makromolekulu fragmentu garums varētu atrasties robežās no $0,01L_M$ līdz $0,1L_M$; tātad 10^2 – 10^3 nm (0,1–1 μm). Tādas pašas kārtas varētu būt arī PVA daļiņai piesaistīto PVS^a makromolekulu slāņa biezums L_F (5. att.). 6. attēlā mērogā attēlotā PVA daļiņa ar diametru 5 μm un piesaistītā PVS^a slāņa biezumu 0,1 μm šķiet reālistiska.

PVA daļiņām atrodies PVS ūdens šķīdumā, notiek PVS makromolekulu difūzija katras daļiņas aizsargslānī. Ūdenim aizejot, izveidojas difūzais slānis PVS^a/PVS. Pie maza PVA daļiņu satura ($\varphi_{PVA} < 0,5$), telpu starp daļiņām aizpilda PVS fāze un difūzais slānis PVS^a/PVS. Ja daļiņu saturs ir liels, nav izslēgts, ka telpu starp daļiņām aizpilda tikai difūzais slānis PVS^a/PVS. Veidojoties tiešam kontaktam starp tīras PVA ūdens suspensijas PVA daļiņām, notiek aizsargslāņa PVS^a makromolekulu savstarpēja difūzija. Rodas difūzais slānis: PVS^a/PVS^a.

Tīra PVA plēve nav pilnīgi gaismas caurlaidīga (gaismas caurlaidība 84 % līdz 90 %), jo starp PVA daļiņām esošais PVS^a/PVS^a difūzais slānis ir par iemelsu gaismas izkliedei.

4. PVS kristāliskums PVS/ PVA sistēmā

4.1. PVS kristāliskums plēvēs bez PVA

PVS ir kristalizēties spējīgs polimērs un kristalizējoties sasniedz pietiekami lielu kristalizācijas pakāpi K_{KR} . Darbā izmantotās polimēru plēves, kas veidotas no ūdens sistēmas, pakāpeniski samazinot ūdens saturu.

Konstatēts, ka kristāliskai fāzei raksturīgais pīķis paradās tikai pie pietiekami maza ūdens satura (ūdens saturs < 15 %).

1. tabula

Ar dažādām metodēm noteiktu PVS kristalizācijas pakāpju vērtību salīdzinājums

Metode	K_{KR} , %	Termiskā priekšvēsture
<i>DSC</i>	45	Paraugs atrodas 17 min temperatūras intervālā 20–190 °C
IS spektroskopija	49	Paraugs atrodas 20 °C temperatūrā
Rentgenstaru difraktometrija	38	
Blīvuma mērījumi	32	

K_{KR} noskaidrošanai tika izmantotas vairākas atšķirīgas metodes: rentgenstaru difraktometrija, IS spektroskopija, blīvuma mērījumi un diferenciālā skenējošā kalorimetrija (*DSC*). PVS kristalizācijas pakāpju vērtības ir apkopotas 1. tabulā.

PVS kristalizācijas pakāpe, tam kristalizējoties no ūdens šķīduma, ūdenim iztvaikojot istabas temperatūrā, maz atšķiras no kristalizācijas pakāpes, kas tiek sasniegta, polimēram kristalizējoties no kausējuma.

4.2. PVS kristāliskums PVS/PVA sistēmā

2. tabula

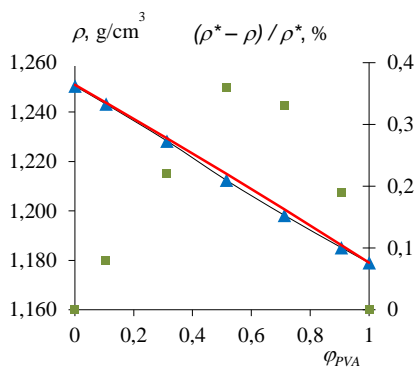
PVS kušanas raksturlielumi PVS/PVA maisījumos

φ_{PVA}	Kušanas temperatūra, °C			Kušanas silums, ΔH J/g	K_{KR} , %
	$T_{kuš\ S}$	$T_{kuš\ max}$	$T_{kuš\ B}$		
0	191	224	234	62	45
0,1	180	222	232	46	33
0,3	172	209	220	39	28
0,5	160	187	248	30	22

PVS kristāliskuma novērtēšanai PVS/PVA sistēmā izmanto *DSC* un blīvuma metodi.

PVA daļiņu klātbūtne ietekmē PVS kristāliskumu. Palielinoties PVA saturam maisījumā, būtiski samazinās PVS kušanas sākuma temperatūra $T_{kuš\ S}$, kušanas maksimuma temperatūra $T_{kuš\ max}$ un kristāliskuma pakāpe K_{KR} (skat. 2. tabulu).

Eksperimentāli noteiktās blīvuma ρ vērtības atkarībā no sistēmas sastāva (φ_{PVA}) ir parādītas 6. attēlā.



6. att. Sistēmu PVS/PVA eksperimentāli noteiktās blīvuma ρ (punkti), aprēķinātās blīvuma ρ^* vērtības (sarkanā līnija) un šo vērtību relatīvā novirze $(\rho^* - \rho) / \rho^*$

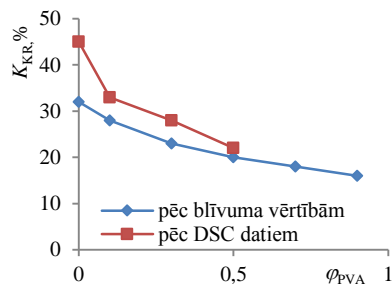
PVS/PVA kompozītos.

Visticamāk, PVS kristāliskuma pakāpi kompozītā ietekmē nesakārtotais PVS^a makromolekulu aizsargslānis uz PVA daļiņu virsmas. Tā PVS makromolekulu daļa, kas veido difūzo slāni PVS^a/PVS, nekristalizējas. Palielinoties ϕ_{PVA} vērtībai, pieaug difūzā slāņa tilpuma daļa, un tā rezultātā samazinās atlikusī, kristalizēties spējīgā PVS daļa (skat. 7. att.).

Eksperimentāli noteiktās ρ vērtības ir nedaudz zemākas par atbilstošajām blīvuma vērtībām, kas aprēķinātas, izejot no aditivitātes sakarības. Visticamāk nevienādības $\rho < \rho^*$ cēlonis ir tas, ka PVA daļiņu virsmas iespaidā samazinās PVS kristāliskuma pakāpe.

No eksperimentāli iegūtajām blīvuma vērtībām tika aprēķināta PVS kristāliskuma pakāpe kompozītā.

Gan blīvumu mērījumi, gan DSC dati liecina par PVS kristāliskuma pakāpes samazināšanos, palielinot PVA saturu



7. att. $K_{KR}(\phi_{PVS})$ sakarības pēc DSC datiem un blīvuma vērtībām.

5. PVS/PVA sistēmu plēvju stiprības-deformācijas īpašības. PVS un PVA adhēzijas mijiedarbības novērtējums

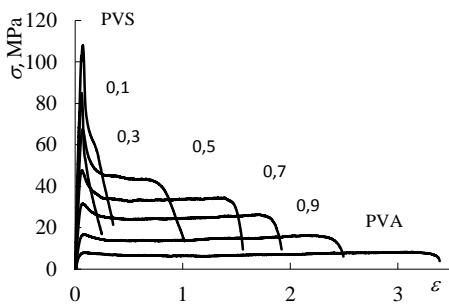
5.1. PVS/PVA sistēmu plēvju stiprības-deformācijas īpašības

Plēves veida komponentu (PVS un PVA), kā arī maisījumu, raksturīgās stiepes sprieguma-deformācijas ($\sigma(\epsilon)$) līknes dotas 8. attēlā.

