

RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE  
**Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte**  
Polimērmateriālu institūts

**Agnese GRIGALOVIČA**

Doktora studiju programmas „Materiālzinātnes” doktorante  
(stud. apl. nr. 061RWB010)

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

**Promocijas darbs**

Zinātniskais vadītājs

*Dr.sc.ing.*

J.ZICĀNS

**Rīga 2015**

## PATEICĪBA

Izsaku visdziļāko pateicību promocijas darba zinātniskajam vadītājam Dr.sc.ing. Jānim Zicānam un zinātniskajiem konsultantiem Prof. Dr.sc.ing. 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 kolēģiem no RTU Neorganiskās ķīmijas institūta, LU Cietvielas fizikas institūta, RTU Vispārīgās ķīmijas tehnoloģijas institūta, Kaseles universitātes (Vācija) un Bulgārijas Zinātņu akadēmijas Mehānikas institūta par sadarbību.

Vissirsnīgākais paldies manai ģimenei par nenovērtējamo atbalstu!

Agnese Grigaloviča

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

## ANOTĀCIJA

Promocijas darbā pētītas atšķirīgas dabas polioksimetilēnu (POM) un etilēna  $\alpha$ -oktēna kopolimēru (EOK) termoplastiskus kompozīti, kā arī cinka oksīda (ZnO) nanodaļiņas saturošu POM/EOK sistēmas, to struktūras un īpašību kopsakars. Pētījuma praktiskā nozīme ir izstrādāt tehnoloģiju POM/EOK kompozīciju un POM un POM/EOK matricas nanokompozītu iegūšanai, jo pētītās POM/EOK un POM/EOK/ZnO kompozīcijas, atkarībā no komponentu proporcionālā satura, veido termoplastisku materiālu grupu ar plašu īpašību spektru. Līdz ar to iespējams izvēlēties konkrētai izmantošanas sfērai atbilstošu materiālu no plašā kompozīciju klāsta.

Darba literatūras apskatā detalizēti raksturoti POM un EOK kā potenciāli polimērmateriāli kompozīciju izveidē un ZnO 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, triecienizturību un citām ekspluatācijā nozīmīgām īpašībām. Izanalizējot literatūru formulēti mērķi un veicamie uzdevumi.

Darba metodiskajā daļā aprakstīti izmantotie polimērmateriāli un nanopildviela ZnO. Detalizēti raksturotas pētāmo kompozīciju īpašību noteikšanas metodes un nosakāmie raksturlielumi: kompozīciju morfoloģija - skenējošais elektrona mikroskopija; struktūra un notiekošie relaksācijas procesi - diferenciāli skenējošā kalorimetrija un dinamiski termiski mehāniskā analīze; kompozīciju stiprības-deformācijas izmaiņas - stiepes, lieces un triecienizturības pētījumu metodes; berzes koeficienta noteikšanas metodika; reoloģisko, sorbcijas un caurlaidības īpašību pētījumu metodes; termiskās stabilitātes pētīšanas tehnika; apkārtējās vides simulācijas metodikas.

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

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

## ANNOTATION

Thermoplastics composites of various polyoxymethylenes (POM) and ethylene octene copolymers (EOC) and its systems with zinc oxide (ZnO) nanoparticles, as well as relationships between structure parameters and properties are studied in the present work. The practical significance of the study is to develop POM/EOC composites and POM, POM/EOC matrix nanocomposites with ZnO because these systems, depending on the ratio of the constituents, form a group of thermoplastic materials possessing a broad range of properties. From the wide range of the developed compositions it is possible to choose a desirable material for a selected specific area.

In the literature part of the thesis a detailed description on the possibilities of forming POM compositions with other thermoplastic polymers and inorganic fillers is given. Influence of the components on the structure, stress-strain characteristics, impact resistance and other significant exploitation properties of the investigated systems is discussed. Aim and tasks of the experimental studies are formulated.

Information of the used polymer materials and nanostructured ZnO are described in the methodological part of the thesis. Methodological part contains a detailed description of the used research methods and the determined parameters: morphology studies by scanning electron microscopy, structural changes by differential scanning calorimetry, relaxation behaviour by dynamic mechanical thermal analysis, stress-strain characteristics by tensile, flexural and impact properties determination methods, frictional behaviour by evaluation of coefficient of friction, processability by rotational viscometry, mass transfer characteristics by sorption and permeability analysis, simulation of the effects of external environment by UV induced weathering and by subjecting to the influence of aggressive chemicals.

Structural characteristics and their influence to the stress-strain characteristics, impact resistance, coefficient of friction, barrier properties, rheological, thermal and durability properties indices of the investigated binary (POM / EOC) and ternary (POM / EOC / ZnO) polymer systems are particularly described in the experimental part of the work.

The work is written in Latvian language, contains 193 pages. The thesis includes 134 figures, 25 tables, 17 equations and a list with 102 references.

## LIETOTIE SAĪSINĀJUMI

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- alumīnija oksīds
CaCO <sub>3</sub>	- kalcija karbonāts
CNK	- Cīglera-Natas katalizators
Cu	- varš
E17	- etilēna α-oktēna kopolimērs „Engage 8540”
E38	- etilēna α-oktēna kopolimērs „Engage 8200”
ECC	- izstieptu jeb kūļveida veidojumi
EOK	- etilēna α-oktēna kopolimērs
EPDM	- etilēna-propilēna-diēna termopolimērs
EVA	- etilēna vinilacetāte kopolimērs
FCC	- krokotu virkņu veidojumi
Fe	- dzelzs
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- dzelzs oksīds
LK	- „dzīvā”koordinācijas polimerizācija
MK	- metalocēnais katalizators
MoS <sub>2</sub>	- molibdēna disulfīds
MWCNT	- daudzsienu oglekļa nanocaurulītes
P3	- polioksimetilēns „Kocetal 300”
P9	- polioksimetilēns „Kocetal 900”
PA	- poliamīds
PEO	- polietilēna oksīds
POM	- polioksimetilēns
PP	- polipropilēns
PTFE	- politetraflouretilēns
TiO <sub>2</sub>	- titāna dioksīds
TPU	- termoplastiskais poliuretāns
UV	- ultravioletais starojums
ZnO	- cinka oksīds
ZnO <sub>2</sub>	- cinka peroksīds

$\eta$	- viskoizitāte
A	- triecienizturība
D	- difūzijas koeficients
DSK	- diferenciāli skenējošā kalorimetrija
DTMA	- dinamiski mehāniskā termiski analīze
$E_{ier}$	- plaisas ierosināšanas enerģija
E	- elastības modulis
$E'$	- krājuma modulis
$E''$	- zuduma modulis
$E_{izpl}$	-plaisas izplatīšanās enerģija
F	- spēks
FTIR	- Furjē transformācijas infrasarkanais spektrometrs
$G'$	-kausējuma krājuma modulis
$G''$	-kausējuma zuduma modulis
I	- deformācija
KI	- kausējuma indekss
m	- masa
$m_{\infty}$	- līdzsvara masa
$n_{tec}$	- tecēšanas indekss
P	- caurlaidība
$R_a$	- vidējais raupjums
S	- šķīdības koeficients
SEM	- skenējošā elektrona mikroskops
t	- laiks
$\tan\delta$	- zuduma leņķa tangens
$T_{b\ krys}$	- kristalizācijas beigu temperatūra
$T_{b\ kuš}$	- kušanas beigu temperatūra
$T_{b\ st}$	- stiklošanās beigu temperatūra
$T_b$	- termiskās sadalīšanās beigu temperatūra
TGA	- termogravimetriskā analīze
$T_{krys}$	- kristalizācijas maksimālā temperatūra
$T_{kuš}$	- kušanas maksimālā temperatūra

$T_{maks}$	- maksimālā sadalīšanās temperatūra
$T_{s\text{ kuš}}$	- kušanas sākuma temperatūra
$T_{s\text{ st}}$	- stiklošanās sākuma temperatūra
$T_s$	- termiskās sadalīšanās sākuma temperatūra
$T_{st}$	- stiklošanās temperatūra
$\gamma$	- bīdes ātrums
$\delta$	- šķīdības koeficients
$\tau$	- bīdes spriegums
$\psi$	- eksperimentālo vērtību novirze no teorētiskajām vērtībām
$\Delta H_{kris}$	- kristalizācijas entalpija
$\Delta H_{kuš}$	- kušanas entalpija
$\Delta T$	- temperatūras starpība
$\chi$	- kristalizācijas pakāpe
$\epsilon_B$	- sagraušanas deformācija
$\epsilon_Y$	- tecēšanas deformācija
$\rho$	- blīvums
$\sigma_B$	- sagraušanas spriegums
$\sigma_Y$	- tecēšanas spriegums

## SATURS

PATEICĪBA .....	2
ANOTĀCIJA.....	3
ANNOTATION.....	4
LIETOTIE SAĪSINĀJUMI .....	5
SATURS.....	8
IEVADS .....	11
1. LITERATŪRAS APSKATS .....	12
1.1. Polioksimetilēns.....	12
1.1.1. POM homopolimērs .....	12
1.1.2. POM kopolimērs .....	13
1.1.3. POM homopolimēru un kopolimēru īpašības .....	14
1.1.4. POM pielietojums .....	17
1.2. Etilēna oktēna kopolimērs .....	18
1.3. Cinka oksīds.....	24
1.4. POM saturošu kompozīciju iegūšanas tehnoloģija, struktūra un ekspluatācijas īpašības .....	27
1.4.1. POM polimērkompozīcijas .....	27
1.4.2. POM un nanopildvielas saturošas kompozīcijas.....	38
1.5. Darba mērķa uzstādījums.....	46
2. METODISKĀ DAĻA .....	46
2.1. Izmantotie materiāli .....	47
2.2. Kompozīciju iegūšana.....	49
2.3. Paraugu izgatavošana.....	50
2.4. Pārbaužu metodes .....	52

2.4.1. Skenējošā elektronu mikroskopija .....	52
2.4.2. Diferenciāli skenējošā kalorimetrija.....	53
2.4.3. Blīvums .....	53
2.4.4. Dinamiski mehāniskā termiskā analīze .....	54
2.4.5. Furjē transformāciju infrasarkanā spektroskopija .....	55
2.4.6. Stiprības-deformācijas rādītāju noteikšana .....	55
2.4.7. Triecienizturība .....	56
2.4.8. Berzes koeficienta noteikšana .....	57
2.4.9. Konfokālā mikroskopija.....	58
2.4.10. Reoloģiskās īpašības .....	59
2.4.11. Barjerīpašības .....	60
2.4.12. Termiskās īpašības .....	60
2.4.13. Ilgmūžības pētījumi.....	62
3. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA .....	64
3.1. Iegūšanas tehnoloģija.....	64
3.2. Morfoloģija .....	66
3.3. Diferenciāli skenējošā kalorimetrija .....	73
3.4. Dinamiski mehāniski termiskā analīze .....	91
3.5. Mehāniskās īpašības .....	98
3.5.1. Stiepe.....	99
3.5.2. Liece .....	104
3.5.3. Triecienizturība .....	105
3.6. Reoloģiskās īpašības .....	115
3.7. Barjerīpašību pētījumi.....	127
3.7.1. Caurlaidība .....	127
3.7.2. Sorbcija.....	130

3.8. Termiskā stabilitāte.....	133
3.9. POM nanokompozīcijas - ZnO efekts .....	140
3.9.1. Struktūras īpašības.....	140
3.9.2. Eksploatāciju īpašību pētījumi .....	148
3.10. POM matricas kompozīciju ilgmūžības pētījumi .....	157
3.10.1. UV stabilitāte.....	157
3.10.2. Izturēšana ūdens un agresīvā vidē.....	163
LITERATŪRAS SARAKSTS .....	173
DARBA APROBĀCIJA .....	182
1. PIELIKUMS .....	183

## 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.

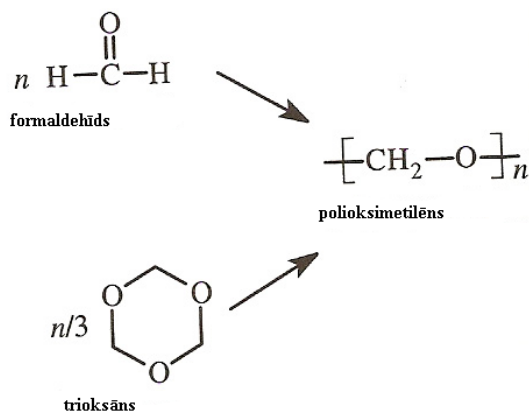
Polioksimetilēns (POM), kā viens no svarīgākajiem inženiernoziemes polimēriem, pateicoties augstiem mehānisko īpašību rādītājiem, zēmam berzes koeficientam pret metāliem, ļābai dimensiju stabilitātei un ķīmiskajai noturībai, ir perspektīvs matricas materiāls kompozītu veidošanai. Iespējams, ka mērķtiecīgi savietojot salīdzinoši stingo 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 šārs kompozīciju īpašību loks, promocijas darbā plašā komponentu masu attiecību diapazonā tiek veidoti un pētīti polioksimetilēna un elastomēra - etilēna  $\alpha$ -oktēna kopolimēra (EOK) kompozīti. Analizēta jaunizveidoto kompozītu struktūru raksturojošo parametru saistība ar kompozītu kvazistatiskajām un dinamiski 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.

# 1. LITERATŪRAS APSKATS

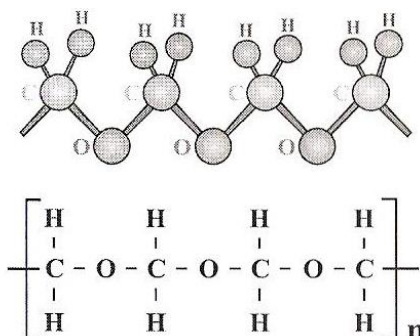
## 1.1. Polioksimetilēns

Polioksimetilēns (POM), zināms kā poliacetāls vai poliformaldehīds, ir lielmolekulāro ēteru grupas polimērs. Komerciāli pieejami ir homopolimēri un kopolimēri, kuri atšķiras pirmām kārtām jau ar iegūšanas veidu (1.1.1. att.), jo homopolimērus iegūst formaldehīda vai tā cikliskā oligomēra jonu polimerizācijas procesā, bet kopolimērus ciklisko oligomēru katjonu polimerizācijas procesā [1]. Neatkarīgi no POM veida sintēzes laikā līdzās lineārajai makromolekulai veidojas makrocikliskie savienojumi [2, 3].



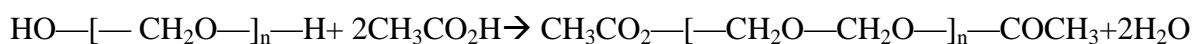
1.1.1. att. Polioksimetilēna iegūšanas veidi [1]

### 1.1.1. POM homopolimērs



1.1.2. att. POM homopolimēra ķīmiskā struktūra [4]

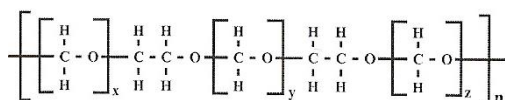
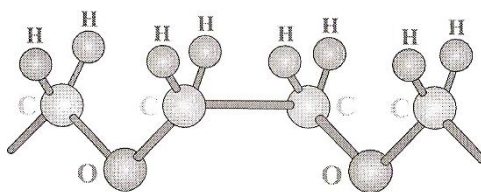
Lielmolekulāra poliformaldehīda homopolimēra (ķīmiskā struktūra 1.1.2. att.) sintēzei nepieciešams augstas tīrības pakāpes formaldehīds, bez dažādu zemlēmolu polimēru un citu hidroksilgrupas saturošu komponentu klātbūtnes, kuras veicina ķēžu pārnese reakciju norisi. Šādu augstas tīrības formaldehīdu visbiežāk iegūst no oglekļa monoksīda un ūdeņraža, kuru savstarpējās reakcijas rezultātā rodas metanols, kas savukārt pēc katalītiskās oksidācijas veido formaldehīda ūdens šķīdumu, no kura atdala formaldehīdu, kas tālāk tiek izmantots polimerizācijā. Kā polimerizācijas iniciatoru izmanto iniciatora šķīdumu (piemēram, Luisa skābes vai bāzes inertā šķīdinātājā), kurā var tikt pievienoti nepieciešamie polimēra stabilizatori un pārējie aģenti, lai minimalizētu tā pāreju no polimēra monomērā. Beigu stadijā veic gala hidroksilgrupu esterifikāciju (1.1.3. att.), lai uzlabotu POM termisko stabilitāti. Esterifikāciju var veikt ar dažādiem anhidrīdiem, bet par vislabāko atzīts ir etiķskābes anhidrīds [4 - 7].



1.1.3. att. Polioksimetilēna homopolimēra esterificēšana [7]

Polimēram, kas izgatavots pēc šīs metodes, molekulasmasa ir robežās starp 30 tūkst. - 100 tūkst. [4, 5].

### 1.1.2. POM kopolimērs




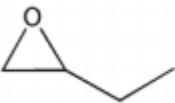
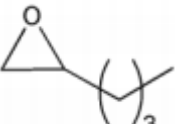
1.1.4. att. Kopolimēra ķīmiskā struktūra [4]

Atšķirībā no homopolimēra komerciālo formaldehīda kopolimēru (ķīmiskā struktūra 1.1.4. att.) iegūst katjonu polimerizācijas reakcijā, kur tiek atvērts trioksāna cikls un otra

ko-monomēra (cikliskā ētera, piemēram, etilēna oksīda, 1,3-dioksalāna) cikls. Kā polimerizācijas reakcijas iniciators tiek izmantots bora trifluorīds vai tā ēteris. Industriāli ko-monomēru pārsvarā pievieno līdz 5 % un no tā satura atkarīgas ko-POM īpašības. Kā piemērs uzskatāmi atspoguļots 1.1. tabulā, trioskāna sintēze ar 1,2-eposkīdalkānu, kur palielinot komonomēra daudzumu, tiek izmainīta iegūtā polimēra kristāliskuma pakāpe un kušanas temperatūra, kas būtiski ietekmē ekspluatācijas īpašības [7 - 10].

1.1. tabula

Polioksimetilēna kušanas temperatūras un kristāliskuma pakāpes atkarībā no ko-monomēra veida un satura [8]

ko-monomērs	mol %	$T_{kuš}, ^\circ C$	kristāliskuma pakāpe, %
	3	165	68
	7,4	164	67
	10	163	66
	15	158	44
	20	156	47
	25	154	46
	3	167	79
	7,4	163	59
	10	163	49
	15	159	34
	20	152	22
	25	149	14
	3	169	62
	7,4	166	40
	10	162	41
	15	161	33
	20	157	21

Atšķirībā no homopolimēra kopolimēra termisko un ķīmisko stabilitāti uzlabo oksimetilēna grupas [7]. Tomēr, neskatoties uz to, dažkārt veic šo gala grupu stabilizāciju, sildot kopolimēru 100 °C ūdens amonija šķīdumā [5, 11, 12].

### 1.1.3. POM homopolimēru un kopolimēru īpašības

Formaldehīda kopolimēri un homopolimēri ir stingi materiāli ar ļoti līdzīgām īpašībām: augstu cietību, nogurumizturību un šķūdes izturību. Raksturīgākās POM

homopolimēru un kopolimēru īpašības var aplūkot 1.2. tabulā. Homopolimēram ir augsta kristalizācijas pakāpe, tā nodrošina labu ķīmisko izturību. Tāpat tie ir izturīgi ūdens šķīdumos, kuru pH ir robežās starp 4 un 10. Bez šiem rādītājiem homopolimēram ir labi stiprības, stinguma un triecienizturības rādītāji, kā arī salīdzinoši augsta termiskā izturība, tomēr ieteicamā POM ilgstošas ekspluatācijas temperatūra, ievērojot iespējamo formaldehīda izdalīšanos gan gaisā, gan ūdenī ir 110 °C. Atšķirībā no homopolimēriem kopolimēriem ir labāka izturība pret šķīdinātājiem (pH robežās no 4 - 14), bet nedaudz zemāka – 93 °C ieteicamā ilgstošas ekspluatācijas temperatūra [4, 5].

1.2. tabula

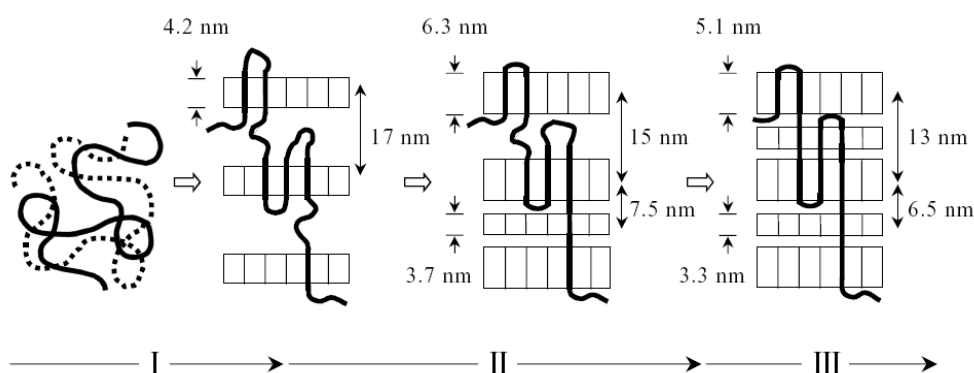
Raksturīgākās formaldehīda homopolimēru un kopolimēru īpašības [4, 13, 14]

īpašība	homopolimērs	kopolimērs
Blīvums, g/cm <sup>3</sup>	1,43	1,41
Kušanas temperatūra, °C	175	163
Stiepes stiprība, MPa	69	59
Stiepes relatīvais pagarinājums, %	20-40	20-40
Elastības modulis, MPa	2800	2500
Triecienizturība, J/m	75	64
Cietība pēc Rokvela M	94	80
Molekulmasa	30 000-60 000	
Caursišanas spriegums, kV/mm	20-25	
Virsmas īpatnējā elektriskā pretestība, Ω	6-8 · 10 <sup>13</sup>	
Tilpuma īpatnējā elektriskā pretestība, Ω cm	1,2 · 10 <sup>15</sup>	
Dielektriskā izturība, MV/m	20	
Dielektriskā konstante, 1kHz	3.7	
Mīksttapšanas temperatūra, °C	175-180	
Īpatnējā siltumizturība, cal/g°C	0,35	
Lineārās izplešanās koeficients, °C <sup>-1</sup>	1*10 <sup>-6</sup>	
Maksimālā ekspluatācijas temperatūra, °C	110	93

Lai novērstu neatgriezenisko POM termooksidatīvo depolimerizāciju pārstrādes laikā, homopolimēriem un kopolimēriem pievieno antioksidantus un stabilizatorus, t.sk., aizvietotos fenolus, skābju akceptorus vai citus ar brīvo formaldehīdu reaģējošus produktus un ķīmiskos aģentus, kuri iesaistās esterifikācijas, ēterifikācijas, kopolimerizācijas reakcijās, vai citādā veidā darbojās kā formaldehīda saistītāji [15]. POM ultravioletajā (UV) starojumā ir nestabils, tāpēc to gaismas izturības, krāsu noturības uzlabošanai un, lai palielinātu tā ekspluatāciju ārpus telpām, pievieno amīnu gaismas stabilizatorus [16], UV stabilizatorus – benzotriazolus [16], benzofenonus [17], kvēpus [18]. Parasti šādu stabilizējošu piedevu un antioksidantu koncentrācija pamatpolimērā nepārsniedz 2 %. No krāsvielām POM parasti pievieno tādus



pāreju raksturo  $T_{\text{kris}}$  (140 °C), pie kuras izveidojas dominējošie kristalīti. Jāpiemin, ka FCC kristalizējas ātrāk par ECC. Šāda tipa lamelu veidošanās notiek tikai par 30 %, kā rezultātā POM lamelāri sakārtotā struktūra nav pilnīga, pateicoties oriģinālo - sākotnēji izveidojušos lamelu - un iestarpināto lamelu koeksistencei un makrocikliem. Līdz ar to trešajā posmā, kas ir zem 100 °C var notikt 2 procesi: 1) mazmolekulāro kristālisko POM frakciju kristalizācija (FCC), kā arī 2) esošo kristālisko frakciju pilnveidošanās, kas notiek ar lielāku intensitāti salīdzinājumā ar pirmo procesu [3, 20, 21].



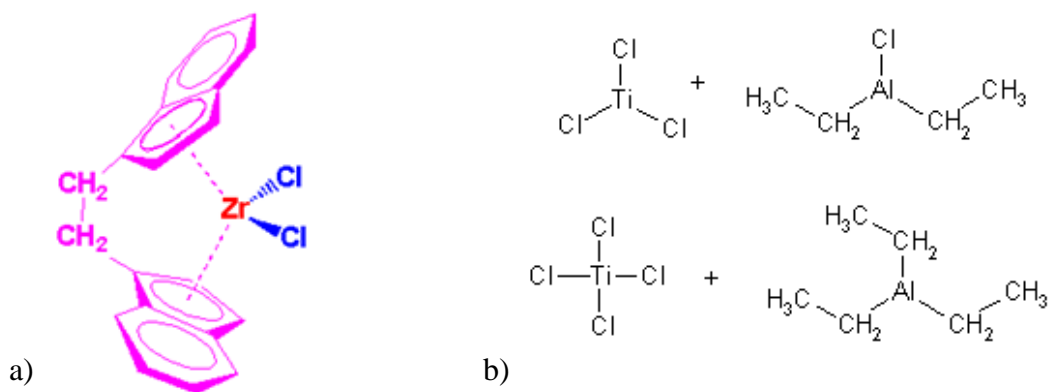
1.1.6. att. POM sferolīta kristalizācijas procesa posmi [20]

#### 1.1.4. POM pielietojums

Pateicoties POM sabalansētajām mehāniskajām un ķīmiskajām īpašībām, dimensiju stabilitātei, to galvenokārt izmanto metālu detaļu aizvietošanai auto industrijā (auto salona un degvielas padeves sistēmas detaļu ražošanā), būvniecībā un elektriskajās un elektronikas ierīču detaļās. Vienlaikus pateicoties zēmai mitruma absorbcijai, izmēru stabilitātei ūdens vidē, POM izmanto arī ūdens cauruļvadu sistēmās un santehnikā dažādu elementu izgatavošanā (sūkņos, skaitītājos, uzmavās u.c.) Turklāt ņemot vērā, ka POM atzīts par nekaitīgu cilvēku veselībai, to plaši izmanto sadzīves priekšmetu ražošanā (sporta inventārā, apģērba aizdares materiālos, rotaļlietās u.c.) un medicīnā (inhalatoros) [7,22 - 23].

## 1.2. Etilēna oktēna kopolimērs

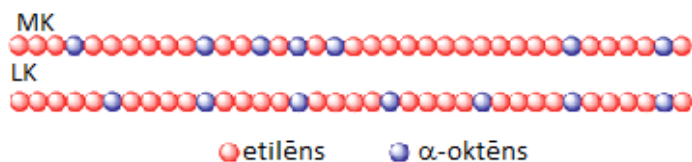
Etilēna oktēna kopolimērs (EOK) ir relatīvi jauns termoplastisks elastomērs, kas pārstāv poliolefīnu elastomēru grupu, kuri visbiežāk tiek sintezēti polimerizācijas suspensijas procesā, izmantojot gan Cīglera-Natas (CNK), gan metalocēnos katalizatorus (MK). Patlaban lielākoties izmanto MK - tie ir veidoti uz pārejas metālu (pamatā 4B grupas metālu - Ti, Zr vai Hf) komplekso organisko savienojumu bāzes, kuros metāls tiek ieslēgts starp vairākām ciklopentadiēna gredzenveida struktūrām (1.2.1. att.), un to galvenā atšķirība no klasiskajiem, polimēru tehnoloģijā jau daudzus gadus izmantotajiem daudzcentru katalizatoriem (t. sk. CNK), ir viena aktīvā centra esamība. Pateicoties vienam aktīvajam centram, MK izmantošana ļauj daudz precīzāk regulēt sintezējamo savienojumu molekulāro struktūru, tas ir, iegūt gan statistiskos, gan haotiskos blokkopolimērus [6,24-26].



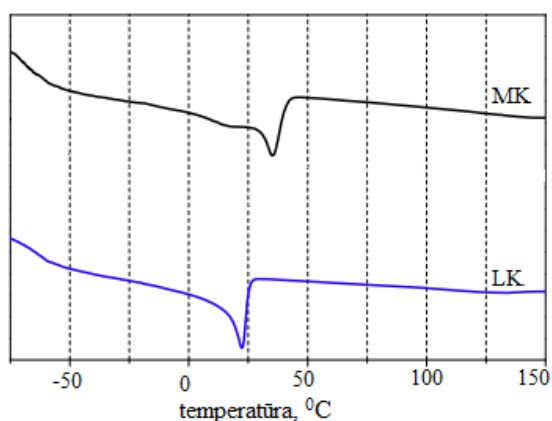
1.2.1. att. Metalocēnais katalizators (a) un Cīglera-Natas katalizators (b)

Pēdējā desmitgadē ir attīstījusies „dzīvā” koordinācijas polimerizācija (LK), kurā ķēžu apraušanās iespējamība ir samazināta, kā arī ķēžu pārnese reakciju norises iespējas ir ierobežotas. Rezultātā iespējams drošāk paredzēt EOK struktūru ( regulāri bloki vai haotisks kopolimērs). Polimerizācijā izmanto augstas tīrības izejvielas un reaktors pirms sintēzes tiek dehidrogenēts un deoksigenēts. Polimerizācijas procesu ierobežo viskozitāte, jo, sasniedzot pietiekami augstu tās vērtību, tiek apgrūtināta monomēra nokļūšana līdz reaģējošajam aktīvajam centram ķēdes galā. Tādejādi, kontrolējot ko-monomēra saturu reaktorā, var sintezēt noteiktas struktūras EOK. Turklāt šādi var sintezēt sarežģītākas struktūras kopolimērus [27- 28]. Kā uzskatāms piemērs, 1.2.2. att. atspoguļots EOK makromolekulas posms atkarībā no sintēzes veida: MK gadījumā novērots mazāk regulārs  $\alpha$ -oktēna grupu

izvietojums pamatvirknē salīdzinājumā ar LK sintēzē iegūto polimēru. Iegūtā makromolekulas struktūra ietekmē arī EOK kristalizāciju un kušanu, jo kā redzams 1.2.3. att., MK raksturojas ar nedaudz augstāku kristalizācijas temperatūru, bet plašāku šo kristalizācijas diapazonu [28].

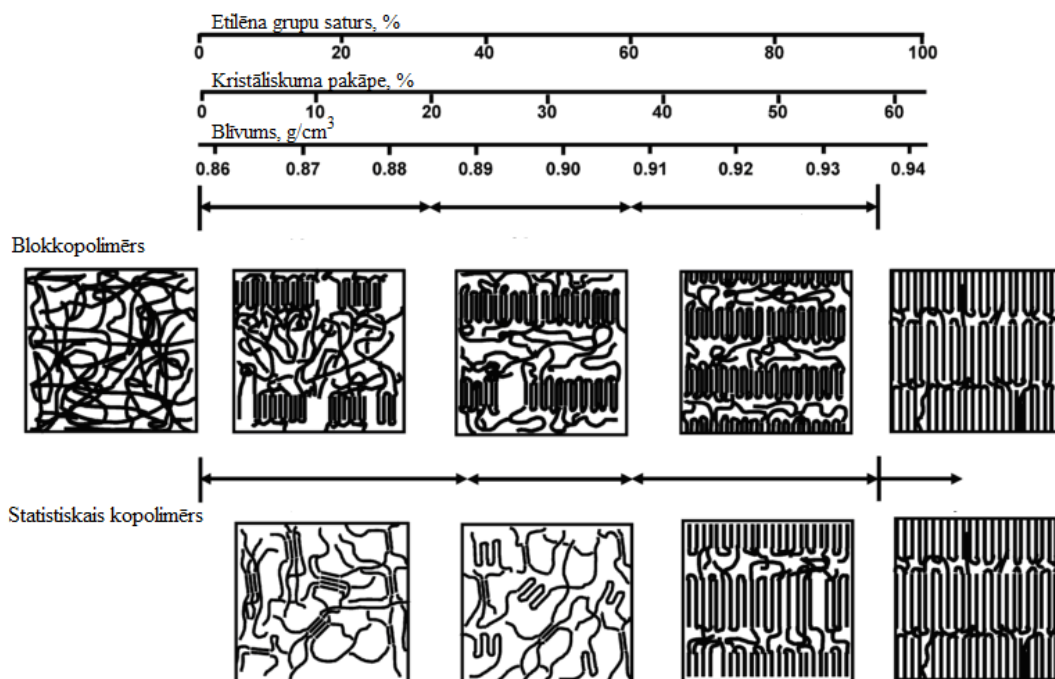


1.2.2. att. EOK makromolekulas posms atkarībā no sintēzes veida (MK-metalocēnā katalizatora polimerizācija, LK-dzīvā koordinācijas polimerizācija) [28]



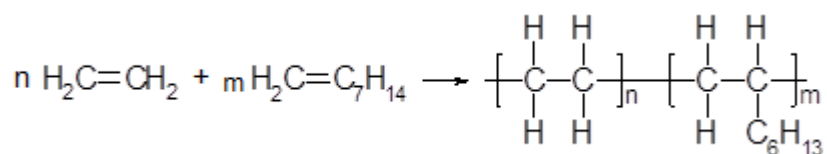
1.2.3. att. Dažādi sintezētu EOK kristalizācija (LK  $\alpha$ -oktēns 13,2 mol% un MK ar  $\alpha$ -oktēna saturu 13,3 mol %) [28]

EOK ir caurspīdīgs, un to raksturo plašs kušanas/kristalizācijas temperatūras diapazons, liela superelastība un triecienizturība plašā temperatūras diapazonā. EOK īpašības ietekmē tā struktūras izmaiņām, kas attēlota 1.2.4. attēlā.



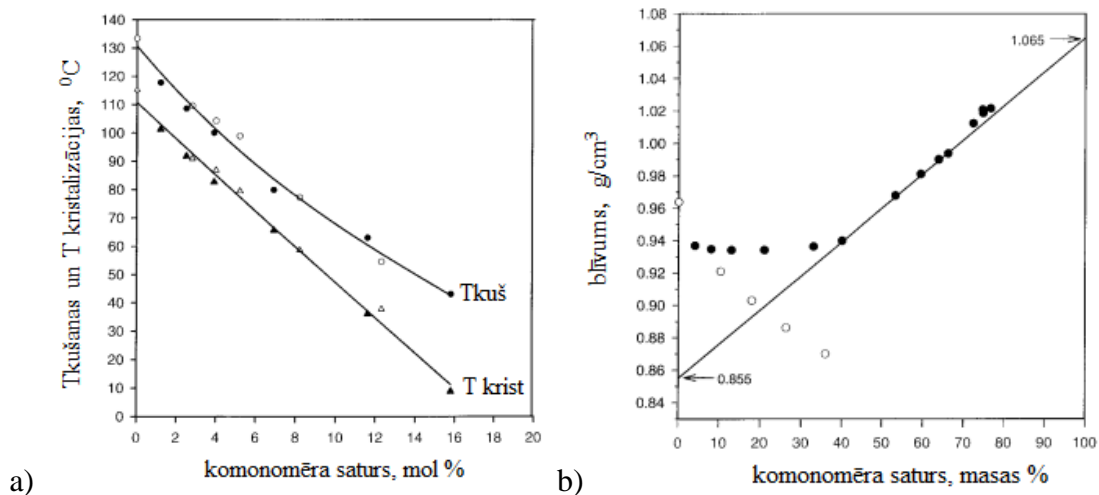
1.2.4. att. Etilēna oktēna kopolimēra struktūras veidi atkarībā no etilēna grupu satura [29]

Kā redzams 1.2.4. attēlā, EOK var būt gan statistiskais, gan blokkopolimērs, kas sastāv no etilēna blokiem, kas veido pamatvirtni, un tajā izvietotiem heksilatzarojumiem, kuru biežums atkarīgs no komonomēra ( $\alpha$ -oktēna) satura (1.2.5. att.). Palielinoties komonomēra saturam, statistiskais EOK raksturojas ar īsākiem kristalizēties spējīgiem virknes fragmentiem, tai pašā laikā, blokkopolimēra EOK novēro šo grupu mazāku izmaiņu. Etilēna elementārposmi galvenokārt kristalizējas lamelārās struktūrās, kurus raksturo augstākas kušanas temperatūras. Savukārt  $\alpha$ -oktēna elementārposmi, pateicoties heksilatzarojumu klātbūtnei, sakārtojas mazākā mērā un tiem raksturīgi kristāli ar micelāru uzbūvi un līdz ar to arī zemākas kušanas temperatūru vērtības. Kristalizācijas laikā blokkopolimērs EOK, salīdzinot ar statistisko EOK, sakristalizējas ievērojami labāk un ar mazākiem kristāliskās struktūras defektiem pateicoties tam, ka etilēna grupas ir pietiekami garas, lai veidotu labi organizētus lamelārus kristālitus [29,30].

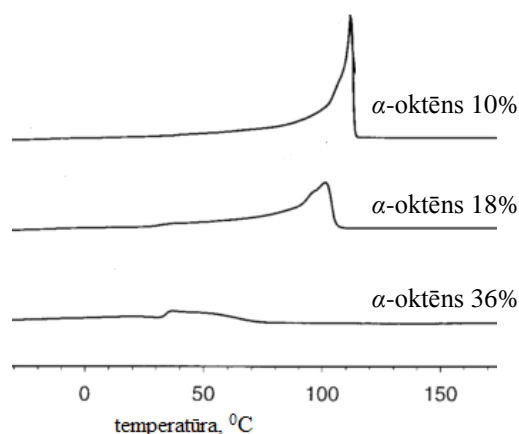


1.2.5. att. EOK struktūrformula

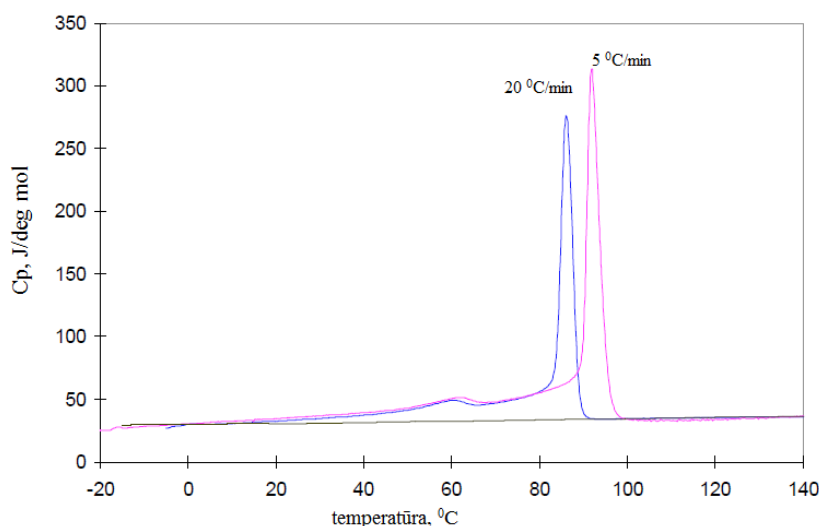
Ko-monomēra saturs polimērā būtiski ietekmē arī  $\alpha$ -poliiolefinu īpašības. Kā redzams 1.2.6. attēlā, palielinoties ko-monomēra saturam līdz 16 %, EOK kušanas temperatūras samazinās par ~65 %, savukārt kristalizācijas temperatūras pat par ~ 91 % (1.2.6. (a) attēls), vienlaicīgi palielinoties blīvuma vērtībām (1.2.6. (b) attēls). Svarīgi atzīmēt, ka, palielinot  $\alpha$ -oktēna saturu, izmainās kristalizācijas un kušanas raksturs, jo ko-monomēra bloki samazina kristalizēties spējīgā etilēna grupu garumu, tāpēc novēro kristāliskuma pakāpes samazināšanos. 1.2.7. attēlā parādīta EOK kušanas termogramma, kur uzskatāmi var redzēt, ka elastomēra kušanas temperatūra samazinās pie liela ko-monomēra satura, un pīķa forma kļūst lēzenāka. Bieži vien var novērot pīķi ar diviem maksimumiem, līdzīgi kā 1.2.8. att. parādītajās kristalizācijas termogrammās, kur pie augstākām temperatūrām tiek detektēta izteikta etilēna grupu kristalizācija, kas lielā mērā atkarīga arī no eksperimentā izvēlētajā kristalizācijas ātruma. Savukārt otrs kristalizācijas pīķis tiek detektēts plašākā, bet zemāku temperatūru diapazonā, turklāt pie liela heskilatzarojumu satura kristalizācija var notikt zem 0 °C līdz pat stiklošanās pārejai. Šajā laikā veidojas gan jaunas lamelas, gan turpinās to pilnveidošanās (veido pamatā etilēna grupas), kā arī vienlaikus rodas micelāri kristāli, ko veido pamatā  $\alpha$ -oktēna grupas [29, 31].



1.2.6. att. Kušanas un kristalizācijas temperatūras (a) un blīvumu (b) vērtību izmaiņas etilēna oktēna kopolimērma (°,Δ) un etilēna stirola kopolimēram (•, ▲) atkarībā no ko-monomēra satura [31]

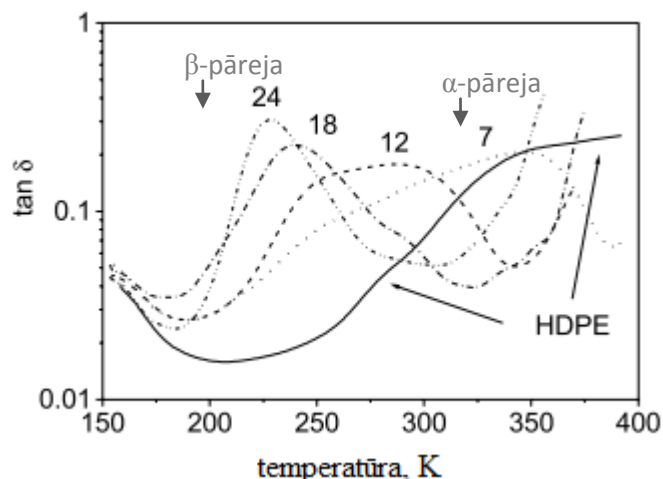


1.2.7. att. EOK kušana ar 1 °C/min atkarībā no  $\alpha$ -oktēna satura [31]



1.2.8. att. Etilēnu oktēnu kopolimēru kristalizācijas raksturs atkarībā no dzesēšanas ātruma [28]

Paralēli kristāliskuma pakāpju izmaiņām ievērojami mainās amorfās fāzes daļa EOK, līdz ar to tiek novērotas stiklošanās temperatūras ( $T_{st}$ ) izmaiņas atkarībā no  $\alpha$ -oktēna satura. Kā 1.2.9. attēlā redzams, ja heksilatzarojumu saturs EOK ir neliels (7 %  $\alpha$ -oktēna saturs),  $T_{st}$  ir tuvu -25 °C (248 K) (raksturo  $\beta$ -pāreja), kamēr palielinoties ko-monomēra saturam līdz 24 %  $T_{st}$  samazinās par 30 °C. Tajā pašā laikā novēro arī kristāliskās daļas izmaiņas, ko raksturo  $\alpha$ -pāreja: pie 24 %  $\alpha$ -oktēna tiek detektētas abas pārejas ( $\beta$  un  $\alpha$ ), savukārt, samazinot ko-monomēra daudzumu līdz 7 %, šīs pārejas vairs nav tik izteiktas, t.i., tās saplūst [32].



1.2.9. att. EOK zuduma leņķa izmaiņas atkarībā no  $\alpha$ -oktēna satura ( 24 %, 18 %, 12 %, 7 %) salīdzinot ar augsta blīvuma polietilēnu [32]

Būtisku ietekmi var novērot mehānisko īpašību rādītājos (skatīt 1.3. tabulu), komonomēra saturam pieaugot, palielinās polimēra padevība, pakāpeniski izmainās kopolimēru deformācijas raksturs no superelastīgam materiālam raksturīgo uz stiklveida materiālam tipisko.