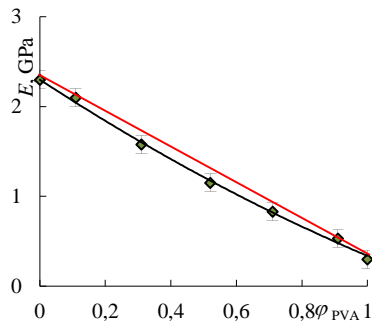
PVS plēves, stiepjot eksperimenta temperatūrā (25 °C), deformējas kā tipisks daļēji kristālisks, stiklveida polimērs. Plastificētā PVA plēves deformējas kā superelastīgs polimērs.

PVS elastības moduļa E vērtība gandrīz 7 reizes pārsniedz darbā izmantotā plastificētā, pilnīgi amorfā PVA elastības moduli. Var pamatoti uzskatīt, ka PVS ir stings, bet plastificēts PVA — izteikti padevīgs.

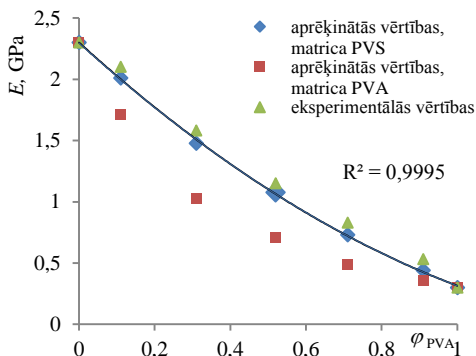
Kā varēja gaidīt, kompozīta E vērtība atrodas starp stingā (PVS) un padevīgā (PVA) E vērtībām. E vērtība samazinās ar PVA satura palielināšanos kompozītā: palielinās padevīgākā komponenta tilpuma daļa stingākā matricā, samazinās stingās matricas tilpuma daļa (skat. 9. att.).



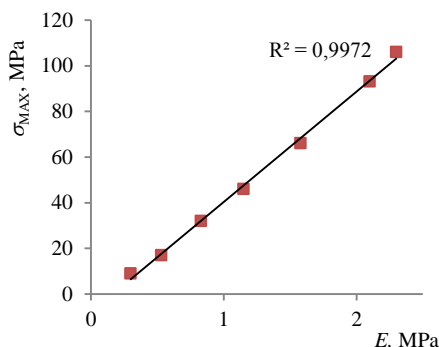
8. att. Raksturīgās PVS, PVA un to maisījumu $\sigma(\varepsilon)$ līknes stiepes režīmā (cipari pie līknēm — PVA tilpuma daļa maisījumā).



9. att. PVS/PVA kompozītu sākotnējā moduļa E atkarība no PVA tilpuma daļas kompozītā φ_{PVA} .



10. att. Aprēķinātās (*Kernera* modelis) kompozīta stiepes elastības moduļa E^* vērtības salīdzinājumā ar eksperimentāli noteiktām elatības moduļa E vērtībām pie dažāda PVA satura kompozītā (φ_{PVA}).



11. att. σ_{MAX} un E vērtību korelācija.

Ekspimentālas E vērtības ir mazākas par aditīvajām, taču tuvas (taisne 9. attēlā). Par iemeslu palielinātai E_{AD} — E vērtībai visdrīzāk ir nesakārtotie difūzie slāņi ap PVA daļiņām, kuru stingums ir mazāks, salīdzinot ar pārējo PVS matricu, un E_{AD} aprēķināšanā grūti izvērtējams.

Bija interesanti eksperimentāli iegūto stiepes elastības moduļa E vērtības atkarību no kompozīta sastāva aprakstīt analītiski.

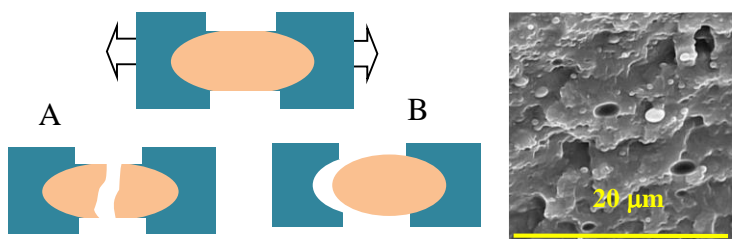
Izotropisku divkomponentu polimērkompozītu, kura morfoloģija atbilst izolētu daļiņu dispersijai nepārtrauktā matricā, deformatīvo elastisko konstanšu aprēķināšanai izmantojām vispārātzīto un plaši lietoto *Kernera* pieeju [15].

Kompozīta stiepes elastības moduļa E^* vērtību aprēķina kā kompozīta tilpuma moduļa K un bīdes moduļa G vērtību funkciju. Kļūst iespējams salīdzināt aprēķinātās E^* vērtības ar eksperimentālajām. E^* un E vērtības salīdzinātas 10. attēlā. Kā redzams no 10. attēla, eksperimentālās stiepes elastības moduļa vērtības ir ļoti tuvas aprēķinātajam variantam, ja kompozīta matrica ir PVS.

Sprieguma σ_{MAX} vērtību nosaka PVS matricas karkass. Tāpēc σ_{MAX} vērtības praktiski lineāri korelē ar stiepes elastības moduļa E vērtībām (skat. 11. att.).

Kompozīts zaudē viengabalainību un sabrūk divējādi (skat. shēmu 12. att.):

- PVA daļiņa deformējas un trūkst, nezaudējot saistību ar PVS matricu (A tips);
- PVA daļiņa atraujas no PVS matricas (B tips).



12. att. Kompozīta PVS/PVA sabrukuma shēma un Kompozīta PVS/PVA ($\phi_{PVA} = 0,3$) lauzumu SEM mikrofotogrāfija.

Lauzuma SEM mikrofotogrāfijā (skat. 12. att.) skaidri saskatāmas B tipa sabrukuma pēdas. A tipa sabrukumu pietiekami droši saskatīt neizdevās. Šķiet, ka šis sabrukuma tips ir dominējošais. Šajā gadījumā svarīga loma varētu būt PVA daļiņas un PVS matricas adhēzijas mijiedarbībai. Šķita lietderīgi mēģināt kvantitatīvi novērtēt sistēmas PVA/PVS adhēzijas mijiedarbību.

5.2. PVS un PVA adhēzijas mijiedarbības novērtējums

Izejot no 5.1. nodaļā minētajiem apsvērumiem, bija svarīgi gūt priekšstatu par PVS matricas un PVA daļiņu savstarpējo adhēzijas saistību. Tā var ietekmēt kompozīta stiprības-deformācijas un sistēmas integritātes (veseluma) zudumu gan kompozīta deformēšanas, gan arī bioloģiskās noārdīšanās procesā.

Iepriekš sagatavotus, daļēji izžuvušus PVS un PVA slāņus (I) satuvina, saspiež (II) un iztur noteiktu laiku (48 stundas) zem spiediena. Slāņi satur zināmu daudzumu ūdens (PVS — 8 %, PVA — 3 %), kas nodrošina to plastiskumu. Rezultātā izveidojas adhēzijas savienojums (III) ar noteiktu tiešu saskares virsmu PVS/PVA.

Iegūto adhēzijas savienojumu (AS) slogojot līdz tā sabrukumam, iespējams noskaidrot tā sagraušanas spēku (vai darbu). Ja AS sagrūst pa saskares virsmu, tiek iegūta informācija par adhēzijas saišu PVS/PVA izturību. Ja AS sagrūst kohezīvi pa PVS vai PVA slāni, tas liecina, ka adhēzijas saišu izturība pārsniedz slāņu kohezīvo stiprību.