1.3. tabula

EOK stiepes īpašību izmaiņas atkarībā no komonomēra satura [29]

oktēna saturs, masas %	modulis pie 5 % deformācijas, MPa	tecēšanas spriegums, MPa	sagraušanas spriegums, MPa	sagraušanas pagarinājums, %
48,3	3	0,8	8,9	1239
39,8	5,9 ± 0.2	1,2 ± 0,1	14 ± 2	1234 ± 54
35,6	18 ± 1	2,5 ± 0,2	17 ± 3	1096 ± 66
29,6	43 ± 2	5,1 ± 0,1	26 ± 3	1042 ± 66
22	72 ± 1	7,3 ± 0,2	32 ± 3	925 ± 36
17,4	98 ± 1	10,4 ± 0,5	35 ± 1	896 ± 40
10,1	166 ± 2	13,7 ± 0,8	42 ± 3	831 ± 37
2	275 ± 3	19,9 ± 0,4	43 ± 2	997 ± 53

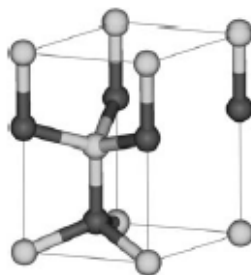
Salīdzinot ar tradicionāliem poliolefīna elastomēriem, piemēram, etilēna- propilēna-diēna termopolimēru (EPDM), EOK ir ar augstāku, daudziem termoplastiskiem polimēriem tuvāku viskozitāti, līdz ar to nodrošinot labāku samaisīšanos un dispersitāti daudzfāzu sistēmās ar termoplastiskiem polimēriem EOK īpašību dēļ plaši izmanto kā modifikatoru,

piemēram, polipropilēnam (PP), polioksimetilēnam (POM) [33 - 35]. Rūpnieciski EOK, atkarībā no vēlamā piešķiramo īpašību kopuma – atgriezeniskās un paliekošās deformācijas, stiepes stiprības, pārstrādājamības, termiskās izturības/stabilitātes, dimensiju stabilitātes, ozona izturības, izturības pret apkārtējās vides iedarbību – tiek pievienotas virkne modificējošo piedevu noteiktās koncentrācijās, t.sk., kvēpi, silīcija dioksīds ( $\text{SiO}_2$ ), parafīnu plastifikatori, peroksīdi (visbiežāk dikumilperoksīds), cinka oksīds ( $\text{ZnO}$ ), magnija oksīds ( $\text{MgO}$ ), cinka stearāts, sērs, stearīnskābe, antioksidanti [36]. Savukārt pie inovatīvām EOK piedevām, pie kurām pašlaik noris intensīvs zinātniskās izpētes darbs, pieder montmorillonīta tipa māli (MMT), oglekļa nanocaurulītes un citas nanostrukturētas pildvielas [37, 38].

Termoplastiskos poliolefīnu elastomērus jau šobrīd izmanto līdz ar EPDM, nitrilkaučuku, stirola-butadiēna kaučuku tādās tautsaimniecības jomās kā autorūpniecība, ķīmiskā rūpniecība un mašīnbūve, ofisu iekārtās un inženierbūvēs. Tāpat no EOK izstrādā specifiskus materiālus ar jaunu īpašību spektru, kas būtu pielietojami ļoti specifiskās tehnikas nozarēs, piemēram, produktos, kuri satur ekspluatācijas procesā atgriezeniski deformējamās detaļas, mobilo tālruņu triecienizturīgos korpusos, termonosēdes materiālos un blīvēs, taustiņos [36, 38].

### 1.3. Cinka oksīds

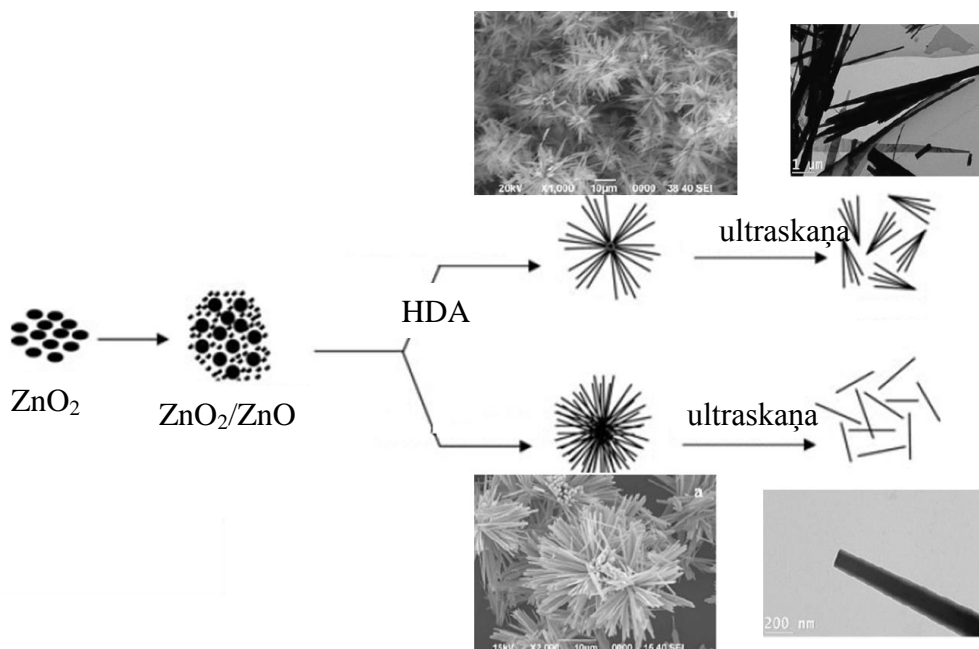
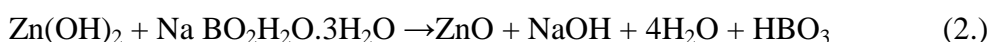
Cinka oksīds ( $\text{ZnO}$ ) ir n- tipa pusvadītājs ar aizliegtās zonas platumu 3,3 eV, baltā krāsā, bet paaugstinātās temperatūrās pieņem dzeltenīgu nokrāsu. Turklāt tam raksturīga optiskā josla UV reģionā, kas nodrošina tā izmantošanu par efektīvu UV absorbentu. Tā īpašības lielā mērā nosaka tā kristālrežģa struktūra, kas var būt gan kubiska (retāk sastopamā NaCl tipa struktūra), gan heksagonāla (vurcīts), kura ir visstabilākā apkārtējā vidē un tāpēc arī raksturīgākā (1.3.1. att.) [39 - 43].



1.3.1. att. Cinka oksīda raksturīgā heksagonālā struktūra

Rūpniecībā ZnO iespējams iegūt gan pulverveida materiāla, gan pārklājuma veidā, izmantojot dažādas metodes, t.sk., plazmas sintēzi, nogulsnešanas metodi, sola-gēla metodi [42 – 44].

Viena no populārākajām metodēm ZnO nanodaļiņu iegūšanai ir oksidēšanas/sadalīšanās reakcijas no Zn saturošiem savienojumiem (1.-2. reakcijas) [41]. Izmantojot cinka peroksīdu (ZnO<sub>2</sub>) hidrotermiskajā procesā ir iespējams iegūt ZnO ar dažādām struktūrām: „ziedu”, stieņveida, „slotiņveida”, kā uzskatāmi parādīts 1.3.2. attēlā. Procesam notiekot 70 °C, tikai neliels daudzums ZnO<sub>2</sub> spēj veidot ZnO nukleātus, bet, palielinot temperatūru par 20 °C, process norit pilnīgāk un izveidojas ZnO ar ziedu veida mikrostruktūru. Procesā izmantojot ultraskaņu un heksildecilamīns (HDA), kas ar cinkāta joniem veido aktīvās saites, iespējams iegūt slotiņveida daļiņas, savukārt izmantojot tikai ultraskaņu – stieņveida daļiņas [45].



1.3.2. att. ZnO daļiņu iegūšana ar hidrotermisko procesu [45]

Pulverveida ZnO iegūst ar plazmas metodi, kura ir efektīva augstas tīrības produktu iegūšanai pateicoties tam, ka process ir ātrs un to ir viegli kontrolēt augstās temperatūrās. Tomēr šī metode ir energoietilpīga un laikietilpīga, lai iegūtu lielus ZnO daudzumus [42].

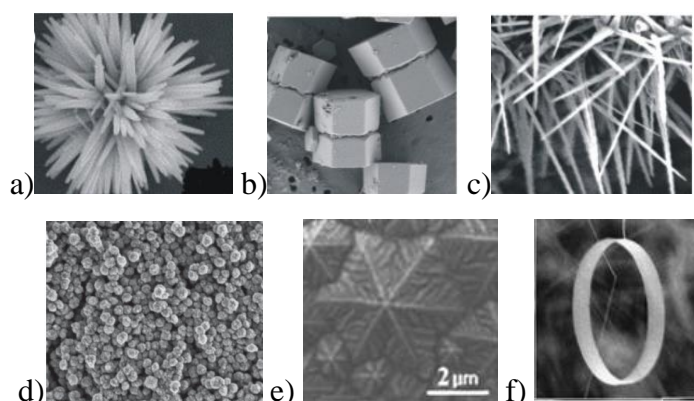
Savukārt cinka oksīda pārklājumus var iegūt ar sola- gēla tehnoloģiju [46 - 48], nogulsnešanas metodi [47, 49], u.c.

Atkarībā no izmantotās tehnoloģijas ir iespējams kontrolēt gan daļiņu formu, gan izmērus. Uzskatāmi 1.4. tabulā apkopotas sola-gēla tehnoloģijas atsevišķu parametru izmaiņas, kuru rezultātā izmainās iegūtā ZnO struktūra, forma un izmēri. ZnO daļiņas var iegūt ļoti daudzveidīgas, t.sk., 1-dimensionālas (stieņveida, adatveida, gredzenveida), 2-dimensionālas (plātņu, lodīšu veida) un 3-dimensionālas (ziedu, sniegpārslas veida), kā parādīts 1.3.3. attēlā [44, 50 - 52].

1.4. tabula

ZnO daļiņu izmēru un formu izmaiņas atkarībā no sola gēla tehnoloģijas apstākļiem [44]

metode	tehnoloģijas apstākļi	daļiņu forma un izmēri
sola gēla	Reakcijas temperatūra 60 °C; žāvēšana 24 h pie 80 °C; kalcinēšana 500 °C.	Stieņveida daļiņas ar izmēriem garums~ 500 nm, diametrs~ 100 nm
	Reakcijas temperatūra 60 min pie 50 °C; žāvēšana 2 h pie 80 °C; kalcinēšana gaisa vidē 4 h pie 650 °C.	Heksagonāla (vurcīta) struktūra, sfēriskas daļiņas
	Reakcija istabas temperatūrā; žāvēšana 60 °C.	Cilindra formas kristalīti, diametrs: 25-30 nm, garums: 35-40 nm
	Reakcija istabas temperatūrā; gēla apdedzināšana 2 h pie 500 °C.	Heksagonāla (vurcīta) struktūra, nanocaurulītes 70 nm



1.3.3. att. ZnO daļiņu veidi: ziedu veida (a), stieņveida (b), stieples veida (c), lodīšu veida (d), sniegpārslas veida (e) un gredzena veida (f) [44, 50 - 51]

Kopumā pateicoties ZnO pjezoelektriskajām, piroelektriskajām un fotokatalītiskajām īpašībām (piemēram, fotoabsorbēcijai, fotodesorbēcijai, fotooksidēšanai) nodrošināta tā plaša izmantošana. ZnO gada patēriņš vidēji ir  $10^5$  tonnas. ZnO tiek izmantots sensoros un aktuatoros, optiskajās un elektrooptiskajās ierīcēs, kā piedeva jauktajos ferītos (ļauj paplašināt pielietojamību un samazina īpašību anizotropiju), polimēru industrijā (piemēram, kā vulkanizācijas piedeva gumijas rūpniecībā, UV stabilizators, mehāniskās un termiskās īpašības uzlabojoša piedeva [52], baltās krāsas pigments [46, 53], metālu korozijas aizsardzībā, medicīnā un kosmētikā (pūderi, lūpu krāsas, sauļošanās krēmi, zobu inlejšas, sterilos, antibakteriālos pārklājumos), un citur [40, 43- 45, 53 – 54].

#### **1.4. POM saturošu kompozīciju iegūšanas tehnoloģija, struktūra un ekspluatācijas īpašības**

Kā tas tika apskatīts iepriekšējā 1.1. nodaļā, POM augstās stiepes stiprības un stinguma, kā arī nelielā berzes koeficienta dēļ, plaši izmanto rūpniecībā, transportbūvē, lauksaimniecībā un celtniecībā. Tomēr tā augstā kristāliskuma pakāpe palielina trauslumu un samazina triecienizturību, it īpaši zemo temperatūru diapazonā. Vienlaikus jāatzīmē, ka makromolekulās esošās  $-CH_2-O-$  saites veicina POM ātrāku destrukciju gan paaugstinātu temperatūru, gan ultravioletā starojuma ietekmē, kas ierobežo POM izmantošanu ārpus telpām. Līdz ar to galvenokārt tiek veidoti POM kompozītmateriāli ar citiem termoplastiskajiem polimēriem un neorganiskajām pildvielām, lai tie raksturotos ne vien ar POM augstajiem mehāniskās rādītājiem, bet arī būtu mazinātas POM ierobežojošās pielietojuma īpašības.

##### **1.4.1. POM polimērkompozīcijas**

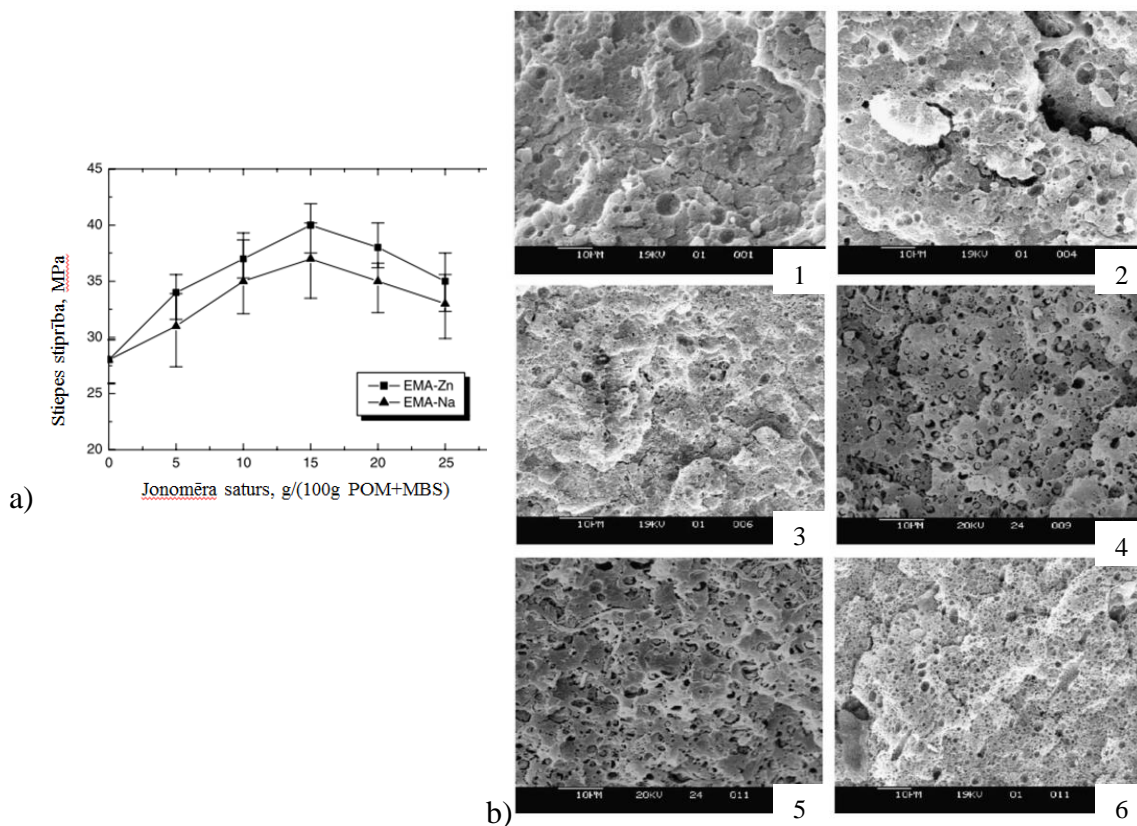
Zinātnisko pētījumu analīze liecina, ka galvenokārt tiek veidoti POM bāzēti kompozīti, lai uzlabotu mehāniskās īpašības, it īpaši, triecienizturību. Lielākoties pētījumos tiek veidotas kompozīcijas ar termoplastisko poliuretānu (TPU) [55 - 58], bet mazāk tiek pētītas modificēšanas iespējas ar citiem termoplastiskajiem polimēriem, kā akrilnitril-butadiēna elastomēru [59], etilēna propilēna diēna terpolimēru (EPDM) [60], etilēna

vinilacetāta kopolimēru (EVA) [61], etilēna oktēna kopolimēru (EOK) [35], polipropilēnu (PP) [62, 63], poliamīdu (PA) [64] u.c.

Pastiprināti tiek pētītas tās POM kompozīcijas, kurās elastomēra saturs mainās līdz 50 %. POM bāzētu termoplastisku polimēru maisījumu izgatavošanai tiek izmantoti dažādi paņēmieni, no kuriem populārākie ir samaisīšana periodiskas darbības intensīvās bīdes maisītājos, kā arī ekstrūzijas tipa iekārtās. POM/polimēra maisījumu iegūšana ar ekstrūzijas iekārtām parasti notiek temperatūru diapazonā no 140 °C -190 °C un gliemežu griešanās ātruma robežās no 60-200 apgr./min. Citos gadījumos elastomērus un kaučukus saturošus polimērkompozītus iegūst periodiskas darbības maisītājos. Tā, piemēram, POM kompozīcijas ar nitrilkaučuka (NBR) ieguva augstas bīdes periodiskas darbības maisītājā pie 180 °C ar maisīšanas cikla laiku 8 min.

POM modificēšana ar citiem termoplastiskajiem polimēriem uzlabo ne tikai triecienizturību, bet arī izraisa citas mehāniskās īpašības, kā piemēram, trūkšanas pagarinājumu, berzes koeficientu. Kā jau tas bija sagaidāms, POM saturošo kompozīciju stiprība un relatīvie trūkšanas pagarinājuma vērtības pieaug, bet elastības modulis un stiepes stiprība samazinās, pieaugot padevīgākās, mazāk stingās komponentes saturam [55,63, 65- 66].

Svarīgi atzīmēt, ka otras komponentes stiprības uzlabojošais efekts visizteiktākais ir pie noteiktas koncentrācijas, kas korelē arī ar skenējošā elektrona mikroskopijas (SEM) pētījumiem, proti, pie vismazākajiem dispersās fāzes daļiņu izmēriem ir vislielākās kompozītu stiepes stiprības vērtības (skat. 1.4.1. att.) [56- 57, 66].



1.4.1. att. Stiepes stiprība (a) un SEM mikrogrāfijas (b) ar dažādiem jonomēriem (EMA-Na- 1,3,5; EMA-Zn- 2,4,6) modificētu POM/metil-metakrilāta butadiēna stirols (masas attiecība 80/20) kompozīciju atkarībā no jonomēra satura (1,2-5%, 3,4-10%, 5,6-15%) [66]

Vienlaicīgi pētījumos konstatēts, ka kompozīciju noteiktos kvazistatiskos un dinamiskos rādītājus iespējams palielināt pievienojot kompatibilizatoru (1.5. tabula), veicot vulkanizāciju (1.6. tabula) vai veidojot trīskomponentu kompozīcijas (1.4.2. att.). Vulkanizācijas rezultātā notiek dispersās elastomēra fāzes šķērssaistīšanās, kas samazina tās koalescenci, veicinot mazākus dispersās fāzes daļiņu izmērus, it īpaši pie lielāka elastomēra satura, tādējādi nodrošinot īpašību uzlabošanu.

1.5. tabula

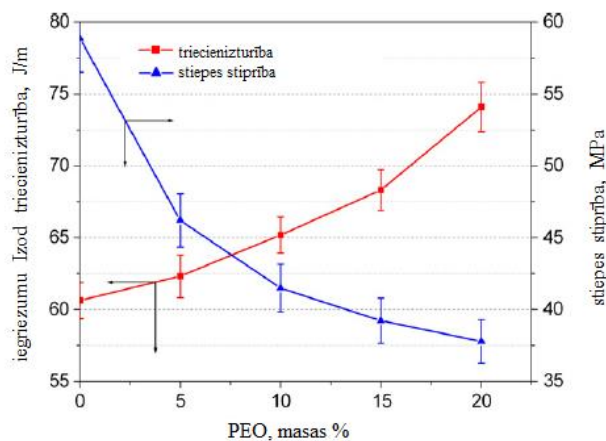
POM un TPU kompatibilizatoru (difenilmetāna diizocianāts-MDI) saturošu un MDI nesaturošu kompozīciju stiepes rādītāji [55]

kompozīcijas POM/TPU+MDI	stiepes stiprība, MPa	modulis, MPa	trūkšanas pagarinājums, %
100/0	53	1230	12
95/5	47	1102	17
90/10	44	989	28
85/15	38	847	40
80/20	36	792	98
70/30	33	696	226
50/50	19	351	73
85/15+0,5	40	865	25
85/15+1	43	886	31
85/15+2	45	905	42
85/15+3	49	920	57
85/15+4	43	882	35

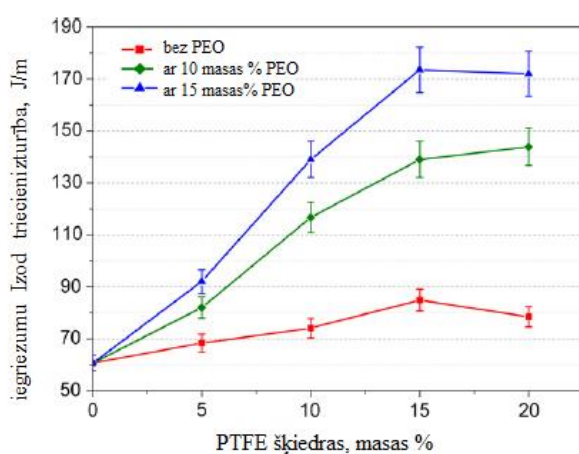
1.6. tabula

Nevulkanizētu un vulkanizētu POM un EOK kompozīciju mehānisko īpašību rādītāji [35]

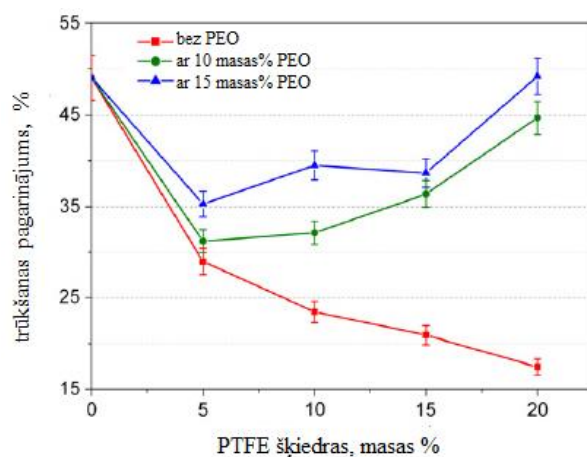
kompozīcijas	stiepes izturība, MPa	trūkšanas pagarinājums, %	stiepes modulis, MPa	triecienizturība, J/m
nevulkanizētas				
POM+EOK	54,91	18,85	1,537	70,09
POM+ 5%EOK	35,86	22,18	1,378	49,12
POM+10%EOK	33,32	24,32	1,254	52,37
POM+15%EOK	32,58	25,94	1,123	54,82
POM+20%EOK	31,36	26,68	0,973	60,74
vulkanizētas				
POM+ 5%EOK	49,7	20,65	1,392	110,66
POM+10%EOK	44,03	22,03	1,277	118,08
POM+15%EOK	38,28	24,86	1,184	126,65
POM+20%EOK	35,72	25,05	1,017	127,07



a)



b)

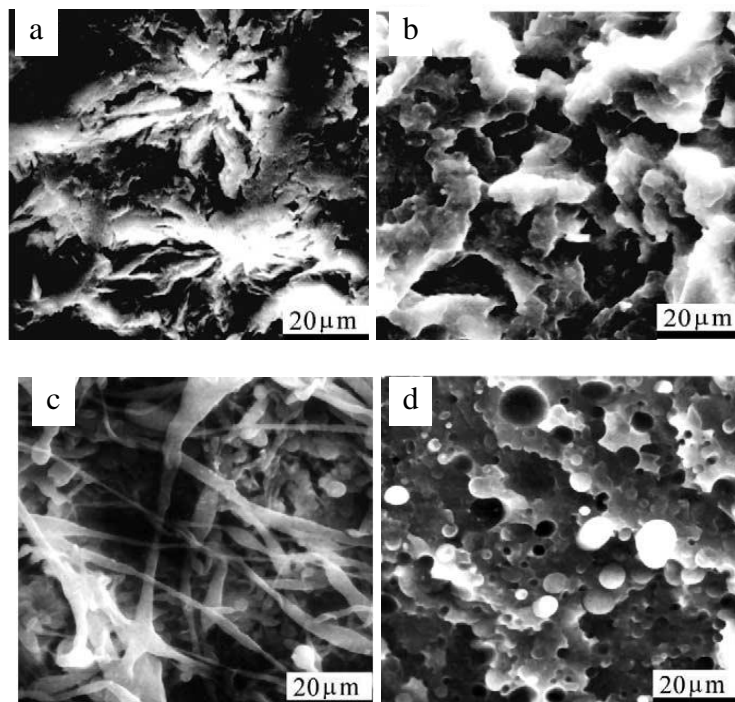


c)

1.4.2. att. Trieciensitūrbība (a,b), stiepes stiprība (a) un stiepes sagraušanas deformācija (c) POM kompozīcijām ar polietilēna oksīdu (PEO) un politetraflouretilēns (PTFE) /PEO atkarībā no sistēmas sastāva [65]

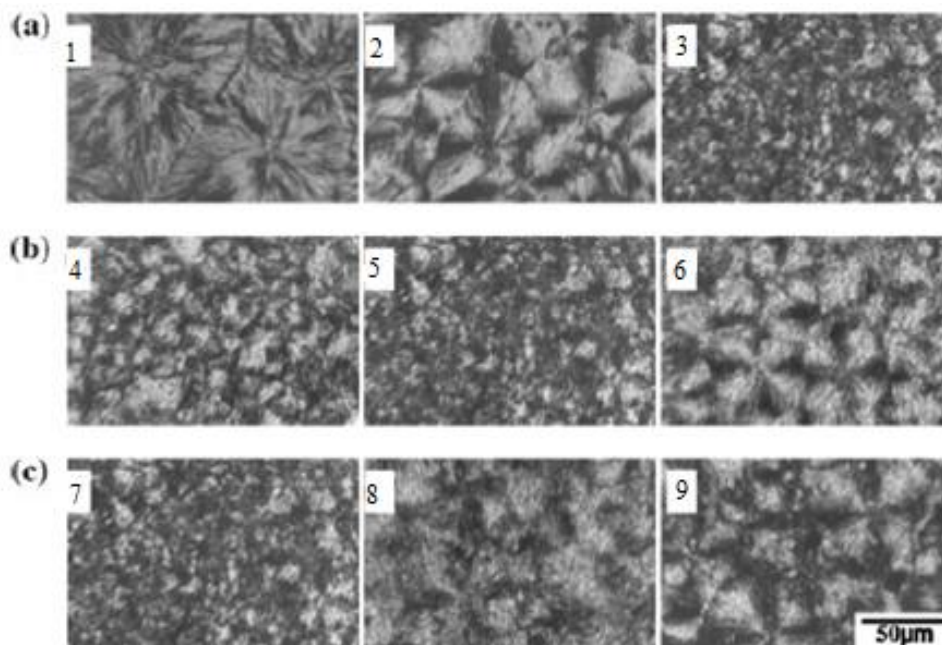
POM modificēšanas efektivitāti, piemēram, ar komerciālo jonomēru- *Surlyn*, labi raksturo 1.4.3. att. parādītās izejas POM un modificētās kompozīcijas istabas temperatūrā

veiktu griezuma virsmu un šķidrā slāpekļa temperatūrā sagrautu triecienizturības paraugu laužumu virsmu SEM mikrofotogrāfijas. Pētījuma autori šajā gadījumā izvirza hipotēzi, ka dispersā fāze pārklāj POM daļiņas, iespiežas POM starpsferolītu telpā, tādējādi kā demferējošs ieslēgums, kavējot plaisas izplatīšanos [64]. Vienlaicīgi pie šādiem nosacījumiem elastomēra modifikators ļauj regulēt arī POM sferolītu augšanu, kas savukārt uzlabo polimēra kristālisko struktūru.



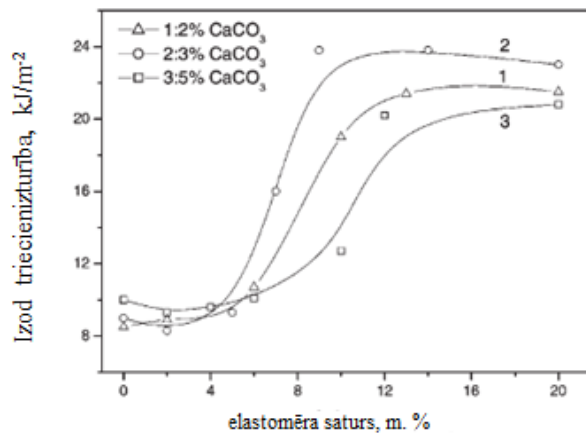
1.4.3. att. SEM mikrogrāfijas nemitificēta POM griezums (a) un laužuma virsma (b) (-196 °C), kā arī ar 20 % *Surlyn* modificēta POM griezums (c) laužuma virsma(d) (-196 °C) [64]

Arīdzan termoplastiska poliuretāna (TPU) ievadīšanas rezultātā veidojas divfāžu struktūra ar sarežģītu morfoloģiju, kurā dispersā fāze ir izkliedēta vai starplamelārajā telpā, vai starpsferolītu telpā, vai arī atrodas izolētu sferolītu reģionā (skat. 1.4.4. att. ). Tādējādi tiek nodrošināts POM stiprību palielināšanās, kas izpaužas kā polimēra plastificēšana ar TPU mikroslāņu palīdzību, proti, dispersajā fāzē esošais elastomērs izveido POM daļiņas aptverošus mikroslāņus [58].

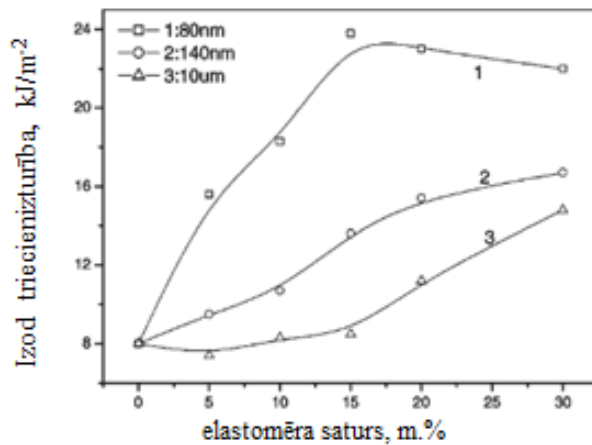


1.4.4. att. Optiskās mikroskopijas uzņēmumi polarizētā gaismā POM/TPU/CaCO<sub>3</sub> kompozīcijām atkarībā no: TPU saturs ietekmes (a) 1) 0, 2) 5, 3) 10 TPU masas %; CaCO<sub>3</sub> saturs ietekmes (b) 4) 2, 5) 3, 6) 5 CaCO<sub>3</sub> masas %); CaCO<sub>3</sub> izmēru ietekmes (c) 7) 80 nm, 8) 140 nm, 9) 1000 nm [58]

Pēdējos gados tieši daudzfāzu kompozīciju izveidošana ir kļuvusi aktuāla, jo tādejādi modificējošās piedevas var gan pastiprināt īpašību pieaugumu, gan arī piešķirt polimēram neraksturīgas īpašības (magnētismu, elektrovadāmību u.c.). Kā piemēram, gan TPU, gan noteiktas minerālpildvielas (piemēram, kalcija karbonāta (CaCO<sub>3</sub>)) pievienošanas ietekmē samazinās POM sferolītu izmēri (1.4.4. att.) atkarībā no izmantoto modificējošo piedevu koncentrācijas, gan arī minerālās pildvielas daļiņu izmēriem, rezultātā novedot pie pētāmo polimērkompozītu triecienizturības uzlabošanās (1.4.5. att.), POM sferolītu izmēriem samazinoties zem kritiskā – aptuveni 40 μm.



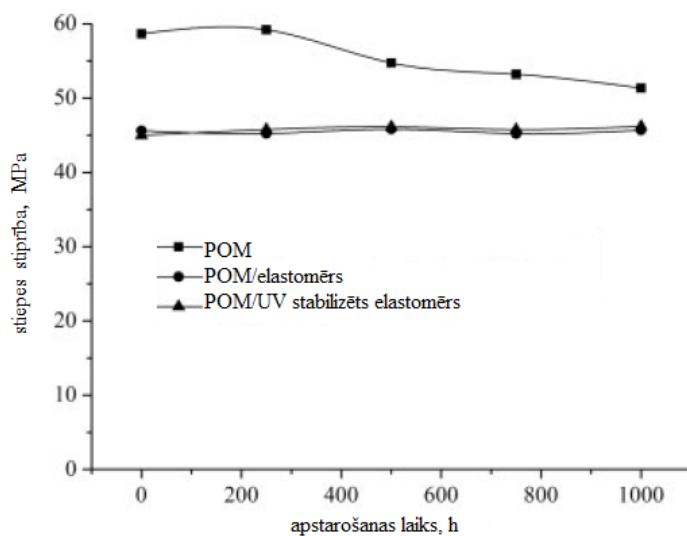
a)



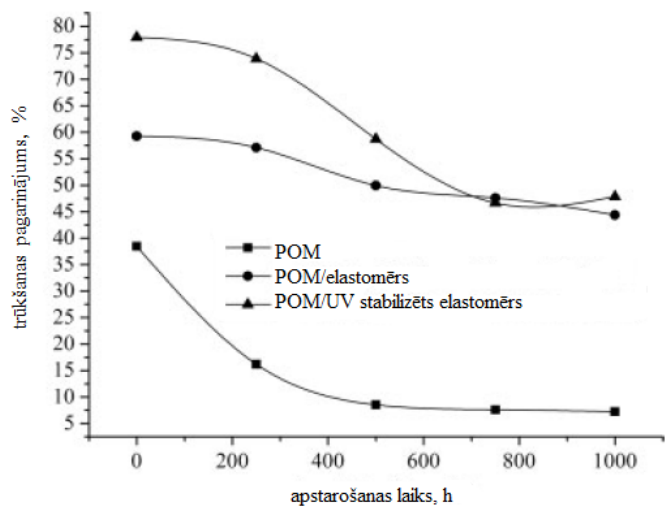
b)

1.4.5. att. Triecienizturības rādītāji POM/TPU/ CaCO<sub>3</sub> kompozīciju ar atšķirīgu CaCO<sub>3</sub> saturu (a) un ar atšķirīgu CaCO<sub>3</sub> daļiņu izmēru (b) atkarībā no TPU satura [58]

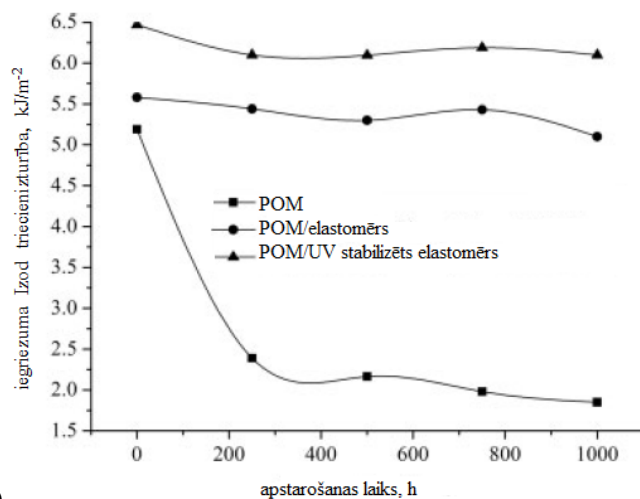
Turklāt, veidojot daudzkomponentu kompozīcijas, iespējams uzlabot nevien POM mehāniskās īpašības, bet arī UV stabilitāti, tādējādi paplašinot polimēra ekspluatācijas sfēru [17, 67]. Kā pierādīts pētījumos, piemēram, POM modificējot ar akrilāta elastomēriem (skat. 1.4.6. att.), mehānisko īpašību izmaiņas pēc UV apstarošanas ir ievērojami mazākas, salīdzinot ar izejas POM. Vienlaikus attēlā redzams, ka akrilāta elastomērs ar UV stabilizatoru benozofenonu uzrāda stabilākās īpašības pētītājā UV apstarošanas laikā.



a)



b)

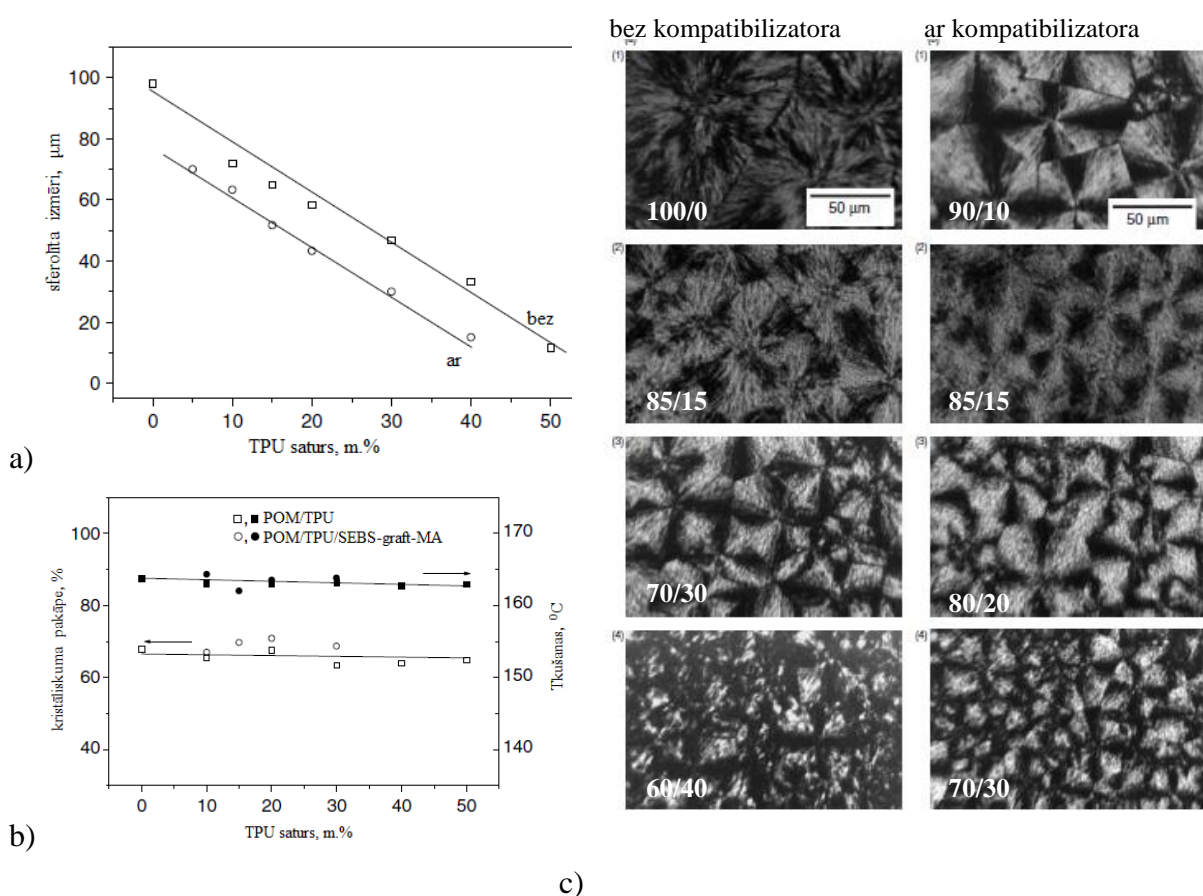


c)

1.4.6. att. Stiepes stiprība (a), trūcšanas pagarinājums (b) un trieciēnizturība (c) POM kompozīcijām ar akrilāta kopolimēra elastomēru vai akrilāta kopolimēra elastomēru stabilizētu ar benozofenonu pirms un pēc UV apstarošanas [17]

Līdz ar kvazistatiskajām un dinamiskajām ekspluatācijas īpašībām pētītas arī POM saturošo kompozīciju kalorimetriskie rādītāji, ļaujot noteikt konkrētās sistēmas atbilstošo komponentu amorfo fāžu stiklošanās un kristālisko fāžu kušanas temperatūras.

Lielākoties pētījumos konstatēts, ka dispersā fāze ietekmē POM kristalītu veidošanos (1.4.7. att., 1.7. tabula). 1.4.7. att. uzskatāmi redzams, ka, palielinot TPU saturu kompozīcijā, samazinās POM sferolītu lielums, bet rezultātā palielinās kristāliskuma pakāpe. POM maksimālā kušanas temperatūru netiek būtiski ietekmēta.

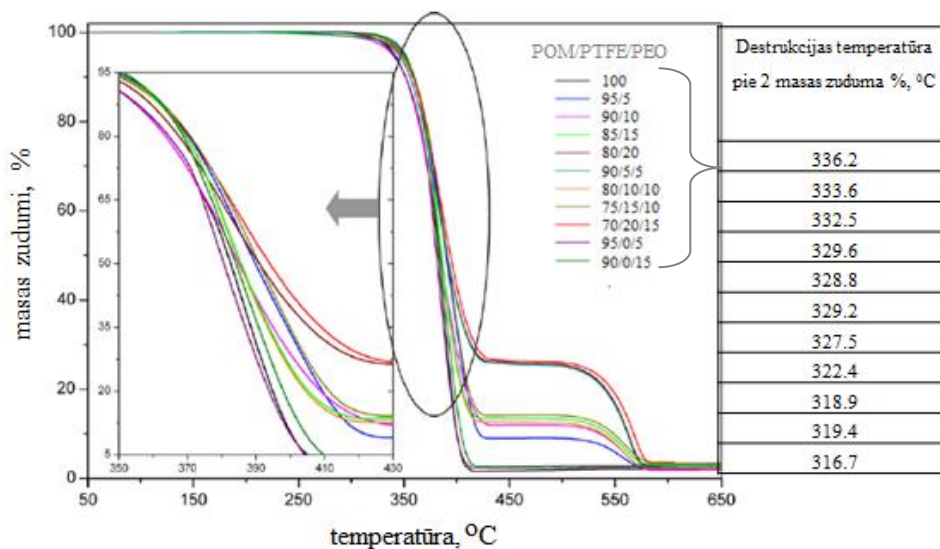


1.4.7. att. Sferolītu izmēri (a), kristāliskuma pakāpes un kušanas temperatūras (b) un morfoloģijas polarizētās gaismas mikrogrāfijā (c) POM/TPU kompozīcijām bez un ar kompatibilizatoru saturošu atkarībā no TPU satura [56]

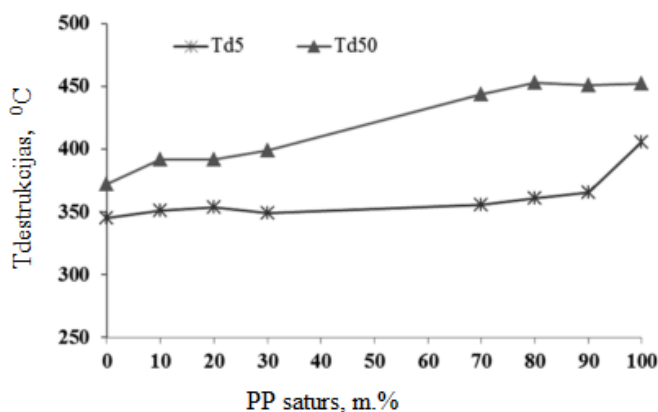
Kalorimetriskie rādītāji POM kompozīcijām ar PTFE un PEO [65]

kompozīcija, masas % POM/PTFE/PEO	$T_{\text{kušanas}}, ^\circ\text{C}$	kušanas entalpija $\Delta H_m, \text{J/g}$
100	164,7	169
95/5	164,3	170,6
90/10	164,9	169,3
85/15	165,7	170,2
80/20	166,2	170,4
90/5/5	165,4	167,2
80/10/10	163,5	165,9
75/15/10	164,2	166,2
70/20/15	163,6	165,7
95/0/5	163,9	164,6
90/0/15	162,4	159,9

Ar termogravimetriskās analīzes palīdzību pētītas atsevišķu POM saturošo kompozīciju destrukcijas temperatūras izmaiņas dažādu modificējošo lielmolekulāro piedevu ievadīšanas rezultātā, kas ir būtiskas, ievērojot POM relatīvi nelielo termisko stabilitāti. Šajos pētījumos konstatēts, ka kompozīciju gadījumā mainās termogravimetrisko līkņu raksturs. Kā piemēram, 1.4.8. attēlā redzams, kompozīcijām vērojama divu posmu destrukcija, no kurām pirmais posms atbilst POM, bet otrais PTFE šķiedru destrukcijai. Neskatoties uz to, ka PTFE destrukcija noris lielāku temperatūru diapazonā, tā ievadīšana POM matricā būtiski neuzlabo termisko stabilitāti, tas ir, nenovēro destrukcijas temperatūras paaugstināšanos mazo masas zudumu diapazonā (2 masas %). Modificējot ar PEO gan POM, gan tā kompozīcijas ar PTFE tiek konstatēts, ka samazinās kompozīciju destrukcijas sākuma temperatūra. Tajā pat laikā citos pētījumos, piemēram, modificējot POM ar PP (skat. 1.4.9. att.), novēro termiskās stabilitātes palielināšanos aptuveni par 20 °C jau pie 10 masas % PP [63].



1.4.8. att. Termogravimetriskās līknes POM/PTFE un POM/PTFE/PEO kompozīcijām [65]



1.4.9. att. Destrukcijas temperatūras POM/PP kompozīcijām pie 5 masas zuduma % (Td5) un 50 masas zuduma % (Td50) atkarībā no PP satura [63]

#### 1.4.2. POM un nanopildvielas saturošas kompozīcijas

Nanokompozīti mūsdienās kļūst aizvien populārāki, jo ar nelielu nanopildvielas daudzumu var uzlabot un pat piešķirt polimēram tam netipiskas īpašības, piemēram, magnētiskās, elektriskās.

Polimēru matricas nanokompozītu iegūšana, respektīvi, nanoizmēra pildvielas disperģēšana polioksimetilēnā tiek realizēta viskozi tekošā stāvoklī augstas bīdes maisītājos (ekstrūderos, periodiskas darbības maisītājos), šķīdumā intensīvas darbības rotācijas maisītājos vai arī *in situ* polimerizācijas procesā [52, 57, 78 - 80].

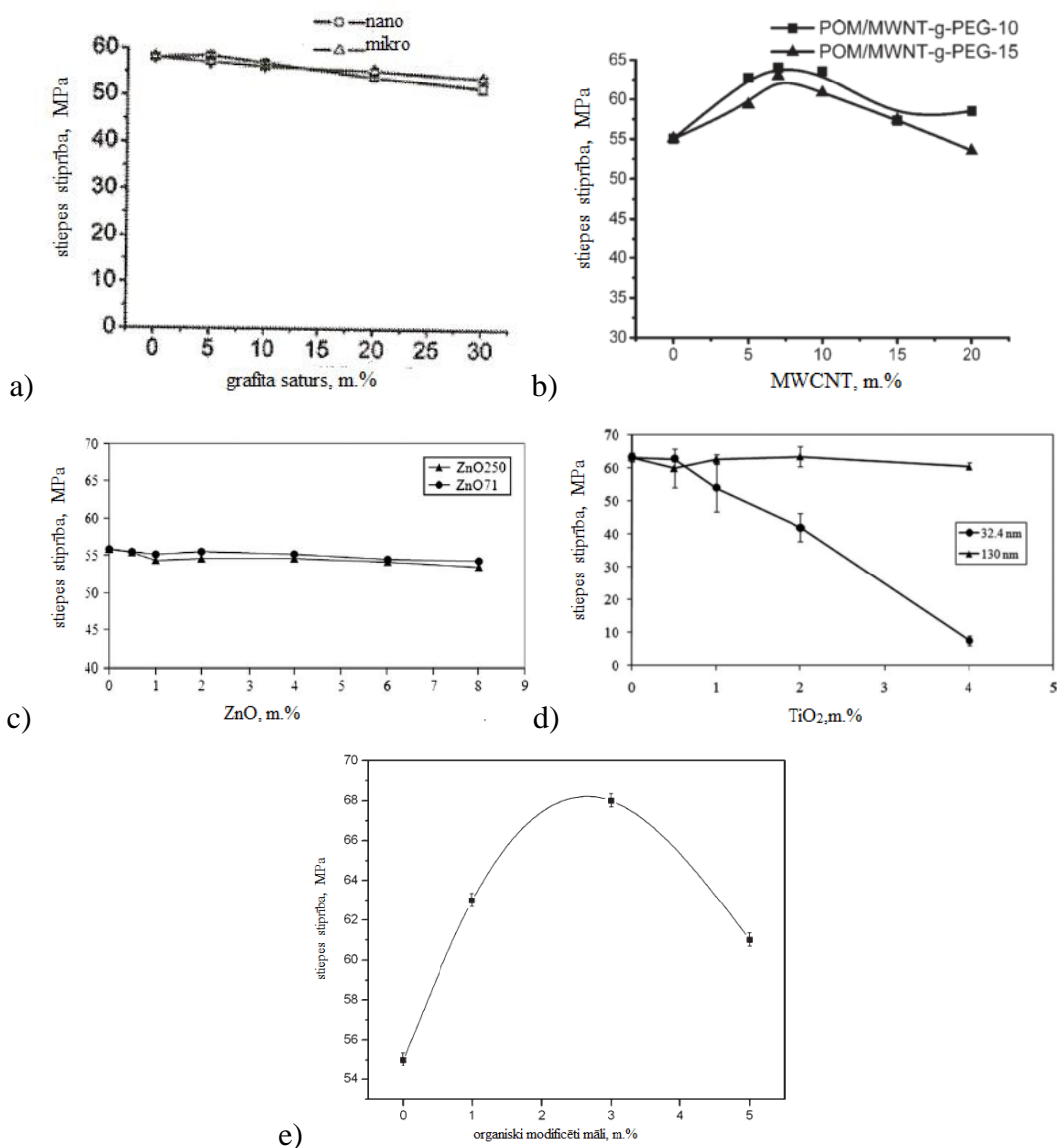
Komerčiāli viena no pievilcīgākajām polimēru nanokompozītu iegūšanas metodēm ir termoplastiskā samaisīšana. POM matricas nanokompozītus iegūst 160 °C - 190 °C temperatūrā ar divgliemežu ekstrūderi [52, 68, 70 - 71, 73, 76 - 77] vai periodiskas darbības maisītāju (*Bembera* tipa, *Brabendera* tipa, valču u.c.) [57, 74-75] palīdzību. Samaisīšanas kvalitāti lielā mērā ietekmē gliemežu ģeometrija, kompaundēšanas laiks, vides aspekti (inerta vai oksidatīva), nanostrukturētās pildvielas ievadīšanas metodika (kopā ar izejas polimēru iepriekš mehāniski samaisītas kompozīcijas veidā vai atsevišķi noteiktā samaisīšanas stadijā) un samaisīšanas tehnoloģiskie parametri (galvenokārt temperatūra un gliemeža griešanās ātrums). Izmantojot šo metodi, īpaši liela uzmanība pievēršama vienmērīgai neliela daudzuma nanopildvielas disperģēšanai polimēra matricā, izvairoties no nanopildvielu zudumiem. Vienlaicīgi jāizvērtē nanodaļiņu un polimēra matricas iespējamā kovalentā mijiedarbība, kuras rezultātā var veidoties gan sašūtas/piepotētas struktūras, gan gaistoši destrukcijas produkti. Piemēram, ir novērots, ka ievadot POM matricā oglekļa nanocaurulītes (ONC) daļiņas, notiek polimēra matricas destrukcija, kuras laikā izdalās formaldehīds. Lai izvairītos no POM destrukcijas, priekšroka var tikt dota nanokompozītu iegūšanai šķīdumā ar ultraskaņu [72], kas gan ir mazāk produktīva, kā arī ir saistīta ar potenciālu šķīdinātāju tvaiku nonākšanu apkārtējā vidē.

Nanostrukturēto pildvielu saturs polimēru matricas kompozītos parasti nepārsniedz 10 masas %, tomēr atsevišķos gadījumos arī 50 m.%. Jārēķinās ar to, ka pie lielāka nanodaļiņu satura ievērojami palielinās aglomerācijas procesu norises varbūtība, un līdz ar to samazinās nanodaļiņu modificējošā efektivitāte.

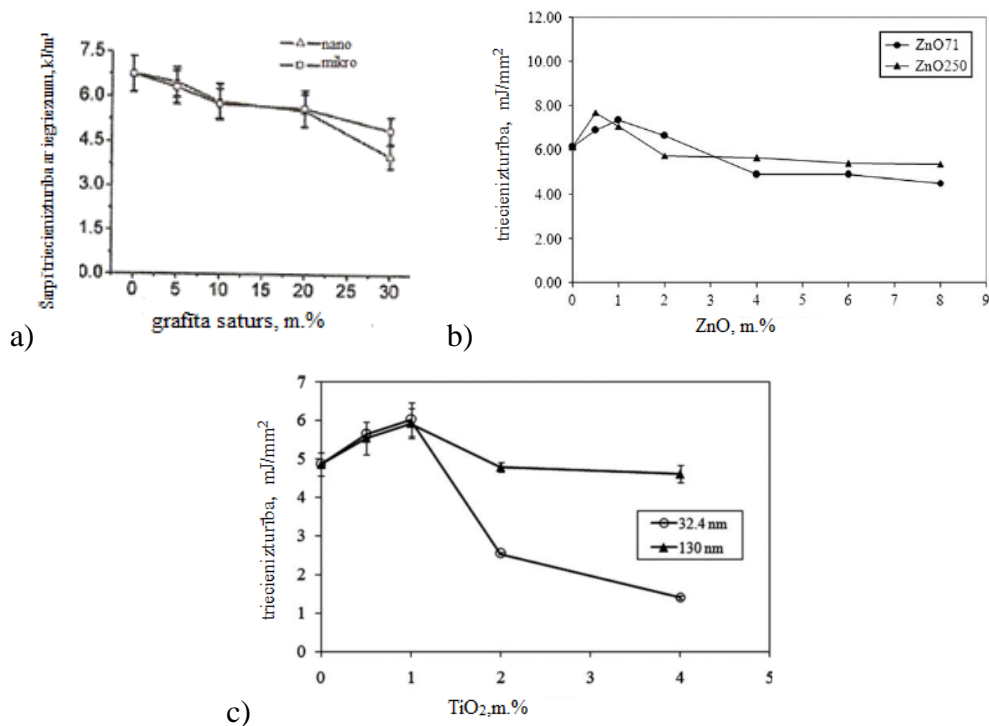
Polioksimetilēna matricas nanokompozītu pētījumi liecina, ka tiek veidotas kompozīcijas ar dažāda tipa nanodaļiņām (molibdēna disulfīdu ( $\text{MoS}_2$ ), ZnO, titāna dioksīdu ( $\text{TiO}_2$ ), varu (Cu), dzelzi (Fe), dzelzs oksīds ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), grafiits, hidroksilapatīts, māli u.c.), atkarībā no vēlamajām kompozīta īpašībām, vadītspējas, nodiluma izturības utt. Nanopildvielu saturs POM kompozīcijās svārstās no 0,5 m.% līdz pat, atsevišķos gadījumos, 40 m.% [52, 69 - 80].

Nanopildvielu ietekme uz POM kompozītu stiepes īpašībām atšķiras no pildvielas veida un to satura kompozītā ( skat. 1.4.10. att.). Piemēram, pievienojot daudzsienu oglekļa nanocaurulītes (MWCNT) vai organiski modificētu mālus POM stiprība palielinās, grafiita vai ZnO ievadīšana būtiski nemaina polimēra stiepes stiprību, bet  $\text{TiO}_2$  pievienošana, piemēram, 4 masas % stiepes stiprību samazina pat 6 reizes. Katras iepriekš aprakstītās nanodaļiņas

ietekme uz deformējamību (gan trūkšanas deformāciju, gan triecienizturību (1.4.11. att.)) arī ir atšķirīga, ievadot MWCNT, samazinās, bet, ievadot mālus - palielinās, arī TiO<sub>2</sub> vai ZnO efekts ir pretējs uz triecienizturības vērtībām, salīdzinot ar stiepes stiprību, proti, tās palielinās, bet tikai līdz 1 masas % nanopildvielas. Kā jau tika minēts, tad kopumā īpašību uzlabojumi vērojami pie maziem pildvielas saturiem, piemēram, ievadot 1 % organiski modificētu bentonītu, trūkšanas pagarinājums palielinās par 24 %. Palielinot nanopildvielas saturu, novēro īpašību samazinājumu vai arī tās būtiski nemainās.

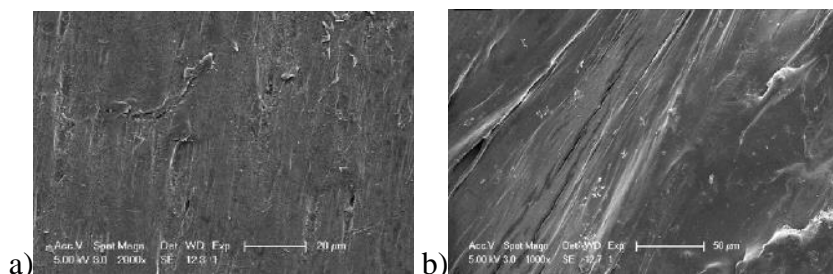


1.4.10. att. Stiepes stiprība POM kompozīcijām ar dažādu izmēru grafitā pildvielu (a), MWCNT (b), dažādu izmēru ZnO (c), dažādu izmēru TiO<sub>2</sub> (d), organiski modificētiem māliem (e) [52, 73-74, 76, 80]



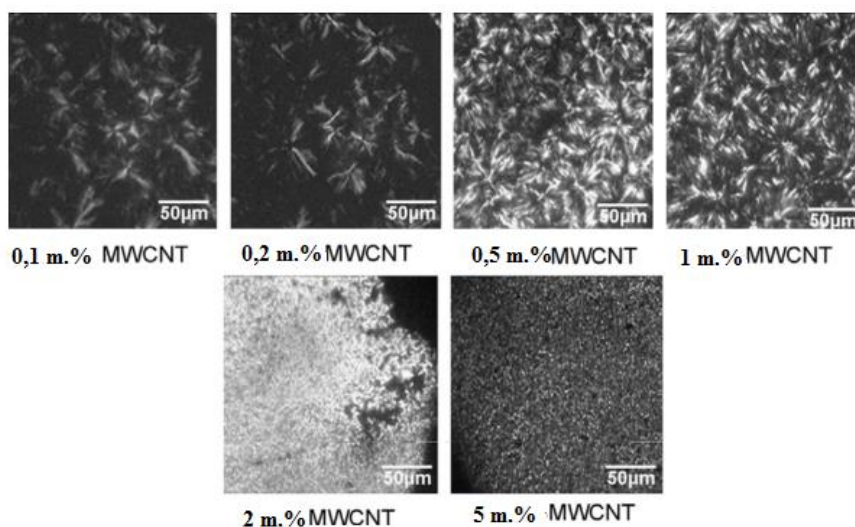
1.4.11. att. Triecienizturība POM kompozīcijām ar dažādu izmēru grafīta pildvielu (a), ZnO (b), TiO<sub>2</sub> (c) [ 52, 73-74]

Ievadot nanodaļiņas, tiek uzlabotas arī POM triboloģiskās īpašības. Līdzīgi kā stiepes pētījumos, konstatēts, ka nanoizmēra MoS<sub>2</sub> pildviela salīdzinājumā ar mikrodaļiņām ir līdz pat 15 % efektīvāka kompozīcijas berzes koeficienta samazināšanā. Tomēr MoS<sub>2</sub> ievadīšana samazina POM kompozītu berzes koeficientu tikai līdz noteiktam pildvielas saturam, 1 % nanopildvielas gadījumā un 0,5 % mikropildvielas gadījumā. Arīdzan pētīt kompozīciju virsmu pēc triboloģisko eksperimentu veikšanas (1.4.12. att), novēro, ka lielāks virsmas rauējums ir mikroizmēru pildvielas gadījumā [71].



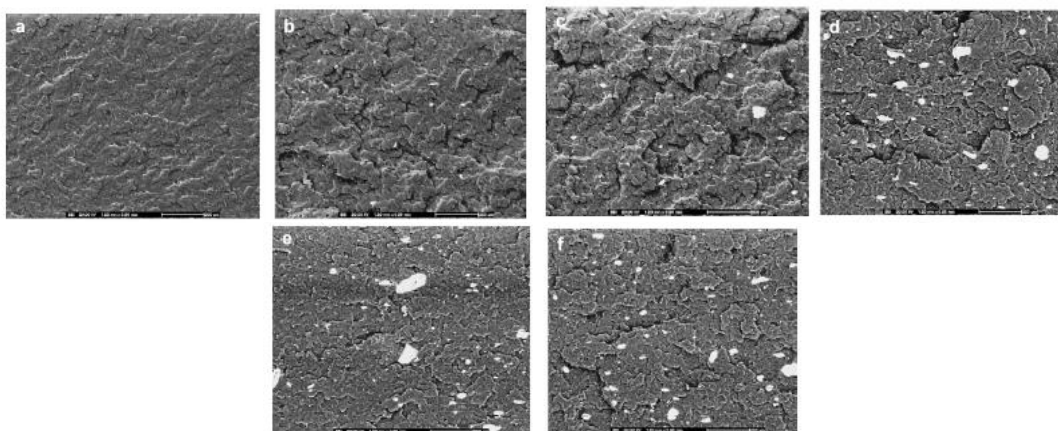
1.4.12. att. SEM mikrofotogrāfijas POM kompozīcijām ar 1,5 m. % MoS<sub>2</sub> atkarībā no MoS<sub>2</sub> izmēra nano (a) un mikro (b) pēc berzes koeficienta noteikšanas eksperimenta [71]

Mehānisko un triboloģisko īpašību izmaiņas skaidrojamas ar kristāliskuma pakāpes maiņu. Ievadot nanopildvielu, izmainās kompozīciju struktūra: tiek traucēta sferolītu augšana, bet vienlaikus palielinās sferolītu skaits, jo pildviela darbojas kā nukleācijas aģents, piemēram, ievadot 5 masas % MWCNT raksturīga kļūst sīkgraudaina struktūra ( 1.4.13. att.) [75].



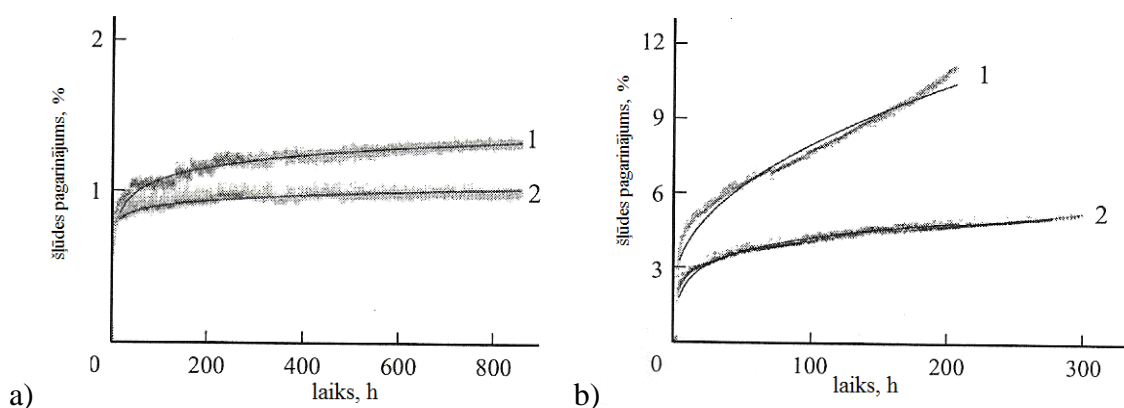
1.4.13. att. Polarizētās gaismas mikrogrāfijas POM kompozīciju ar MWCNT 20 sekundes laikā 152 °C [75]

Jāpiemin gan, ka paralēli kristāliskās fāzes izmaiņām, liela ietekme uz kompozīciju īpašībām ir pildvielas disperģēšanai matricā. Kā konstatēts jau iepriekš (4.1.10. att.), piemēram, ZnO nelielais efekts uz stiepes īpašībām skaidrojams ar aglomerāciju ( 1.4.14. att.) [52].



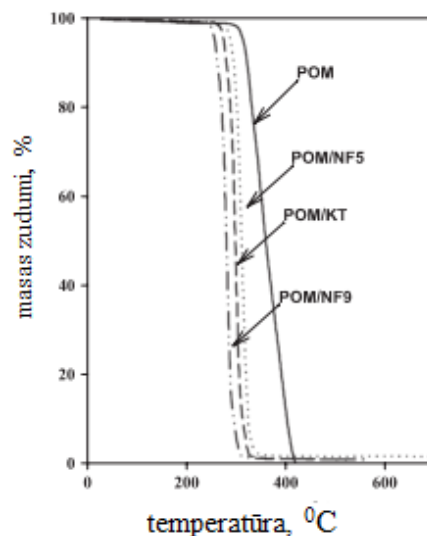
1.4.14. att. SEM mikrogrāfijas POM kompozīcijām ar ZnO saturu 0 % (a), 1 m. % (b), 2 m. % (c) 4 m. % (d), 6 m. % (e) un 8 m.% (f) [52]

Lai samazinātu nanopildvielas aglomerāciju POM matricā, veic modificēšanu, galvenokārt ar titāna [74] un silāna kompatibilizatoriem [68]. Bez kompatibilizatoru izmantošanas nanodaļiņu aglomerāciju var novērst pielietojot pārstrādes tehnoloģiju. Piemēram, labāka alumīnija oksīda disperģēšanās notiek, ja nanodaļiņas polimēra matricā tiek ievadītas ar atbilstoša polimēra bāzēta koncentrāta veidā. Ievadot  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tiešā veidā POM/PU kompozītā, novēro lielāku dispersās fāzes daļiņu aglomerāciju, salīdzinot, ja tiek izgatavots  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - poliuretāna matricas koncentrāts. To apliecina šļūdes rezultāti (1.4.15. att.); lielākus aglomerātus saturošu nanokompozītu šļūde ir lielāka, it īpaši pie lielākiem spriegumiem [57].



1.4.15. att. Šļūdes pagarinājums POM/PU/alumīnija oksīda kompozīcijām (iegūtas ar dažādām tehnoloģijām: 1. neizmantojot nanodaļiņu koncentrātus, 2. izmantojot nanodaļiņu koncentrātus), pie dažādiem spriegumiem 6 MPa (a) un 20 MPa (b). Gaišākās līknes – eksperimentālie dati; tumšākās līknes – eksperimentālo datu aproksimācija pēc Findleja pakāpes likuma [57]

Pētot POM nanokompozītu termiskās īpašības, tiek konstatēts, ka, ievadot nanopildvielas, termiskā stabilitāte palielinās, kam par iemeslu ir tas, ka nanopildviela darbojas kā barjera gaistošo produktu izdalīšanai, līdz ar to kavē destrukcijas procesa norisi [76]. Tomēr ne visos gadījumos novēro termiskās stabilitātes paaugstināšanos, piemēram, ievadot POM matricā dažādi modificētu bentonītu, novēro destrukcijas temperatūras samazināšanos (1.4.16. att.), kas tiek skaidrots, ne vien slāņaino silikātu aglomerātu veidošanos matricā, bet arī ar mālu organiskā modifikatora klātbūtni. Modifikators paaugstinātā temperatūrā izdalās un var veicināt destrukcijas procesu [77].



1.4.16. att. Termogravimetriskās līknes POM kompozīcijām ar dažādiem alkilamīniem organiski modificētu bentonītu [77]

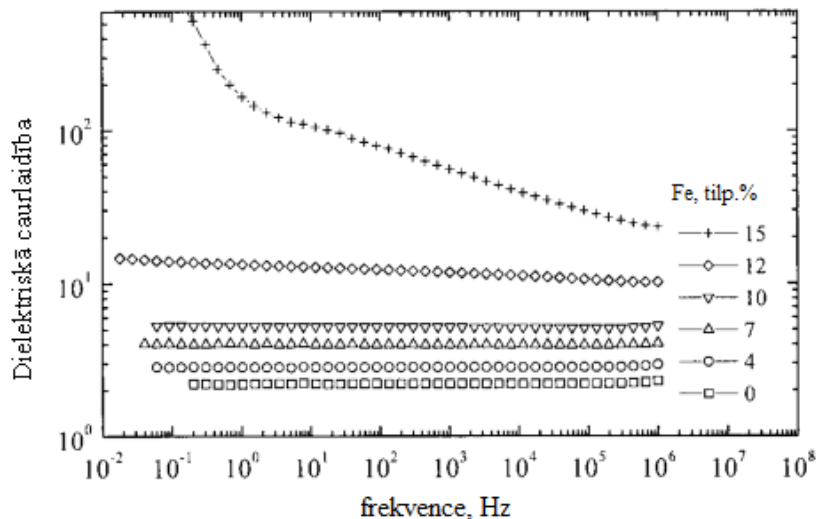
Konstatētais nanopildvielas barjerefekts termiskajās īpašībās izpaužas arī barjerīpašību pētījumos, jo kā redzams 1.8. tabulā, nanokompozīcijas uzrāda mazākus skābekļa caurlaidības koeficientus, salīdzinot ar matricu POM [77].

1.8. tabula

Skābekļa caurlaidības koeficienti POM kompozīcijām ar dažādiem alkilamīniem organiski modificētu bentonītu [77]

paraugs	O <sub>2</sub> caurlaidības koeficients, cm <sup>3</sup> mm/m <sup>2</sup> diena bar
POM	0,65±0,22
POM/NF5	0,44±0,06
POM/NF9	0,33±0,05
POM/KT	0,3±0,02

POM kompozīciju ar elektrovadošajām pildvielām-dzelzi, grafitu u.c.- pētījumos tiek konstatēts, ka pildvielu klātbūtne var būtiski mainīt POM kompozīciju elektriskās īpašības (1.4.17. att.). Palielinoties Fe saturam līdz 15 tilp. %, novērojama dielektriskās caurlaidības koeficienta strauja maiņa it īpaši pie zemām frekvencēm, kas norāda uz perkolācijas sliekšni [70]. Arīdzan, palielinot grafitu saturu kompozīcijā, tiek palielināta arī termiskā vadītspēja un caurlaidība [74].



1.4.17. att. POM/PE/Fe kompozīcijas dielektriskās caurlaidības izmaiņas plašā frekvenču diapazonā pie atšķirīgiem Fe saturiem kompozīcijā [70]

Šādām kompozīcijām ir vairākas priekšrocības, salīdzinot ar tradicionālajiem vadošajiem materiāliem: uzlabojas pārstrādājamība, elastīgums, svars, trieciena absorbcijas spēja. Turklāt tos var izmantot arī kā antistatiskos materiālus: slēdžos, ierīcēs pret uzliesmošanu [70, 78- 79].

Svarīgi atzīmēt, ka šādā gadījumā arī elektrovadošās pildvielas efektivitāte attiecībā uz kompozīciju elektrisko īpašību izmaiņām primārā kārtā ir atkarīga no tās disperģējamības bināru polimēru matricā. Konstatēts, ka augstāka elektrovadāmība ir kompozītmatricu gadījumā, jo elektrovadošā pildviela, pateicoties ingredientu viskozitātēm, koncentrējas galvenokārt POM fāzē. Lai gan ne visos gadījumos, pamainot kompozīcijas komponenti, kā piemēram, PA, novēro, pretēju tendenci, jo poliamīdam ir salīdzinoši lielāka adhēzija ar Fe daļiņām [70, 78].

## 1.5. Darba mērķa uzstādījums

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 triecienizturību, termisko stabilitāti, ultravioletā starojuma izturību u.c.

Tomēr līdz šim veiktie POM kompozītmateriālu pētījumi ir ierobežoti: aplūkots tikai neliels termoplastisko ko-komponentu klāsts, pētītas ierobežota sastāva kompozīcijas. Maz pētījumu veltīti trīskomponentu sistēmām. Trūkst pētījumu arī par POM/elastomēru kompozīciju (1) reoloģiskajām īpašībām, (2) masas pārneses gāzu un šķīdinātāju sorbcijas īpašībām, kā arī (3) par šo kompozītu tehnoloģisko un ekspluatācijas īpašību izmaiņām nanolīmeņa pildvielas ietekmē.

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

Tika izvirzīti sekojoši 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.

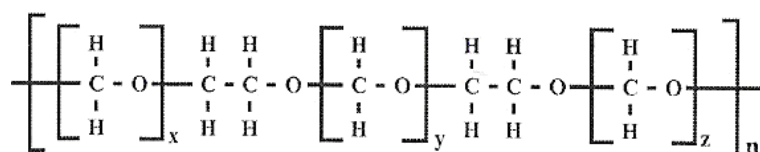
3) Novērtēt ZnO ietekmi uz izvēlēto kompozīciju triboloģiskās īpašībām un stabilitāti pret ultravioleto starojumu.

## 2. METODISKĀ DAĻA

### 2.1. Izmantotie materiāli

#### *Polioksimetilēns*

*Kocetal* polioksimetilēna kopolimēri (POM) (2.1.1. att.) tiek izmantoti kā stingākās polimēru komponentes.



2.1.1. att. Polioksimetilēna kopolimērs

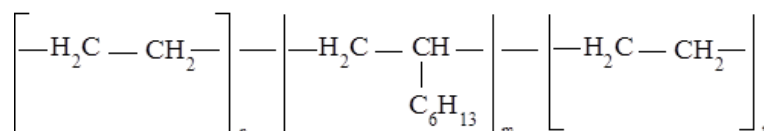
Kompozīciju veidošanai un pētījumiem izmantoti divi POM veidi *K300* (P3) un *K900* (P9), kas atšķiras ar molekulmasām un to sadalījumu, raksturīgajām viskozitātēm un hidrodinamiskajiem rādiusiem (2.1. tabula).

2.1. tabula

	Polioksimetilēnu raksturlielumi		
	vidējā molekulmasa, Da	raksturīgā viskozitāte, dL/g	hidrodinamiskais rāduss, nm
POM300	84,08	0,55	8,51
POM900	55,39	0,39	6,60

#### *Etilēna α-oktēna kopolimērs*

*DuPont Dow Elastomers* etilēna α-oktēna kopolimēri tika izmantoti kā padevīgās komponentes (2.1.2. att.).



2.1.2. att. Etilēna α-oktēna kopolimērs

Izmantoti divi etilēna α-oktēna kopolimēri, *Engage 8200* (E38) un *Engage 8540* (E17), kuri atšķiras pēc α-oktēna satura, proti 38 % (E38) un 17 % (E17).

Izmantoto polimēru svarīgākās īpašības ir atspoguļotas 2.2. tabulā.

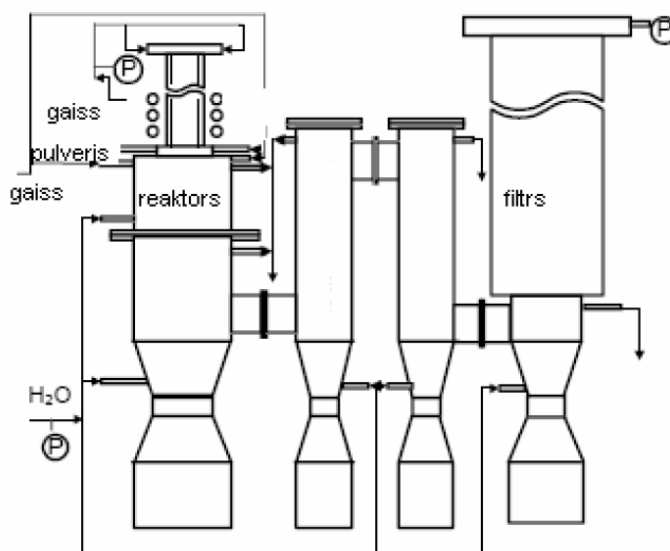
2.2. tabula

polimērs	parametrs								
	$E$ , Mpa	$\sigma_M$ , Mpa	$\varepsilon_M$ , %	$A$ , kJ/m <sup>2</sup>	$T_{kuš}$ , °C	$\Delta H_{kuš}$ , J/g	$\chi$ , %	$\rho$ , g/cm <sup>3</sup>	$KI$ , g/10min
P3	2342	57	21	16	165	135	54	1,41	7
P9	2837	71	7	9	166	150	60	1,41	42
E38	12	6	939	n. n.	46	42	14	0,87	4
E17	99	26	1595	62	98	57	19	0,9	1

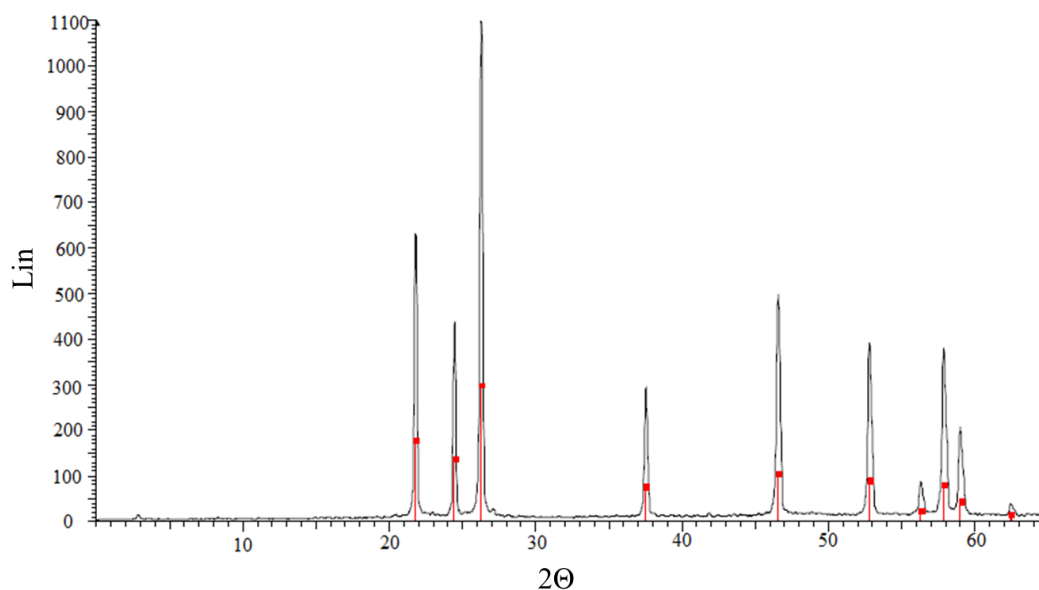
( $E$  – elastības modulis stiepē,  $\sigma_M$  – robežspriegums stiepē,  $\varepsilon_M$  – stiepes relatīvais pagarinājums,  $A$  – triecienizturība pēc Šarpī bez iegriezuma -80 °C temperatūrā,  $T_{kuš}$  – kušanas temperatūra,  $\Delta H_{kuš}$  – kušanas entalpija,  $\chi$  – kristāliskuma pakāpe,  $\rho$  – blīvums,  $KI$  – kausējuma indekss (190 °C, 2,16 kg))

### Nanopildviela

ZnO tika sintezēts sadarbībā ar RTU Neorganiskās ķīmijas institūtu, izmantojot plazmas iekārtu (2.1.3. att.). Iegūtais ZnO nanopulveris ir augstas tīrības pakāpes, ko apstiprina rentgenogramma (2.1.4. att.).



2.1.3. att. Plazmas iekārtas shēma



2.1.4. att. ZnO rentgenogramma

## 2.2. Kompozīciju iegūšana

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 (2.2.1. att.) *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 180 °C pie (70 apgr./min) liela gliemežu rotācijas ātruma.

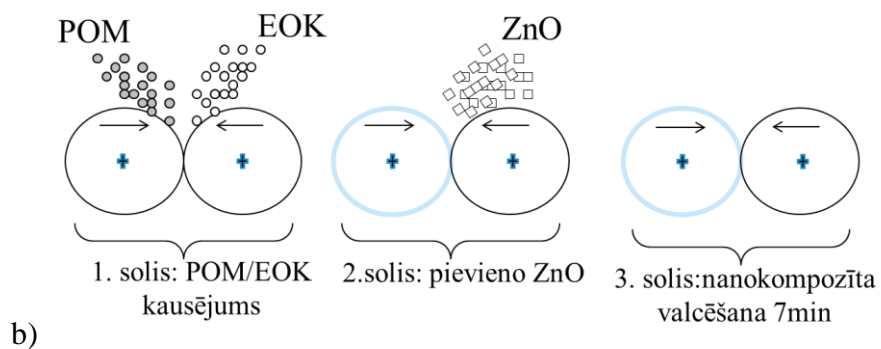
0,02 m.d. un 0,05 m.d. ZnO kompozīcijās ievadīti, izmantojot (2.2.2. (a) att.) valču tipa maisītāju. POM matricas kompozīcijas iegūtas 170 °C temperatūrā, E17 matricas kompozīcijas 110 °C temperatūrā un E38 matricas kompozīcijas 80 °C temperatūrā. Nanokompozīciju iegūšana īstenota sekojošos etapos: 1 - polimēru komponentu (atbilstošajās attiecībās) maisījuma izkausēšana; 2 - atbilstošā daudzuma nanostrukturētās pildvielas pakāpeniska ievadīšana polimēru kausējumā; 3 - polimēru nanokompozīta maisīšana (7 min) (2.2.2. (b) att.).



2.2.1. att. Divgliemežu ekstrūderis – PRISM TSE 16 TC



a)



2.2.2. att. Valči (a) un nanokompozītu iegūšanas procesa shematiskais attēlojums (b)

### 2.3. Paraugu izgatavošana

Paraugus stiepes, lieces un triecienizturības īpašību pētījumiem izgatavoja ar spiedliešanu, izmantojot vertikālo spiedliešanas iekārtu *Minijector 55* (2.3.1. att.) ar trīs

apsildes zonām. Apsildes zonu temperatūras POM un POM/EOK maisījumu iegūšanas gadījumā 180 °C - 185 °C -190 °C, EOK kompozīcijām 130 °C – 185 °C - 190 °C.



2.3.1. att. Vertikālā laboratorijas liešanas mašīna *Minijector 55*

Paraugus krītošā svara triecienizturībai, barjerīpašības pētījumiem un reoloģisko īpašību noteikšanai izgatavoja izmantojot presēšanas tehnoloģiju. Tika izmantota *Carver CH 4386* hidrauliskā galda prese. 190 °C temperatūrā zem 30 MPa lielas slodzes iegūti  $10 \times 6 \text{ mm}^2$  plāksnīšveida paraugi ar biezumiem 0,2, 0,3, 1 un 2 mm, atkarībā no paredzētā pētījuma.

Presēšanas procesa kopējais laiks aizņēma 4 minūtes, un tas sastāvēja no diviem posmiem: materiāla izkausēšana (3 minūtes) un presēšana (1 minūte). Pēc tam paraugus dzesēja istabas temperatūrā zem spiediena.



2.3.2. att. *Carver CH 4386* prese

## 2.4. Pārbažu metodes

### 2.4.1. Skenējošā elektronu mikroskopija

POM, EOK un to kompozīciju morfoloģija tika pētīta sadarbībā ar Rīgas Tehniskās universitātes Vispārīgās ķīmijas tehnoloģijas institūtu, Latvijas universitātes Cietvielas Fizikas institūtu un Kaseles universitāti (Vācija), attiecīgi izmantojot *Tescan Mira/LMU* (2.4.1.1. (a) att.), *SEM-FIB TESCAN LYRA* (2.4.1.1. (b) att.) un *CAMSCAN MV2300* (2.4.1.1. (c) att.) skenējošos elektronmikroskopos (SEM).

Pētījuma objekts - šķidrā slāpekļa temperatūrā triecienā sagrauta parauga virsma, kas pārklāta ar plānu zelta kārtiņu, inertā vidē. Mikrostrukturā pētījumi veikti, izmantojot SEM programmnodrošinājumu.



2.4.1.1. att. Skenējošie elektronu mikroskopi *TESCAN, MIRA/LMU* (a), *SEM-FIB Tescan Lyra* (b), *CamScan MV2300* (c)

## 2.4.2. Diferenciāli skenējošā kalorimetrija

Kalorimetriskās īpašības (stiklošanās temperatūru  $T_{st}$ , kušanas sākuma temperatūru  $T_{s\ kuš}$ , kušanas maksimālo temperatūru  $T_{kuš}$ , kušanas beigu temperatūru  $T_{b\ kuš}$ , kristalizācijas sākuma temperatūru  $T_{s\ kris}$ , kristalizācijas temperatūru  $T_{kris}$ , kristalizācijas beigu temperatūru  $T_{b\ kris}$ , kristāliskās daļas kušanas vai kristalizācijas siltuma efektu  $\Delta H_{kuš}$  vai  $\Delta H_{kris}$ , kristāliskuma pakāpes  $\chi$  aprēķināšanai (2.1. vienādojums) noteica saskaņā ar EN ISO 11357, izmantojot *Mettler Toledo DSC1/200W* diferenciālo skenējošo kalorimetru (skat. 2.4.2.1. att.). Testēšanas režīms: sildīšana (-100 °C līdz 200 °C) - dzesēšana (200 °C līdz -100 °C) - sildīšana (-100 °C līdz 200 °C) ar sildīšanas/dzesēšanas ātrumu – 10 °C/min; slāpekļa vide; parauga aptuvenā masa 10 mg.

$$\chi = (\Delta H_{eks} / \Delta H_{teor}) / \varphi * 100\%, (\%) \quad (2.1.)$$

kur  $\Delta H_{eks}$  - komponentes izmērītā entalpija eksperimenta laikā;

$\Delta H_{teor}$  - komponentes teorētiskā entalpija ( POM- 250 J/g un EOK- 290 J/g);

$\varphi$  - komponentes saturs kompozīcijā;



2.4.2.1. att. *Mettler Toledo DSC1/200W* diferenciālais skenējošais kalorimetrs

## 2.4.3. Blīvums

Kompozīciju blīvumu  $\rho$  (g/cm<sup>3</sup>) noteica saskaņā ar LVS EN 1183 A, izmantojot hidrostatiskās svēršanas aprīkojumu *YDK 01 01* kombinācijā ar *Sartorius KB BA 100*

elektroniskajiem svāriem (2.4.3.1. att.). Svāru precizitāte 0,00001 g. Blīvumu aprēķināja pēc 2.2. vienādojuma.

$$\rho = ((m_{\text{gaisā}} * \rho_{\text{spirtā}}) / (0,99983 * m_{\text{spirtā}})) + 0,0012, \text{ (g/cm}^3\text{)} \quad (2.2.)$$

kur  $\rho$  - materiāla parauga blīvums, g/cm<sup>3</sup>;

$\rho_{\text{spirtā}}$  - spirta blīvums - 0,81 g/cm<sup>3</sup>;

$m_{\text{gaisā}}$  - parauga masa gaisā, g;

$m_{\text{spirtā}}$  - parauga masa spirtā, g.



2.4.3.1. att. *Sartorius KB BA 100* elektroniskie svāri ar hidrostatiskās svēršanas aprīkojumu

#### 2.4.4. Dinamiski mehāniskā termiskā analīze

Izejas komponentu un kompozīciju dinamiski mehāniski termiskās īpašības liecē (lieces krājuma modulis  $E'$ , zuduma modulis  $E''$ , zuduma koeficients  $\tan\delta$ , stiklošanās pārejas temperatūra  $T_{st}$ ) piespiedu svārstību režīmā noteica saskaņā ar EN ISO 6721-3, izmantojot *Mettler Toledo DMA/SDTA861<sup>e</sup>* (skat. 2.4.4.1. att.). Testēšanas režīms: piespiedu svārstību frekvence – 1 Hz; temperatūras diapazons - no -100 °C līdz 100 °C ar sildīšanas ātrumu 3 °C/min. Paraugu izmēri: 50×10×4 mm.



2.4.4.1. att. Dinamiski mehāniskās termiskās analīzes iekārta *Mettler Toledo DMA/SDTA861<sup>e</sup>*

#### 2.4.5. Furjē transformāciju infrasarkanā spektroskopija

Izmantojot Furjē transformāciju infrasarkanā spektrometru (FTIR) *Thermo Fisher Scientific, Nicolet 6700* (2.4.5.1. att.), tika uzņemti spektri absorbcijas apgabalā  $650\text{ cm}^{-1}$  -  $4000\text{ cm}^{-1}$  ar izšķirtspēju  $16\text{ cm}^{-1}$ . Testēšana veikta atstarojošajā metodē, izmantojot dimanta plati ar ZnSe lēcu, kur krītošās gaismas leņķis  $42^\circ\text{C}$  un iespiešanas dziļums  $2,03\text{ }\mu\text{m}$  pie  $1000\text{ cm}^{-1}$ .



2.4.5.1. att. Furjē transformāciju infrasarkanā spektrometrs *Thermo Fisher Scientific, Nicolet 6700*

#### 2.4.6. Stiprības-deformācijas rādītāju noteikšana

Darbā pētāmo kompozīciju stiepes un lieces īpašības noteica, izmantojot *Zwick Roell* firmas universālo materiālu testēšanas iekārtu *BDO-FB020TN* (skat. 2.4.6.1. att.). Paraugu

stiepes īpašības noteiktas saskaņā ar LVS EN ISO 527 pie konstanta deformēšanās ātruma 50 mm/min. Eksperimentu laikā tika noteikts elastības modulis  $E$ , tecēšanas robežspriegums  $\sigma_Y$ , tecēšanas relatīvā deformācija  $\epsilon_Y$ , sagraušanas robežspriegums  $\sigma_B$  un relatīvā deformācija pie sagraušanas  $\epsilon_B$ .