AS stiprības novērtēšanai izvēlējāmies atslāņošanas metodi [16, 17], kura paredz pakāpenisku adhēzijas savienojuma sagraušanu. Metodes īstenošanai nepieciešamas veidot plānus, lokanus un pietiekami izturīgus abu adhēzijas saiti veidojošo polimēru slāņus. Polimēru slāņu mehāniskās izturības palielināšanai tos stiegro ar audumu.

Izstrādātā metodika nodrošina adhēzijas savienojumu iegūšanu apstākļos, kas tuvi komponentu mijiedarbībai kompozīta veidošanās procesā.

Adhēzijas savienojuma parauga atslāņošanas procesā fiksē adheziogrammu: atslāņošanas spēka P maiņu atslāņošanas ceļā L .

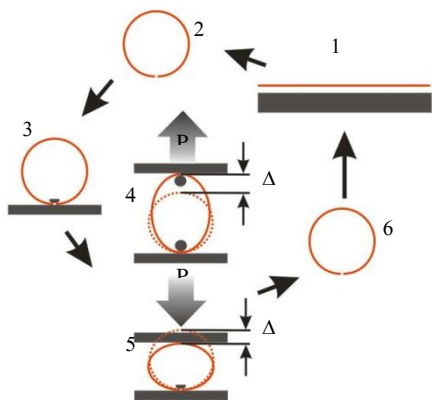
Analizējot sagrauto adhēzijas savienojumu sagrūšanas virsmu (mikroskopiski, palielinājums 50 reizes) konstatēts, ka vairums paraugu sagrūst pa robežvirsmu

PVS/PVA. Tas ļauj secināt, ka AS savienojuma PVS/PVA vājākais posms ir adhēzijas saite starp PVS matricu un PVA daļiņu.

Iegūta atslāņošanas īpatnējā darba A vērtības atkarība no mitruma satura apkārtējā vidē, žāvēšanas temperatūras, kontakta laika. Atslāņojot dažādos apstākļos izgatavotos paraugus, iegūta A vērtība atrodas robežās no 160 J/m^2 līdz 970 J/m^2 .

6. PVS/PVA sistēmu plēvju lieces elastības modulis

6.1. Plānsienu cilindriskā parauga elastības moduļa noteikšanas metode



13. att. Plakana plēves parauga testēšanas principiālā shēma. 1 — paraugs plakanā formā; 2 — parauga sarullēšana; 3 — parauga iestiprināšana turētājā; 4 — testēšana stiepē; 5 — testēšana spiedē; 6 — parauga izņemšana no turētāja un atgriešana plakanā formā.

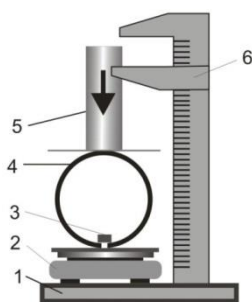
Plakanu testējamās plēves paraugu saliec cilindriskas čaulas (gredzena) formā un iestiprina testēšanas ierīcē (13. att.). Veic testēšanu, gredzenu spiežot vai stiepjot perpendikulāri tā ģeometriskai asij, nosakot deformējošā spēka P un pārvietojuma Δ savstarpējo sakarību: $P(\Delta)$ [18, 19]. Pēc testa paraugu atgriež sākotnējā plakanajā stāvoklī.

Testēšanas iekārta ir parādīta 14. attēlā, kur 1 — pamatne; 2 — svāris; 3 — parauga turētājs; 4 — gredzenveida paraugs; 5 — pārvietojama platforma; 6 — digitālais bīdmērs.

Mērīšanas shēma: $\Delta \rightarrow P$.

Parauga deformēšanu veic ar mikrometriskās skrūves palīdzību, soli pa solim pārvietojot platformu, kas saspiež vai izstiepj gredzenveida

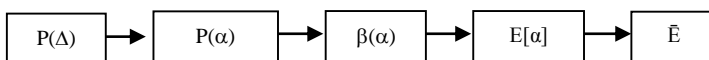
paraugu, tādējādi palielinot Δ vērtību. Δ lielumu mēra ar digitālo bīdmēru. Pēc katra platformas pārvietojuma ar svaru palīdzību nolasa P vērtību. Katru kārtējo deformāciju Δ uzliek aptuveni 3 s laikā, P mērījumu veic pēc 1–2 s. Nākamo Δ lielumu uzliek pēc 5 s.



14. att. Testēšanas iekārta

Elastības moduļa eksperimentāli nosaka pēc 15. attēlā redzamās shēmas.

Sākumā eksperimentāli nosaka vairākas P vērtības un tām atbilstošās Δ vērtības α diapazonā $[0,2, 0,8]$ ($\alpha = \Delta / 2R$). Viss mērījumu cikls ilgst 2 minūtes, kas atbilst kvazistatiskiem apstākļiem. Iegūto sakarību $P(\alpha)$ pārrēķina bezdimensionālo parametru sakarībā $\beta(\alpha)$. Izmantojot *Excel* aprēķinu programmu, nosaka moduļa E vērtības, kas atbilst katrai eksperimentāli noteiktajai α : $E[\alpha]$. Aprēķina vidējo E vērtību \bar{E} .

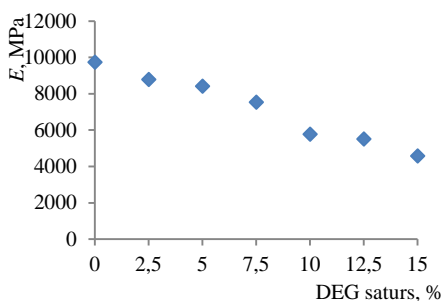


15. att. Aprēķinu secība.

Izstrādātā metode ir derīga plānu polimēru un polimēru materiālu plēvju (<0,3 mm) sprieguma-deformācijas rādītāju noteikšanai. Metode ļauj veikt mērījumus mazu deformācijas vērtību diapazonā, kurā jūtamas, neatgriezeniskas polimēra struktūras pārvērtības vēl nav notikušas.

Ar šo metodi ir iespējas veikt eksperimentu, izmantojot vienīgā parauga principu. Vienu un to pašu paraugu pēc mērījuma veikšanas iespējams pakļaut noteiktu apstākļu iedarbībai (temperatūra, vide) un pēc tam veikt atkārtotus vai daudzkārtējus mērījumus. Paraugš netiek bojāts fiksēšanas un mērīšanas procesa laikā.

6.2. PVS plēves lieces elastības moduļa atkarība no mitruma satura

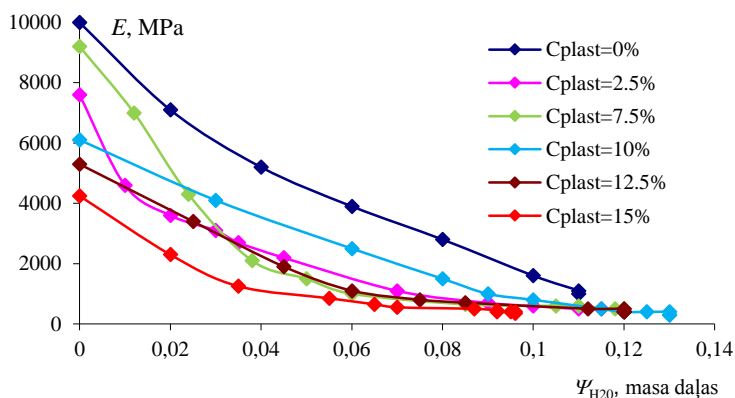


16. att. PVS paraugu elastības moduļa vērtību atkarība no plastifikatora satura.

Mērījumiem tika izmantoti PVS paraugi ar dažādu plastifikatora dietilēnglikola (DEG) saturu. Paraugus žāvē vakuumā 60 °C līdz pastāvīgam svaram, nosver un testē.