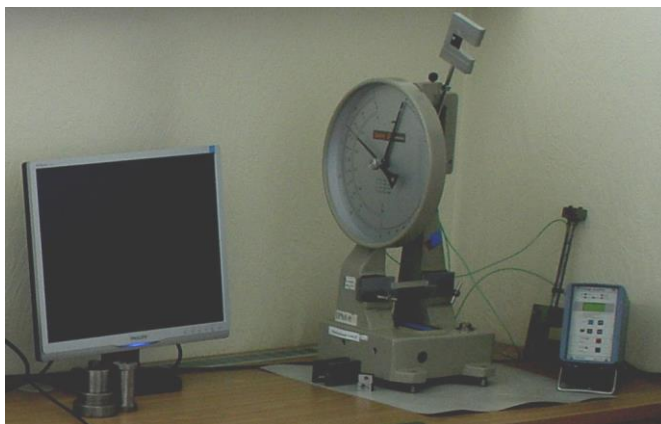
Paraugu lieces īpašības noteiktas saskaņā ar LVS EN ISO 178. Mērījumi tika veikti pie deformēšanās ātruma 1 mm/min līdz maksimālajai parauga izliecei 10 mm. Tika noteikts elastības modulis  $E$ , maksimālais robežspriegums liecē  $\sigma_M$ .



2.4.6.1. att. Universālā materiālu pārbaužu iekārta *Zwick Roell*

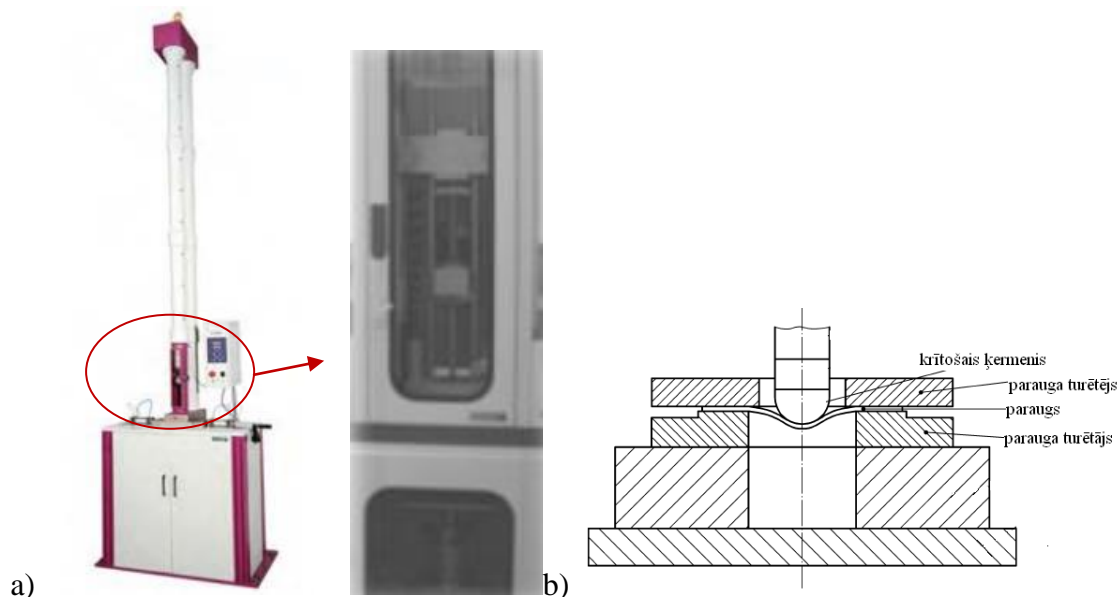
#### 2.4.7. Triecienizturība

Izejas komponentu un kompozīciju triecienizturība tika noteikta saskaņā ar LVS EN ISO 179, izmantojot *Zwick 5102* iekārtu (2.4.7.1. attēlā) pēc *Šarpī* metodes. Paraugi bez iegriezuma tika sagrauti -160 °C temperatūrā, bet ar C tipa iegriezumu - istabas temperatūrā (25 °C ± 2 °C), izmantojot veseri ar enerģiju 4 J.



2.4.7.1. att. Trieciena izturības noteikšanas iekārta *Zwick 5102*

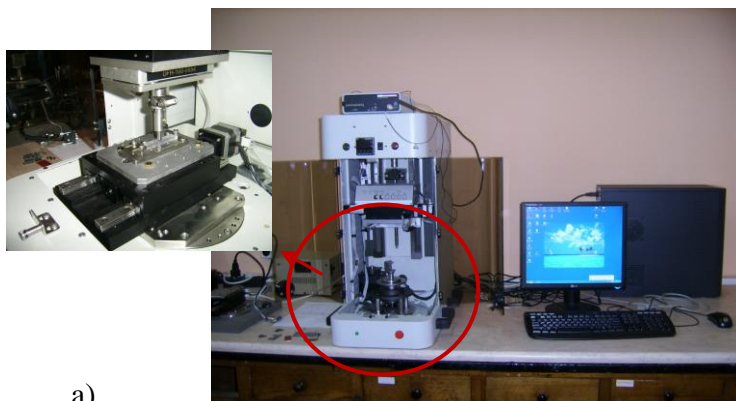
Kompozīciju krītošā svara triecienizturība istabas temperatūrā ( $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) tika noteikta sadarbībā ar Kaseles universitāti (Vācija), izmantojot instrumentēto krītošā svara iekārtu *CEAST DAS FRACTOVIS/ DAS 16000* (2.4.7.2. att.), saskaņā ar ISO 6603-2. Eksperiments tika veikts izmantojot krītošu tērauda puslodes ķermeni (diametrs 20 mm) ar trieciena enerģiju 133 J. Paraugu garums un platums 70 mm, biezums 2 mm.



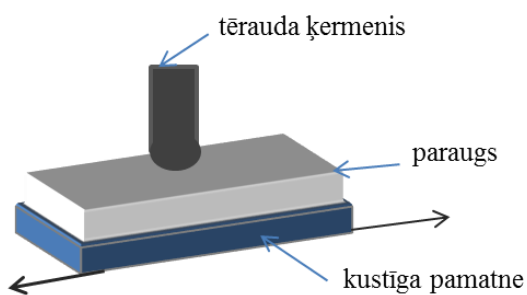
2.4.7.2. att. Krītošā svara iekārta *CEAST DAS FRACTOVIS/ DAS 160002* (a) un shematisks trieciena akta attēlojums (b)

#### 2.4.8. Berzes koeficienta noteikšana

Kompozīciju berzes koeficients tika noteikts sadarbībā ar Bulgārijas Zinātņu akadēmijas Mehānikas institūtu, OLEM laboratoriju, izmantojot *UMT-CETR* mikro/makro mehānisko īpašību noteikšanas iekārtu (2.4.8.1. att.). Berzes koeficientu noteica pret nerūsējošā tērauda standarta ķermeni/tapu (diametrs 6,35 mm; garums 25,4 mm) zem priekšslodzes 20 N. Pētāmais paraugs ( $50 \times 10 \times 4$  mm) tika nostiprināts uz kustīgas tērauda pamatnes (skat. 2.4.8.1. (b) att.), kas pārvietojas ar ātrumu 10 mm/s. Mērījuma laiks līdz 1200 s.



a)

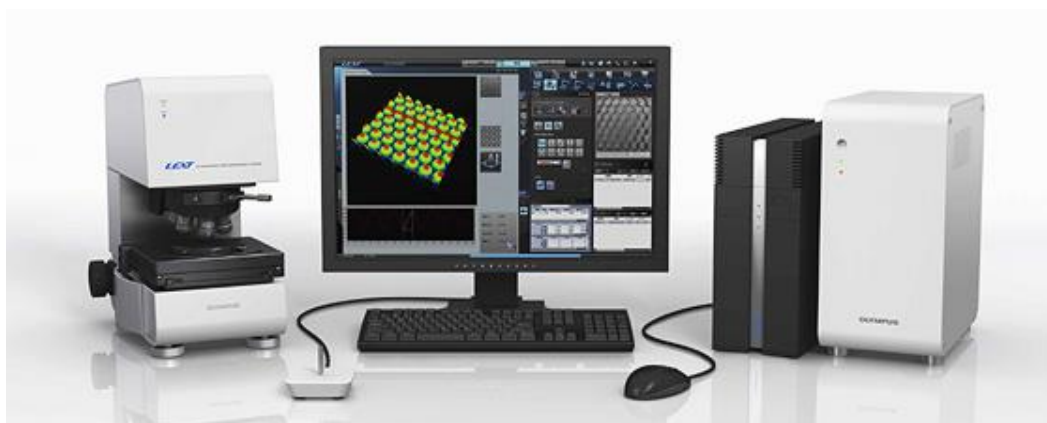


b)

2.4.8.1. att. *UMT-CETR* mikro/makro mehānisko īpašību noteikšanas iekārta (a) un shematisks noberzes akta attēlojums (b)

## 2.4.9. Konfokālā mikroskopija

Kompozīciju virsma pirms un pēc berzes koeficienta noteikšanas tika analizēta ar konfokālo skenējošo lāzermikroskopu *LEXT-OLS Series* (2.4.9.1. att.).



2.4.9.1. att. Konfokālais skenējošais lāzermikroskops *LEXT-OLS Series*

#### 2.4.10. Reoloģiskās īpašības

Kompozīciju kausējuma indekss  $KI$  tika noteikts saskaņā ar LVS EN ISO 1133, izmantojot *ИИПТ – АМ* iekārtu (2.4.10.1. att.). Eksperimentu veica 190 °C temperatūrā pie 2,16 kg slodzes.



2.4.10.1. att. Kausējuma indeksa noteikšanas iekārta *ИИПТ – АМ*

Reoloģiskās īpašības tika noteiktas, izmantojot REOLOGICA StressTech NOVA iekārtu (2.4.10.2. att.). Eksperimenti tika veikti gan dinamiskos, gan stacionāros bīdes režīmos pie 180 °C, 190 °C un 200 °C temperatūrām. Tika noteiktas kompozīciju viskozitātes  $\eta$ , krājumu moduļa  $G'$ , zudumu moduļa  $G''$ , bīdes sprieguma  $\tau$  un bīdes ātruma  $\dot{\gamma}$  vērtības.



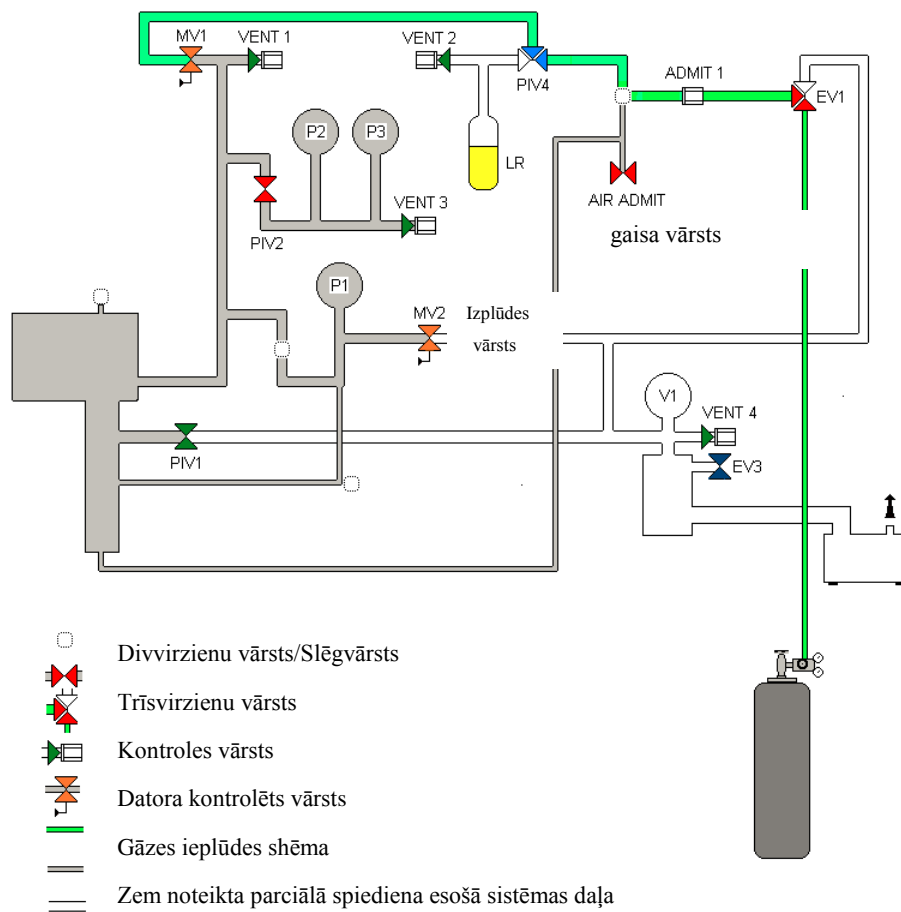
2.4.10.2. att. *REOLOGICA StressTech NOVA* rotācijas viskozimetrs

### 2.4.11. Barjerīpašības

Kompozīciju sorbcijas īpašību noteikšanai tika izmantota IGA 002 iekārta (2.4.11.1. att.). Eksperimenti tika veikti 25 °C temperatūrā, mainot ūdens tvaika parciālo spiedienu diapazonā no 0 līdz 0,9. Paraugu biezums ~ 0,20 mm.



a)

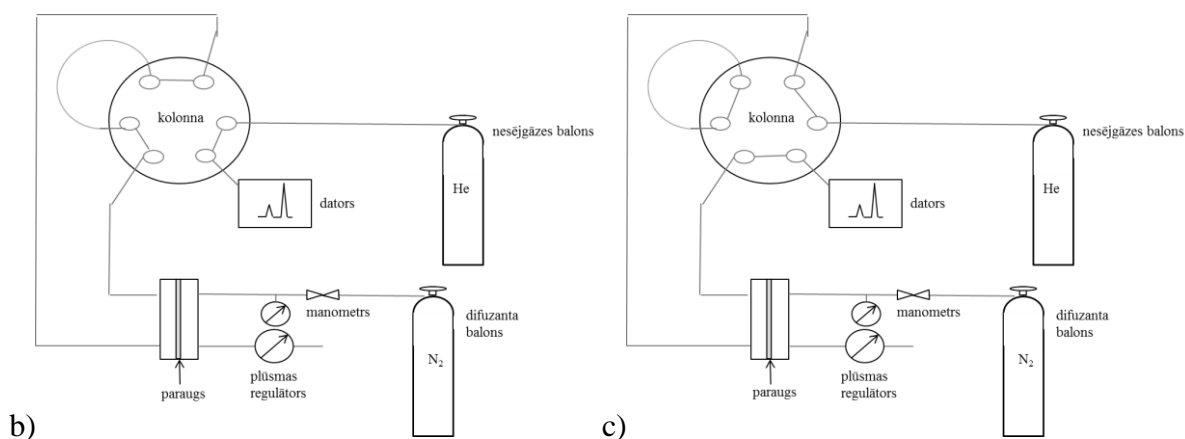
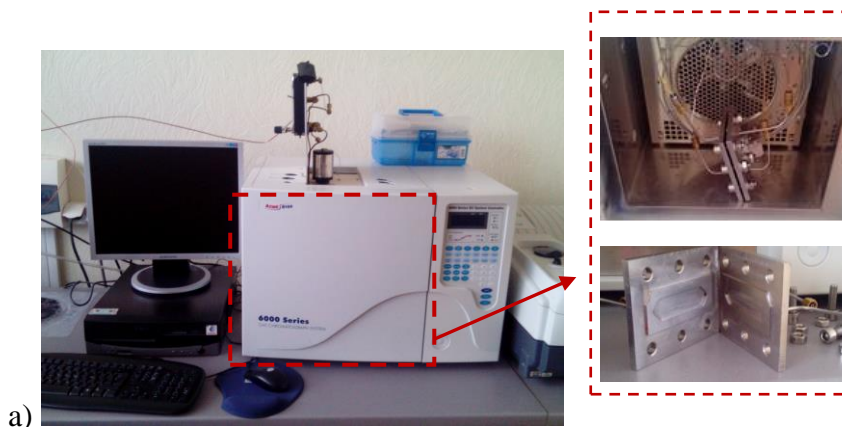


b)

2.4.11.1. att. Sorbcijas īpašību noteikšanas iekārta IGA002 (a) un shematisks tās attēlojums

(b)

Kompozīciju slāpekļa caurlaidība tika noteikta ar polimēru caurlaidības noteikšanai pielāgotu gāzes hromotogrāfu *ACME 6100 GC*, kas pieslēgts testēšanas difūzijas šūnai (2.4.11.2. att. (a)). 2.4.11.2. att. (b, c) shematiski parādīti sistēmas darbības etapi. Eksperimenti tika veikti 30 °C, kā difūzijas gāzi izmantojot slāpekli (N<sub>2</sub>) un nesējgāzi hēliju (He). Gāzes plūsmas pakļautā parauga šķērsriezuma laukums 14,82 cm<sup>2</sup> un biezums ~ 0,30 mm.



2.4.11.2. att. Caurleidības noteikšanas iekārta *ACME 6100 GC* ar difūzijas šūnu (a) un shematisks iekārtas darbības attēlojums, kad difuzants tiek uzkrāts (b) un kad difundējusī gāze tiek detektēta (c)

## 2.4.12. Termiskās īpašības

Kompozīciju masas izmaiņas temperatūras pakāpeniskas paaugstināšanas laikā un destrukcijas produktu izdalīšanās tika mērītas, izmantojot termogravimetriskās analīzes iekārtu (TGA) *Mettler Toledo TGA1/SF*, kas sajūgta ar Furjē transformāciju infrasarkanā spektrometru (FTIR) *Thermo Fisher Scientific, Nicolet 6700* (skat. 2.4.12.1. att.). Paraugu

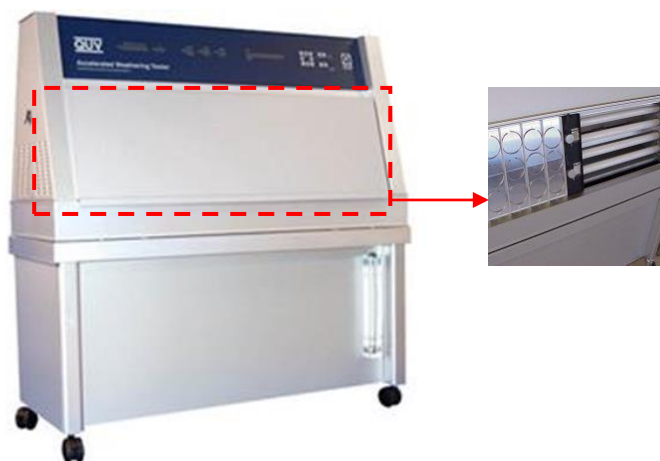
(10 mg) masas izmaiņas tika noteiktas temperatūru diapazonā no 25 °C līdz 600 °C pie sildīšanas ātruma 10 °C/min, mērījumus veicot N<sub>2</sub> atmosfērā. FTIR spektri tika uzņemti absorbcijas apgabalā 500 cm<sup>-1</sup> - 4000 cm<sup>-1</sup>, ik pēc 6 sekundēm.



2.4.12.1. att. TGA iekārta *Mettler Toledo TGA1/SF* ar Furjē transformāciju infrasarkanā spektrometru *Thermo Fisher Scientific, Nicolet 6700*

#### 2.4.13. Ilgmūžības pētījumi

Kompozīciju ilgmūžība tika pētīta izmantojot klimata kontroles kameru *Q-Lab QUV* (2.4.13.1. att.), kur paraugi tika pakļauti sekojošiem cikliem: 8 h UV starojumā 60 °C (starojums 0,76 W\*m<sup>-2</sup>\*nm<sup>-1</sup> pie viļņa garuma 340 nm); 4 h rasiņāti bez UV starojuma 50 °C ± 3 °C. Kopumā eksperimenti tika veikti 366, 672 un 1344 h, paraugiem attiecīgi saņemot sekojošas UV starojuma dozas 278, 511 un 1021 W\*m<sup>-2</sup>\*nm<sup>-1</sup>. Vides ietekme uz pētāmajām kompozīcijām tika novērtēta pēc stiepes „σ-ε” vērtību, kristāliskuma pakāpes, kā arī karbonil un hidroksil grupu absorbcijas intensitātes izmaiņām.



2.4.13.1. att. Klimata kontroles kamera *Q-Lab QUV*

Kompozīciju ilgmūžība tika noteikta mērcējot paraugus ūdens un hidrauliskās eļļas vidēs (2.4.13.2. att.) istabas temperatūrā  $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Paraugu masas un dimensiju izmaiņas, tika mērītas katru dienu līdz 7. dienai, pēc tam 14., 21. un 28. dienā. Vienlaikus noteiktas stiepes „ $\sigma$ - $\epsilon$ ” un triecienizturības vērtību izmaiņas.

### 3. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

Darbā izmantotie polimēri ir ar atšķirīgu polaritāti (POM dipola moments  $\mu=2,33$  D, savukārt poliiolefīniem  $\mu\sim 0$  D [81, 82]) un atšķirīgām šķīdība koeficientu  $\delta$  vērtībām. POM raksturojas ar augstāku  $\delta$  vērtību (20,9 - 22,5MPa<sup>1/2</sup>, bet EOK 15,8 - 17,1MPa<sup>1/2</sup> [83]). Zināms, ka polimēru kompozīciju gadījumā, ja atšķirības starp  $\delta$  ir lielākas par 1, komponentes nešķīdīs viena otrā, bet gan veidos heterogēnu maisījumu. Jāņem arī vērā, ka  $\delta$  ir integrāls lielums un balstīties tikai uz to nevar, jo to ietekmē kompozīta izgatavošanas apstākļi [24, 83,84]

Maisījumu veidojošo komponentu  $\delta$  atšķirību dēļ POM/EOK kompozīcijās rodas starpfāžu spriegumi, kuri var vājināt komponentu savstarpējās adhezīvās saites stiprību. Tāpēc izveidotās POM/EOK kompozīcijas un to nanokompozīcijas, visdrīzāk neraksturoties ar būtisku ievērojamu termodinamisko savietojamību un homogēnu struktūru, taču sistēmām ar šādām heterogēnām struktūrām noteiktā izejas komponentu koncentrāciju diapazonā var piemist uzlabotas īpašības salīdzinājumā ar izejas polimēru komponentēm, kas ir arī pamatā heterogēnu sistēmu pētījumiem un praktiskajam pielietojumam.

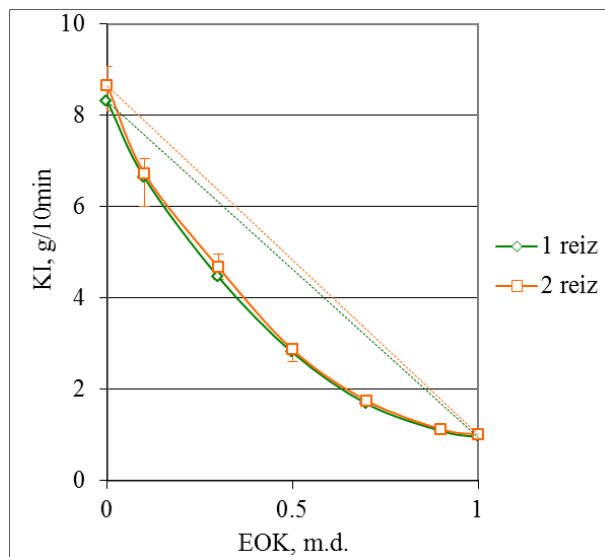
#### 3.1. Iegūšanas tehnoloģija

POM/EOK kompozīcijas iegūtas izmantojot divgliemežu ekstrūderi ar dzesēšanu un granulēšanu, jo tā ir viena no kausējuma iegūšanas pamatmetodēm, kas ļauj nodrošināt augstu samaisīšanas pakāpi [18, 84].

Veicot kompozīciju iegūšanu kausējumā, tika noteikti to svarīgākie tehnoloģiskie rādītāji. No jauniegūto kompozīciju struktūras un stiepes īpašību pētījumu rezultātiem, tika noteikts, ka temperatūras sadalījumam ekstrūdera zonās jābūt 170 °C -180 °C robežās, bet gliemežu rotācijas ātrumam 70 apgr./min.

Savukārt, vizuāli novērtējot ekstrudātu kvalitāti, veicot mehānisko un struktūras īpašību pētījumus, kā arī, ievērojot laboratorijas ekstrūdera gliemežu ģeometriskos parametrus, noteikts, ka homogenizācijas sasniegšanai nepieciešams realizēt divkārtēju kompozīcijas maisīšanas ciklu. Svarīgi atzīmēt, ka šo pārstrādes ciklu laikā nenotiek būtiska materiālu destrukcija, to apliecina kausējuma indeksa pastāvība atkarībā no pārstrādes ciklu skaita, kas kā piemērs atspoguļots P3E17 kompozīcijām 3.1.1. attēlā. Jāpiemin, ka, palielinot

ekstrudēšanas cikla skaitu līdz 3, netika novēroti būtiskas izmaiņas kausējuma indeksa un blīvuma vērtībās.



3.1.1. att. Vienreiz un divreiz ekstrudēto P3E17 kompozīciju kausējuma indeksa vērtības atkarībā no EOK satura

Vienlaicīgi tika novērots (skat. 3.1.1. un 3.1.2. att.), ka pie divreizējas ekstrudēšanas ir mazāka eksperimentālo mērījumu izkliede, kā arī mazāka eksperimentālo vērtību novirze no teorētiskajām vērtībām, kuras tika aprēķinātas saskaņā ar maisījuma likumu (3.1. vienādojums).

$$T_{\text{add}} = X_{\text{POM}}\phi_{\text{POM}} + X_{\text{EOK}}\phi_{\text{EOK}}, \quad (3.1.)$$

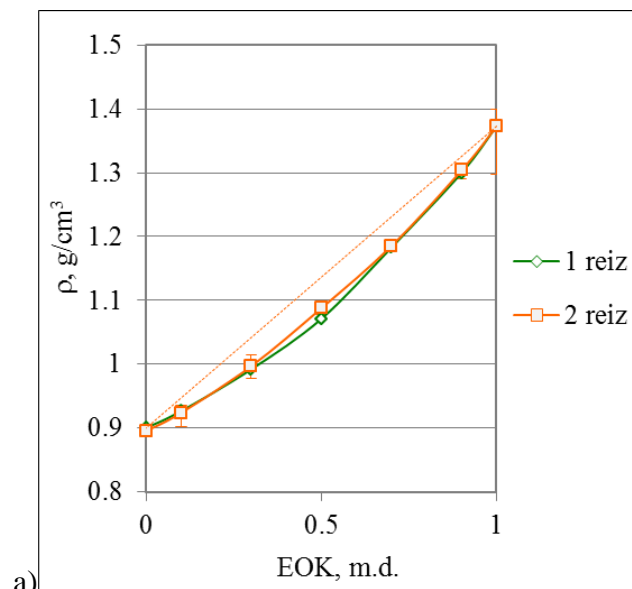
kur  $T_{\text{add}}$  – teorētiski aprēķinātās vērtības;

$X_{\text{POM}}$  – POM eksperimentālās vērtības;

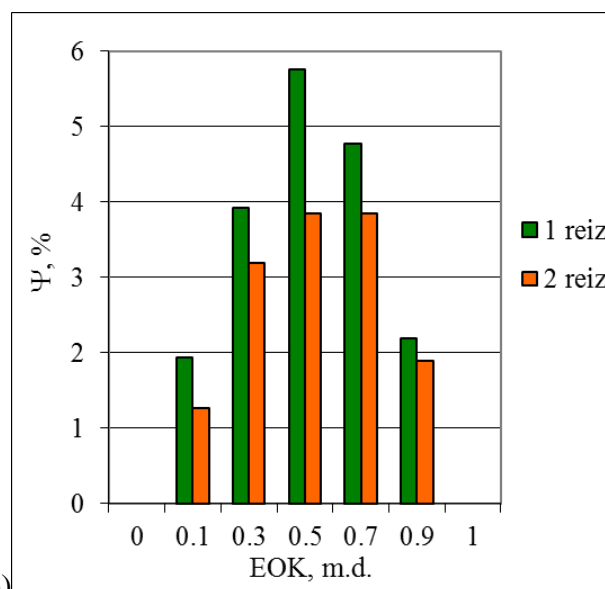
$X_{\text{EOK}}$  – EOK eksperimentālās vērtības;

$\phi_{\text{POM}}$  – POM tilpumsaturs, %;

$\phi_{\text{EOK}}$  – EOK tilpumsaturs, %;



a)



b)

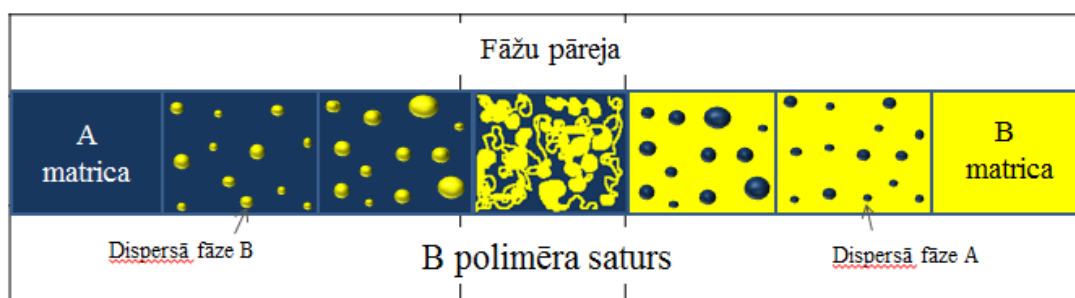
3.1.2. att. Blīvuma vērtības (a) un eksperimentālo blīvumu vērtību novirze no teorētiskajām vērtībām (b) vienreiz un divreiz ekstrudēto P3E17 kompozīcijām atkarībā no EOK satura

### 3.2. Morfoloģija

Ar skenējošo elektronu mikroskopiju tika pētīta izejas komponentu un to kompozīciju struktūra, analizējot traušli (sagraušana veikta -120 °C temperatūrā, kas ir zemāka par abu komponentu stiklošanās pārejām) sagrautu paraugu šķērsriezuma laukumus. Kompozīts sabrūk pēc traušlā mehānisma ļoti nelielas elastīgās deformācijas rezultātā. Ir pamats uzskatīt,

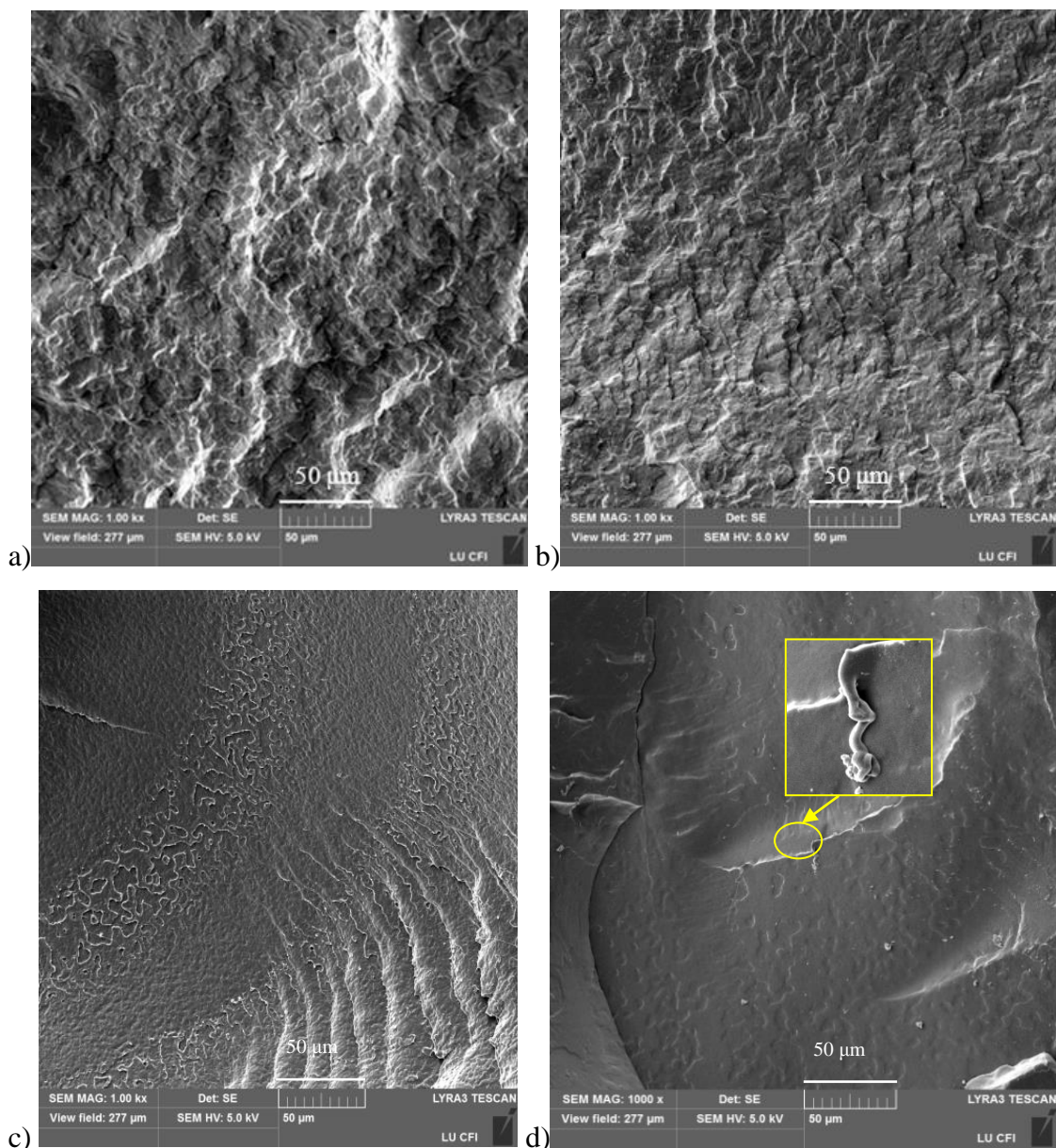
ka kompozīta lūzuma virsmas morfoloģija atspoguļo kompozīta morfoloģiju tilpumā. Šādu paraugu analīze precīzāk atspoguļo materiāla struktūru tādejādi maksimāli izslēgti komponentu neatgriezeniskās deformācijas paraugu iegūšanas procesā.

3.2.1. attēlā shematiski parādīts kā polimēru - polimēru kompozīciju gadījumā mainās dispersās fāzes daļiņu izmēri un disperģēšanās matricā, atkarībā no komponentu proporcionālajām attiecībām. Tuvojoties fāžu pārejai, novēro dispersās fāzes daļiņu izmēru pieaugumu. Fāžu pārejas kompozīcijās, kurās nevar izšķirt dominējošo komponenti, bieži vien novērojamas cauraustas struktūras. Reģions, kur izveidojas šādas sistēmas, ir atkarīgs no dispersās fāzes viskozitātes (skat 3.6. nodaļu) samaisīšanas procesā, ja tā pieaug, paplašinās fāžu pārejas reģions. Turklāt jāņem vērā izgatavošanas tehnoloģijas laikā darbojošies bīdes spriegumi, kas lielā mērā ietekmē kompozīciju morfoloģiju, jo tiem palielinoties, var samazināties pildvielas daļiņu izmēri. Tālāk palielinot dispersās fāzes saturu, novēro pretēju situāciju, kad matrica kļūst par disperso fāzi.



3.2.1. attēls. Shematisks attēlojums par viena polimēra disperģēšanos otra polimēra matricā

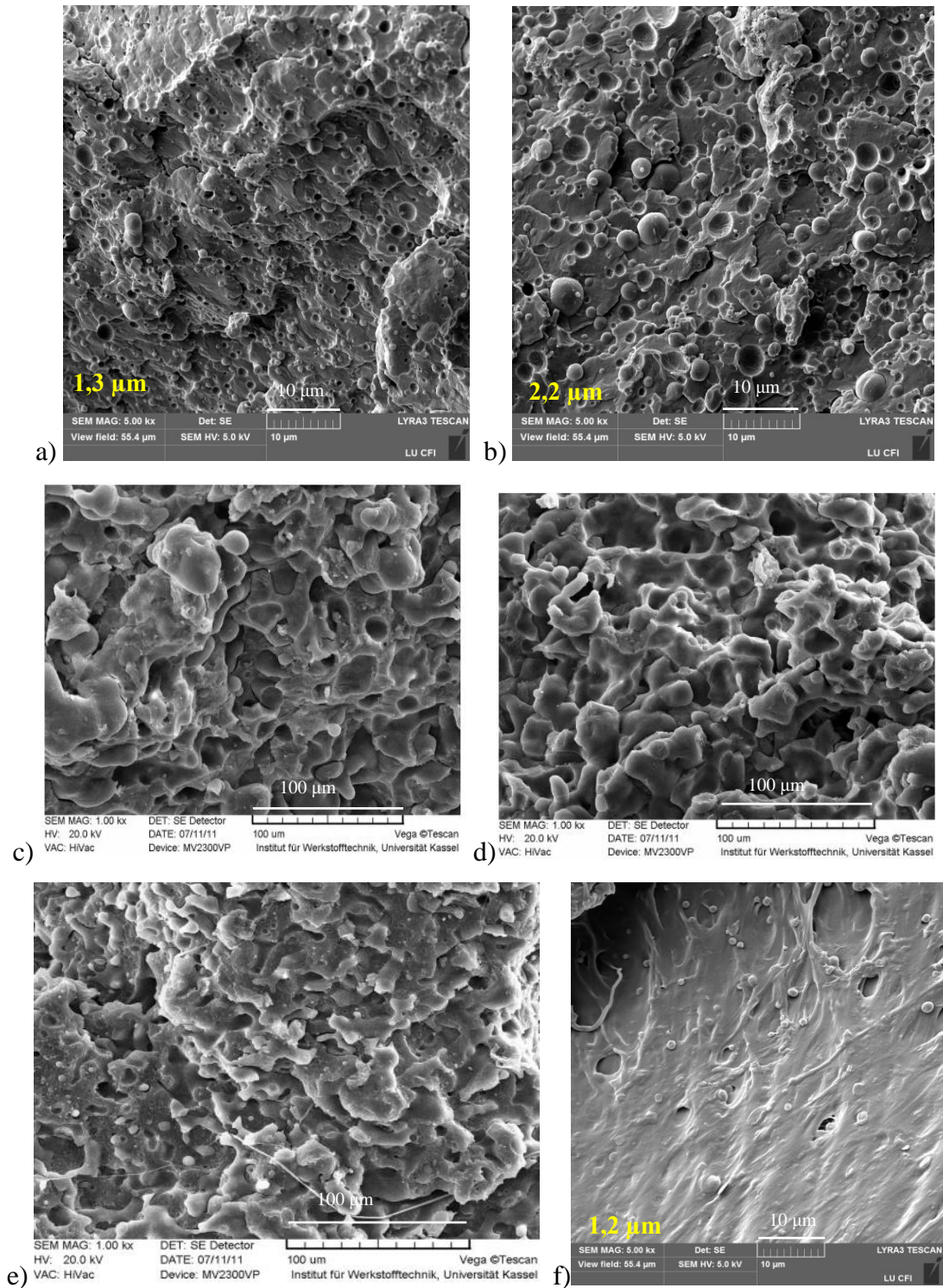
Darbā izmantotās komponentes ievērojami atšķiras ar lūzuma virsmas morfoloģiju, kas skaidrojams ar katras komponentes dabu. Polioksimetilēnam ir raksturīga augsti kristāliska materiāla lūzuma morfoloģija pēc trauslās sagrūšanas, kur virsma ir raupja ar asām izteiktām malām (3.2.2. (a) un (b) att.). Savukārt EOK lūzuma virsmas 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 trieciena rezultātā radušies viļņveida izliekumi. Vienlaikus vietām novēro šķiedrveida ieslēgumus, gan izvilkta, gan sagrautā veidā, ar diametru zem 1  $\mu\text{m}$ , kas skaidrojams ar stiepes tecēšanas sagrūšanas raksturu, kuram par iemeslu ir trieciena rezultātā izdalītais siltuma daudzums, kura iedarbībā parauga temperatūra lokāli ir augstāka par EOK  $\gamma$ - pārejas temperatūru pie  $-120\text{ }^\circ\text{C}$ .



3.2.2. att. SEM mikrofotogrāfijas izejas komponentēm P3 (a), P9 (b), E17 (c) un E38 (d)

Pievienojot POM EOK, visās kompozīcijās (skat. 3.2.3. att. un Pielikums 1. ) novēro, ka palielinot EOK saturu, daļiņu izmēri matricā pieaug. Ar programmu „Image – Pro Plus” tika veikti dispersās fāzes daļiņu izmēru mērījumi, kuri kā vidējais aritmētiskais no 150 daļiņām apkopoti 3.1. tabulā. Jāpiemin, ka fāžu pārejas kompozīciju gadījumā netiek noteikts vidējais izmērs lielo fāžu ieslēgumu dēļ. Uzskatāmi mikrofotogrāfijās redzams, ka palielinot EOK saturu, jau pie 0,3 masas daļām, daļiņas sāk savienoties un jau pie 0,5 m.d. veido nepārtraukto fāzi. Šīm fāžu pārejas kompozīcijām, katras komponentes fāzi var noteikt pēc tās sagraušanas rakstura. SEM mikrofotogrāfijās ar E17 novēro nedaudz atšķirīgu morfoloģiju no E38, E17

dispersā fāze raksturojas ar lielākiem daļiņu izmēriem un elastomēra fāzes noslāņošanos (0,5 m.d.), ko acīmredzot izraisa lielākās izejas komponentu kausējumu viskozitāšu atšķirībās.



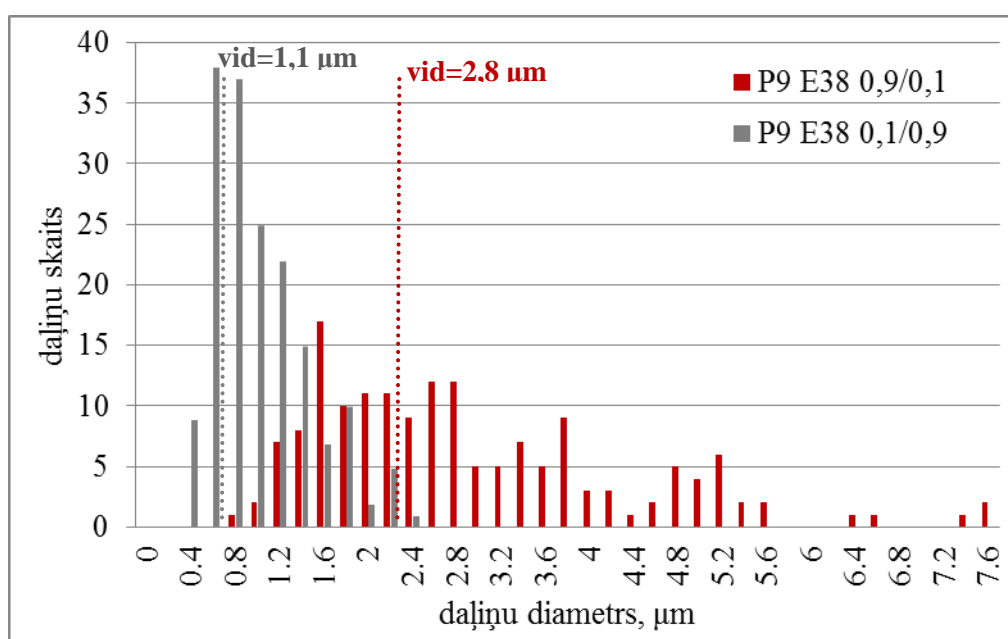
3.2.3. attēls. SEM mikrofotogrāfijas P3 E38 kompozīcijām 0,95/0,05 (a), 0,9/0,1 (b), 0,7/0,3 (c), 0,5/0,5 (d), 0,3/0,7 (e) un 0,1/0,9 (f)

Vienlaikus 3.2.4. attēlā kā piemērs parādītas P9 E38 divu kompozīciju ( 0,1/0,9 un 0,9/0,1) daļiņu izmēru izkliedes likumsakarības

3.1. tabula

Dispersās fāzes daļiņu izmērs POM/EOK kompozīcijās

EOK, m.d.	d, $\mu\text{m}$			
	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

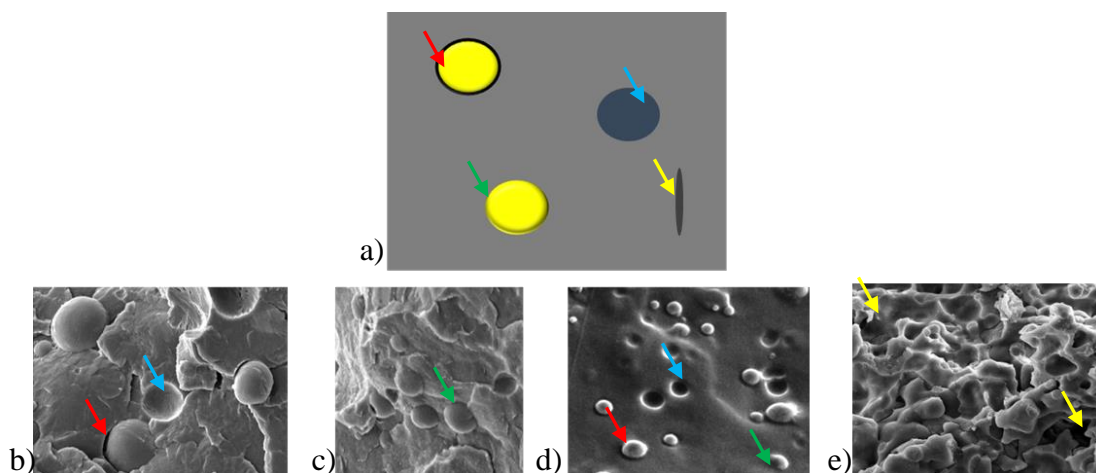


3.2.4. att. P9 E38 kompozīciju 0,1/0,9 un 0,9/0,1 daļiņu izmēru histogramma

Kā redzams 3.1. tabulā, POM matricas kompozīcijās, it īpaši P9, EOK dispersās fāzes daļiņu izmēri ir ievērojami lielāki. Turklāt EOK daļiņu izmēru izkliede ir plašākās robežās, kā piemēram, P9E38 0,9/0,1 kompozīcijā E38 fāzes daļiņu izmēru izkliede ir robežās no 0,8 līdz 7,6  $\mu\text{m}$ , lai gan daļiņas ar lielāku diametru virs 5,6  $\mu\text{m}$  pēc skaita ir nedaudz. Tajā pašā laikā POM fāzi raksturo sfēriskas daļiņas ar ievērojami mazākiem izmēriem ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ), un to izmēru izkliede ir šaurākā diapazonā, piemēram, P9E38 0,1/0,9 no 0,4 līdz 2,4  $\mu\text{m}$ , kā tas parādīts 3.2.4. att.