Kā redzams (16. att.), sausu paraugu E vērtības, pieaugot plastifikatora saturam, samazinās.

Pēc testēšanas paraugus plakanā formā uzglabā eksikatorā ar relatīvo gaisa mitruma saturu ~55 % un testē ik pēc noteikta laika. Pirms katra testa paraugus sver, lai noteiktu to mitruma saturu paraugā. Eksperimentu veic līdz paraugi sasniedz mitruma līdzsvaru. Turpmākajiem spiedes testiem izmanto tikai vienu paralēlo paraugu. Pēdējā testa reizē atkal testē visus paraugus un salīdzina moduļu vērtības paraugiem ar vienādu plastifikatora saturu, kuri testēti regulāri un kuri testēti tikai sākumā un beigās.



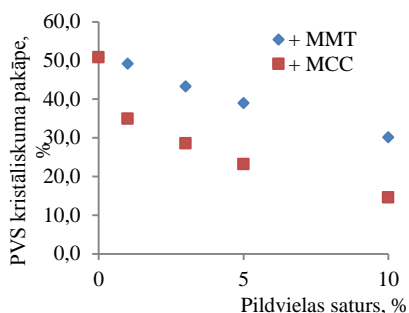
17. att. PVS paraugu elastības moduļa E vērtības atkarība no mitruma satura Ψ_{H2O} .

Ja mērijumi tiek izdarīti vienam un tam pašam paraugam, kas secīgi tiek pakļauts kādu noteiktu faktoru iedarbībai, kuri izraisa struktūras izmaiņas materiālā un kā sekas tiem atbilstošas E vērtības izmaiņas, interesi izraisa iespēja *relatīvās* moduļa izmaiņas, neveicot pietiekami darbietilpīgu tiešu E vērtību noteikšanu.

Lai novērtētu kāda polimēra moduļa vērtības relatīvo maiņu E vērtības noteikšana no eksperimentālām $P(\alpha)$ sakarībām nav obligāta un tam nolūkam izmantojamas atbilstošās $P_\alpha = \text{const}$ vērtības.

7. Pildīti PVS/PVA kompozīti

7.1. Pildvielu ietekme uz tīra PVS kristāliskumu



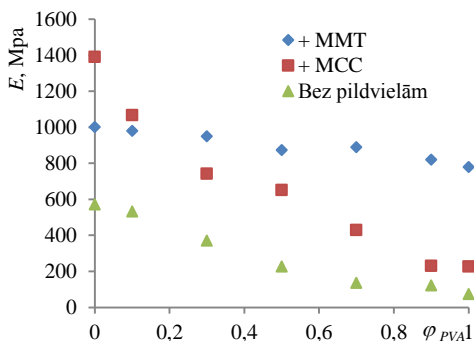
18. att. *MMT* un *MCC* ietekme uz PVS kristāliskuma pakāpi.

PVS kristāliskuma pakāpe K_{KR} , palielinoties abu pildvielu saturam, samazinās (skat. 18. att.).

Lielāks K_{KR} vērtības samazinājums vērojams PVS/*MCC* sistēmām. Visticamāk, veidojoties sistēmas struktūrai, daļa PVS makromolekulu difundē uzbrīdušo *MCC* gēla daļiņu ārējā daļā un nekristalizējas (krasa robežvirsmā PVS-*MCC* nav saskatāma). Palielinoties *MCC* saturam, šīs daļas īpatsvars palielinās, kā rezultātā kopējā PVS kristāliskuma pakāpe samazinās (19. att). *MMT* daļiņu klātbūtnē PVS kristāliskums

samazinās mazāk.

7.2. Pildvielas saturošu PVS, PVA un PVS/PVA plēvju lieces elastības modulis E

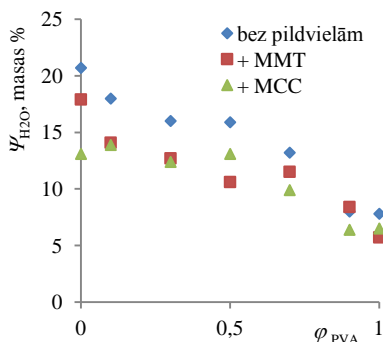


19. att. PVS/PVA kompozītu elastības moduļa E vērtību atkarība no PVA satura.

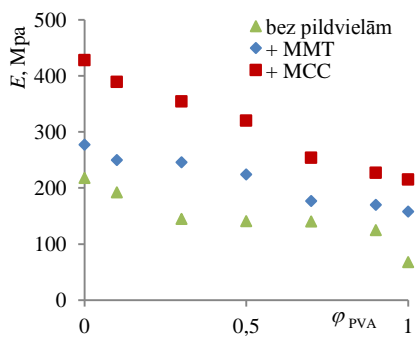
Pildītu PVS/PVA sistēmu elastības moduļa vērtības ir ievērojami augstākas, salīdzinot ar pildvielas nesaturošu PVS/PVA sistēmu, pie visām PVA satura ϕ_{PVA} vērtībām (19. att.).

7.3. Pildītu PVS/PVA kompozītmateriālu plēvju ūdens absorbcijas spēja un lieces elastības moduļa atkarība no mitruma satura

Vispirms tika noteikta PVS/PVA kompozītmateriālu spēja absorbēt mitrumu. (20. att.).



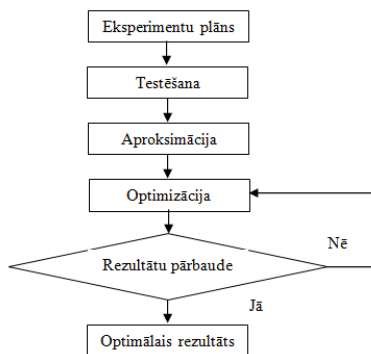
20. att. PVS/PVA kompozītmateriālu ūdens daudzums 48 stundu laikā pie apkārtējās vides relatīvā mitruma satura 75 %.



21. att. PVS/PVA kompozītmateriālu elastības moduļa vērtības pēc 48 stundu izturēšanas vidē ar relatīvā mitruma saturu 75 %.

Kā redzams (skat. 20. att. un 21. att.), pildvielas saturoši kompozīti absorbē mazāku ūdens daudzumu un saglabā lielāku elastības moduļa vērtību.

7.4. Elastības moduļa vērtību projektēšana, izmantojot atbildes virsmas metodi un kompozītu PVS/PVA/pildviela plēvju sastāva optimizācija



22. att. Optimizācijas procedūras blokskāme.

Atbildes virsmas metode (AVM) (*Response surface methodology, RSM*) dod iespēju noskaidrot sakarību starp kompozīta komponentu satura proporcijām un materiāla īpašībām (piemēram, stiprības-deformācijas īpašībām), ievērojami samazinot eksperimentu skaitu. Atbildes virsmas metode ir matemātisko un statistisko metožu kombinācija, kuras izmanto, lai modelētu un analizētu uzdevumus, kuros atbildes funkcija ir atkarīga no dažiem mainīgiem lielumiem un kuri ir sniegti regresijas vienādojuma veidā [10].