SEM mikrofotogrāfijās redzama katras komponentes atsevišķā fāze, līdz ar to izgatavotās kompozīcijas raksturojas ar heterogēnu struktūru. Lai gan SEM mikrofotogrāfijas

nedod iespēja novērtēt adhēziju saišu stiprību, tomēr no traušlā lūzuma morfoloģijas redzams, ka adhēzijas spēki ir vāji, par ko liecina ( 3.2.5. att.) dispersās fāzes daļiņu gludā virsma, „izkritušo” daļiņu vietas un sprauga starp daļiņu un matricu. Kā shematiski parādīts 3.2.5. (a) att. spraugu lielums var būt atšķirīgs, tā var būt gar visu dispersās fāzes daļiņas apkārtmēru, vai tikai vienā pusē un maz izteikta. Jāņem vērā gan, ka otra puse dispersās fāzes daļiņai netiek novērota un par to spriest var tikai no „izkritušo” daļiņu vietām. POM/EOK kompozīcijās novēro iepriekš minētos veidus, vairums gadījumu šīs spraugas ir izteiktas un bez adhēzijas pazīmēm, kā tas redzams 3.2.5. (b) att., bet vienlaikus tiek novērots, ka spraugu izmēri ir nelieli vai tā vispār nav izteikta (3.2.5. (c) un (d) att.), it īpaši kompozīcijās, kur dispersā fāze ir POM. Spraugu izveide kompozīcijās iespējama gan matricas nelielas neatgriezeniskas deformācijas rezultātā ( traušli sagraujot), gan kompozīcijas izgatavošanas laikā ( tehnoloģiskie tukšumi). Kā tika novērots pastiprināts tukšumu satura pieaugums vērojams kompozīcijām diapazonā no 0,3 līdz 0,7 m.d. EOK.



3.2.5. attēls. Dispersās fāzes adhēzija 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 atzīme- izteikta sprauga, zaļa- maz izteikta/nav spraugas, zila- izkritusi daļiņa, dzeltena- tukšums)

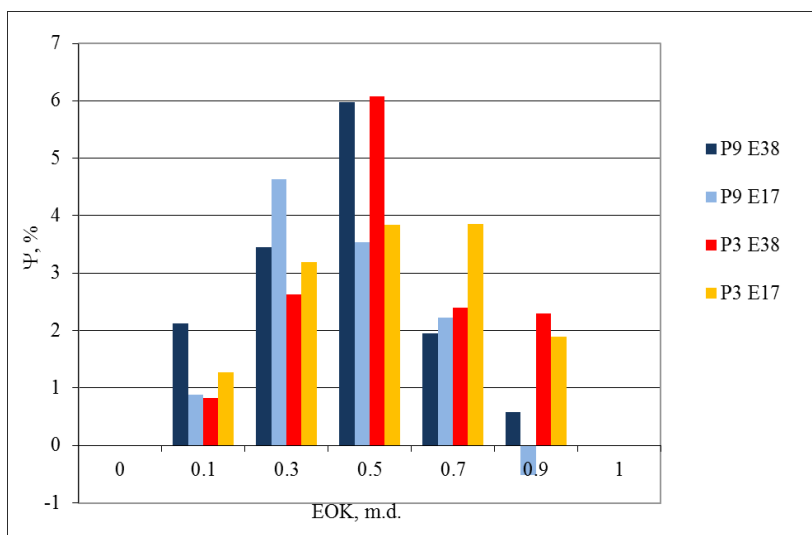
Nemot vērā iepriekš minēto, tika noteiktas kompozīciju blīvuma vērtību izmaiņas atkarībā no EOK satura un to novirze no teorētiskajām vērtībām, kas var liecināt par tukšumu saturu  $\Psi$ , kas aprēķināts pēc 3.1.un 3.2. vienādojumiem.

$$\psi = \frac{\rho_{teo} - \rho_{eksp}}{\rho_{teo}}, \% \quad (3.2.)$$

kur  $\rho_{teo}$  - pēc aditivitātes likuma aprēķinātās blīvuma vērtības, g/cm<sup>3</sup>;

$\rho_{eksp}$  - eksperimentālās blīvuma vērtības, g/cm<sup>3</sup>.

Vislielākās eksperimentālo blīvumu vērtību novirzes no teorētiskajām (3.2.6. att.) (6 %) ir novērojamas fāžu pāreju diapazonā, it īpaši E38 kompozīcijām. Šādas novirzes liecina par kompozīcijās ietilpstošo komponentu nesavietojamību, kristāliskās/amorfās fāzes attiecības izmaiņām, kā arī par iespējamo tukšumu klātbūtni, ko apstiprina arī SEM rezultāti (3.2.3.att.). Tukšumu daudzums kompozīcijā var būt atkarīgs arī no izejas komponentu kušanas temperatūru diferences ( DSK nodaļas 3.3. tabula), jo tā lielāka, jo lielāka iespēja, ka pārstrādes procesā notiks zemāk kūstošās komponentes termooksidatīvie procesi, kas izraisīs defektu - tukšumu veidošanos. Ievērojot mazāko kušanas temperatūru diferenci starp E17 un POM, domājams, ka šis process šajās kompozīcijās notiek mazākā mērā nekā E38 saturošajās sistēmās.



3.2.6. att. POM/EOK kompozīciju eksperimentālo blīvuma vērtību novirzes no teorētiskajām vērtībām

#### Secinājumi

1. Kompozīcijas raksturojas ar heterogēnu struktūru, ir redzama katras komponentes fāze.
2. Dispersā fāze matricā izkļiedēta sfērisku daļiņu veidā, kuru gludā virsma un esošā sprauga starp ieslēgumu un matricu liecina par samērā vājiem adhezīviem spēkiem starp

komponentēm. Fāžu pārejas kompozīcijās tiek novēroti tukšumi, kas ievērojami samazina kontaktvirsmas laukumu.

3. POM matricas kompozīcijās EOK fāzes daļiņu izmērs pieaug, palielinot EOK saturu.
4. EOK matricas kompozīcijās POM fāzes daļiņu izmēri ir ~ 2 reiz mazāk, kā arī tās raksturo ievērojami šaurāks izmēru diapazons.

### 3.3. Diferenciāli skenējošā kalorimetrija

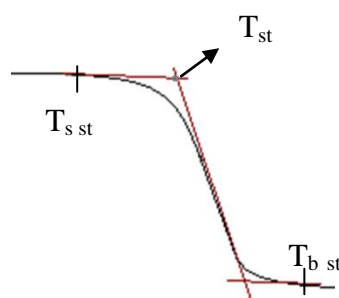
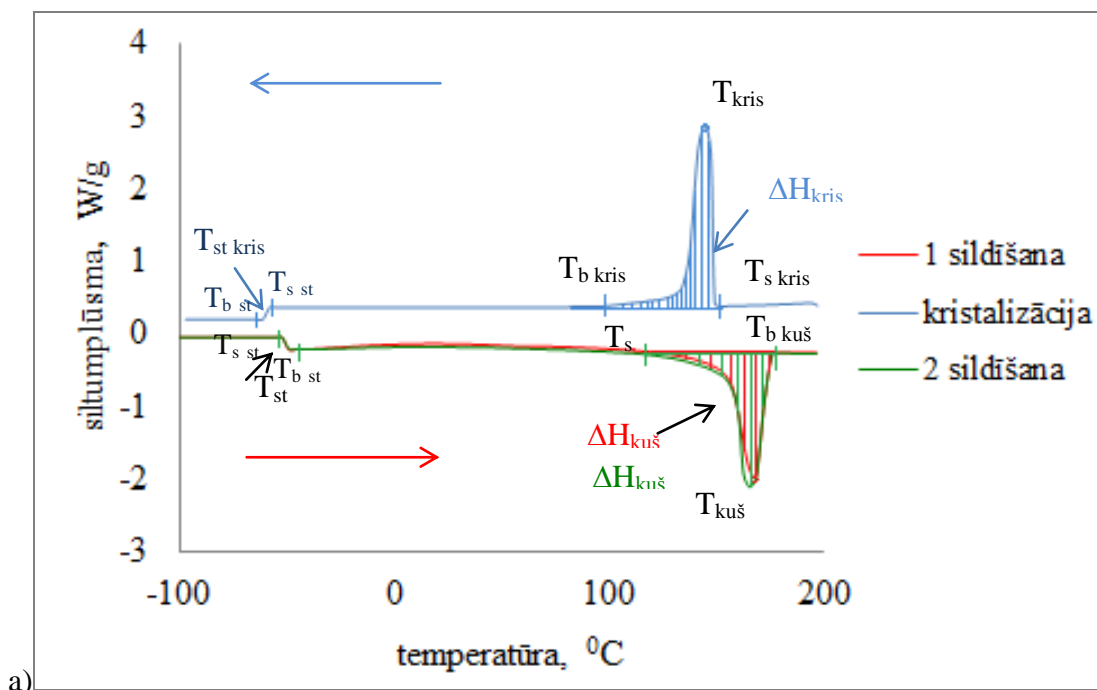
Skenējošā elektronu mikroskopijas rezultāti rāda, ka kompozīcijās veidojas nodalītas abu komponentu fāzes. Tika mēģināts noskaidrot kā fāžu saskarsme savstarpēji ietekmē viena otras kristalizācijas un kušanas procesus, kā arī polimēru amorfās daļas struktūru. Vienlaikus tika pētīts vai polimēri neveido kopīgu fāžu robežslāņus.

Izmantojot DSK metodi, iespējams noteikt (3.3.1. att.) polimēra kušanas temperatūru ( $T_{kuš}$ ), kā arī kušanas procesa sākuma ( $T_{s\ kuš}$ ) un kušanas beigu ( $T_{b\ kuš}$ ) temperatūras. Vājāk sakārtotie kristāliskie veidojumi kūst zemākā temperatūrā (tuvāk  $T_{s\ kuš}$ ), salīdzinot ar vislabāk sakārtotiem kristāliem, kuru kušanas temperatūra ir tuva  $T_{b\ kuš}$ . Vairums kristālisko veidojumu kūst temperatūrā  $T_{kuš}$ . Jo lielāks ir temperatūras intervāls  $\Delta T_{kuš} = T_{b\ kuš} - T_{s\ kuš}$ , jo daudzveidīgāki pēc sakārtotības pakāpes ir kristāliskie veidojumi.

Līdzīgi arī kristalizācijas process var tikt raksturots ar kristalizācijas temperatūru ( $T_{kris}$ ), kurā kristalizējas vairums kristālisko veidojumu, kristalizācijas sākuma ( $T_{s\ kris}$ ) un beigu temperatūru ( $T_{b\ kris}$ ), kā arī intervālu  $\Delta T_{kr} = T_{b\ kris} - T_{s\ kris}$ .

Vienlaikus ar DSK metodi var noteikt amorfo fāzi raksturojošo temperatūru - stiklošanās pārejas temperatūru ( $T_{st}$ ), kas tiek aprēķināta ar pieskaru metodi (3.3.1. (b) att.).  $T_{st}$  raksturo pāreju, kad materiāla molekulas vairs nevar brīvi kustēties, to kustība tiek ierobežota – notiek pāreja uz „stiklveida stāvokli”. Pāreja tiek raksturota ar stiklošanās procesa sākuma ( $T_{s\ st}$ ) un stiklošanās beigu ( $T_{b\ st}$ ) temperatūru.

Par kristāliskās fāzes daudzumu – kristāliskuma pakāpi - var spriest no izdalītā vai patērētā siltuma daudzuma jeb entalpijas, kas sildīšanas režīmā ir kušanas entalpija ( $\Delta H_{kuš}$ ), savukārt kristalizācijas procesā kristalizācijas entalpija ( $\Delta H_{kris}$ ). Tai palielinoties, paaugstinās kristālisko veidojumu daudzumus materiālā, kas liecina par augstāku materiāla kristāliskuma pakāpi.

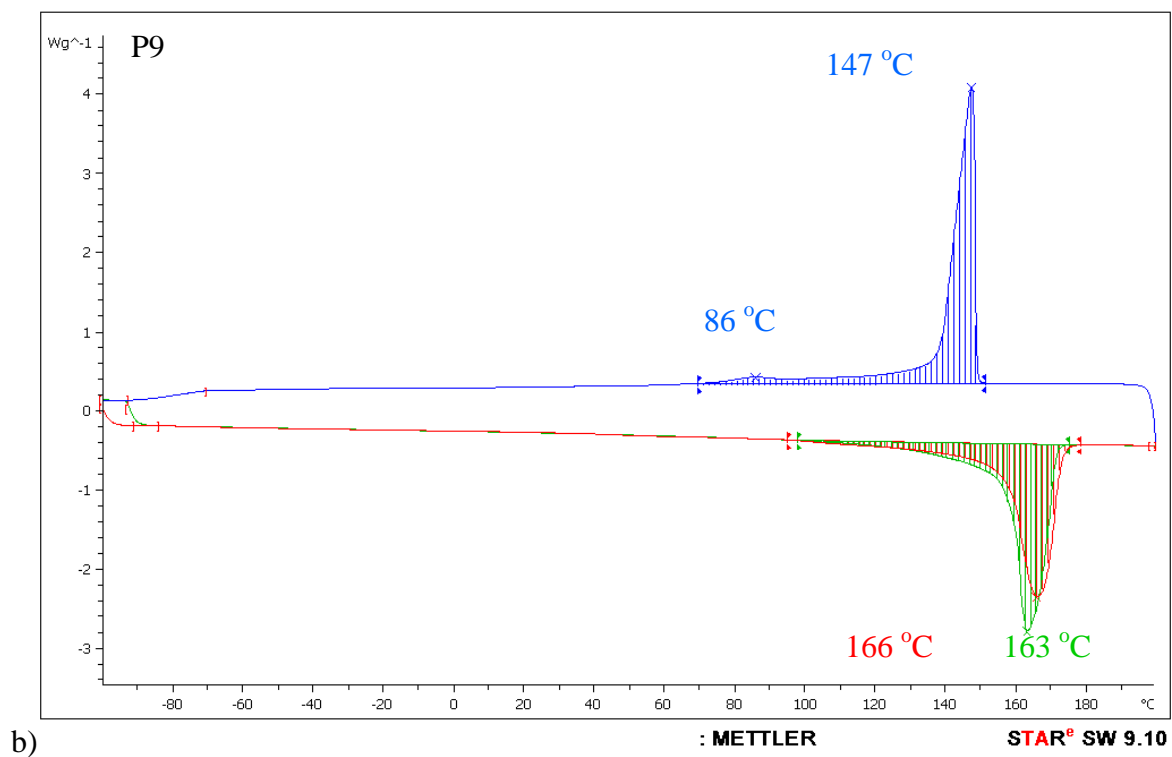
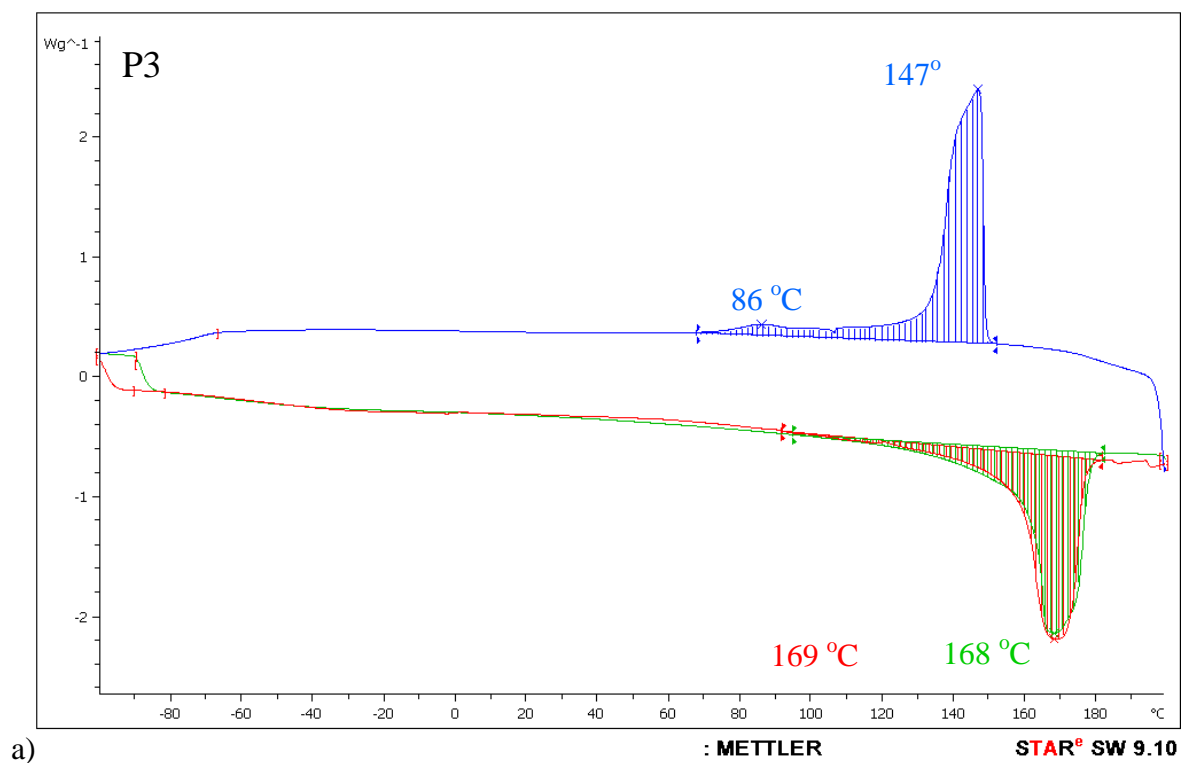


3.3.1. att. Diferenciāli skenējošās kalorimetrijas termogramma un galvenie nosakāmie parametri (a), kā arī stiklošanās pārejas temperatūras aprēķināšanas shēma pēc pieskaru metodes (b)

Ar diferenciāli skenējošās kalorimetrijas (DSK) metodi tika pētīti gan kompozīti, gan kompozīciju veidojošās komponentes. Lai nodrošinātu vienādu paraugu tapšanas termisko un mehanokīmisko priekšvēsturi, arī izejas materiāli tika pakļauti tiem pašiem procesiem, kā kompozīcijas. Raksturīgās DSK termogrammas parādītas 3.3.2. un 3.3.4. attēlos.

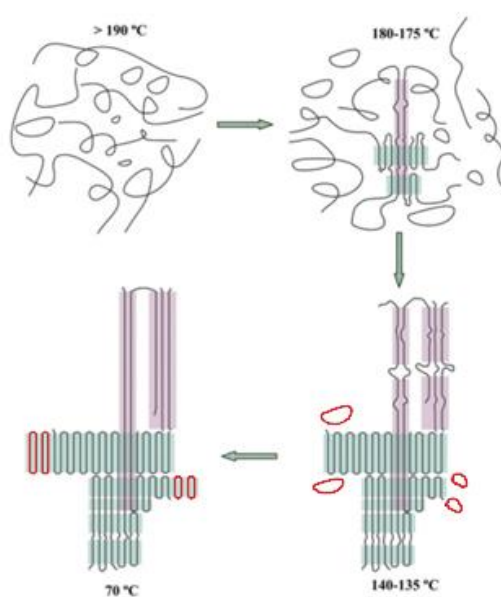
Abi darbā izmantotie polioksimetilēna veidi (3.3.2. att.) būtiski neatšķiras pēc to  $T_{kuš}$  (P3  $T_{kuš}$  par 2 °C augstāka nekā P9  $T_{kuš}$ ) un kristāliskuma pakāpes (3 % atšķirība), kā to atspoguļo pirmās sildīšanas DSK termogrammas. Savukārt P3 raksturojas ne tikai ar daudzveidīgākiem kristalītiem (tā  $\Delta T_{kuš}$  ir lielāks), bet arī ar lielāku kristālisko veidojumu

sakārtoības pakāpi, par ko liecina nedaudz augstāka  $T_{kuš}$ . Šādas pašas tendences novērojamas arī kristalizācijas procesā un atkārtotajā sildīšanas ciklā.



3.3.2. att. DSK termogrammas P3 (a) un P9 (b)

No kristalizācijas procesa tiek iegūta plašāka informācija par POM kristālisko struktūru. Kā zināms, POM kristalizācijas procesu var sadalīt trīs posmos (skat. 16 lpp) (shematiski parādīts 3.3.3. att.). Pirmais parasti novērojams augsttemperatūras reģionā 170 °C -160 °C un ir attiecināms uz FCC un ECC nukleātu izveidi. Izveidojušies kristālītu nukleāti raksturojas ar mazu entalpijas vērtību, tāpēc šī pāreja nav izteikta. Otrajā posmā, kuru raksturo  $T_{kris}$  (147 °C), kristalizējas dominējošie kristālīti. Savukārt trešajā posmā, kur pie 86 °C novēro otru kristalizācijas pīķi, iespējams noris mazmolekulāro makrociklu kristalizācija un esošo kristālītu FCC un ECC pilnveidošanās.



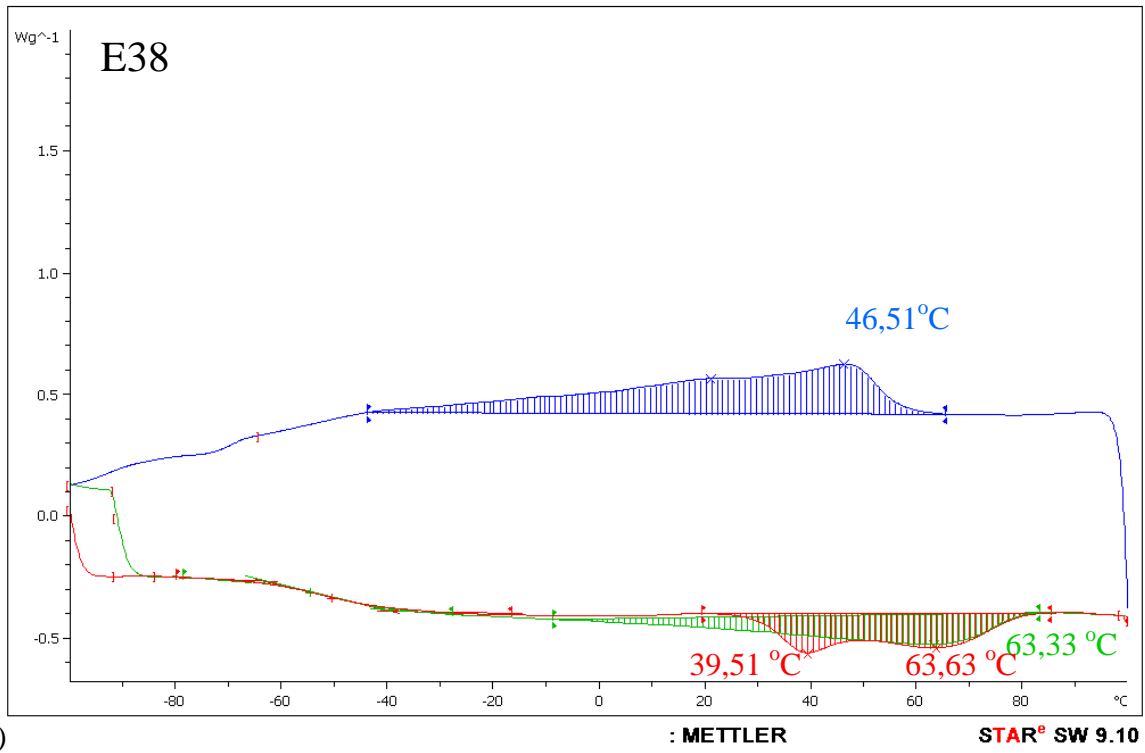
3.3.3. att. Shematisks POM kristalizācijas process [3]

Atkārtotajā sildīšanas ciklā arī var novērot šīs iepriekš minētās trīs pārejas temperatūras. POM  $T_{s\ kuš}$  atrodas samērā zemā temperatūras diapazonā (P3 88 °C; P9 98 °C), jo makrocikliem ar zemāku molekulmasu un sliktāk sakārtojušies kristālītiem,  $T_{kuš}$  jau sākas pie  $T_s$ , savukārt dominējušie FCC kūst pie  $T_{kuš}$ , kura pēc termiskās vēstures noņemšanas abiem POM atšķiras par 5 °C, jo P9  $T_{kuš}$  samazinās par 3 °C, lai gan tam kristālītu daudzveidība nav tik liela cik P3, kā arī P9 raksturojas ar lielāku  $\Delta H_{kuš}$  176 J/g, salīdzinot ar P3. Savukārt trešais posms ir virs  $T_{b\ kuš}$ , kur labāk sakārtotās lamemellas un ECC kristāli kūst, bet nav ar pietiekami lielu  $\Delta H_{kuš}$ .

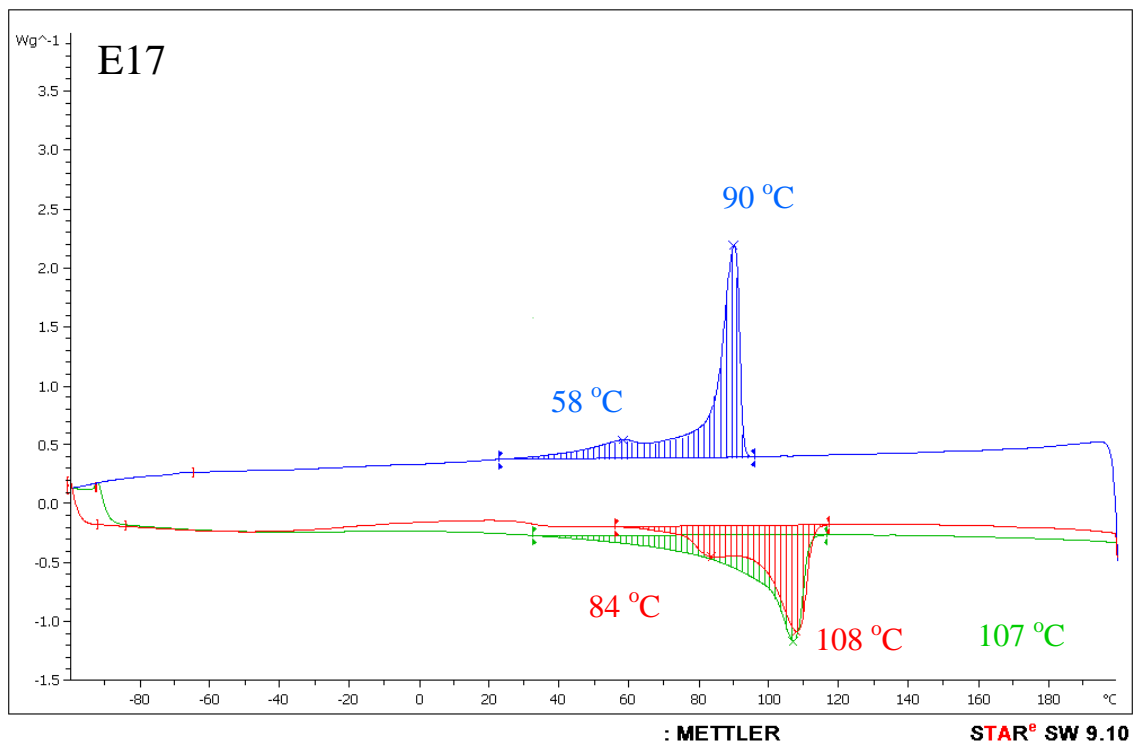
Izmantoto elastomēru kušanas temperatūra atrodas zemāku temperatūru diapazonā (3.3.4. (a un b) att.), salīdzinot ar POM, kā arī tie ir ievērojami mazāk kristāliski. Abi

izmantotie elastomēri būtiski atšķiras pēc to kristalizācijas rakstura: kušanas temperatūras (E38  $T_{kus}=64$  °C un E17  $T_{kus}=108$  °C), kušanas pīķa formas un lieluma. Etilēna kopolimēru gadījumā, kušanas pīķis un tā maksimums atkarīgs no kopolimēra struktūras. EOK tiek sintezēti no etilēna un  $\alpha$ -oktēna. Etilēna elementārposmi veido EOK pamatvirkni un kristalizācijas procesā galvenokārt kristalizējas lamelāri struktūrās, kurus raksturo augstāka kušanas temperatūras. Savukārt  $\alpha$ -oktēna elementārposmi, pateicoties heksilatzarojumu klātbūtnei, sakārtojas mazākā mērā; tām raksturīgi kristāli ar micelāru uzbūvi un līdz ar to arī zemākām kušanas temperatūru vērtībām. Palielinot komonomēra saturu līdz 38 %, var novērot specifisku izteiktu divu maksimumu kušanu (40 °C un 63 °C), savukārt E17 gadījumā zemākās temperatūras maksimums pie 84 °C ir mazāk izteikts, kā arī nobīdīts augstāku temperatūru virzienā, kas skaidrojams pamatā ar to, ka E17 satur mazāk grūtāk sakārtojošos  $\alpha$ -oktēngrupu daudzumu. E17 raksturo augstāka kušanas entalpija, bet samazināts pīķa platums. Līdzīgi kā polioksimetilēniem, kuru gadījumā, palielinoties entalpijas vērtībai, kristālisko veidojumu sakārtojamības pakāpe samazinās, EOK gadījumā var novērot tādu pašu efektu [29 - 31].

Veicot kristalizāciju, abi elastomēri kristalizējas plašā temperatūras diapazonā, it īpaši E38, kurā šis process notiek līdz pat stiklošanās pārejai (-50 °C); arī šajā laikā var novērot divu maksimumu kristalizācijas raksturu, kas ir izteiktāks E17 gadījumā (pie 90 °C un 58 °C). Veicot atkārtotu sildīšanu, nenovēro izteiktu zemāko kristālītu kušanas pīķi, bet tai pašā laikā novēro šo pīķu koalescenci.



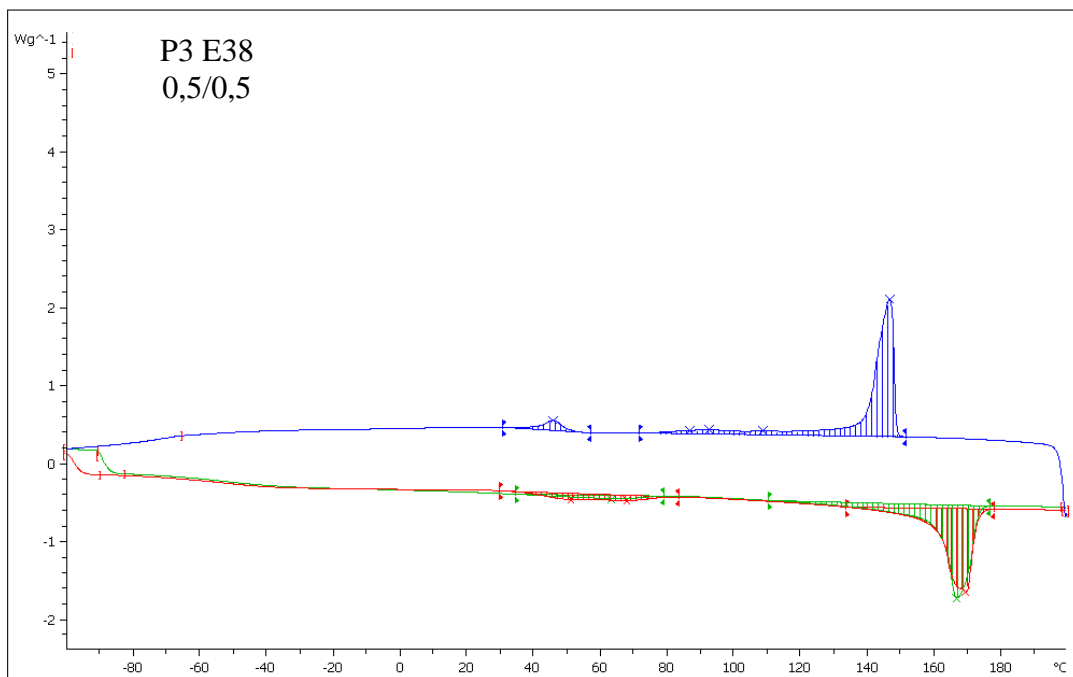
a)



b)

3.3.4. att. DSK termogrammas E38 (a) un E17 (b)

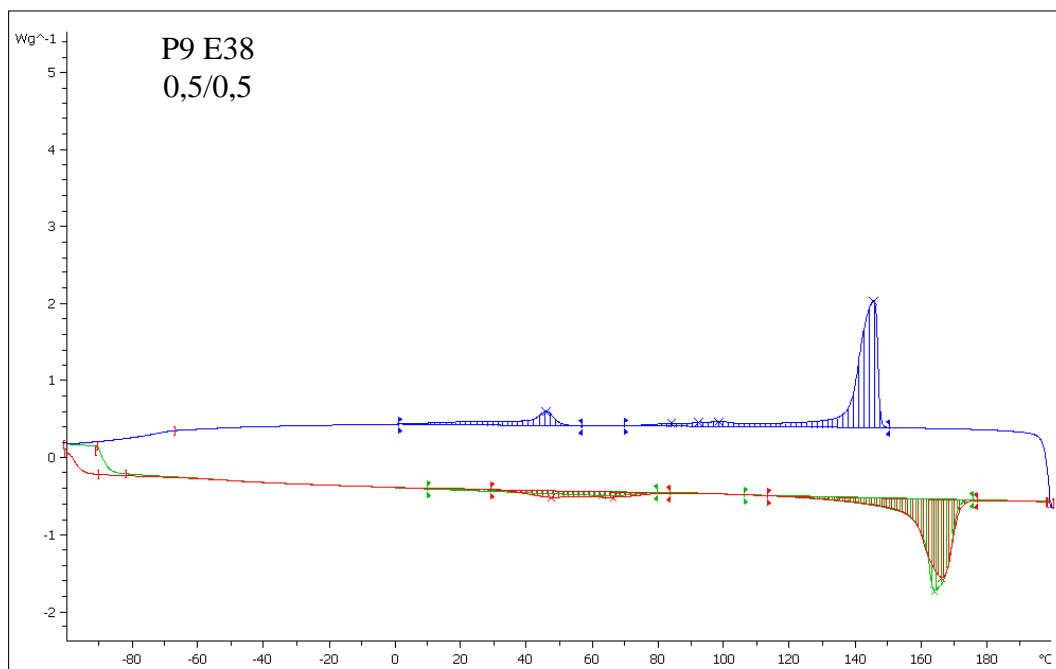
Kā jau to varēja gaidīt, DSK rezultāti liecina par komponentu savstarpējo nesavietojamību, kā, piemēram, var redzēt 3.3.5. a-d attēlos 0,5/0,5 kompozīciju gadījumā. Turklāt, ievērojot, ka kompozīcijās nenotiek POM un EOK kušanas temperatūru pārklāšanās vai pat ievērojama tuvināšanās, apstiprina, ka kompozīcijas ir nesavietojamas.



a)

: METTLER

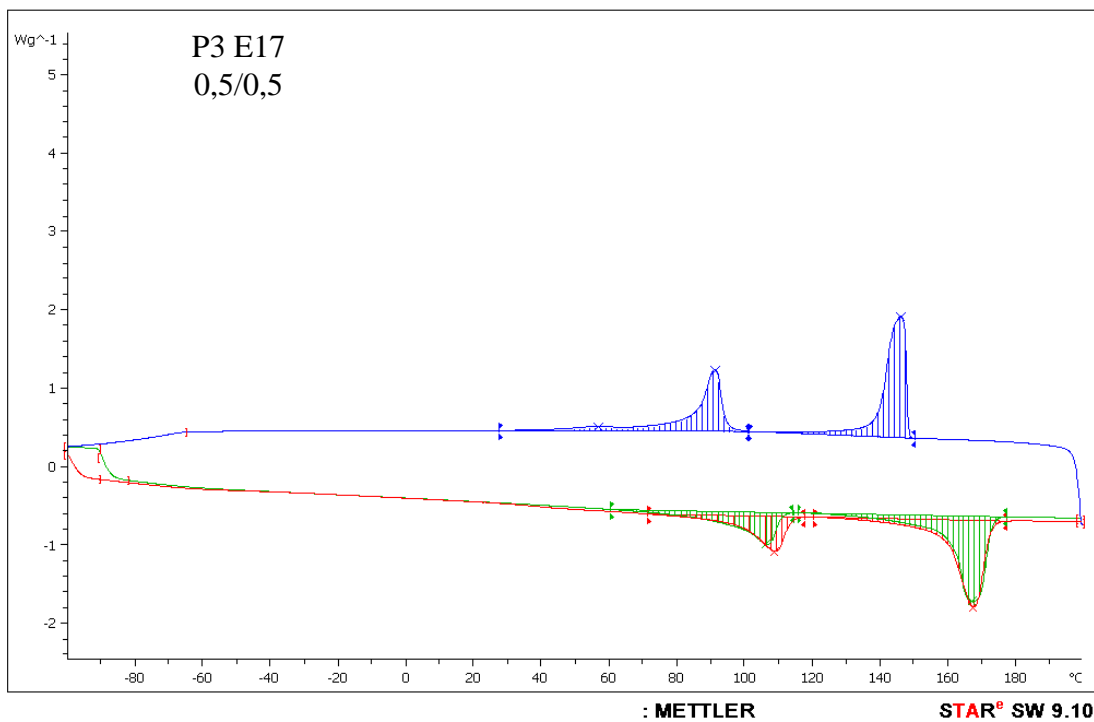
STAR<sup>®</sup> SW 9.10



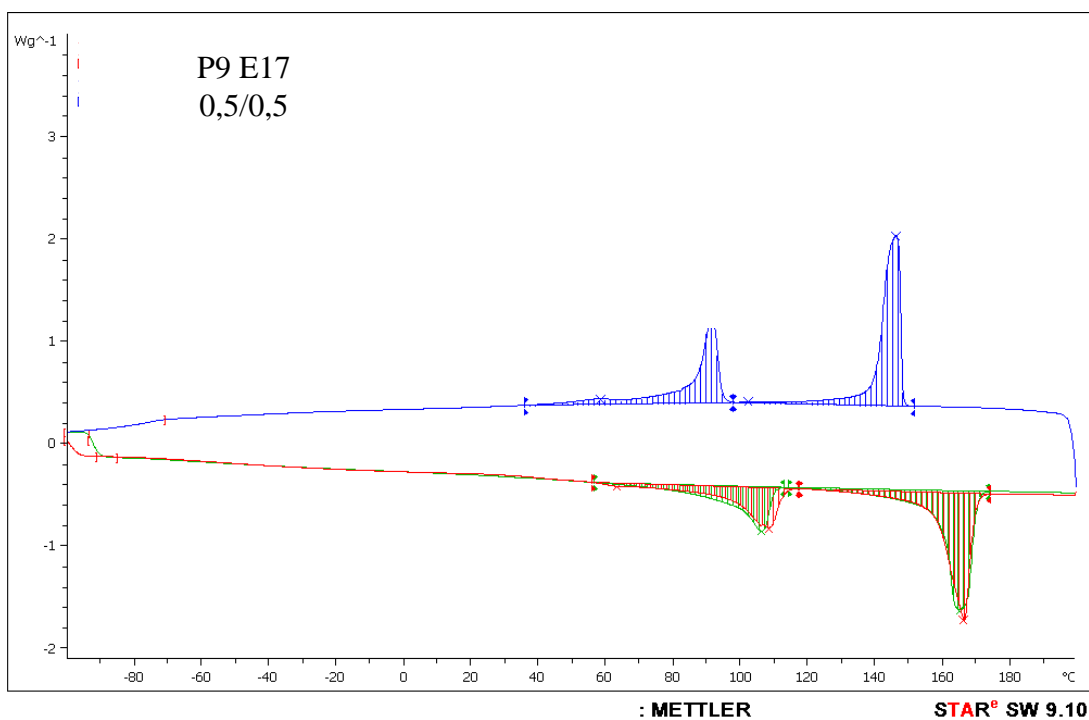
b)

: METTLER

STAR<sup>®</sup> SW 9.10



c)



d)

3.3.5. att. DSK termogrammas POM/EOK kompozīciju 0,5/0,5 P3E38 (a), P9E38 (b), P3E17 (c) un P9E17 (d)

DSK termogrammās var novērot, ka katra komponente vairāk vai mazāk ietekmē tās kalorimetriskos rādītājus. 3.2. tabulā apkopoti pētāmo kompozīciju kristalizācijas rādītāji.

## Kalorimetriskie rādītāji kristalizācijā POM un EOK fāzēm

EOK, m.d.	EOK						POM						POM/EOK amorfās fāzes daļa, %
	$\Delta H_{EOK}$ , J/g	$\chi_{EOK}$ , %	$T_{s\text{ kris.}}$ , °C	$T_{kr.}$ , °C	$T_{b\text{ kris.}}$ , °C	$\Delta T$ , °C	$\Delta H_{POM}$ , J/g	$\chi_{POM}$ , %	$T_{s\text{ kris.}}$ , °C	$T_{kr.}$ , °C	$T_{b\text{ kris.}}$ , °C	$\Delta T$ , °C	
P3E38													
1	60	21	66	21 / 47 *	-44	110							79
0,9	48	16	57	17 / 44 *	-23	80	118	47	101	93	85	16	81
0,7	39	13	58	21 / 45 *	-10	67	134	54	148	95 / 97 / 123 / 144 *	84	64	74
0,5	12	4	57	46	31	26	163	65	152	87 / 93 / 109 / 147 *	72	80	65
0,3	6	2	56	47	38	18	166	66	152	87 / 147 *	71	81	47
0,1						0	168	67	152	87 / 147 *	70	82	40
0							168	67	153	86 / 147 *	68	85	33
P9E38													
1	60	21	66	21 / 47 *	-44	110							79
0,9	41	14	59	23 / 45*	-19	78	119	47	131	91 / 106 / 124 *	64	67	82
0,7	31	11	55	44	-2	57	130	52	148	90 / 124 / 143 / 143 *	78	70	77
0,5	30	10	57	46	1	56	164	66	151	84 / 92 / 98 / 145 *	70	81	62
0,3	17	6	53	44	6	47	173	69	149	82 / 89 / 99 / 144 *	65	84	50
0,1							173	69	152	84 / 146 *	66	86	41
0							175	70	152	86 / 147 *	70	82	30

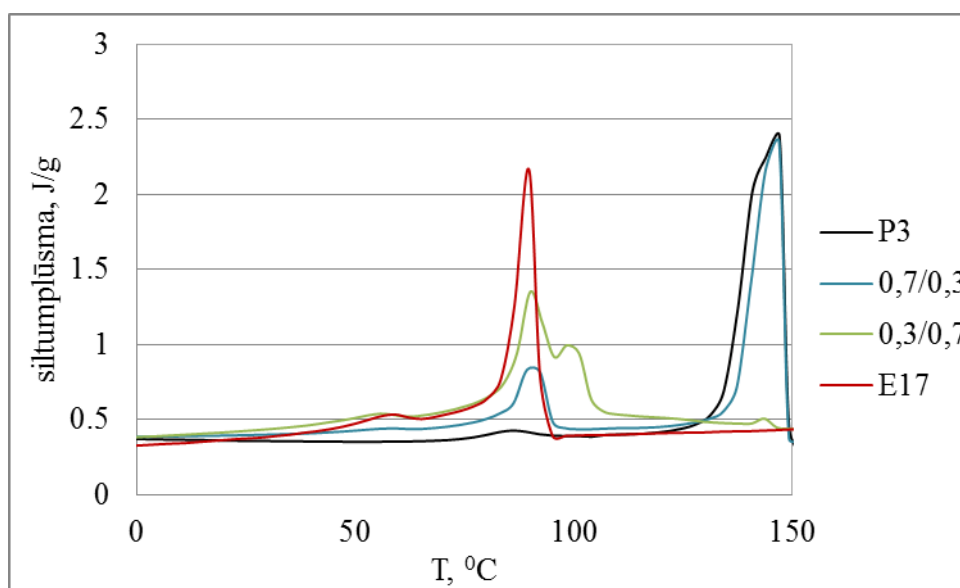
turpinājums 3.2.tabulai

EOK, m.d.	EOK						POM						POM/EOK
	$\Delta H_{EOK}$ , J/g	$\chi_{EOK}$ , %	$T_{s\text{ kris.}}$ , °C	$T_{kr.}$ , °C	$T_{b\text{ kris.}}$ , °C	$\Delta T$ , °C	$\Delta H_{POM}$ , J/g	$\chi_{POM}$ , %	$T_{s\text{ kris.}}$ , °C	$T_{kr.}$ , °C	$T_{b\text{ kris.}}$ , °C	$\Delta T$ , °C	amorfās fāzes daļa, %
P3E17**													
1	99	34	96	58 / 90 *	23	73							66
0,9	100	34	102	57 / 91 *	19	83							61
0,7	87	30	137	56 / 91 *	42	95	4	2	147	144	137	10	68
0,5	85	29	101	57 / 91 *	28	73	137	55	150	146	101	49	56
0,3	76	26	100	91	62	38	145	58	150	147	99	51	52
0,1	76	26	100	92	62	38	146	58	152	147	100	52	33
0							168	67	153	86 / 147 *	68	85	32
P9E17 **													
1	99	34	96	58 / 90 *	23	73							66
0,9	110	38	113	55 / 89 *	21	92	3	1	148	143	113		66
0,7	77	27	95	55 / 89 *	15	80	75	30	149	99 / 108 / 123 / 144 *	95	54	72
0,5	84	29	98	58 / 92 *	36	62	134	54	152	102 / 146 *	98	54	59
0,3	73	25	97	57 / 92 *	40	57	133	53	151	146	98	53	55
0,1	82	28	98	91	63	35	137	55	153	144	98	55	48
0							175	70	152	86 / 147	70	82	30

\* raksturīgi pīķi ar vairākiem maksimumiem

\*\* ar E17 kristalizācijas sākuma un POM kristalizācijas beigu temperatūra, kā arī fāzu entalpijas vērtības nekorektas, ņemot vērā, to kristalizācijas temperatūru pārklāšanos.

No 3.2. tabulā parādītajiem datiem redzams, ka, palielinot E38 saturu, POM fāzes  $T_{kris}$  samazinās, turklāt izteiktāka kļūst arī vairāku maksimumu pīķa forma, kur E38 matricas kompozīcijās POM fāzē dominē kristalīti pie  $T_{krist} = 90\text{ °C}$ , it īpaši, pie P3 satura 0,1 m.d. Pievienojot E17, POM kristalizācijas pīķis, līdzīgi kā E38 saturošo sistēmu gadījumā, nobīdās zemāku temperatūru virzienā, bet pīķa maksimumi nav tik izteikti, kas acīmredzot ir saistīts ar konkurējošo kristalizācijas procesu norisi elastomēra fāzē, kas izejas E17 notiek temperatūru diapazonā no  $23\text{ °C}$  līdz  $96\text{ °C}$  (3.3.6. att.). POM kompozīcijās novērojamie entalpijas pīķa maksimumi  $84\text{ °C} - 124\text{ °C}$  intervālā, acīmredzot, saistīti ar mazmolekulāro makrociklu kristalizāciju un esošo kristalītu FCC un ECC pilnveidošanos, kas izejas POM notiek pie  $86\text{ °C}$ . Savukārt kompozīcijās novērojamie pīķa maksimumi ap  $143\text{ °C} - 147\text{ °C}$  saistīti ar POM kristalizācijas aizmetņu izveidošanos. Acīmredzot, POM raksturīgajā kristalizācijas temperatūrā izveidojas sferolīti ar tālu lamelu sakārtojumu, un zemākajā temperatūras diapazonā noris kristalītu pilnveidošanās. Abu EOK gadījumos ir novērojams, ka kompozīcijās elastomērs būtiski ietekmē ne tikai izveidojušos POM fāzes kristalītu kvalitāti, bet arī to kvantitāti, par ko liecina POM fāzes entalpijas samazināšanās.

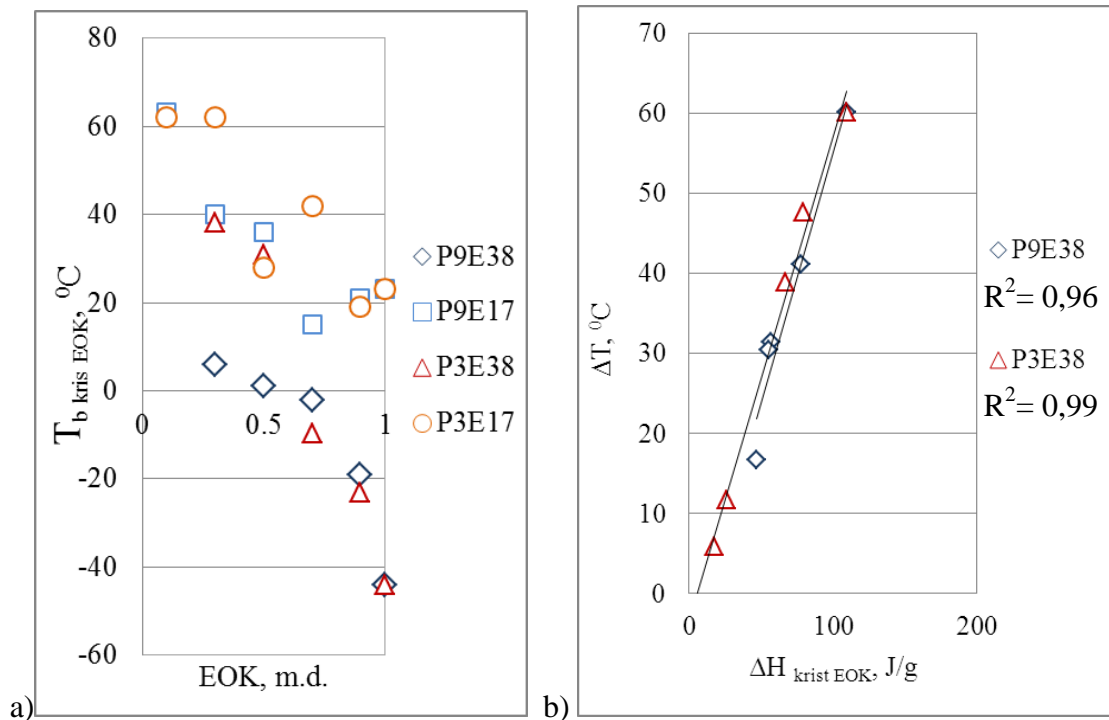


3.3.6. att. DSK kristalizācijas termogrammas P3 E17 kompozīcijām

Kopumā līdzīgas izmaiņu tendences kalorimetriskajos rādītājos novēro arī EOK fāzē. Palielinot POM fāzes saturu kompozīcijā, tiek traucēta EOK kristalizācija, turklāt samazinās zemāk kūstošo kristalītu raksturojošā pīķa intensitāte, it īpaši E38 gadījumā. E38 fāzē  $T_{s\ krist}$  samazinās, bet E17  $T_{s\ krist}$  izmaiņas grūti novērtēt pīķu pārklāšanās dēļ. Abu EOK fāžu, it īpaši

E38,  $T_{b\text{ kris}}$  palielinās: P3 kompozīcijās ar E38 tā palielinās par 82 °C, P9 kompozīcijās ar E38 par 50 °C, bet E17 kompozīcijās ar P3 vai P9 izmainās vidēji par 40 °C (skat. 3.3.7. (a) att.). Tā rezultātā, lai gan izejas E38 raksturo plašāks  $\Delta T_{\text{kris}}$ , POM (īpaši P3) matricas kompozīcijas E38 fāzi raksturo mazāka kristālisko veidojumu daudzveidība, kā arī zemākas  $\Delta H_{\text{kris}}$  vērtības, salīdzinot ar E17.

Starp šiem rādītājiem (kristalizācijas pīķa platumu un  $\Delta H_{\text{kris}}$ ) pastāv pietiekoši laba korelācija kompozīcijām ar E38 (3.3.7. (b) att.), kas ir tuva lineārai. Izņēmums ir POM kompozīcijas ar E38 saturu līdz 0,1 m.d.; E38 fāzes kristalizāciju diapazons nenovērojams kompozīcijās pie elastomēra satura 0,1 m.d. acīmredzot ir saistīts ar zemo mazkristāliskā EOK koncentrāciju kompozīcijā, respektīvi, DSK metodes jutību.



3.3.7. att. EOK fāzes kristalizācijas beigu temperatūras atkarībā no EOK satura (a) un EOK fāzes kristalizācijas entalpijas korelācija ar kristalizācijas pīķa beigu un sākuma temperatūru starpību (b)

EOK ietekme tika novērtēta arī dzin kušanas procesā, analizējot otrās sildīšanas cikla kalorimetriskos rādītājus, kas atspoguļoti 3.3. tabulā.

## Kušanas kalorimetriskie rādītāji POM/EOK kompozīcijām

EOK, m.d.	EOK						$T_{\text{kušPOM}} - T_{\text{kušEOK}},$ °C	POM						amorfās fāzes daļa, %
	$\Delta H_{\text{EOK}},$ J/g	$\chi_{\text{EOK}},$ %	$T_s,$ °C	$T_{\text{kuš}},$ °C	$T_b,$ °C	$\Delta T,$ °C		$\Delta H_{\text{POM}},$ J/g	$\chi_{\text{POM}},$ %	$T_s,$ °C	$T_{\text{kuš}},$ °C	$T_b,$ °C	$\Delta T,$ °C	
P3E38														
1	34	12	-9	63	83	92								88
0,9	35	12	-5	61	82	87	101	120	48	137	162	167	30	84
0,7	31	11	0	61	80	80	101	130	52	118	162	169	51	77
0,5	12	4	34	63	79	45	104	160	64	110	167	177	67	66
0,3	7	2	41	65	77	36	102	163	65	108	167	178	70	47
0,1								165	66	106	169	180	74	41
0								169	68	88	168	183	95	32
P9E38														
1	34	12	-9	63	83	92								88
0,9	32	11	-7	61	85	92	100	118	47	132	161	167	35	85
0,7	29	10	4	62	84	79	101	123	49	130	163	171	41	78
0,5	23	8	10	63	80	70	101	161	64	106	164	176	70	64
0,3	12	4	20	62	75	55	101	169	68	90	163	176	86	50
0,1	8	3	42	60	76			173	69	97	164	177	79	42
0								176	70	98	163	175	77	30

turpinājums 3.3.tabulai

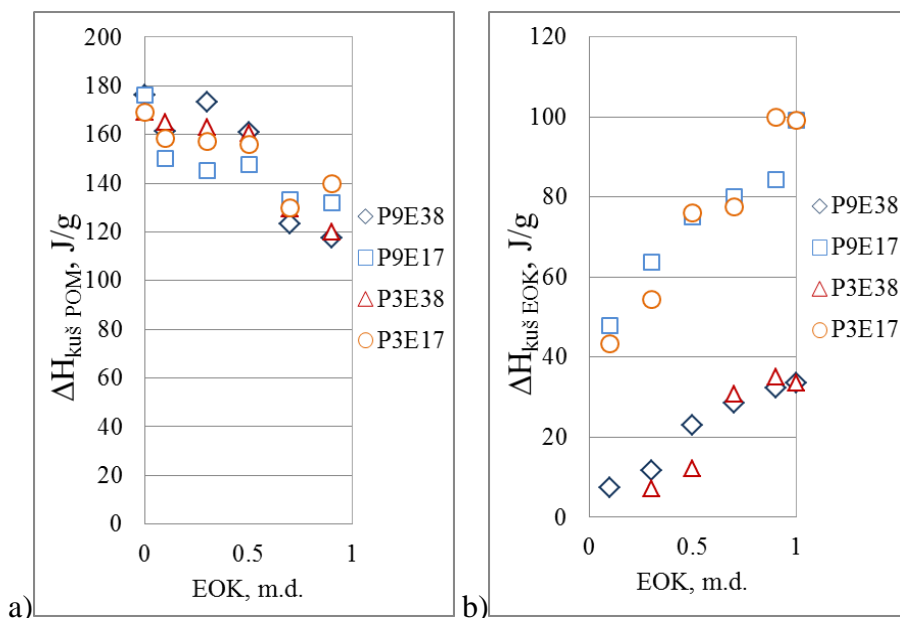
EOK, m.d.	EOK						$T_{\text{kušPOM}} - T_{\text{kušEOK}},$ °C	POM						amorfās fāzes daļa, %
	$\Delta H_{\text{EOK}},$ J/g	$\chi_{\text{EOK}},$ %	$T_s,$ °C	$T_{\text{kuš}},$ °C	$T_b,$ °C	$\Delta T,$ °C		$\Delta H_{\text{POM}},$ J/g	$\chi_{\text{POM}},$ %	$T_s,$ °C	$T_{\text{kuš}},$ °C	$T_b,$ °C	$\Delta T$ °C	
P3E17														
1	99	34	32	107	115									
0,9	100	34	20	107	115	95	56	140	56	134	163	169	35	64
0,7	77	27	57	105	118	61	57	130	52	118	162	171	54	66
0,5	76	26	61	106	114	53	61	156	62	116	167	177	62	56
0,3	54	19	83	106	113	30	60	157	63	116	166	178	63	50
0,1	44	15	87	105	111	23	61	158	63	112	167	178	66	41
0								169	68	88	168	183	95	32
P9E17														
1	99	34	32	107	117	85								66
0,9	84	29	43	106	116	73	55	132	53	117	161	168	51	69
0,7	80	28	57	107	116	59	57	133	53	130	164	173	43	65
0,5	75	26	57	106	113	56	59	144	57	114	165	174	60	57
0,3	64	22	64	106	112	48	59	145	58	115	165	176	61	53
0,1	48	17	78	106	113	35	63	150	60	115	169	183	68	44
0								176	70	98	163	175	77	30

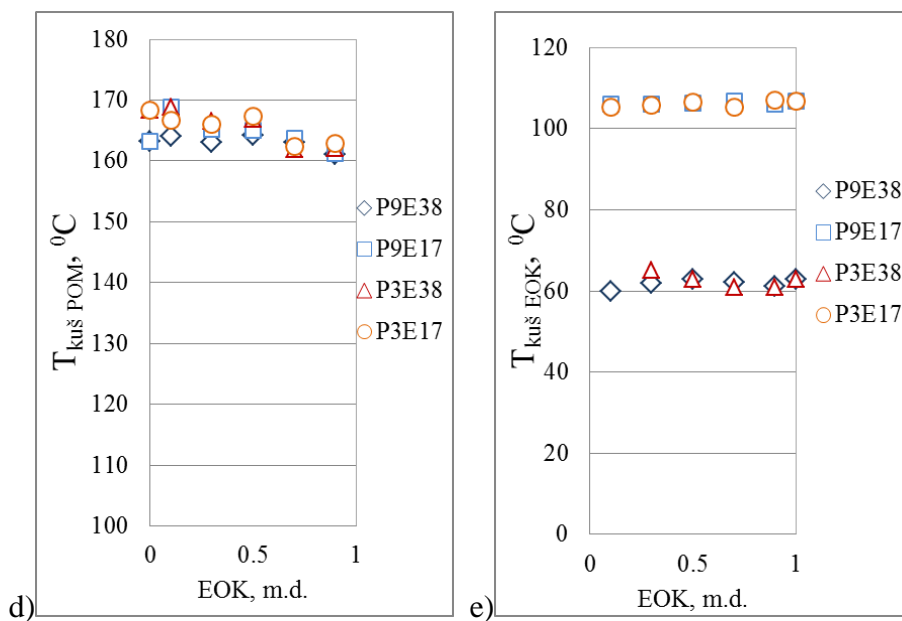
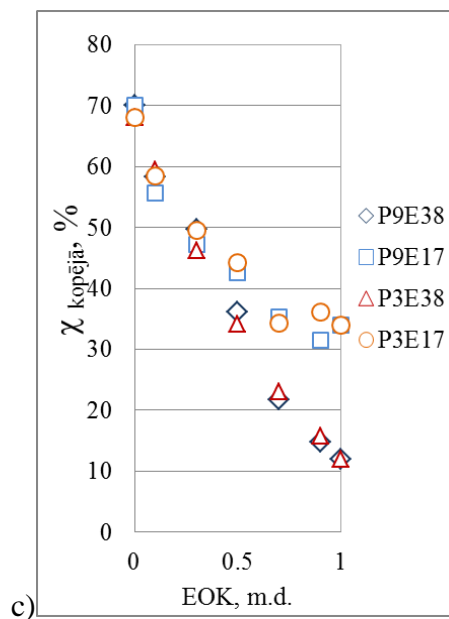
Kā jau iepriekš tika konstatēts kristalizācijas procesā, vienas komponentes koncentrācijas palielināšana lielākā vai mazākā mērā ietekmēt otras komponentes kristalizāciju, kas vērojams arī sildīšanas ciklā, kur komponentu kristālisko fāžu mijiedarbību kompozīcijās vislabāk liecina kušanas entalpiju izmaiņu analīze attiecībā pret izejas POM un EOK raksturīgajām vērtībām.

Attēlā 3.3.8. (a) redzams, ka, pievienojot EOK saturu 0,1 masas daļas, POM fāzes  $\Delta H_{kuš}$  samazinās no 2 % līdz 15 %, respektīvi, vismazākās izmaiņas P3E38, bet lielākās P9 E17. Kompozīcijās, kur matrica ir EOK, POM  $\Delta H_{kuš}$  izmaiņas ir ievērojamākas, virs 20 %, piemēram, P9E38 sasniedzot 118 J/g.

Izvērtējot POM ietekmi uz EOK fāzes  $\Delta H_{kuš}$ , var novērot 3.3.8. (b) attēlā līdzīgas tendences, ja matrica ir EOK, tā  $\Delta H_{kuš}$  nemainās tik ievērojami, kā tas ir POM matricas gadījumā, kur samazinājums ar E17 ir līdz 52 % (P9 kompozīcijās), savukārt E38 gadījumā izmaiņas līdz 79 % (P3E38), kas norāda uz to, ka POM ievērojami kavē EOK kristalizāciju. Kopumā kompozīcijas kristāliskuma pakāpe (3.3.8. (c) att.) samazinās, palielinot EOK saturu.

Vienlaikus arī novēro (3.3.8. (c un d) att.) EOK satura palielināšana ietekmē POM fāzes  $T_{kuš}$  līdz pat 8 °C, bet POM ietekme uz EOK fāzes  $T_{kuš}$  ir ievērojami mazāka ( $T_{kuš}$  mainās ne vairāk kā 2 °C robežās).

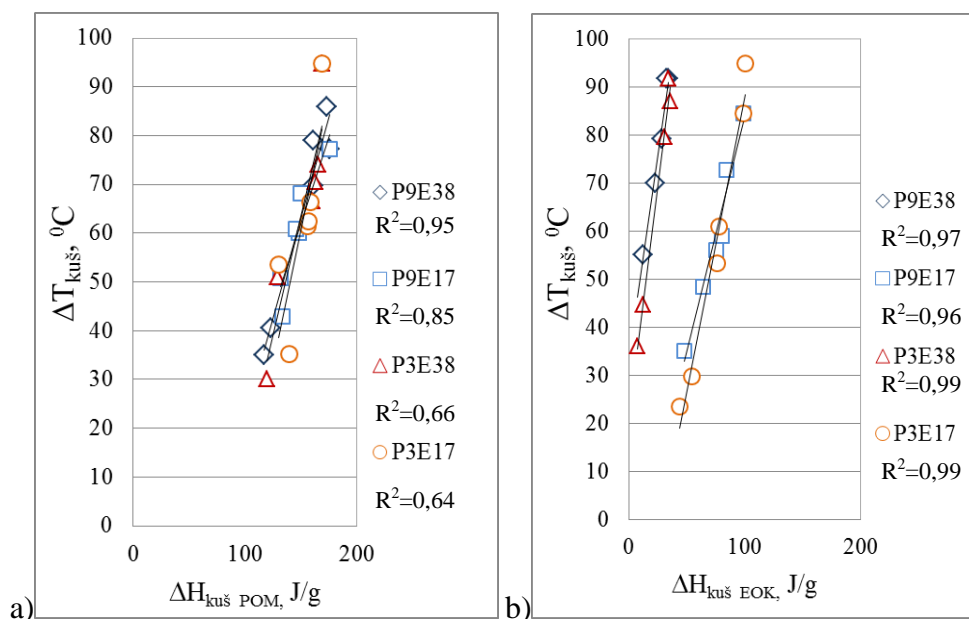




3.3.8. att. Kristālisko fāžu  $\Delta H_{kuš}$  (a, b), kopīgā kristāliskuma pakāpe (c) un  $T_{kuš}$  (d,e) kompozīciju POM fāzei (a, d) un EOK fāzei (b, e) atkarība no EOK satura

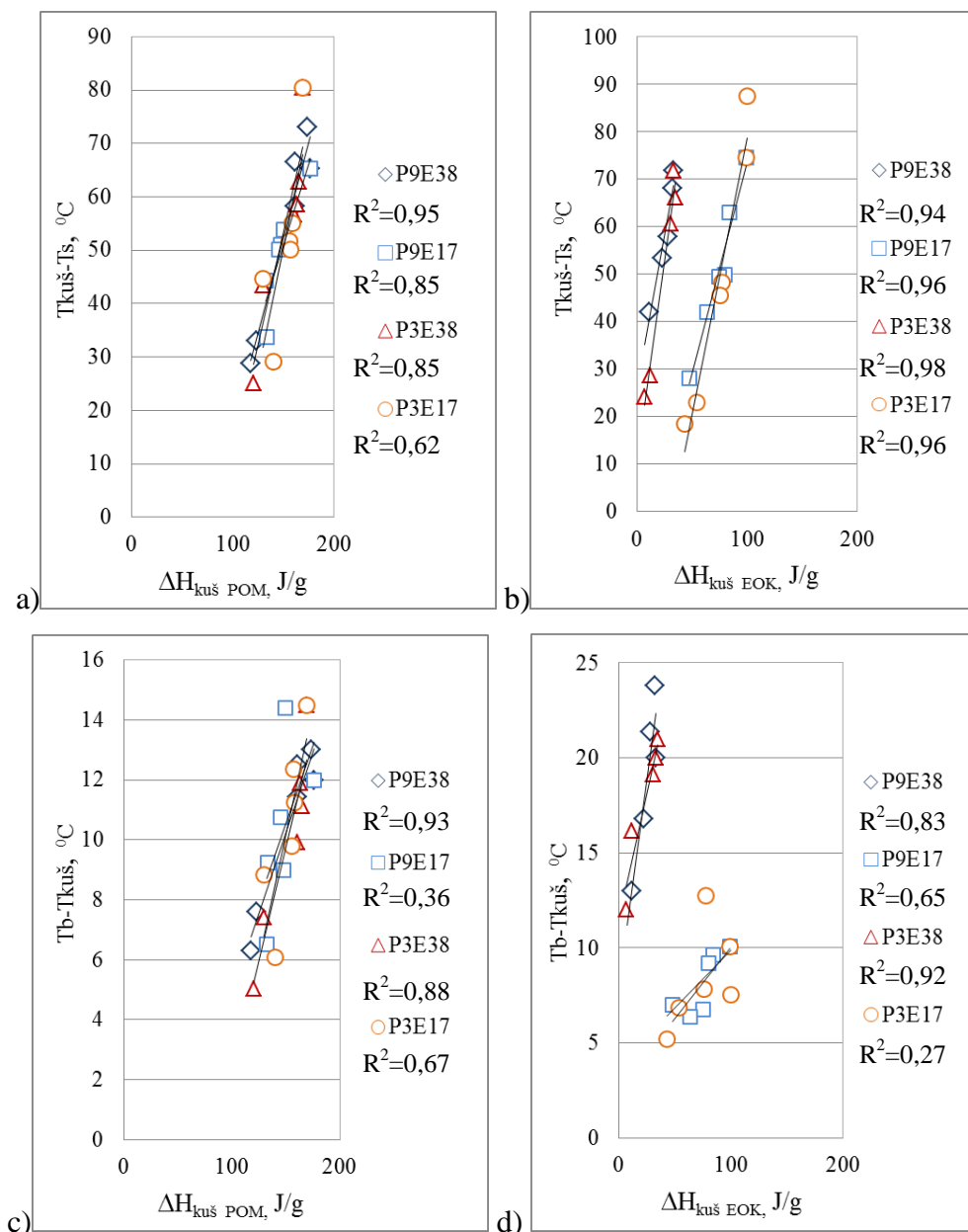
Līdz ar kušanas entalpijas izmaiņām notiek arī sakārtojāmības pakāpes izmaiņas, par ko liecina kušanas pīķa platuma palielināšanās. Starp šiem rādītājiem (kušanas pīķa platumu un  $\Delta H_{kuš}$ ) pastāv pietiekoši laba korelācija, kura atspoguļota 3.3.9. attēlā. Salīdzinot EOK fāzes  $\Delta T_{kuš}(\Delta H_{kuš})$  sakarības (3.3.9. (b) att.), var novērot, ka korelācijas koeficienti ir augsti, no 0,96 līdz 0,99, augstākais ir E17, bet E38 korelāciju raksturojošās taisnes slīpuma leņķis,

kuru raksturo taisnes vienādojuma koeficients  $a=2$  (abu POM kompozīciju gadījumā), ir gandrīz divreiz lielāks par E17 vienādojuma koeficientu, kas liecina par to, ka  $\Delta H_{kuš}$  izmaiņu ietekme pēdējā gadījumā ir lielāka. Kušanas entalpijas ietekme uz sakārtojības pakāpi novērojama arī POM fāzes gadījumā, kur raksturojas ar zemākiem korelācijas koeficientiem no 0,64 (P3E17) līdz 0,95 (P9E38 kompozīcijām), un korelācijas vienādojuma koeficienti  $a=1$ .



3.3.9. att. Kušanas entalpijas korelācija ar kušanas pīķa beigu un sākuma temperatūru starpību POM/EOK kompozīciju POM fāzei (a) un EOK fāzei (b)

Kā redzams 3.3.10. attēlā, EOK fāzes kušanas pīķa platuma izmaiņas galvenokārt notiek uz sliktāk sakārtoto kristalītu rēķina, ko apliecina arī augstie korelācijas koeficienti (0,98). Līdzīgi  $\Delta T$  izmaiņas notiek POM fāzēs (3.3.10. (a) att.), lai gan to gadījumā korelācijas koeficienti un koeficients  $a$  ir mazāki nekā EOK gadījumā.



3.3.10. att. Kušanas entalpijas korelācija ar kušanas pīķa maksimuma un sākuma temperatūru starpību kompozīciju POM/EOK POM fāzei (a) un EOK fāzei (b) un kušanas entalpijas korelācija ar kušanas pīķa beigu un maksimuma temperatūru starpību POM fāzei (c) un EOK fāzei (d)

### Secinājumi

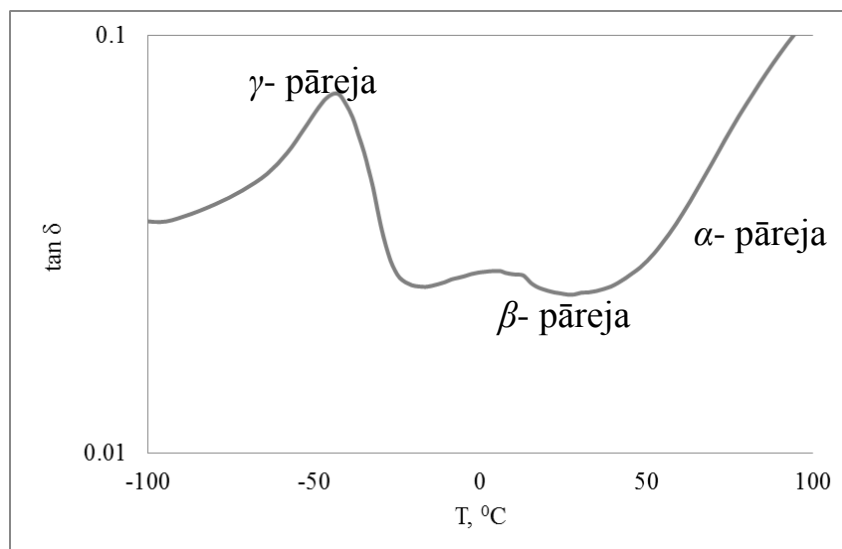
1. Termoplastiski samaisot, POM un EOK veido atsevišķas nošķirtas fāzes.
2. Palielinot EOK saturu kompozīcijā, būtiski tiek ietekmēta POM fāzes kušanas temperatūra, savukārt EOK fāzes maksimālā kušanas temperatūra mainās ne vairāk kā 2 °C robežās

3. Vienas komponentes satura palielināšana kompozīcijā traucē otras komponentes kristalizāciju.
4. Komponentu kristāliskuma pakāpe samazinās, palielinoties otras komponentes saturam kompozīcijā.
5. Viens no kristāliskuma pakāpes samazināšanās iemesliem varētu būt sliktāk sakārtotu kristālisko veidojumu satura palielināšanās.

### 3.4. Dinamiski mehāniski termiskā analīze

Dinamiski mehāniski termiskā analīze (DMTA) ļauj novērtēt materiālā uzkrāto enerģiju (krājumu modulis  $E'$ ), no kuras var spriest par materiāla stingumu attiecīgajās temperatūrās, tādējādi ļaujot prognozēt tā izmaiņas ekspluatācijas laikā. Vienlaicīgi iespējams noteikt enerģijas izkliedi materiālā piespiedu mehānisko svārstību rezultātā (zuduma modulis  $E''$ ), kā arī izvērtēt abu moduļu ( $E'$  un  $E''$ ) savstarpējo attiecību (zuduma leņķa tangensu  $\tan \delta$ ) plašā temperatūru diapazonā. Līdz ar to dinamiski mehāniskās analīzes rezultātā izdarāmi secinājumi par relaksācijas pārejām materiālos (3.4.1. att.), t.sk., stiklošanās pārejas temperatūru, kas ar DSK metodi netika visām kompozīcijām konstatēta.

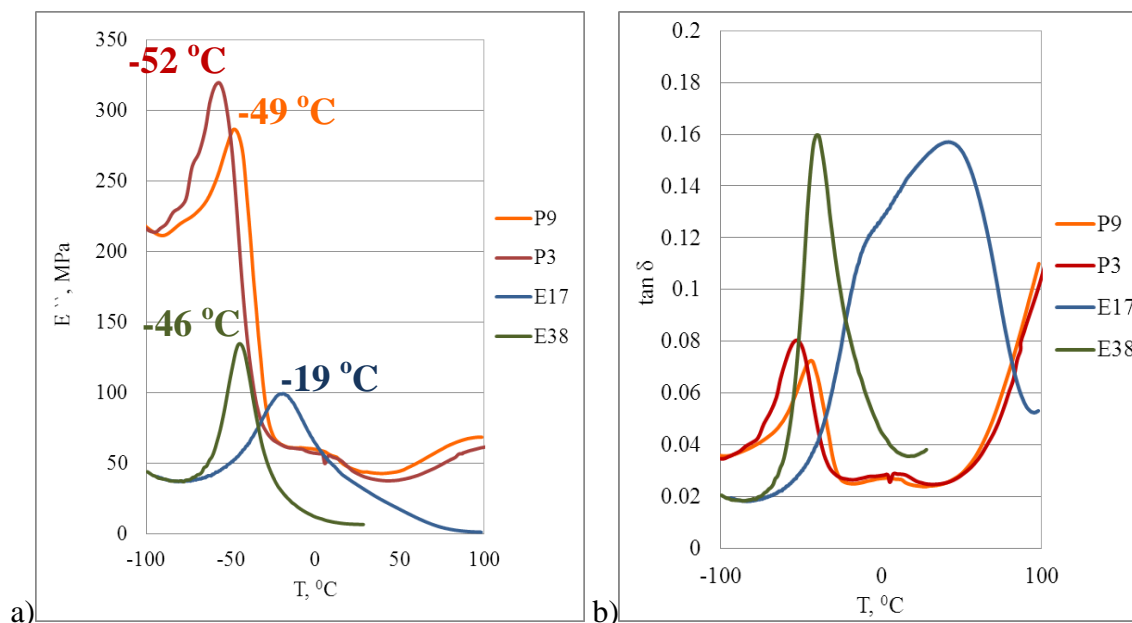
Stiklošanās temperatūra raksturo polimēra amorfo daļu, kad molekulu siltumkustība stipri pavājinās līdz vairs nav novērojama virkņu konformāciju maiņa: segmentu pārvietošanās, vienas elementārvienības pagriešanās attiecībā pret otru. Stiklošanos galvenokārt ietekmē plašs parametru kopums, kā ķēdes lokanība, makromolekulu garums, molekulmasas sadalījums, šķērssaites, sānu ķēdes un termiskā vēsture. Stiklošanās pārejas temperatūru principā var noteikt no  $E'$ ,  $E''$  un  $\tan \delta$ . Gan  $\tan \delta$ , gan  $E''$  izmanto, lai bez stiklošanās raksturotu arī citus relaksācijas procesus materiālā: kristāliskās fāzes pārkārtošanos un virknes fragmentu konformācijas maiņu ( $\alpha$ -pāreja), kā arī izmaiņas amorfajā fāzē, t.sk., elementārposmu savstarpējo pagriešanos ( $\beta$ -pāreja) un gala grupu pagriešanos ( $\gamma$ -pāreja) [24-25,32].



3.4.1. att. Fāžu pārejas augsti kristāliskā polimērā

Polioksimetilēns ir tipisks lineārs polimērs bez sānu grupu atzarojumiem. Tā zemo  $T_{st}$  galvenokārt nodrošina lokanās oksimetilēna  $-(O-CH_2)-$  vai oksietilēna  $-(O-CH_2-CH_2)-$  grupas, kas veidojas polimerizācijas laikā un ir atkarīgas no sintēzē izmantotā monomēra. Izmantojot trioksānu ar 1,3- dioksolānu,  $T_{st}$  ir pie  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , savukārt ko-polimēra sintēzē, izmantojot gan 1,3 –dioksolānu, gan dioksepānu,  $T_{st}$  ir pie  $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$  [85-86].

Kā norādīts vairāku autoru darbos [35,55,60,87-88], POM ir izteiktas divas pārejas,  $\alpha$  un  $\gamma$ , savukārt  $\beta$ -relaksācijas pāreju novērot ir grūtāk augstās kristāliskuma pakāpes dēļ. Darbā izmantotajiem abiem POM kopolimēriem  $\gamma$ -relaksācijas pārejas maksimumi atšķiras par  $3\text{ }^{\circ}\text{C}$ , skatīt 3.4.2. (a) att. P3 ir mazāka kristāliskuma pakāpe, līdz ar to tam ir nedaudz augstāks ķēžu kustīgums, un līdz ar to arī augtāka  $\gamma$  pāreja. Lai gan abu POM kristāliskuma pakāpes ir augstas 67 % (P3) un 70 % (P9), abu POM gadījumā tiek novērota zemas intensitātes  $\beta$ -pāreja diapazonā  $-14\text{ }^{\circ}\text{C}$  līdz  $9\text{ }^{\circ}\text{C}$  (skat. 3.4.2. (b) att.) ar maksimumu pie  $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Temperatūru diapazonā no  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  līdz  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  notiek  $\alpha$ -relaksācijas procesi, kuri kā jau bija gaidāms ir intensīvāki P9 gadījumā.



3.4.2. att. Zuduma moduļa vērtības-stiklošanās pārejas (a) un zuduma leņķa tangens (b) izejas komponentēm

Etilēna  $\alpha$ -oktēna kopolimēru gadījumā atšķirībā no POM, temperatūru diapazonā  $-100^{\circ}\text{C}$  līdz  $100^{\circ}\text{C}$ , novēro tikai  $\alpha$ - un  $\beta$ -relaksācijas pārejas, jo EOK  $\gamma$ -pāreja, kas galvenokārt saistās ar  $\text{CH}_2$  un  $\text{CH}_3$  grupu pagriešanos, notiek zem  $-120^{\circ}\text{C}$  [25,32,89]. Ņemot vērā, ka atšķirībā no polioksimetilēna EOK satur ievērojami augstāku amorfās fāzes daudzumu, tā  $\beta$ -relaksācijas pārejas intensitāte arī ir izteiktāka, īpaši E38, kura  $T_{st}$  ir par  $27^{\circ}\text{C}$  zemāka nekā E17 (E38  $T_{st}$  ir pie  $-46^{\circ}\text{C}$ , bet E17 pie  $-19^{\circ}\text{C}$ ), kam par iemeslu lielāks heksilatزارojumu skaits, kas nodrošina augstāku segmentu mobilitāti. Turklāt novērojama atšķirīga EOK relaksāciju pāreju pīķu forma, tas ir, E17 raksturojas ar lēzenāku pīķi un ar diviem maksimumiem pie  $-8^{\circ}\text{C}$  un  $43^{\circ}\text{C}$  (3.4.2. (b) att.), bet E38 ir izteikts pīķis pie  $-40^{\circ}\text{C}$ . Šāda pīķu formu maiņa E17 gadījumā norāda uz to, ka relaksācijas procesi noris vienā temperatūru diapazonā ( $\alpha$ - un  $\beta$ -pārejas), un to ietekmē heksilatزارojumu satura samazināšanās, tas ir, kristāliskās daļas palielināšanās [31-32]. E38 gadījumā par  $\alpha$ -pāreju spriest var nedaudz, tikai to, ka tās sākums ir  $21^{\circ}\text{C}$ , bet pārejas maksimums netiek novērots, jo šī elastomēra gadījumā virs istabas temperatūras ( $25^{\circ}\text{C}$ ) sākas kušanas process.

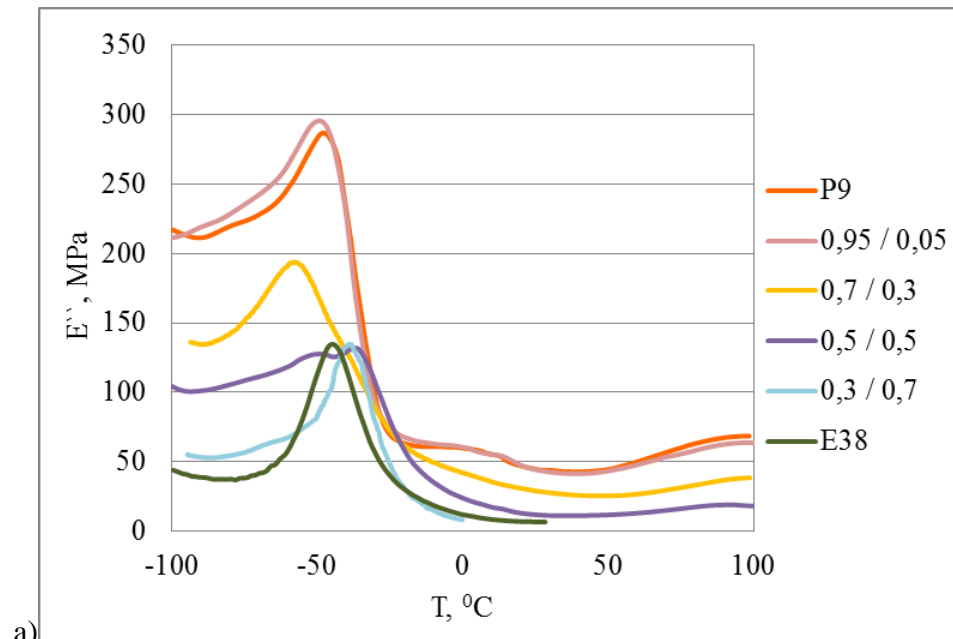
Kompozīciju  $E''(T)$  un  $\tan \delta(T)$  sakarībās (3.4.3. un 3.4.4. att.) var novērot relaksācijas pārejas, kas ir raksturīgas abām komponentēm. Palielinot EOK saturu, kompozīcijās novērotās relaksācijas pārejas intensitātes izmainās, attiecīgi EOK raksturīgās palielinās, bet POM atbilstošās samazinās. Kopumā tās atrodas starp izejas komponentēm. Šādas intensitāšu

izmaiņas ietekmē komponentu proporcionālie sastāvi, jo izmainās amorfās un kristāliskās fāzes attiecība kompozīcijās, kā bija konstatēts DSK daļā ( 3.2. un 3.3 tabulās).

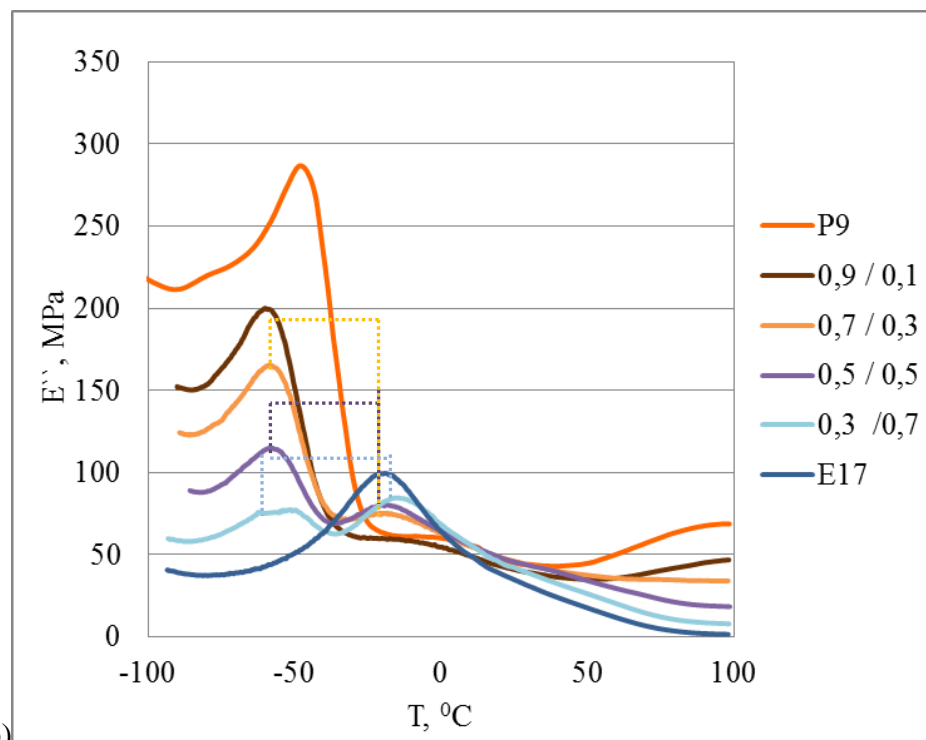
Paralēli intensitātes izmaiņām novēro kompozīcijas abu komponentu relaksācijas pāreju pārklāšanos, kas traucē izvērtēt gan katras komponentes relaksācijas pārejas izmaiņas, gan komponentu ietekmi vienai uz otru. Par iemeslu tam ir abu komponentu tuvās relaksāciju pārejas vērtības, tas ir, pārklāšanos novēro POM  $\gamma$ -pārejā un  $\beta$ -pārejā ar E38  $\beta$ -pāreju, kā arī E17  $\beta$ -pārejā ar POM  $\beta$ -pāreju.

Neskatoties uz relaksācijas pāreju pārklāšanos, zināmas tendences kompozīcijās var izšķirt un no fāžu stiklošanās pārejas temperatūru izmaiņām var spriest par komponentu savietojamību. Kā redzams 3.4.3. attēlā, POM  $T_{st}$  nobīdās zemāku temperatūru virzienā, pat par 11 °C (P9E17 0,9/0,1 kompozīcijai). Turklāt tajā pašā laikā EOK  $T_{st}$  nobīdās nedaudz augstāku temperatūru virzienā. Šādas pīķu attālināšanās liecina par abu komponentu heterogēno dabu, it īpaši E17 saturošajās kompozīcijās, kur izmaiņas salīdzinājumā ar izejas komponentēm raksturīgajām vērtībām ir no 64 % (P9E17 0,7/0,3) līdz 73 % (P9E17 0,3/0,7).