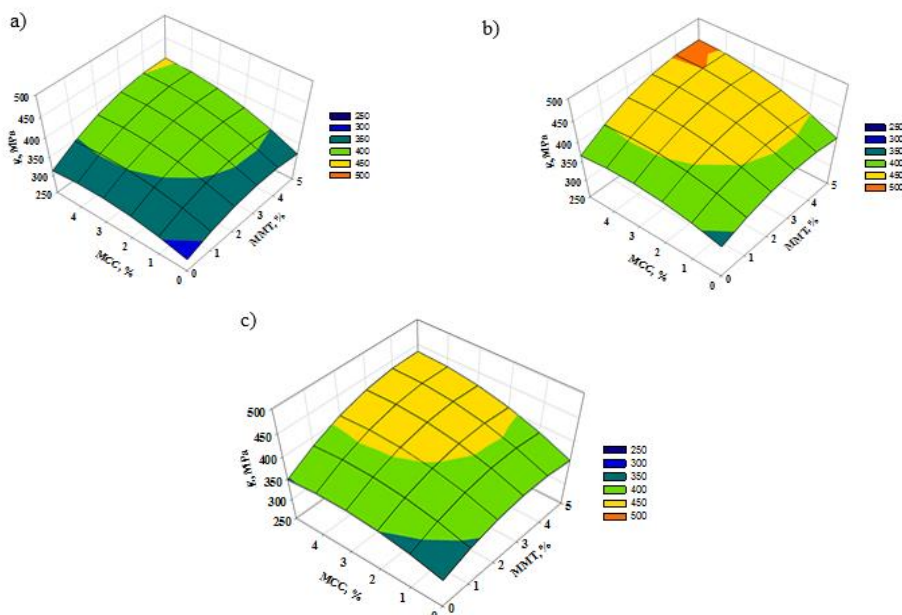
Kā optimizēšanas objektu izvēlamies kompozīta stiepes elastības moduļa vērtību.

Optimizācijas procedūras vispārīgā

blokskāme ir parādīta 22. attēlā.

Eksperimentu plāns tiek formulēts 3 plānotajām mainīgajām vērtībām, proti, montmorilonīta *MMT* nanodaļiņu saturam, % (masas), mikrokristāliskās celulozes *MCC* nanodaļiņu saturam, % (masas), PVS tilpuma saturam PVS/PVA maisījumā, % un 27 eksperimenta punktiem. Testēšanu izdarot eksperimentu plāna punktos, tika iegūti skaitliskie dati, kurus izmantoja, lai veidotu aproksimācijas funkcijas. Atbildes

virsmu skats ir parādīts 23. attēlā. Šis attēls rāda iespējamo atbildes funkciju dažādam pildvielu daudzumam un dažādām PVS tilpuma frakcijas kombinācijām.



23. att. Elastības moduļa E atkarība no pildvielu satura (PVS tilpuma frakcija kompozītā: a — 10 %, b — 50 % un c — 90 %).

Elastības moduļa vērtības palielinās proporcionāli nanodaļiņu daudzuma pieaugumam. Atkarībā no plānoto mainīgo lielumu individuālajām īpašībām visefektīvākais iedarbības faktors uz elastības moduli ir montmorilonīta mālu nanodaļiņas. Elastības moduļa maksimālo vērtību var sasniegt, kad PVS un PVA daudzums ir vienāds.

PVS/PVA maisījuma plēvēm iegūtais optimizācijas rezultāts ir attēlots 3. tabulā. Maksimālais elastības modulis sasniedz 454 MPa, kad montmorilonīta mālu saturs ir 4,5 %, mikrokristāliskās celulozes saturs ir 5,0 % un PVS tilpuma frakcija PVS/PVA maisījumā ir 60 %. Atšķirības starp optimālo un eksperimenta rezultātu nepārsniedz 2,5 %, kas parāda labu aproksimācijas funkciju korelāciju.

3. tabula

Optimizācijas rezultāts

Nosaukums	Mainīgas vērtības			Objektīva funkcija
	MMT	MCC	φ_{PVA}	
Optimizācija	4,5	5,0	0,4	454
Eksperimentāla pārbaude	4,5	5,0	0,4	443

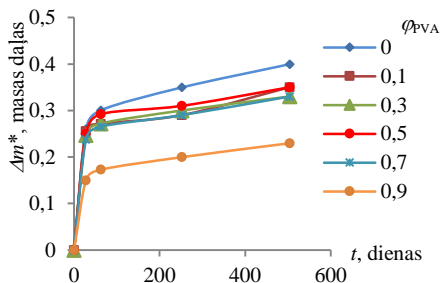
8. PVS/PVA kompozītu biodestrukcija

Kā biosadalīšanās procesa kvantitatīvu rādītāju izmantojām paraugu relatīvā masas samazinājuma vērtību Δm^* (2):

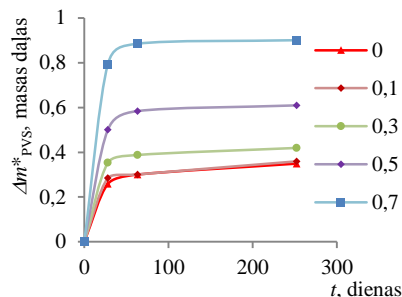
$$\Delta m^* = \frac{(m_0 - m_t)}{m_0} \quad (2)$$

kur m_0 — parauga sākotnējā masa;
 m_t — parauga masa pēc izturēšanas laika t .

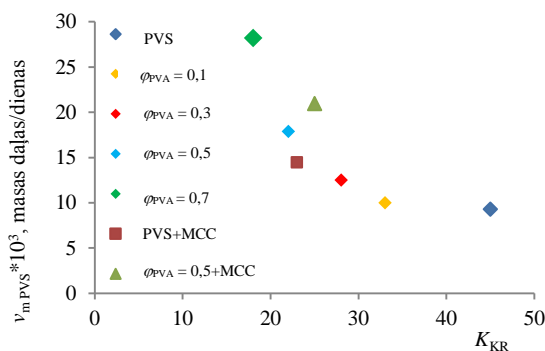
Kompozītu PVS/PVA Δm^* vērtības atkarība no izturēšanas laika dota 24. attēlā.



24. att. PVS/PVA kompozītmateriālu Δm^* maiņa laikā t .



25. att. Δm^*_{PVS} atkarība no biodestruktijas laika.



26. att. PVS biodestruktijas sākuma ātrums v_{mPVS} atkarībā no PVS kristāliskuma pakāpes K_{KR} dažādās sistēmās.

Kā redzams, $\Delta m^*(t)$ līknes dažāda sastāva kompozītiem būtiski atšķiras.

PVA komponentes masa kompozīta pētītajā biodestruktijas laika intervālā praktiski nesamazinās. Notiek tikai PVS komponentes destruktijas. Zinot PVS saturu kompozīcijā, no $\Delta m^*(t)$ sakarībām tika aprēķināta relatīvā masas samazināšanās, attiecināta uz PVS komponentes masu — Δm^*_{PVS} . Kā redzams no

25. attēla, PVS biodestruktija kompozītā būtiski paātrinās, pieaugot PVA saturam kompozītā.

Ir pamats uzskatīt, ka PVS biodestruktija visintensīvāk norit nesakārtotajā, difūzajā slāni, salīdzinot ar pārējo sakārtoto PVS matricu. Palielinoties ϕ_{PVA} vērtībai, pieaug difūzā slāņa tilpuma daļa un atbilstoši samazinās PVS matricas kopīgā kristāliskuma pakāpe.

Kā redzams, pastāv pārliecinoša korelācija starp kompozīta PVS/PVA polivinilspirta komponentes kopējo kristāliskuma pakāpi K_{KR} un PVS biodestruktijas ātruma mēru — v_{mPVS} . (26. att.). Mazākām K_{KR} vērtībām atbilst lielākas v_{mPVS} vērtības.

Pievienojot PVS vai PVS/PVA kompozītmateriāliem dabas pildvielu MCC, PVS masas zudumi bioloģiskās sadalīšanas laikā palielinās. Arī MCC saturošām sistēmām vērojams, ka mazākām PVS kristāliskuma pakāpes vērtībām atbilst lielākas v_{mPVS} vērtības (skat. 26. att.).

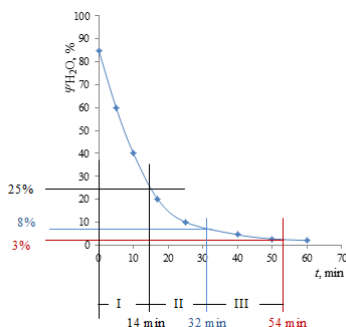
9. Principiālā tehnoloģiskā shēma plēves iegūšanas no PVS/PVA/pildviela ūdens sistēmas ar liešanas paņēmieni

Laika ietilpīgākā plēves iegūšanas procesa daļa ir PVS/PVA/MCC/MMT ūdens sistēmas slāņa žūšana.

Ir noteikts žūšanas sākotnējais ātrums $v_{\dot{z}} = \lim(d\psi_{H_2O}/dt)|_{t \rightarrow 0}$ un žūšanas laiks $t_{\dot{z}}$ dažāda sastāva plēvēm un dažādu slāņa sākotnējo biezumu. Konstatēts, ka PVA saturs kompozītā maz ietekmē gan $v_{\dot{z}}$ gan $t_{\dot{z}}$ vērtības. $v_{\dot{z}}$ vērtība pieaug, bet $t_{\dot{z}}$ vērtība būtiski samazinās, samazinoties žūstošā slāņa biezumam.

Visi minētie eksperimenti tika veikti, žāvējot minimālas siltuma nesēja plūsmas apstākļos (konvekcija žāvēšanas kamerā), un $t_{\dot{z}}$ vērtības (diapazonā 6–23 stundas) nav tehnoloģiski pieņemamas.

Veicot žāvēšanas eksperimentu 35 °C temperatūrā, tika iegūta $\psi_{H_2O}(t)$ sakarība (skat. 27. att.).



27. att. PVS/PVA/MCC/MMT ūdens sistēmas žūšanas līkne intensīvas gaisa plūsmas apstākļos 35 °C (sākotnējais ūdens saturs sistēmā $\psi_{H_2O} = 85$ %, slāņa sākotnējais biezums 1,8 mm), I, II un III žūšanas procesa stadijas.

Šajos žāvēšanas apstākļos $v_{\dot{z}}$ vērtība sasniedz 4,7 %/min un $t_{\dot{z}} = 54$ min pie $\psi_{H_2O} = 3$ %.

No sakarības $\psi_{H_2O}(t)$ iespējams noteikt vairākas plēves iegūšanas procesam svarīgas stadijas. Līdz $\psi_{H_2O} \leq 25$ % žūstošajam slānim jāatrodas uz horizontālas plakana atbalsta virsmas (stadija I). Pēc tam pieļaujama žūstošā slāņa un atbalsta virsmas stāvokļa maiņa bez tendences notecēt no atbalsta virsmas (stadija II). Kad sasniegta $\psi_{H_2O} \leq 8$ %, pieļaujama izveidotās plēves atdalīšana no atbalsta virsmas un tālāka žāvēšana līdz tiek sasniegts galīgais mitruma saturs $\psi_{H_2O} = 3$ % (stadija III).

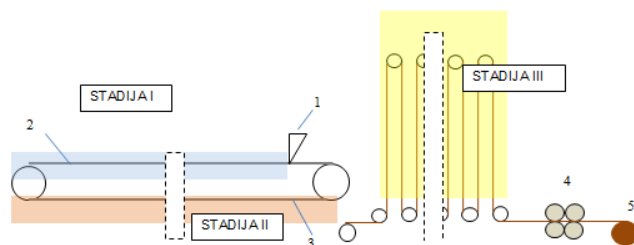
Iekārtas shēma parādīta 28. attēlā. Slāņa žūšanas procesa un žāvēšanas iekārtas raksturojums dots 4. tabulā.

PVS/PVA/MCC/MMT ūdens sistēma ar rakles iekārtas palīdzību nepārtraukti noteiktā slānī tiek dozēta uz nerūsošā tērauda transportlentes. Transportlente izvietota tunelī, kurā ir nodrošināta nepieciešamā gaisa temperatūra un plūsmas ātrums. Slānis brīvi guļ uz kustīgas lentes horizontālā stāvoklī (stadija I).

Kad lente maina stāvokli telpā, žūstošais slānis paliek pielipis tērauda lentes virsmai (stadija II). Stadijas II beigās mitruma saturs slānī sasniedz 8 %.

PVS/PVA/MCC/MMT ūdens sistēmas slāņa žūšanas procesa un žāvēšanas iekārtas raksturojums

Rādītājs	PVS/PVA/MCC/MMT ūdens sistēmas slāņa žūšanas procesa stadijas		
	I	II	III
Mitruma saturs, ψ_{H_2O} , %	85–25	25–8	8–3
Stadijas ilgums, min	14	18	22
Stadijai atbilstošā žāvējamā slāņa garums, m	70	90	110



28. att. Iekārtas shēma plēves iegūšanai no PVS/PVA/MCC/MMT ūdens sistēmas: 1 — rakle; 2 — tērauda transportlente; 3 — žūstošais slānis; 4 — velkošā ierīce; 5 — gatavās plēves rullis.

Slāņa mehāniskā stiprība kļūst pietiekama, lai to atdalītu no tērauda lentes un veiktu tālāko žāvēšanu (stadija III) līdz $\psi_{H_2O} = 3\%$. Plēves virzīšanos stadijā III nodrošina ar velkošās ierīces palīdzību. Tās gaita sinhronizēta ar tērauda transportlentes gaitu. Gatavā plēve tiek uztīta rullī.

Tādā veidā ir plānots izveidot plēvju veida materiālus dažādiem nolūkiem, ar kuriem varēs aizstāt daudzus, pašreiz lietošanā esošus videi bīstamus, bioloģiski sadalīties nespējīgus materiālus. Tie var būt:

- plēvju veida materiāli iesaiņojumam (maisi, plēves vakuuma iepakojums). ir iespēja tādas procedūras kā līmēšana, metināšana un apdrukāšana;
- slāņainas plēves;
- pārklājumi (uz dažādiem nesējiem: auduma vai papīra);
- sēklu un augu aizsardzība – sēklu inkrustācijas lentas.