Vienlaikus redzams, ka pie līdzīga izejas komponentu satura (P9 E38 0,5/0,5 kompozīcijā), POM  $T_{st}$  ir mazāk izteikta un nobīdās par 2 °C augstāku temperatūru virzienā, EOK pīķim faktiski nemainoties. Parasti pīķu tuvināšanās un „saplūšana” liecina par komponentu savstarpējo mijiedarbību, tomēr mūsu gadījumā kompozīciju pīķu nobīdes ir nelielas (2 °C). Turklāt jāņem vērā, ka POM un EOK pārejas atrodas ļoti tuvu viena otrai, un EOK pašu par sevi raksturo stiklošanās pāreja, kas noris ievērojami plašākā temperatūras diapazonā nekā POM.



a)

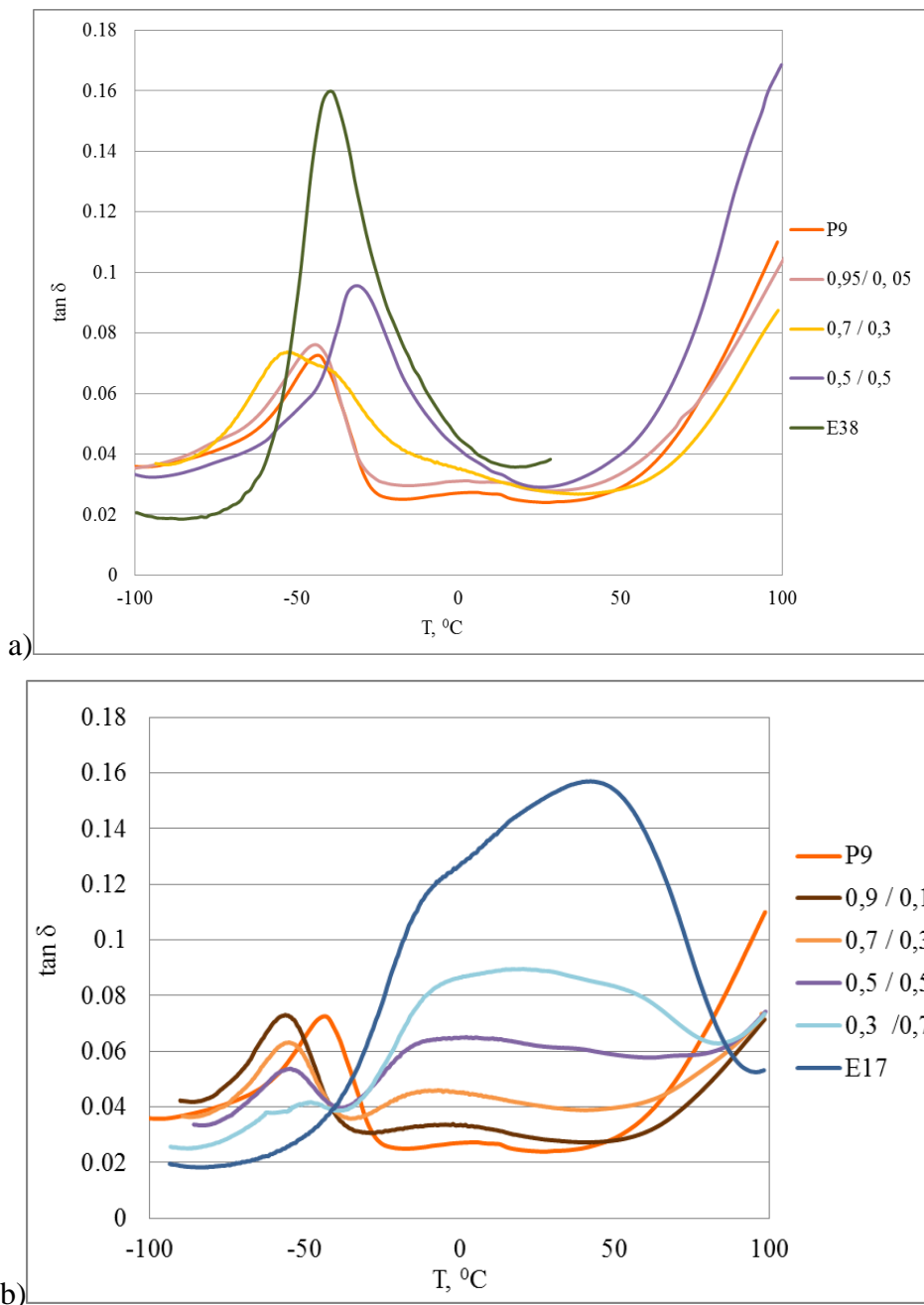


b)

3.4.3. att. POM/EOK kompozīciju zuduma moduļa vērtības

Procesus pētāmo kompozīciju kristāliskajā struktūrā raksturo  $\alpha$ -pāreja (3.4.4. att.), kas E38 saturošo kompozīciju gadījumā, E38 fāzei netiek novērota, kam par iemeslu varētu būt nelielās kristāliskās fāzes saturs. Savukārt POM  $\alpha$ -pāreja E38 saturošajās kompozīcijās sākas pie 50 °C. Turpretim E17 kompozīciju gadījumā, palielinot E17 saturu virs 0,5 m.d.,

novērojams raksturīgais elastomēra relaksācijas pīķis ar maksimumu pie aptuveni 50 °C. Šāda sastāva kompozīcijām tālāk novēro POM  $\alpha$ -relaksācijas pārejas sākumu pie 90 °C, kas POM un POM matricas kompozīcijām novērojams pie 50 °C.

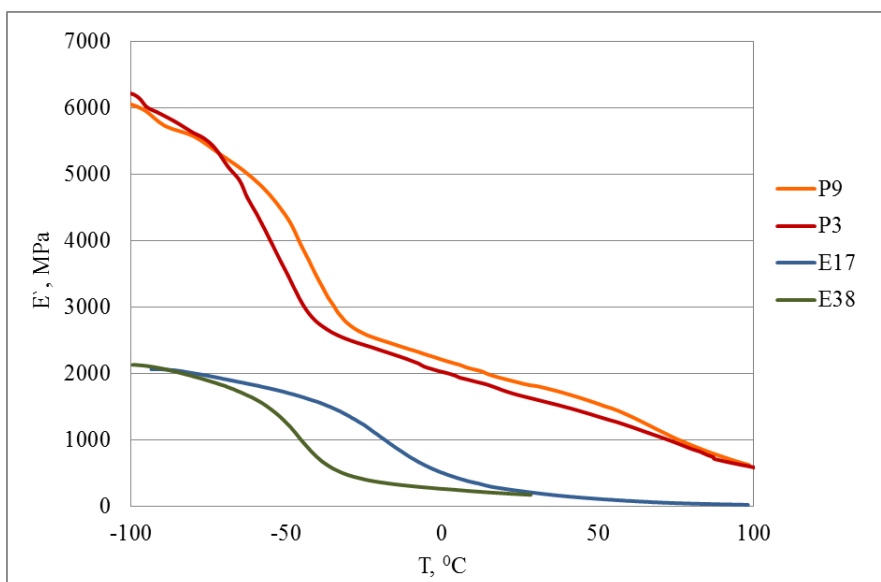


3.4.4. att. POM/EOK zuduma leņķa tangens izmaiņas atkarībā no EOK satura

Tika analizētas arī POM/EOK kompozīciju krājumu moduļa atkarības no temperatūras un sastāva (3.4.5. att). Kā jau bija gaidāms, visaugstākās  $E'$  vērtības pētītajā temperatūru

diapazonā raksturīgas P9, kas ir vidēji par 9 % augstāka nekā P3, īpaši lielas atšķirības novērojamas temperatūras diapazonā no -70 °C līdz -25 °C. Zemākās  $E'$  vērtības raksturīgas abiem elastomēriem, turklāt zem -84 °C to vērtību atšķirība ir niecīga. Temperatūrai paaugstinoties, tiek sasniegts E38 stiklošanās pārejas apgabals, un tā  $E'$  vērtības aizvien vairāk sāk atšķirties no E17  $E'$  vērtībām, lielākās izmaiņas (par ~920 MPa) novērojamas pie -35 °C.

POM/EOK kompozīciju  $E'(T)$  sakarības izvietojas starp izejas komponentu raksturīgajām sakarībām; kā piemērs 3.4. tabulā parādītas P9E38  $E'$  izmaiņas pie dažādām temperatūrām. Iepriekš minētās tendences, ka POM ir augstākas  $E'$  vērtības, un kompozīciju  $E'$  vērtības atrodas starp izejas komponentēm, saglabājas visā pētītajā temperatūras diapazonā. Attiecībā pret izejas POM lielākās  $E'$  izmaiņas novēro EOK, turklāt konstatēts, ka šīs izmaiņas kļūst lielākas, palielinoties temperatūrai, ja pie -35 °C EOK  $E'$  atšķiras no POM  $E'$  par 80 %, tad pie 20 °C temperatūras šīs atšķirības pieaug līdz pat 99 %. Vienlaicīgi palielinoties temperatūrai, ievērojami lielākas (>78 %)  $E'$  procentuālās izmaiņas ir EOK, sistēmām ar līdzīgu izejas komponentu saturu un EOK matricas kompozīcijām, kamēr POM un POM matricas kompozīcijām  $E'$  procentuālās izmaiņas saglabājas 45-55 % robežās.



3.4.5. att. Izejas komponentu krājuma moduļa izmaiņas atkarībā no temperatūras

P9 E38 kompozīciju krājuma moduļa izmaiņas atkarībā no temperatūras

EOK, m.d.	krājuma modulis, MPa						krājuma moduļa izmaiņas, MPa*	krājuma moduļa izmaiņas, %**
	-35 °C	-20 °C	-10 °C	0 °C	20 °C	40 °C		
0	3031	2520	2370	2220	1916	1705	1326	44
0,05	2723	2282	2111	1937	1639	1428	1295	48
0,1	2397	1985	1814	1678	1399	1201	1196	50
0,2	2063	1670	1540	1397	1144	969	1094	53
0,3	1741	1423	1298	1198	1065	960	781	45
0,5	1459	809	669	572	440	339	1120	78
0,7	638	239	165	121	100	45	593	93
1	616	112	56	34	13	10	606	98

\* starpība starp  $E'$  pie 40 °C un  $E'$  pie -35 °C

\*\* procentuālās izmaiņas  $E'$  pie 35 °C -  $E'$  pie 40 °C starpība attiecināta pret  $E'$  pie -35 °C

#### Secinājumi

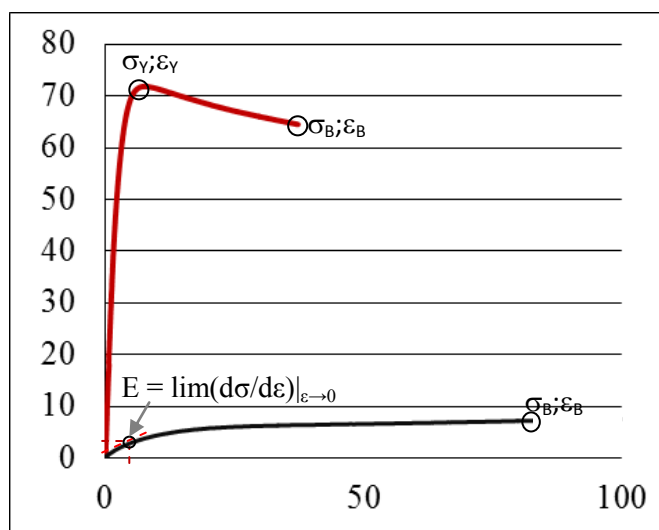
1. P9 stiklošanās temperatūra pārsniedz P3 stiklošanās temperatūru, kam par iemeslu varētu būt gan kristāliskuma pakāpe, gan sintēzē izmantotais ko-monomērs.
2. EOK stiklošanās pārejas temperatūras atšķiras par 27 °C, ko galvenokārt ietekmē ko-monomēra saturs, tas ir, E38 ir zemāka  $T_{st}$  nekā E17.
3. Palielinot EOK saturu kompozīcijās, novēro izejas komponentu fāžu stiklošanās pāreju attālināšanos, kas liecina par komponentu nesavietojamību, it īpaši E17 saturošajās kompozīcijās.
4. POM/EOK kompozīcijās novēro relaksācijas procesu pārklāšanos, galvenokārt POM  $\beta$ -pāreju ar abu EOK  $\beta$ -pārejām.
5.  $E'$  vērtības pētītajā temperatūras diapazonā ir augstākas POM, kamēr izgatavoto kompozīciju  $E'$  vērtības atrodas starp izejas komponentu  $E'$  vērtībām.

#### 3.5. Mehāniskās īpašības

Mehāniskas slodzes ietekme uz pētāmajiem kompozīciju materiāliem tika izvērtēta gan lieces un stiepes, gan triecienvēda slogojumos.

### 3.5.1. Stiepe

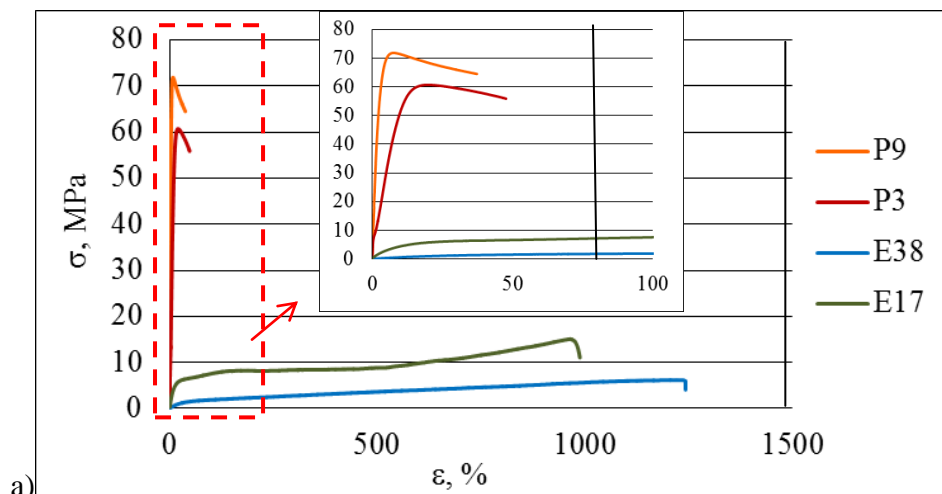
No paraugu stiepes stiprības – deformācijas diagrammas (skat. 3.5.1.1. att.) tiek noteiktas materiālu svarīgākās stiepes īpašības, kā tecēšanas spriegums ( $\sigma_y$ ), tecēšanas deformācija ( $\varepsilon_y$ ), sagraušanas spriegums ( $\sigma_B$ ), sagraušanas deformācija ( $\varepsilon_B$ ) un elastības modulis  $E = \lim(d\sigma/d\varepsilon)|_{\varepsilon \rightarrow 0}$  [24].



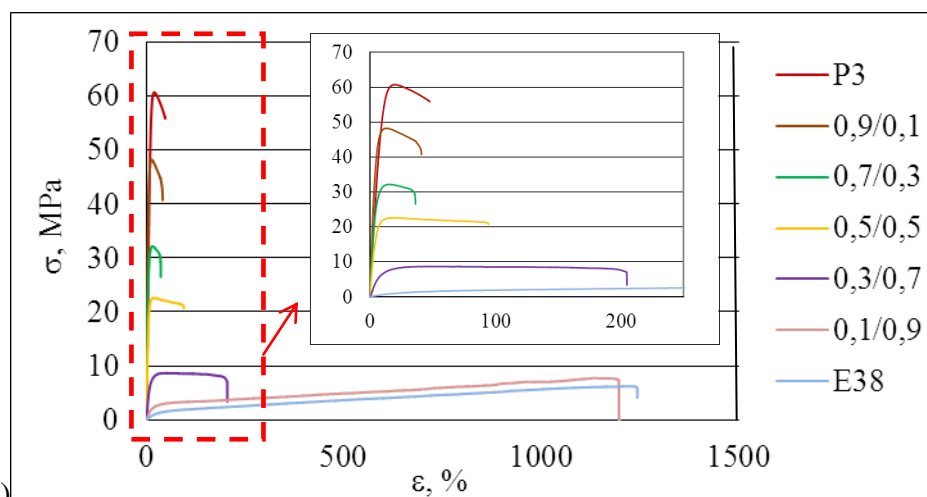
3.5.1.1. att. Svarīgākie nosakāmie parametri, kas nosakāmi stiepes stiprības- deformācijas diagrammās

Izejas komponentu raksturīgās stiepes stiprības – deformācijas diagrammas parādītas 3.5.1.2. (a) attēlā, kur redzamas, ka POM raksturojas ar ievērojami augstākām sprieguma vērtībām un zemākām deformācijām. POM pēc tecēšanas maksimuma sasniegšanas ar pieaugošu intensitāti polimērā līdz ar superelastīgo deformāciju norisinās neatgriezeniskā plastiskā deformācija, kas noved pie materiāla sagrūšanas. Tajā pašā laikā EOK pēc elastīgās deformācijas vienlaikus noris superelastīgā un plastiskā deformācija līdz superelastīgā deformācija sasniedz savu maksimālo vērtību (makromolekulām ir galvenokārt izstieptas konformācijas), pēc kuras deformācijas gaitu līdz sagrūšanai pie  $\sigma_B$  un  $\varepsilon_B$  pamatā nosaka plastiskā deformācija.

Elastības modulis POM gadījumā ir 25 reizes (salīdzinot ar E17) un 341 reizes (ar E38) lielāks.



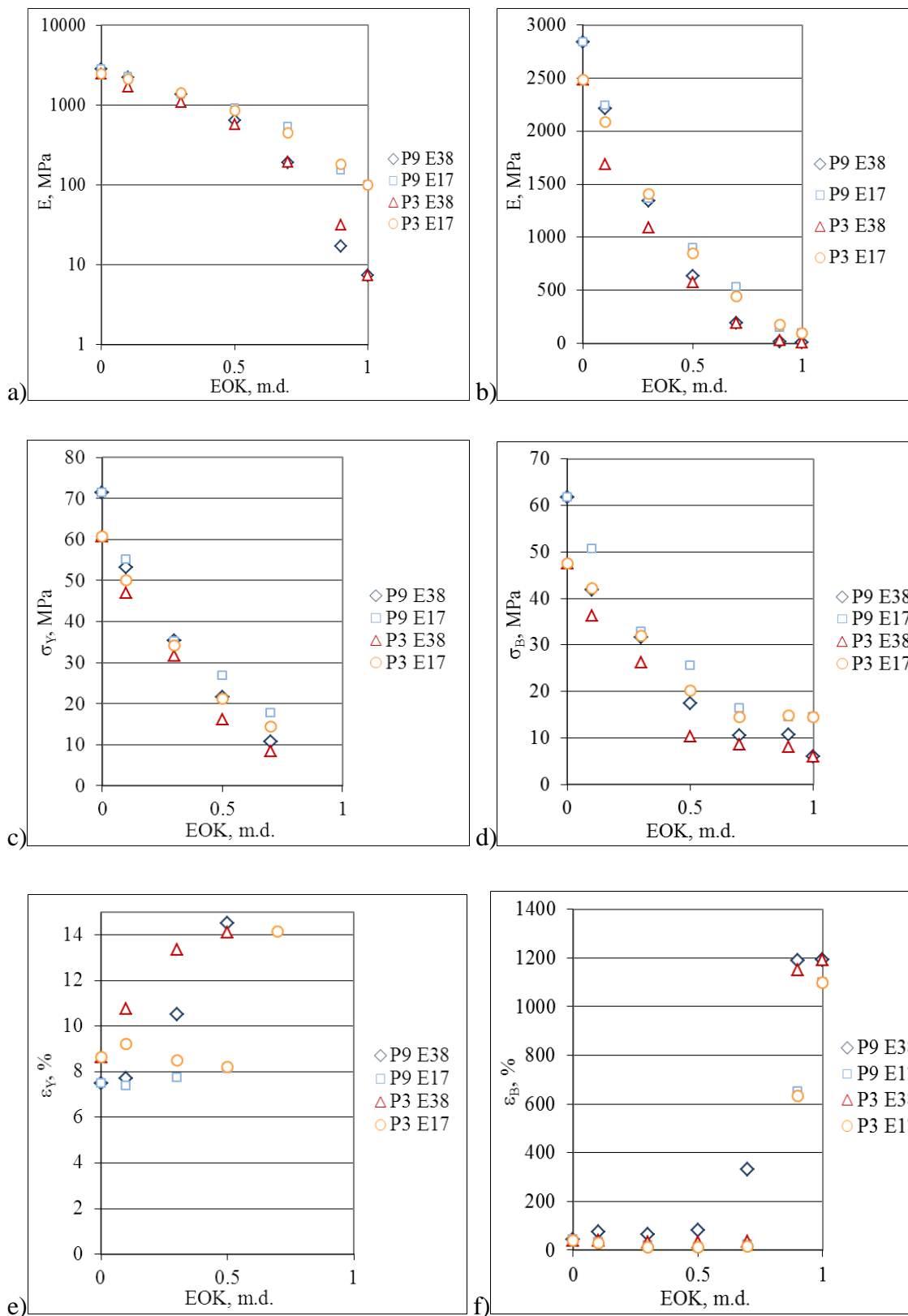
a)



b)

3.5.1.2. att. Raksturīgās stiepes  $\sigma(\epsilon)$  līknes POM un EOK (a) un to kompozīcijām (b)

Kā jau bija sagaidāms, kompozīciju  $\sigma$ - $\epsilon$  līknes ir starp izejas komponentu raksturīgajām (3.5.1.2. (b) att.). Modificējot POM ar EOK, samazinās kompozīcijas elastības modulis, sprieguma vērtības un palielinās deformācijas. Šo tendenci ietekmē izejas komponentu daba (t.sk., kristāliskuma pakāpe), kā arī to proporcionālās attiecības. Piemēram (3.5.1.3. att.), ievadot 0,1 m.d. E38 POM, tecēšanas deformācija kompozīcijām ar P3 palielinās par 24 %, bet kompozīcijām ar P9 tikai par 3 %, turpretim tāda pat satura vairāk kristāliskā elastomēra (E17) ievadīšanas efektivitāte ir mazāka, attiecīgi,  $\epsilon_y$  P3 gadījumā palielinās par 6 %, bet P9 gadījumā būtiski nemainās.



3.5.1.3. Elastības moduļa (a,b), tecēšanas sprieguma (c), sagraušanas sprieguma (d), tecēšanas deformācijas (e) un sagraušanas deformācijas (f) vērtības POM/EOK kompozīcijām atkarībā no EOK satura

Vienlaicīgi, līdz ar elastomēra daudzuma palielināšanu kompozīcijā samazinās tecēšanas maksimumam vērtība, kas kompozīcijām pie EOK satura 70 % faktiski vairs nav novērojams. Elastomēra ievadīšana ietekmē arī pētāmo sistēmu sagraušanas rādītājus: efektīvāks POM  $\varepsilon_B$  modificēšanā ir E38, kura ietekme īpaši spilgti izpaužas kompozīcijā P9E38 0,9/0,1, kuras  $\varepsilon_B$  palielinās par 72 %, kamēr kompozīcijās ar E17 novēro  $\varepsilon_B$  vērtību samazināšanos (par 24 %). Tikmēr novēro  $\sigma_B$  samazināšanos, it īpaši ar E38 modificētajām kompozīcijām, piemēram 0,9/0,1 kompozīcijām par 24 % (ar P3) un 32 % (ar P9), salīdzinot ar izejas POM  $\sigma_B$  vērtību. Salīdzinājumam ar E17 modificēto kompozīciju  $\sigma_B$  samazinās par 11 % un 18 % (attiecīgi P3 un P9 0,9/0,1 kompozīcijām). Šādas kompozīciju stiprības - deformācijas vērtību izmaiņas ietekmē struktūras rādītāji, t.sk., kristāliskuma pakāpe. Līdz ar to 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, salīdzinot arī ar P3E17 kompozīcijām.

Kompozītmateriālu elastiskās īpašības var modelēt izmantojot vairākus teorētiskos modeļus (*Foigta, Reisa un Kenera* [90]). Izvērtējot SEM rezultātus, darbā pētīto kompozīciju elastisko īpašību radītāji tika aprakstīti pēc Kenera teorētiskā modeļa, pieņemot, ka matrica ir nepārtraukta ar sfēriskām dispersās fāzes daļiņām. Izmantojot 3.3. vienādojumu tika aprēķināti kompozīciju stiepes elastības moduļa augšējās (pieņemot, ka matrica ir POM) un apakšējās (pieņemot, ka matrica ir EOK) robežvērtības:

$$E = \frac{9K_m G_m}{3K_m + G_m} \quad (3.3.)$$

,kur m – matrica;

K-tilpuma modulis;

G- bīdes modulis.

Tilpuma modulis un bīdes modulis tika aprēķināti, izmantojot 3.4.- 3.5. vienādojumus.

$$K = K_m + \frac{(K_f - K_m)\phi_f}{1 + (1 - \phi_f) \times \frac{K_f - K_m}{K_m + \frac{4}{3} * G_m}} \quad (3.4.)$$

$$G = G_m + \frac{(G_f - G_m)\phi_f}{1 + (1 - \phi_f) \times (G_f - G_m) \frac{6(K_m + 2G_m)}{5G_m(3K_m + 4G_m)}} \quad (3.5.)$$

,kur  $m$ - matrica;

$f$ - dispersā fāze;  $\phi$  – komponentu tilpuma daļa;

$K$ -tilpuma modulis;

$G$ - bīdes modulis.

Lai aprēķinātu gan matricas, gan dispersās fāzes  $K$  un  $G$ , tika izmantoti 3.6.-3.7. vienādojumi.

$$K_m = \frac{E_m}{3(1 - 2\nu_m)} ; K_f = \frac{E_f}{3(1 - 2\nu_f)} \quad (3.6.)$$

$$G_m = \frac{E_m}{2(1 + \nu_m)} ; G_f = \frac{E_f}{2(1 + \nu_f)} \quad (3.7.)$$

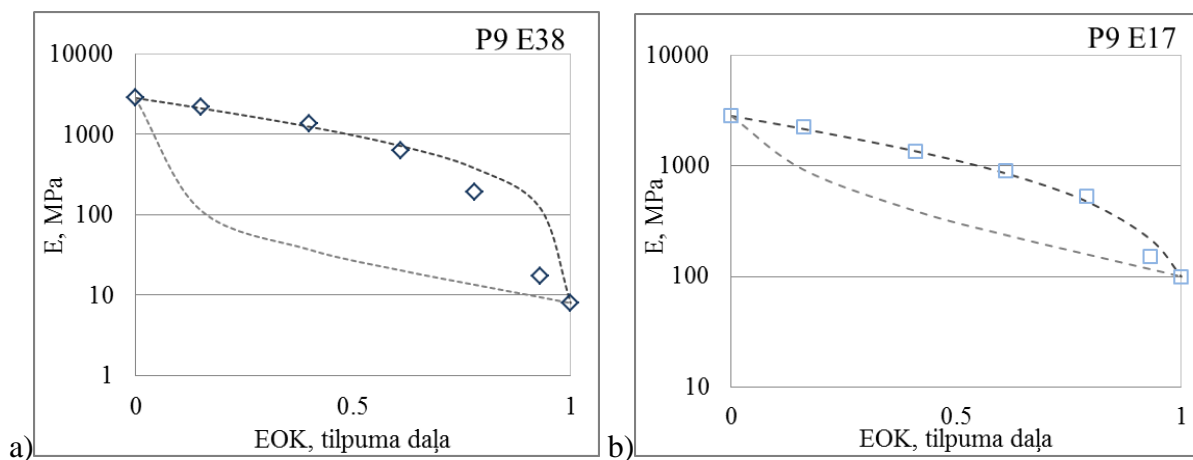
kur  $E$ - komponentes elastības modulis;

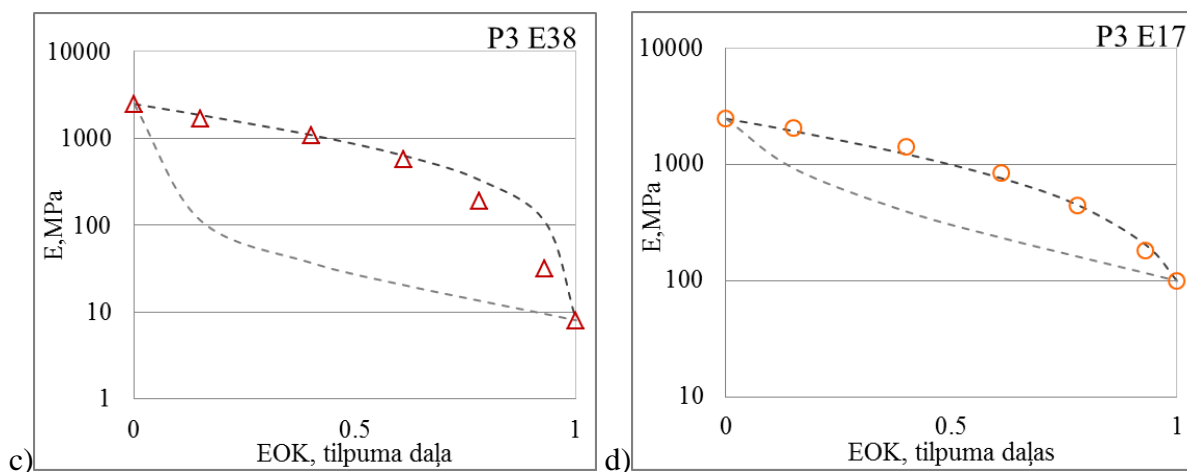
$m$ - matrica;

$f$ - dispersā fāze;

$\nu$ - Puasona koeficients ( P3, P9- 0,35 un E17 un E38- 0,49).

Katrai kompozīcijai eksperimentālās un teorētiskās robežvērtības atspoguļotas 3.5.1.4. a –d att., kur uzskatāmi var redzēt, ka kompozīcijas, kas satur E38 raksturojas ar izteiktāku fāžu pāreju (no 0,61 tilpuma d. (0,5 m.d.) EOK līdz 0,93 tilpuma d. (0,9 m.d.) EOK), salīdzinot ar E17.

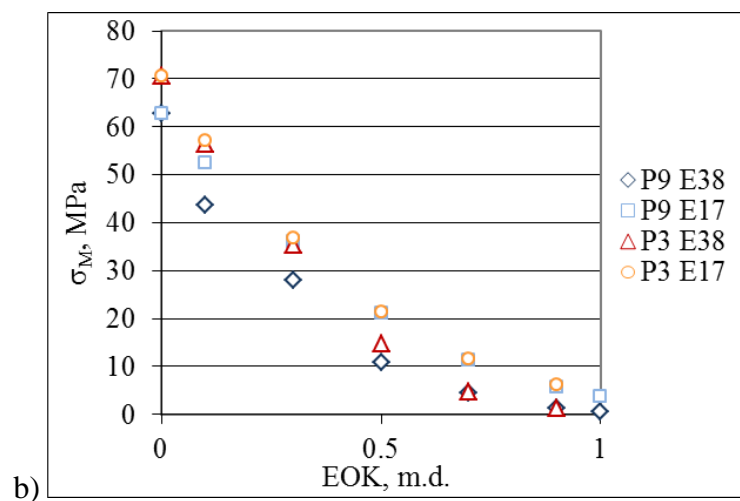
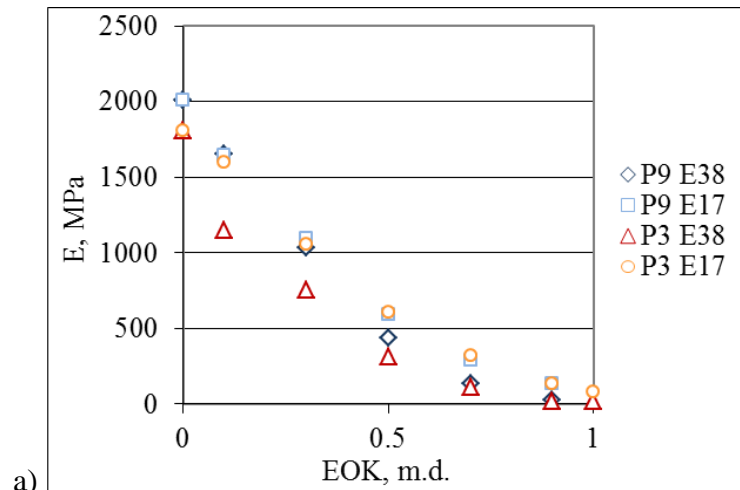




3.5.1.4. att. Elastības moduļu vērtības P9E38 (a), P9E17 (b), P3E38 (c) un P3E17 (d) kompozīcijām atkarībā no EOK tilpuma satura, kur  $\diamond$   $\square$   $\triangle$   $\circ$  – eksperimentālās vērtības, --- teorētiskās robežvērtības saskaņā ar Kerneru modeli

### 3.5.2. Liece

Pēc līdzīgām likumsakarībām mainās POM/EOK kompozīciju lieces stiprības-deformācijas rādītāji (skat. 3.5.2.1. att.). Pievienojot EOK, kompozīciju elastības modulis, tāpat kā maksimālais lieces spriegums, samazinās. Uzskatāmi 3.5.2.1. (b) attēlā redzams, ka pie 0,1 m.d. EOK vislielākais  $\sigma_M$  samazinājums ir P3E38 kompozīcijai (par 44 %), bet P9E38 gadījumā šī parametra samazinājums ir par 19 %. Šāda tendence (ka lielākas vērtību izmaiņas ir P3E38) saglabājas visā kompozīciju diapazonā. Tajā pašā laikā E17 kompozīciju gadījumā lielāks  $\sigma_M$  samazinājums ir P9E17 kompozīcijām, respektīvi pie 0,1 m.d. EOK P9E17 maksimāla sprieguma vērtība samazinās par 23 %, bet P3E17 – 19 %.



3.5.2.1. att. POM/EOK kompozīciju lieces a) elastības moduļa un b) maksimālā sprieguma vērtības atkarība no EOK satura

### 3.5.3. Triecienizturība

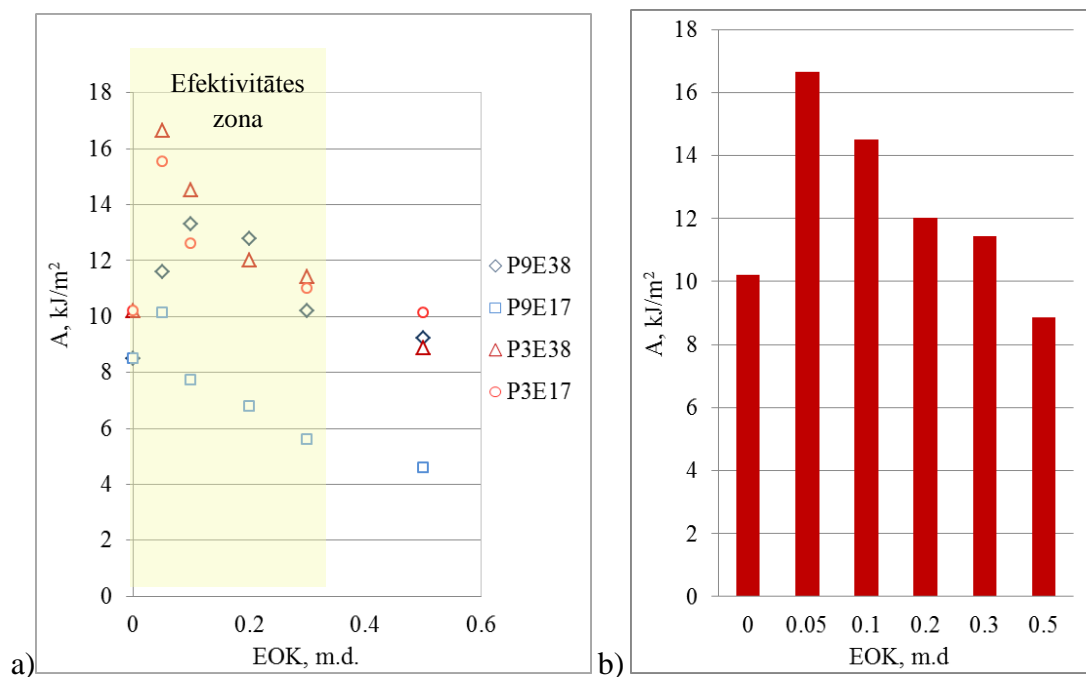
Lai novērtētu etilēna oktēna kopolimēra efektivitāti pētāmo kompozīciju izturības paaugstināšanā pret ātras iedarbības slogošanu, tika izvērtētas „triecienlodzes - plaisas izplatīšanās ceļa” un „absorbētās trieciena enerģijas - plaisas izplatīšanās ceļa” sakarības gan krītošā svāra, gan laterālu triecienu režīmos istabas (25 °C) un zem abu komponentu stiklošanās temperatūrām (-160 °C).

### *Šarpī triecienizturība*

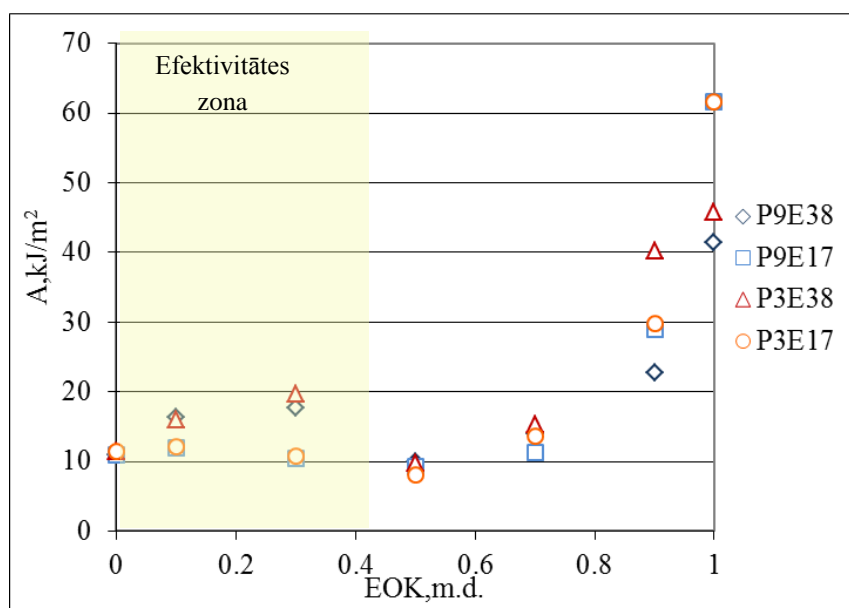
POM/EOK kompozīciju izturība pret ātras iedarbības laterālu sloģošanu tika izvērtēta, izmantojot Šarpī triecienizturības iekārtu. Visu pārbaudīto paraugu, izņemot POM, triecienizturība bija lielāka nekā iekārtas sloģošanas kapacitāte, līdz ar to triecienizturības eksperiments tika veikts  $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperatūrā (zem abu komponentu  $T_{st}$ , kas tika konstatētas DMTA rezultātos (3.4. nodaļa)) bez iegriezuma un istabas temperatūrā ( $T_{ist} 25 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) ar iegriezumu (C tipa), tādejādi dodot iespēju modelēt virsmas plaisu ietekmi uz kompozīta izturību.

Kopumā istabas temperatūrā POM un tā matricas kompozīcijām ar EOK saturu līdz 0,5 masas daļām raksturīga trauslā sagraušana. Jāpiemin, ka POM izteikta sprādzienvēda sagrūšana, kas ar EOK ievadīšanu samazinās. Sekojoši 0,5/0,5 kompozīcijām jau tiek novērota daļējā sagraušana. Palielinot EOK saturu vēl vairāk, kompozīciju triecienizturība pie izmantotajiem eksperimenta nosacījumiem ( $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; paraugi ar iegriezumu) kļūst lielāka par iekārtas maksimālo sloģošanas kapacitāti. Tajā pašā laikā  $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$  novēro visu pētīto kompozīciju trauslo sagrūšanu, jo kā tika iepriekš minēts, tā noris zem abu komponentu relaksācijas pārejas temperatūrām, respektīvi, gan POM, gan EOK atrodas stiklveida stāvoklī.

Pētāmo kompozīciju triecienizturība gan istabas (3.5.3.1. att.), gan  $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$  (3.5.3.2. att.) temperatūrās, tāpat kā stiepes un lieces īpašības, lielā mērā ir atkarīga no izejas komponentu struktūras, it īpaši fāžu pārejas diapazonā. Kompozīcijām ar EOK saturu no 0,3 līdz 0,5 triecienizturības vērtības ir viszemākās, un atrodas tuvu, vai ir zem izejas POM vērtībām. Savukārt pie neliela elastomēra satura novēro tā efektivitātes zonu, proti, triecienizturības vērtības palielinās līdz ar EOK ievadīšanu, it īpaši P3E38 kompozīcijām (3.5.3.1. (b) att.)



3.5.3.1. att. Triecienizturības vērtības POM/EOK kompozīcijām (a) un P3E38 kompozīcijai (b) istabas temperatūrā atkarībā no EOK satura

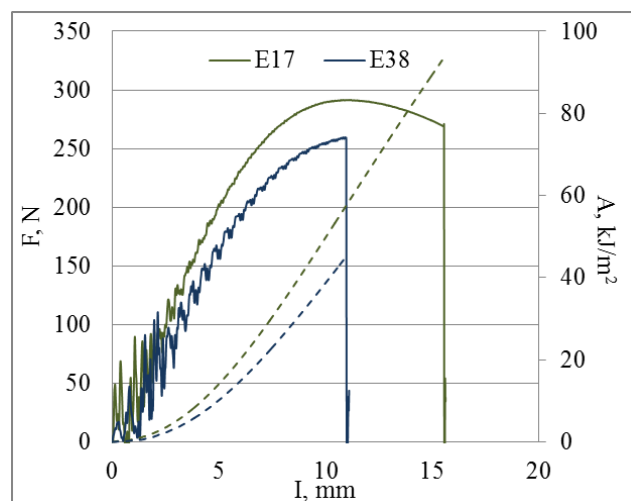


3.5.3.2. att. Triecienizturība vērtības POM/EOK kompozīcijām -160 °C atkarībā no EOK satura

Lai veiktu detalizētāku triecienizturības analīzi, tika izmantoti  $T_{ist}$  iegūtie rezultāti, kuri mainījās ievērojami plašākā diapazonā atkarībā no elastomēra pievienošanas, salīdzinot

ar -160 °C iegūtajiem. Uzskatāms gadījums ir POM triecienizturība: -160 °C pētījumā abu izmantoto POM triecienizturības vērtības savstarpēji būtiski neatšķiras, savukārt istabas temperatūrā novēro, ka P3 triecienizturība ir par 20 % augstāka, salīdzinot ar P9, jo kā tika konstatēts gan DSK, gan DMTA rezultātos, P3 ir mazāk kristālisks.

Izvērtējot darbā izmantoto abu EOK triecienizturību -160 °C, pretēji gaidītajam novēro, ka E17 ir augstākas triecienizturības, kā arī deformācijas un spēka vērtības (3.5.3.3. att.), kam par iemeslu var būt lokāla uzsilšana trieciena rezultātā. Lai gan elastomēru siltumvadāmība ir salīdzinoši ir zema, tomēr, savstarpēji salīdzinot, novērojams, ka E17, kas ir ar lielāku kristāliskuma pakāpi, raksturo arī lielāks siltumvadāmības koeficients (E17 tas ir 1,4 reizes lielāks nekā E38). Līdz ar to iespējams, ka E17 gadījumā lokālā uzsilšana eksperimenta laikā ir lielāka, tādēļ tā triecienizturība ir lielāka nekā amorfākajam E38.