SECINĀJUMI

1. Ūdens sistēmas PVS/PVA viskozitātes krasa samazināšanās bīdes ātrumu $\dot{\gamma}$ diapazonā no 10 s^{-1} līdz 120 s^{-1} un vides pseidoplastiskā rakstura izžušana, palielinot PVA ūdens dispersijas saturu, ir ne tikai PVS ūdens šķīduma koncentrācijas samazināšanās, bet arī pašu PVA daļiņu ietekmes rezultāts.
2. Kompozītu PVS/PVA veido nepārtraukta PVS matrica, kurā izkliedētas PVA daļiņas. Līdz PVA saturam φ_{PVA} ir robežās 0,5–0,7, PVA daļiņas saglabā sākotnējo sfērisko formu. Pie lielāka PVA satura daļiņas, savstarpēji tuvinoties, pakāpeniski deformējas, iegūstot formu, kas tuva poliedriem. Notiek PVS makromolekulu un PVA daļiņu aizsargslāni veidojošo polivinilspirta makromolekulu savstarpēja difūzija. Ap katru PVA daļiņu izveidojas difūzslānis.
3. Tīrs PVS, kristalizējoties no ūdens šķīduma (ūdenim iztvaikojot istabas temperatūrā) un kristalizējoties no kausējuma, sasniedz praktiski vienādu kristāliskuma pakāpi. PVS/PVA kompozītos PVS kristāliskuma pakāpe samazinās ar PVA satura palielināšanos, jo pieaug PVS makromolekulu daļa, kas veido nesakārtoto, difūzslāni.
4. Kompozīta stiepes elastības moduļa E vērtība atrodas starp stingrā (PVS) un padevīgā (PVA) E vērtībām. E vērtība samazinās ar PVA satura palielināšanos kompozītā.
Kompozīta slodzi nesošā komponente ir PVS matrica, kuras tilpuma daļa nosaka kompozīta stiepes sprieguma-deformācijas sakarības raksturu.
Kompozīts zaudē viengabalainību un sabrūk divējādi: PVA daļiņām deformējoties un trūkstot (nezaudējot saistību ar PVS matricu), un PVA daļiņai atraujoties no PVS matricas.
5. Izstrādāta metode plānu plēvju sprieguma-deformācijas rādītāju noteikšanai. Metode dod iespēju veikt eksperimentu atkārtoti un daudzkārt, izmantojot vienu un to pašu paraugu.
Noskaidrota dažādu plastifikatora daudzumu saturoša polivinilspirta elastības moduļa E vērtības atkarība no absorbētā mitruma satura.
6. Nanopildvielas (mikrokristaliskā celuloze, MCC, un montmorilonīta māli, MMT) saturošu PVS un PVS/PVA sistēmu PVS kristāliskuma pakāpe ir mazāka, bet lieces elastības moduļa vērtības lielākas, salīdzinot ar sistēmām bez pildvielām, pie visām PVA satura φ_{PVA} vērtībām.
Pildvielas saturoši kompozīti absorbē mazāku ūdens daudzumu un saglabā lielāku elastības moduļa vērtību.
Noskaidrota sistēmas PVS/PVA/pildviela komponentu attiecības ietekme uz kompozīta elastības moduli, izmantojot atbildes virsmas metodi.
Noteikts un eksperimentāli pārbaudīts kompozīta sastāvs, kura elastības modulim ir vislielākā vērtība.
7. Visu pētīto PVS/PVA sistēmu gadījumā nesakārtotais, difūzais slānis starp PVA daļiņu un PVS matricu ir tā kompozīta PVS/PVA struktūras daļa, kurā notiek paātrināta PVS komponenta bioloģiskā sadalīšanās un kompozīta dezintegrēšanās. Kompozīta PVS/PVA bioloģiskās sadalīšanās spēju, kā arī svarīgākos ekspluatācijas īpašību rādītājus, noteiktās robežās iespējams regulēt.
8. Izstrādāta plēves veida PVS/PVA kompozīta iegūšanas principiālā, tehnoloģiskā shēma.

LITRATŪRAS SARAKSTS

1. С.Н. Ушаков. Поливиниловый спирт и его производные. Москва, Академия наук СССР, 1960, 866 с.
2. P. Sakellariou , A. Hassan , R.C. Rowe . Plasticization of aqueous poly(vinyl alcohol) and hydroxypropyl methylcellulose with polyethylene glycols and glycerol. *European Polymer Journal.*, 1993, 29 (7), 937–943.
3. P. Sakellariou, A. Hassan, R. C. Rowe. Interactions and partitioning of diluents/plasticizers in hydroxypropyl methylcellulose and polyvinyl alcohol homopolymers and blends. Part III: Polyethylene glycol 400. *Colloid and Polymer Science.*, 1994, 271 (11), 1083–1090.
4. G.Wypych, G. Wypych, W.Andrew. Handbook of Plasticizers, 2013, 800 p.
5. M.Kalnins Polimēru fizikālā ķīmija. Rīga, Zvaigzne, 1988, 242 lpp.
6. Hongbin Li , Wenke Zhang , Weiqing Xu , and Xi Zhang. Hydrogen Bonding Governs the Elastic Properties of Poly(vinyl alcohol) in Water: Single-Molecule Force Spectroscopic Studies of PVA by AFM. *Macromolecules*, 2000, 33 (2), 465–469.
7. B.Briscoe, P.F.Luckham, S.Zhu .The effects of hydrogen bonding upon the viscosity of aqueous poly(vinyl alcohol) solutions. *Polymer*, 2000, 41(10), 3851–3860.
8. Y. Wang, M.A. Winnik. Latex film formation. 3. Effect of coalescing aid on polymer diffusion in latex films. *Macromolecules*, 1990, 23, 4731–4732.
9. M. Winnik. Latex film formation. *Curr.Opin.Colloid Interface Sci.*, 1997, 2, 192–199.
10. J. Vanderhoff. Mechanism of film formation of latices. *Br.Polym.J.*, 1970, 2, 161–172.
11. J.W. Vanderhoff, Mechanism of latex film formation, *Paint Varnish Prod.* 1970 25–37.
12. В.Елисеева. Полимерные дисперсии. Москва, Химия, 1980, 200–215.
13. C.M. Gilmore, G.W. Poehlein, F. J. Schork. Modeling poly(vinyl alcohol)-stabilized vinyl acetate emulsion polymerization. I. Theory. *J. Apl. Polym. Sci.*, 1993, 48 (8), 1449–1460.
14. C.M. Gilmore, G.W. Poehlein, F. J. Schork. Modeling poly(vinyl alcohol)-stabilized vinyl acetate emulsion polymerization. I. Theory. *J. Apl. Polym. Sci.*, 1993, 48 (8), 1449–1460.
15. E.H. Kerner. The elastic and thermoelastic properties of composite media. *Phys. Soc.*, 1956, 69B, 808–813.
16. M.Kalniņš. Sintētiskās līmes un līmēšanas process; Liesma: Rīga, 1973.
17. E.M.Petrie. Handbook of Adhesives and Sealants; 2nd Ed.; McGraw-Hill: New York, 2007, 59–80, 170–201.
18. S. Gluhih, A. Kovalov, A. Tishkunov, P. Akishin, A. Chate, E. Auzins, M. Kalnins. The elastic modulus of polymermaterials identification by using thin-walle cylindrical specimens. *Mech. Compos. Mater.*, 2012, 48 (1), 57–64.
19. S.Gluhihs, A.Kovalovs, A.Tishkunovs, D.Cerpakovska, M.Kalnins. Method for identification the elastic properties of polymermaterials by using thin-walle dcylindricals pecimens (TWCS method). *Scientific Journal of Riga Technical University*, Material science and applied chemistry, 2010, 1 (21), 84–89.

20. Montgomery DC. Solutions. Design and Analysis of Experiments. Wiley; NY, 2012, 752 p.
21. U. Siemann. Solvent cast technology — a versatile tool for thin film production. *Progr. Colloid. Polym. Sci.*, 2005, 130, 1–14.

DARBA APROBĀCIJA

Promocijas darba galvenie zinātniskie sasniegumi un rezultāti ir prezentēti 14 starptautiskās zinātniskās konferencēs.

Par promocijas darba tematu ir publicēti 9 pilna teksta zinātniskie raksti, 1 pilna teksta publikācija konferenču rakstu krājumā un 14 zinātniskās konferenču tēzes.

Galvenie pētījuma rezultāti atspoguļoti pilna teksta rakstos.

1. Geisari N., Kalniņš, M. Poly(vinyl alcohol) – poly(vinyl acetate) composite films from water systems: formation, strength-deformation characteristics, fracture. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 2015, vol. 111, no.1. **(SCOPUS)**
2. Jeļinska, N., Kalniņš, M., Kovaļovs, A., Čate, A. Design of the Elastic Modulus of Nanoparticles-Containing PVA/PVAc Films by the Response Surface Method. *Mechanics of Composite Materials*, 2015, vol. 51, no. 5, pp. 669–676. **(SCOPUS)**
3. Елинска Н., Калниньш М., Ковалев А., Чате А. Проектирование значений модуля упругости пвс/пва пленок содержащих нанодобавки. *Механика композитных материалов*, 2015, Т.51, N 5, pp. 945–954.
4. Auziņš, E., Gluhih, S., Jeļinska, N., Kalniņš, M. Determination of Stress-Strain Characteristics of Thin Polymer Films on Cylindrical Specimens. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences*, 2012, vol. 61, issue 3, pp. 166–171 **(SCOPUS)**
5. Jeļinska, N., Kalniņš, M. Деформационно-прочностные характеристики смесевых полимерных пленок полученных из водных систем. *Механика композитных материалов*, 2011, Т. 47, N 5, С. 821–830.
6. Jeļinska, N., Kalniņš, M. Strength and Deformation Characteristics of Polymer Blend Films Obtained From Water Systems. *Mechanics of Composite Materials*, 2011, vol. 47, no. 5, 588. lpp. **(SCOPUS)**
7. Елинска Н., Калниньш М. Гетерогенные системы на основе поливинилового спирта. Пластмассы со специальными свойствами. No: *Пластмассы со специальными свойствами: Сб. науч. тр.*. Санкт-Петербург: изд-во "Профессия", 2011, 155.–159.lpp.
8. Jeļinska, N., Kalniņš, M., Tupureina, V., Dzene, A. Poly (Vinyl Alcohol)/Poly (Vinyl Acetate). *Materiālzinātne un lietišķā ķīmija* . Nr. 21, 2010, 55.–61. lpp.
9. Jeļinska, N., Kalniņš, M., Tupureina, V., Dzene, A. Investigation of Structure and Mechanical Prperties of Poly(vinyl alcohol) and Poly(vinyl acetate) Blend Films. 14 th European Conference on Composite Materials, 7–10 June 2010, Budapest, Ungary, Paper ID: 767-ECCM14.
10. Jeļinska, N., Tupureina, V., Dzene, A., Laka, M. Blends of PVA with Natural Fillers. *Materiālzinātne un lietišķā ķīmija* . Nr. 16, 2008, 27.–32.lpp.

Galvenie pētījumu rezultāti atspoguļoti konferenču tēzēs.

1. Kovaļovs, A., Geisari, N., Čate, A., Kalniņš, M. Effects of Nanoparticles on the Elastic Modulus in the Poly (Vinyl Alcohol)/Poly (Vinyl Acetate) Blends by the Response Surface Methodology. No: *Baltic Polymer Symposium 2015: Programme and Proceedings*, Latvija, Sigulda, 16.–18. septembris, 2015. Rīga: RTU Izdevniecība, 2015, 104. lpp.
2. Geisari (Jelinska), N., Kalniņš, M. Polyvinyl Alcohol – Polyvinylacetate Composite Films from Water Systems: Formation, Strength-Deformation Characteristics, Fracture. No: *Baltic Polymer Symposium 2015: Programme and Proceedings*, Latvija, Sigulda, 16.–18. septembris, 2015. Rīga: RTU Izdevniecība, 2015, 115. lpp.
3. Kovaļovs, A., Čate, A., Jeļinska, N., Kalniņš, M. Analysis of Poly (Vinyl Alcohol)/Poly (Vinyl Acetate) Blends Films by the Responce Surface Method. No: *XVIII International Conference "Mechanics of Composite Materials (MCM-2014): Book of Abstracts*, Latvija, Rīga, 2.–6. jūnijs, 2014. Rīga: Latvijas Universitāte, 2014, 104. lpp.
4. Jeļinska, N., Kalniņš, M., Auziņš, E., Kovaļovs, A. Mechanical Properties of Filled Poly (Vinyl Alcohol) and Poly (Vinyl Acetate) Blends Depending on Moisture Content. No: *XVIII International Conference "Mechanics of Composite Materials (MCM-2014)": Book of Abstracts*, Latvija, Rīga, 2.–6. jūnijs, 2014. Rīga: Latvijas Universitāte, 2014, 94. lpp.
5. Kovaļovs, A., Čate, A., Jeļinska, N. Optimal Design of Poly (Vinyl Alcohol)/Poly (Vinyl Acetate) Blends Films Based on the Planning of Experiments. No: *Baltic Polymer Symposium 2013: Pogramme and Abstracts: Baltic Polymer Symposium 2013*, Lietuva, Trakai, 18.–21. septembris, 2013. Viļņa: Viļņas Universitātes Izdevniecība, 2013, 140. lpp.
6. Jeļinska, N., Kalniņš, M., Auziņš, E., Kovaļovs, A. Studies of Blends of Poly (Vinyl Alcohol) and Poly (Vinyl Acetate). No: *Baltic Polymer Symposium 2013: Pogramme and Abstracts*, Lietuva, Trakai, 18.–21. septembris, 2013. Viļņa: Viļņas Universitātes Izdevniecība, 2013, 137. lpp.
7. Jeļinska, N., Kalniņš, M., Gluhih, S., Kovaļovs, A. Structure and Properties of PVA/PVAc Blends Containing Nanofillers. No: *Baltic Polymer Symposium 2012*, Latvija, Liepāja, 19.–22. septembris, 2012. Rīga: RTU Polimērmateriālu institūts, 2012, 147. lpp.
8. Jeļinska, N., Doze, M., Kalniņš, M. Modeling of Adhesion Interaction between Components in PVA-PVAc Blends. No: *Abstracts of the 52nd International Scientific Conference of Riga Technical University: Section: Material Science and Applied Chemistry*, Latvija, Rīga, 13.–14. oktobris, 2011. Rīga: RTU Izdevniecība, 2011, 65. lpp.
9. Jeļinska, N., Kalniņš, M., Tupureina, V. Biodegradable Composites Based on Poly(Vinyl Alcohol). No: *2nd Workshop Green Chemistry and Nanotechnology in Polymer Chemistry*. Latvija, Rīga, 5.–6. maijs, 2011, 20. lpp.
10. Jeļinska, N., Kalniņš, M., Tupureina, V., Dzene, A. Effect of Molecular Weight of PVA on the Formation and Properties of PVA / PVA Blend Films. No: *Baltic Polymer Symposium 2010 : Programme and Abstracts*, Lietuva, Palanga , 8.–11. septembris, 2010. Kauņa: Kauņas Tehnoloģiju universitāte, 2010, 65. lpp.

11. Jeļinska, N., Kalniņš, M., Tupureina, V., Dzene, A. Investigation of Structure and Mechanical Properties of Poly(Vinyl Alcohol) and Poly(vinyl acetate) Blend Films. No: *14th European Conference on Composite Materials*, Ungārija, Budapešta, 7.–10. jūnijs, 2010. Budapešta: Budapeštas Tehnoloģiju un ekonomikas universitāte, 2010, 8. lpp.
12. Jeļinska, N., Kalniņš, M. Strength-Deformation Characteristics of Polyvinyl Alcohol/Polyvinyl Acetate Composite Films. No: *Sixteenth International Conference "Mechanics of Composite Materials" (MCM - 2010): Book of Abstracts*, Latvija, Rīga, 24.–28. maijs, 2010. Rīga: LU Polimēru mehānikas institūts, 2010, 92. lpp.
13. Jeļinska, N., Kalniņš, M., Tupureina, V., Dzene, A. Poly (Vinyl Alcohol)/Poly (Vinyl Acetate) Blend Films. No: *Baltic Polymer Symposium 2009: Programme and Proceedings*, Latvija, Ventspils, 22.–26. septembris, 2009. Rīga: RTU, 2009, 66. lpp.
14. Dzene, A., Jeļinska, N., Laka, M., Tupureina, V. PVA Based Composites with Natural Fillers. No: *Baltic Polymer Symposium 2008: Programme and Abstracts*, Igaunija, Otepē, 13.–16. maijs, 2008. Otepē: Tallinas Tehnoloģiju universitāte, 2008, 44. lpp.