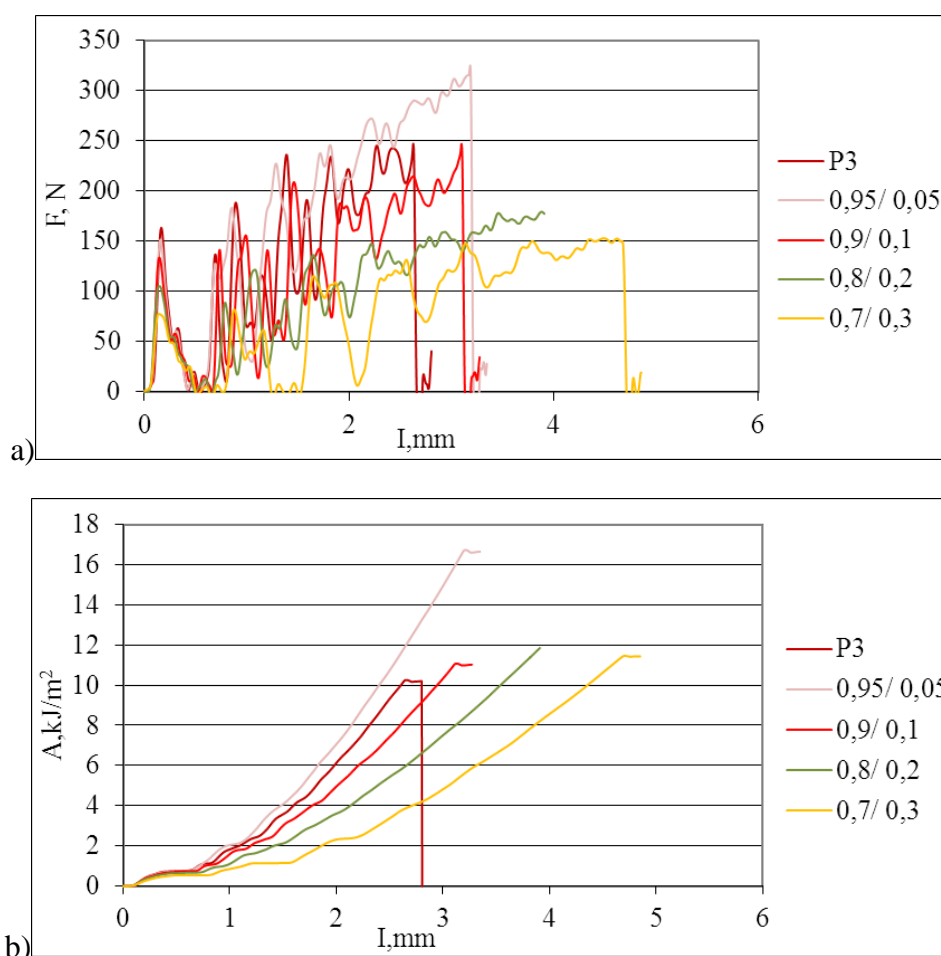
3.5.3.3. att. E17 un E38 spēka – deformācijas (---) un triecienizturības-deformācijas (—) sakarība pie -160 °C

Pētāmajām POM matricas kompozīcijām raksturīgas jau pavisam citas iezīmes. Kā jau bija gaidāms no iepriekšējām mehānisko īpašību izmaiņu tendencēm, kompozīcijas ar E17 uzrāda nedaudz mazākas triecienizturības vērtības. Lielāku efektivitāti POM triecienizturības modificēšanā parāda E38, it īpaši kombinācijā ar mazāk kristālisks P3, piemēram, ievadot 0,05 m.d. elastomēra, P3E38 triecienizturība  $T_{ist}$  palielinās par 39 %, tajā pašā laikā P9 kompozīciju gadījumā, triecienizturības pieaugums ir par 12 % zemāks (27 %). Jāatzīmē, ka salīdzinājumā ar P3E38 0,95/0,05 fāžu pārejas kompozīcijai P3E38 0,7/0,3 novēro spēka

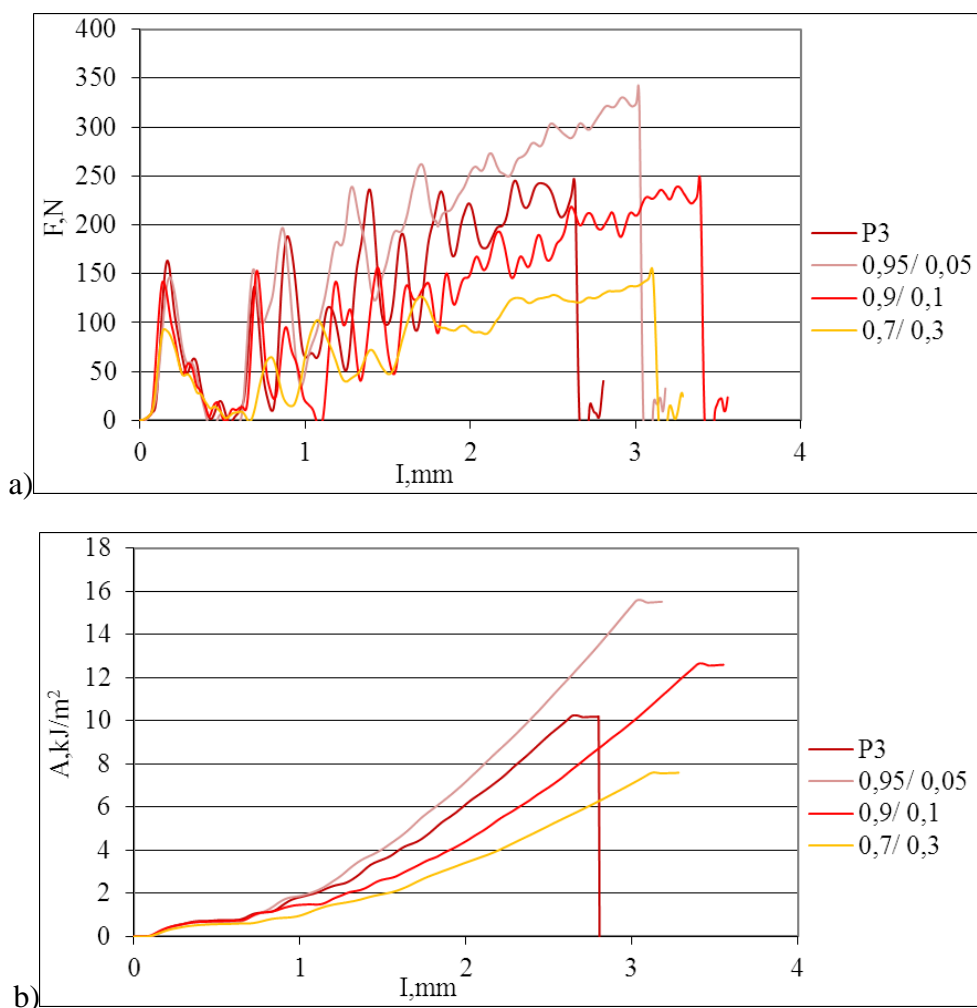
vērtību samazināšanos par 54 %, bet deformācijas vērtību palielināšanos tikai par 47 %, kas gala rezultātā noved pie triecienizturības vērtību samazināšanās par 31%.

3.5.3.4. un 3.5.3.5. (a) un (b) attēlā parādītās „triecienslodzes-plaisas izplatīšanās ceļa” un „absorbētās trieciena enerģijas-plaisas izplatīšanās ceļa” sakarības istabas temperatūrā, kas uzskatāmi atspoguļo arī EOK veida ietekmi kompozīcijās. Palielinoties elastomēra saturam, novēro plaisas izplatīšanās ceļa  $I$  un triecienizturības palielināšanos, bet spēka  $F$  vērtību samazināšanos. Abu EOK gadījumā 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).

Novērtējot sakarības  $F(I)$  sākumposmu, novēro, ka EOK ievadīšana nedaudz samazina svārstības, kas liecina par to, ka plaisas izplatīšanās materiālā ir vienmērīgāka.



3.5.3.4. att. Spēka-deformācijas (a) un triecienizturības-deformācijas (b) līknes P3E38 kompozīcijām istabas temperatūrā

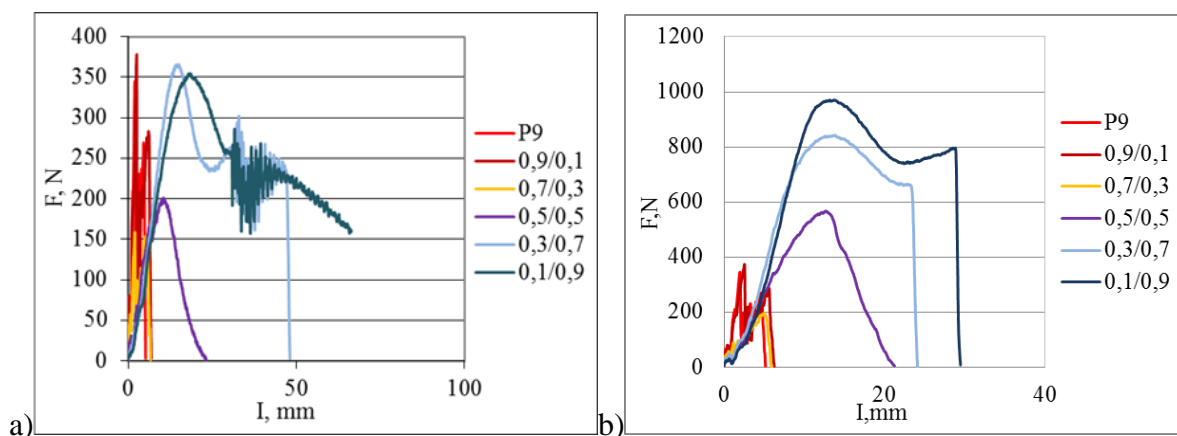


3.5.3.5. att. Spēka-deformācijas (a) un triecienizturības-deformācijas (b) līknes P3E17 kompozīcijām istabas temperatūrā

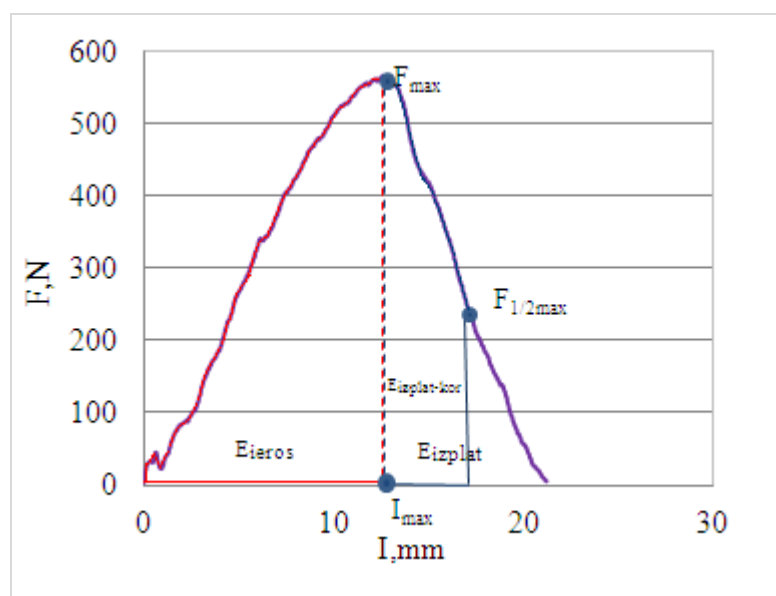
#### Krītošā svara metode

Istabas temperatūrā noteiktās krītošā svara triecienizturības „enerģijas - deformācijas” un „spēka - deformācijas” sakarības P9 kompozīciju gadījumā atspoguļotas 3.5.3.6. attēlā. Analizējot šīs sakarības, iespējams iegūt informāciju par pirmajām plaisas veidošanās pazīmēm (lokālo ekstrēmu intensitāte sakarības sākotnējā posmā), plaisas ierosināšanas enerģiju ( $E_{ier}$ ), plaisas tālākās izplatīšanās enerģiju ( $E_{izpl}$ ) kā starpību no enerģijas procesa beigās un  $E_{ier}$  ( $E_{izpl} = E_{kop} - E_{ier}$ ), kā arī koriģētu  $E_{izpl-kor}$ , kas vienāda ar parauga absorbēto enerģiju pēc trieciena spēka divkāršas samazināšanās pēc maksimuma punkta sasniegšanas (3.5.3.7. attēlā). Enerģijas korekcija veikta, lai izvairītos no rezonanses svārstību izraisītajiem

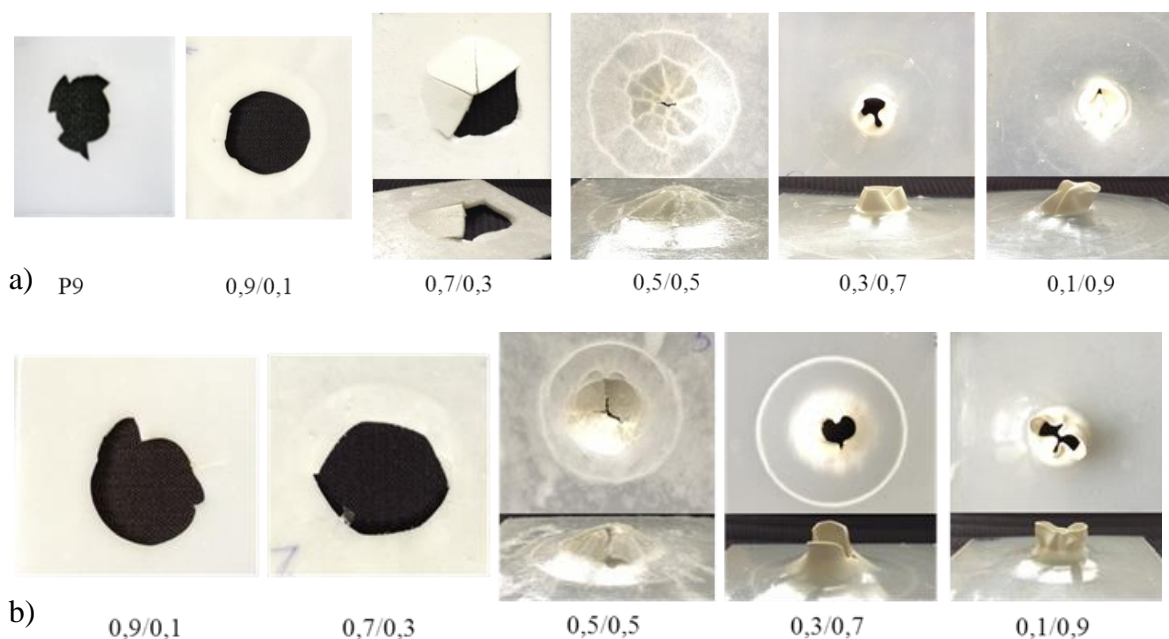
efektiem materiāla superelastīgo īpašību dēļ. Kā parādīts 3.5.3.6. attēlā rezonanses svārstību dēļ aprēķināta ir kompozīciju ar 0,7 un 0,9 m.d. EOK beigu vērtību noteikšana.



3.5.3.6. att. Krītošā svara spēka- deformācijas sakarības P9E38 (a) un PE17 (b) atkarībā no EOK saturā



3.5.3.7. att. Krītošā svara triecienizturības raksturīgā līkne un nosakāmie parametri – plaisas ierosināšanas  $E_{ieros}$  (sarkanā kontūra), plaisas tālākas izplatīšanās enerģija  $E_{izplat}$  (punktotais lauks) un standartizēta  $E_{izplat-kor}$  līdz standartizētai sagraušanai (zilā kontūra)



3.5.3.8. att. Kompozīciju krītošā svara deformācijas rakstura maiņa P9E38 (a) un P9E17 (b) atkarībā no EOK satura

Kā redzams 3.5.3.8. att., palielinot EOK saturu līdz 0,1 m.d., novēro trauslo sagrūšanu, bet ar mazāku plaisāšanas tendenci, salīdzinot ar POM. Pie lielākiem elastomēra saturiem notiek sagrūšanas rakstura maiņa, izteiktāka kļūst tecēšana par ko liecina deformācijas konusa izveidošanās un tā augstuma palielināšanās. Līdz ar to ir lietderīgi apskatīt pētāmo kompozīciju „spēka - deformācijas” sakarības trīs diapazonos: POM matricas diapazonā (kompozīcijas ar elastomēra saturu līdz 0,1 m.d.), pārejas diapazonā (kompozīcijas ar elastomēra saturu no 0,3 - 0,5 m.d.) un EOK matricas diapazonā (kompozīcijas ar elastomēra saturu virs 0,5 m.d.). Visas pētāmās kompozīcijas raksturo sarežģīts deformācijas veids. 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 noved līdz parauga galīgam, bieži vien sprādzieneveida, 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 strukturāli deformācija noris vienmērīgāk. Palielinoties EOK saturam, nozīmīgāks kļūst arī plaisas izplatīšanās enerģijas komponentes ieguldījums pētāmo kompozīciju triecienizturībā. Sagraujot POM kompozīcijas ar elastomēra saturu 0,7 un 0,9 m.d., ievērojama trieciena enerģijas daļa tiek absorbēta

pateicoties pieaugošajam tecēšanas deformācijas komponentes īpatsvaram, ko nepārprotami apliecina 3.5.3.8. att. parādītās sagrauto paraugu fotogrāfijas, kā arī  $E_{ier}$  un  $E_{izplat-kor}$  vērtību salīdzinājums, kas parādīts 3.5. tabulā.

3.5.tabula

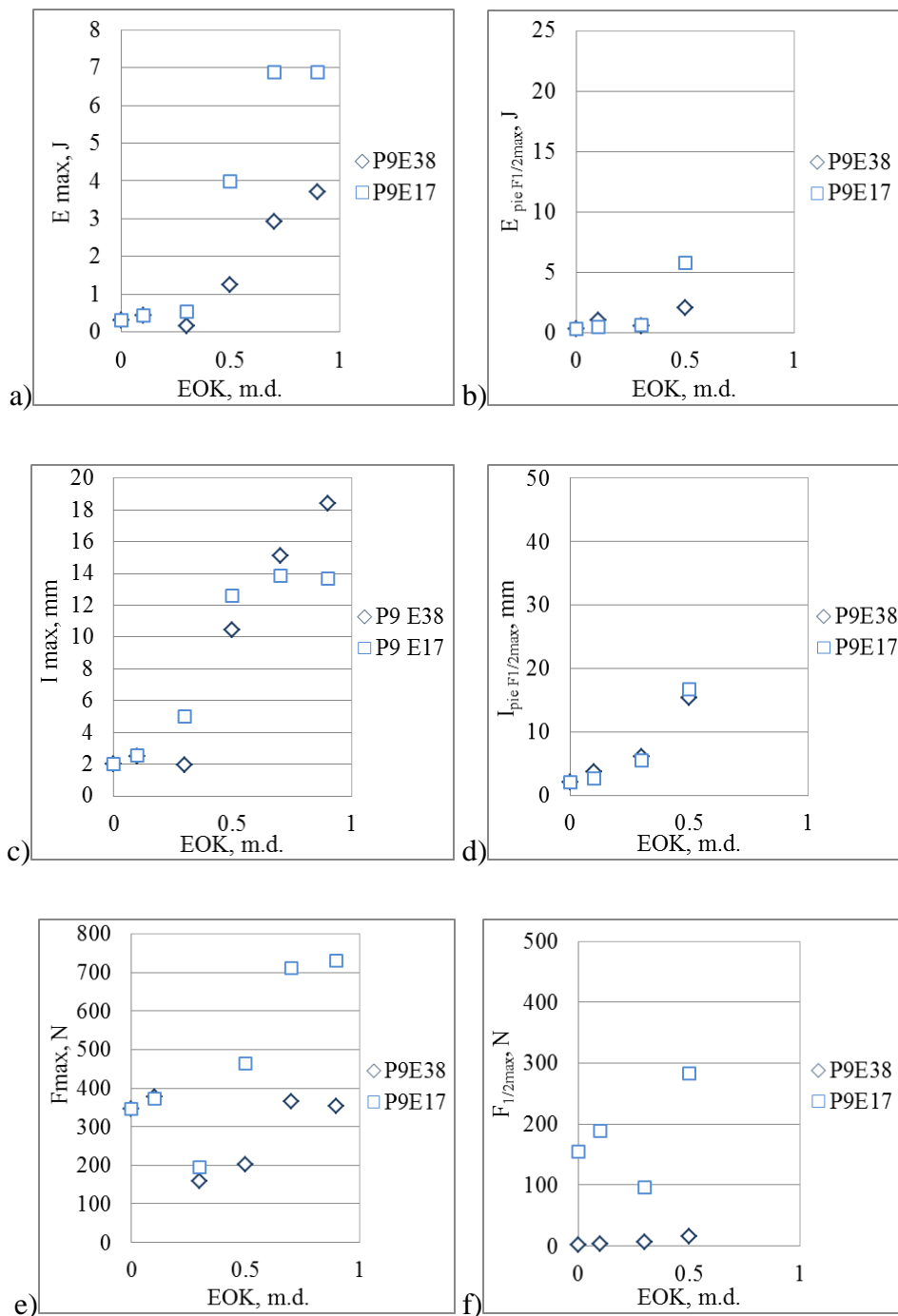
POM/EOK kompozīciju plaisas ierosināšanas enerģija un koriģēta izplatīšanās enerģija

EOK , m.d.	$E_{ier}$ , J		$E_{izplat-kor}$ , J		$E_{ier}$ īpatsvars, %	
	E38	E17	E38	E17	E38	E17
0	0,3	0,3	0,03	0,03	90	90
0,1	0,4	0,5	0,04	0,04	92	91
0,3	0,2	0,5	0,02	0,11	90	83
0,5	1,2	4	1,11	2,39	53	62
0,7	2,9	6,9	3,09	7,28	49	49
0,9	3,7	6,9	3,29	7,44	53	48

Detalizētāki izvērtējot 3.5. tabulas datus, redzams, ka POM plaisas ierosināšanas enerģija ir neliela (0,3 J), bet ar EOK satura palielināšanu kompozīcijā tā būtiski palielinās. Ja pie 0,1 m.d. EOK plaisas ierosināšanas enerģija neatkarīgi no  $\alpha$ -oktēna satura, palielinās 1,4-1,7 reizes, tad pie liela elastomēra satura  $E_{ier}$  palielinājums ir vairāk kā 10-20 reizes. Līdz ar elastomēra pievienošanu pieaug arī plaisas izplatīšanās enerģija, kamēr tās pieauguma temps ir aptuveni desmitkārtīgi lielāks salīdzinājumā ar  $E_{ier}$  izmaiņām, kas ļauj spriest, ka EOK ievadīšana galvenokārt palielina plaisas izplatīšanās enerģiju materiālā. Būtiski atzīmēt, ka E17 saturošo kompozīciju  $E_{ier}$  un  $E_{izplat-kor}$  vērtības ir augstākas nekā atbilstošajām POM kompozīcijām ar E38, kam par iemeslu visdrīzāk ir fakts, ka triecienizturība ir integrāls rādītājs un ir atkarīga gan no trieciena spēka, gan deformācijas. Kā parādīts 3.5.3.9. att. POM kompozīcijas ar E17 raksturojas ar ievērojami augstākām triecienslodzes  $F$  vērtībām, bet tikai nedaudz mazākām deformācijas  $I$  vērtībām nekā kompozīcijas ar E38, kam par iemeslu ir E17 ievērojami lielākais stingums (E17 elastības modulis ir vairāk kā 10 reizes lielāks nekā E38) pie salīdzinošas deformējamības (E38 sagraušanas pagarinājums ir par 25 % lielāks nekā E17). Šīs atšķirības arī nosaka to, ka pie dotā parauga biezuma kopējā triecienizturība lielāka ir E17 saturošajām kompozīcijām.

Veicot detalizētāku krītošā svara triecienizturības rādītāju pie  $F_{max}$  un  $F_{1/2max}$  analīzi, redzams, ka izteiktāka  $\alpha$ -oktēna grupu satura ietekme uz spēka un deformācijas vērtībām ir EOK matricas kompozīcijām (3.5.3.9. att.), kamēr POM matricas kompozīciju sagraušanu pamatā nosaka dominējošās augsta moduļa komponentes daba. Neskatoties uz to, arī pie

neliela EOK satura novēro zināmu spēka un deformācijas vērtību pieaugumu salīdzinājumā ar izejas POM: piemēram, kompozīcijām ar 0,1 m.d. E38 vai E17  $F_{max}$  vērtības palielinās par 9 %, bet  $I_{max}$  vērtības palielinās par 21 %.



3.5.3.9. att. Krītošā svara triecienizturības enerģijas pie  $F_{max}$  (a), enerģijas pie  $F_{1/2max}$  (b), deformācijas pie  $F_{max}$  (c), deformācijas pie  $F_{1/2max}$  (d),  $F_{max}$  (e) un  $F_{1/2max}$  (f) vērtības P9/EOK kompozīcijām atkarībā no EOK satura

## Secinājumi

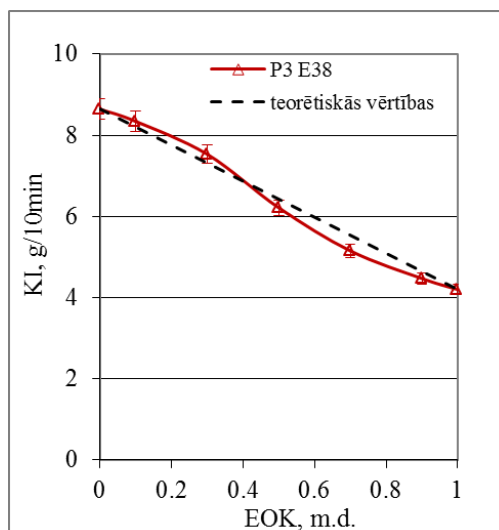
1. POM modificēšana ar EOK samazina kompozīciju elastības moduli, sprieguma vērtības un palielina deformāciju.
2. P9 kompozīcijām, it īpaši ar E17, ir raksturīgas augstākas stiepes un lieces elastības moduļi, stiepes tecēšanas un sagraušanas spriegumu, kā arī lieces maksimālā sprieguma vērtības.
3. POM/EOK kompozīciju eksperimentālās elastības moduļi vērtības iespējams prognozēt, izmantojot Kenera teorētisko modeli.
4. Mainoties matricai, novēro fāžu pāreju, kas E38 gadījumā notiek plašākā diapazonā, salīdzinājumā ar E17 saturošajām sistēmām.
5. 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). Arīdzan EOK pievienošana, it īpaši E17 saturošajās P9 sistēmās, nodrošina arī krītošā svara triecienizturības uzlabošanu, it sevišķi elastomēra matricas sistēmās.

### 3.6. Reoloģiskās īpašības

Kompozīciju kausējumu reoloģiskās īpašības ir noteicošās komponentu savietošanas procesā un tāpēc spēj lielā mērā ietekmēt kompozīta struktūru un mehāniskās īpašības. Ņemot vērā, ka E38 uzrādīja lielāku efektivitāti triecienizturības uzlabošanā, it īpaši kompozīcijās ar P3, tika veikta padziļināta P3E38 kompozīciju reoloģisko īpašību analīze kapilāras tecēšanas, stacionāras rotācijas un oscilējošu svārstību režīmos.

P3E38 kompozīciju kausējuma indekss (3.6.1. att.) tika eksperimentāli noteikts 190 °C un pie 2,16 kg slodzes; teorētiskās vērtībās tika aprēķinātas pēc maisījuma likuma.

Kompozīciju *KI* vērtības diapazonā no 0 līdz 0,4 EOK masas daļām ir virs teorētiskajām (pozitīva nobīde), kamēr, palielinot EOK saturu, *KI* samazinās un ir zem teorētiskajām vērtībām (negatīva nobīde), it īpaši pie 0,7 EOK m.d. Šādas *KI* izmaiņas liecina par kompozīciju heterogenitāti ar fāžu pārejas diapazonu no 0,3 līdz 0,7 EOK m.d.



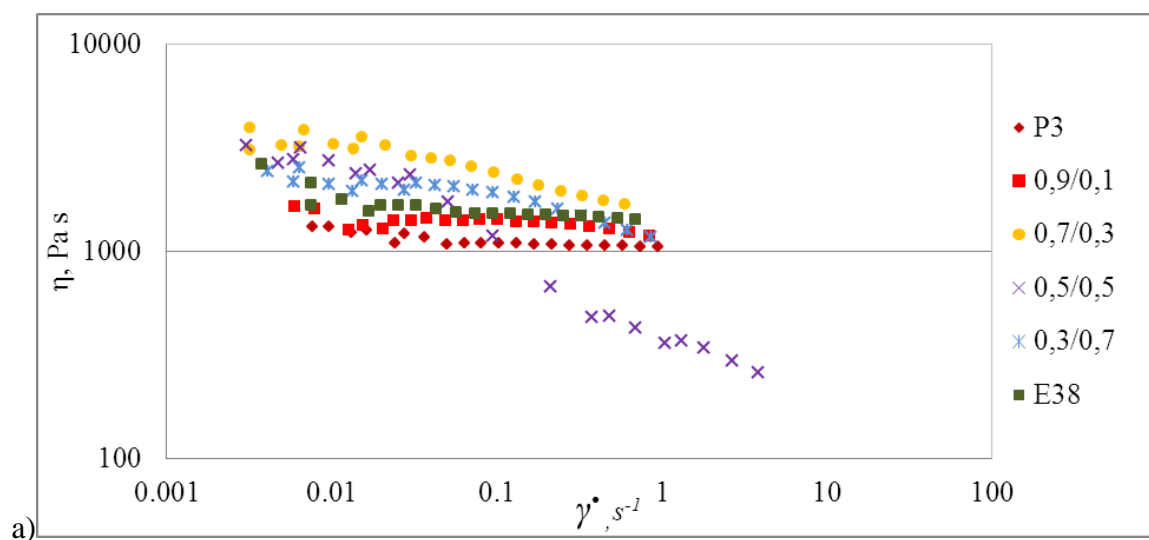
3.6.1. attēls. Kausējuma indekss P3E38 kompozīcijām

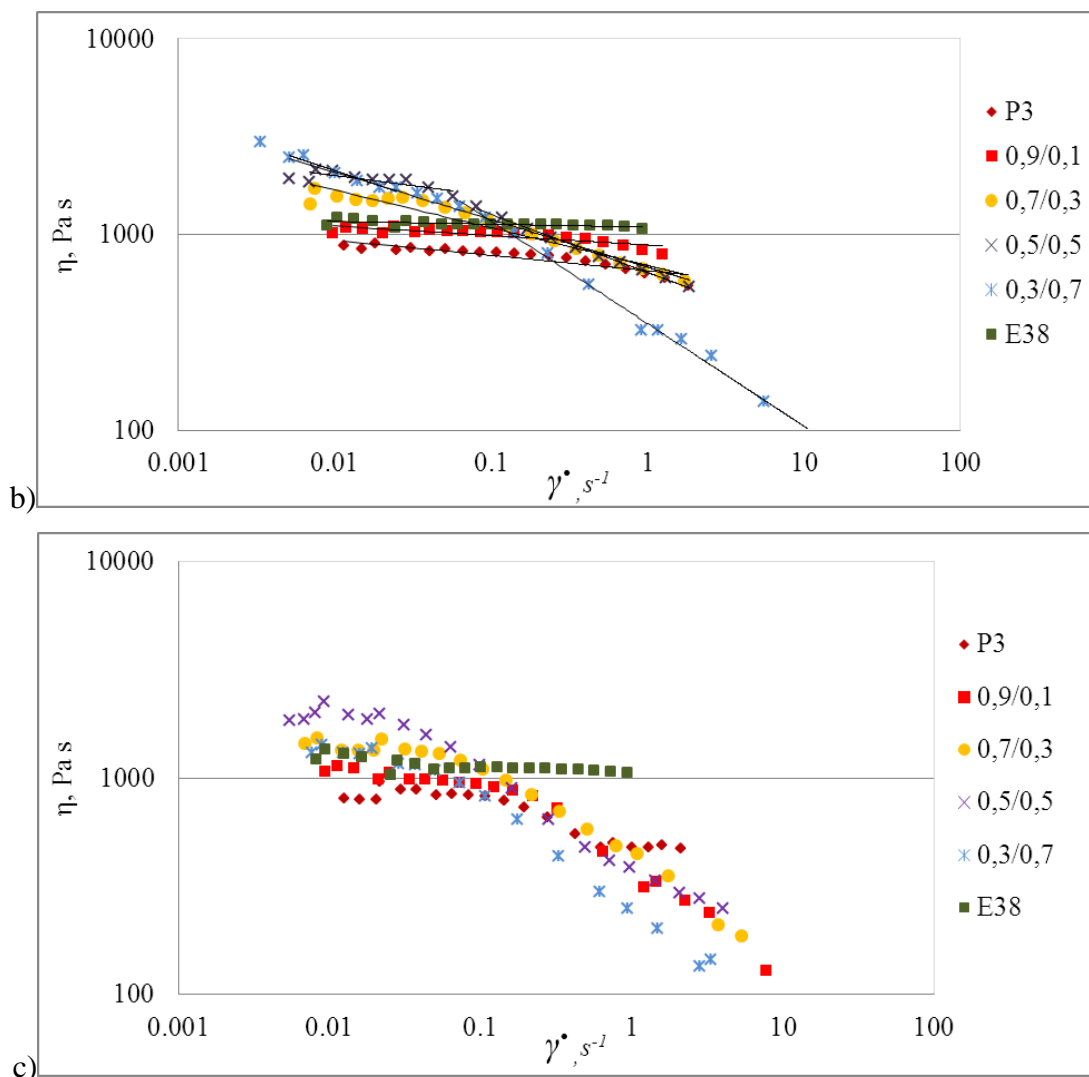
No kausējuma indeksa vērtībām var spriest par kompozīciju viskozitātēm (tās vērtība ir apgriezti proporcionāla kausējuma indeksa vērtībai), savukārt viskozitāte raksturo komponentu mijiedarbību un savietojamību. Darbā [91] secināts, ka pozitīva viskozitātes nobīde liecina par komponentu savstarpējo mijiedarbību pie maziem bīdes ātrumiem: tas novērots arī pētāmajām kompozīcijām ar lielu EOK saturu, turpretī negatīva nobīde liecina par komponentu vāju komponentu savietojamību. Pozitīvā un negatīvā viskozitātes nobīde var būt saistīta ar komponentu viskozitātes attiecībām. Ja matricas komponentei tā ir mazāka, salīdzinot ar disperso fāzi, tiks novērota negatīva nobīde.

Paralēli *KI* eksperimentiem kompozīcijām tika pētītas reoloģiskās īpašības stacionāras rotācijas un oscilējošos režīmos ar rotācijas viskozimetru konfigurācijā plakne - plakne pie trijām dažādām temperatūrām (180 °C, 190 °C, 200 °C). Oscilējošajā režīmā ir iespējams izvērtēt materiāla viskozi elastīgo īpašību rādītājus, t.sk., krājumu moduli  $G'$  (raksturo materiālā glabāto ķīmisko, starpmolekulāro un citu saišu enerģiju, kas atkarīga gan no saišu stiprības, gan to skaita), zudumu moduli  $G''$  (raksturo materiālā notiekošos enerģijas disipācijas/izkliedēšanās procesus iekšējās berzes spēku ietekmē, kuri ir atkarīgi no mijiedarbojošos saišu skaita), komplekso moduli (krājumu moduļa un zudumu moduļa vektoriālo summu), zudumu leņķi (kas raksturo materiāla uzglabātās enerģijas un disipācijas rezultātā izkliedētās enerģijas savstarpējo attiecību). Savukārt stacionāras rotācijas režīmā plašā bīdes ātrumu spektrā bija iespējams noteikt materiāla viskozitāti, bīdes spriegumu un

bīdes deformāciju. Tika izvērtēta iepriekš minēto reoloģisko rādītāju atkarība no kompozīciju sastāva.

Kompozīciju viskozitāte ( $\eta$ ) ievērojami mainās, palielinoties bīdes ātrumam ( $\dot{\gamma}$ ), kas dažādās temperatūrās stacionāras rotācijas režīmā logaritmiskajās koordinātās atspoguļotas 3.6.2. a-c attēlos. Kopumā redzams, ka gan izejas komponentu, gan visu pētāmo kompozīciju viskozitāte, pieaugot bīdes ātrumam, monotoni samazinās. Vērojama viskozitātes anomālija. Svarīgi atzīmēt, ka atsevišķu kompozīciju ar līdzīgu izejas komponentu saturu (pārejas apgabalā) viskozitātes samazinājums, pieaugot bīdes ātrumiem, ir lielāks. Šo kompozīciju viskozitātes pie maziem bīdes ātrumiem ir augstākas nekā izejas polimēriem, bet, palielinoties bīdes ātrumam, notiek to straujāka samazināšanās, nekā izejas polimēriem raksturīgs. Šādu „reoloģisko uzvedību” var izskaidrot ar dažādu molekulāro savijumu veidošanos procesa sākumā, cauraustu struktūru veidošanos pie līdzīga izejas komponentu satura, bet straujāku kompozīciju struktūras sagraušanu bīdes spēku ietekmē, kas ļoti iespējams ir saistīts ar zemo komponentu savietojamību. Palielinot temperatūru, komponentu nesavietojamības ietekme izpaužas aizvien spilgtāk. Vienlaicīgi ir jāņem vērā, ka paaugstinātā temperatūrā intensīvāka kļūst kompozīciju termooksidatīvās destrukcijas procesu norise.



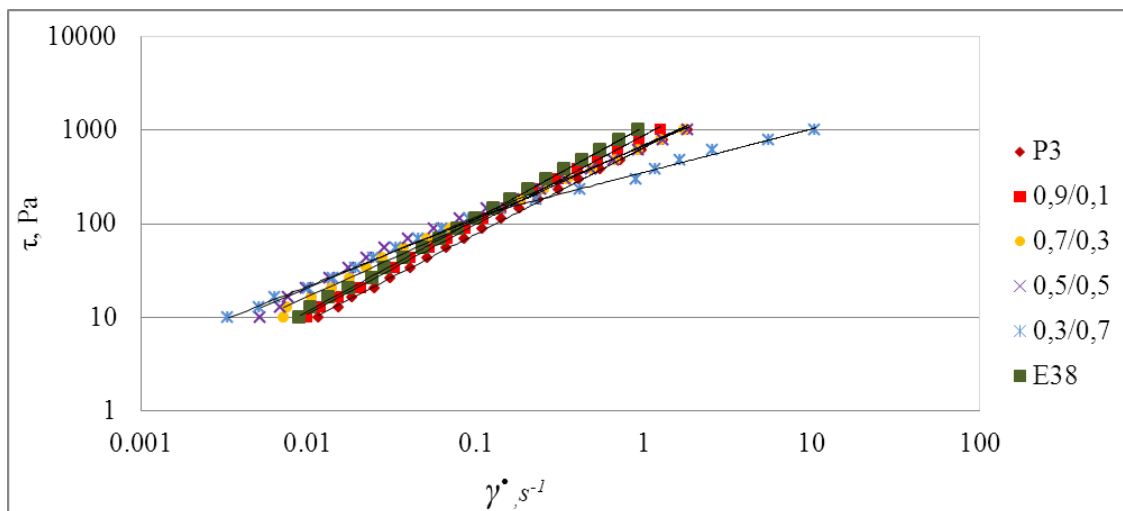


3.6.2. att. Viskozitātes atkarība no bīdes ātruma stacionārā rotācijas režīmā dažādās temperatūrās 180 °C (a), 190 °C (b) un 200 °C (c) POM/EOK kompozīcijām

Pētāmajām kompozīcijām tika arī novērota bīdes spriegumu ( $\tau$ ) gandrīz lineāru palielināšanos atkarībā no bīdes ātruma ( $\dot{\gamma}$ ), kā piemērs 3.6.3. attēlā, atspoguļotas  $\tau(\dot{\gamma})$  sakarības pie 190 °C. Šādas  $\eta$  un  $\tau$  lineāras izmaiņas (noteiktā bīdes ātrumu diapazonā) liecina par polimēru kausējuma plūsmas pseidoplastisko raksturu [24,84]. Bīdes sprieguma  $\tau$  atkarību no bīdes ātruma  $\dot{\gamma}$  pseidoplastiskajā apgabalā apraksta pakāpes vienādojums (3.8. vienādojums):

$$\tau = K \dot{\gamma}^{n_{\text{tec}}} \quad (3.8.)$$

kur  $n_{tec}$  un  $K$  konstantes. Konstantei  $K$  ir sistēmas konsistences mēra jēga, tā skaitliski ir vienāda ar efektīvo viskozitāti normētos apstākļos ( $\dot{\gamma} = 1$ ). Savukārt  $n_{tec}$  – tecēšanas indekss, kas raksturo kausējuma pseidoplastiskumu: Ņūtona šķidrumu gadījumā  $n_{tec} = 1$ , anomāliem šķidrumiem  $n < 1$  [ 24, 84].



3.6.3. att. Bīdes sprieguma atkarība no bīdes ātruma stacionārā režīmā 190 °C POM/EOK kompozīcijām

Izmantojot bīdes spriegumu un bīdes ātruma sakarību, katrai komponentei un to kompozīcijām tika noteiktas tecēšanas indeksa  $n_{tec}$  vērtības 190 °C temperatūrā, kuras apkopotas 3.6. tabulā.

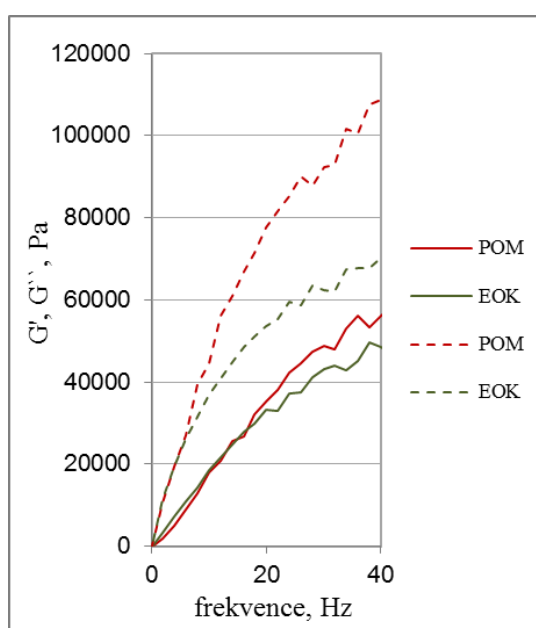
3.6. tabula

P3E38 kompozīciju tecēšanas indeksa  $n_{tec}$  vērtības 190 °C atkarībā no EOK satura

	190 °C
EOK, m.d.	$n_{tec}$
0	0,92
0,1	0,95
0,3	0,72
0,5	0,70
0,7	0,72
1	0,99

Kā jau no viskozitāšu līknēm bija redzams, vislīdzīgākais Ņūtona šķidrumam ir EOK, tas arī raksturoja ar visaugstāko tecēšanas indeksu. Salīdzinājumā ar EOK, POM  $n_{tec}$  vērtības atšķirība ir pavisam neliela – 7 %. Šādas vērtību izmaiņas atkarīgas no kohēzijas enerģijas

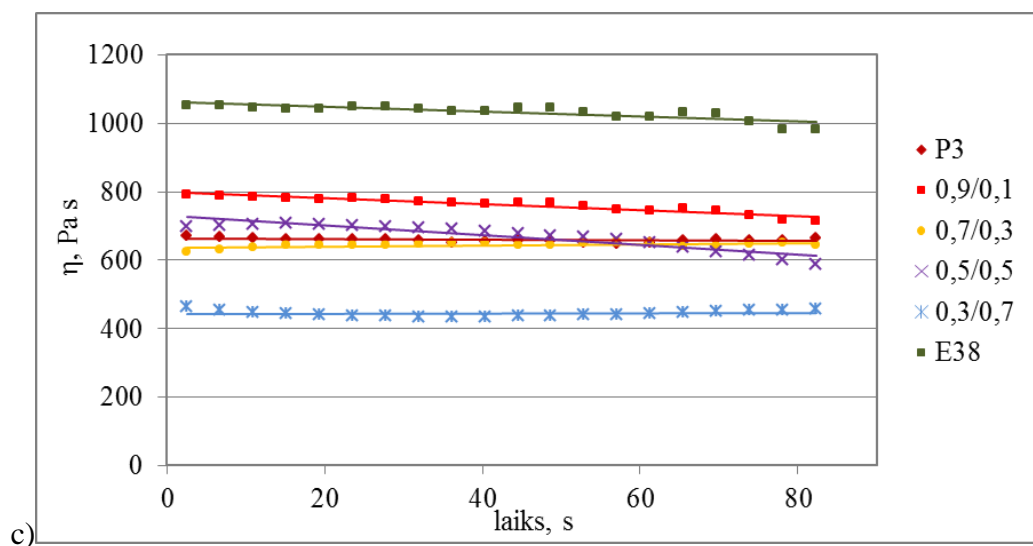
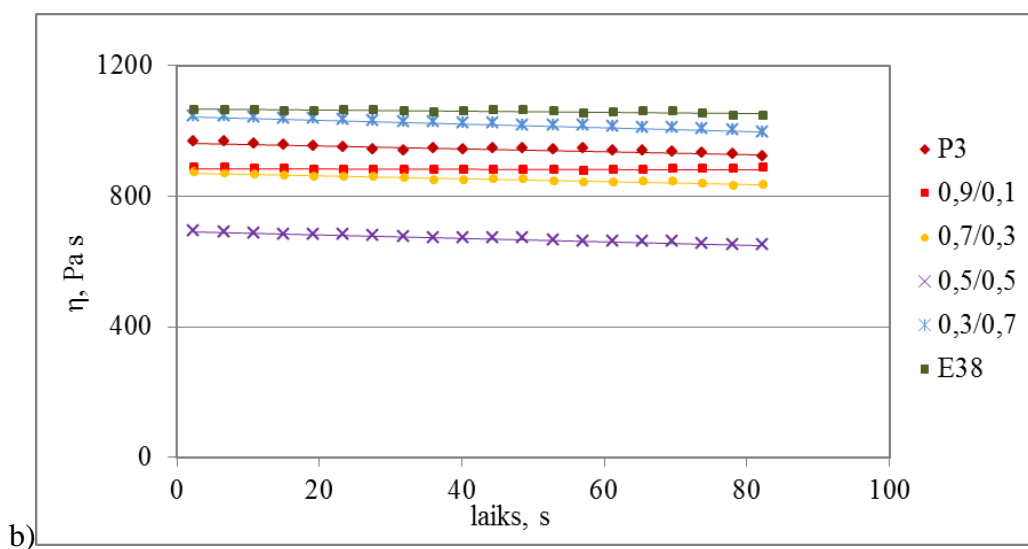
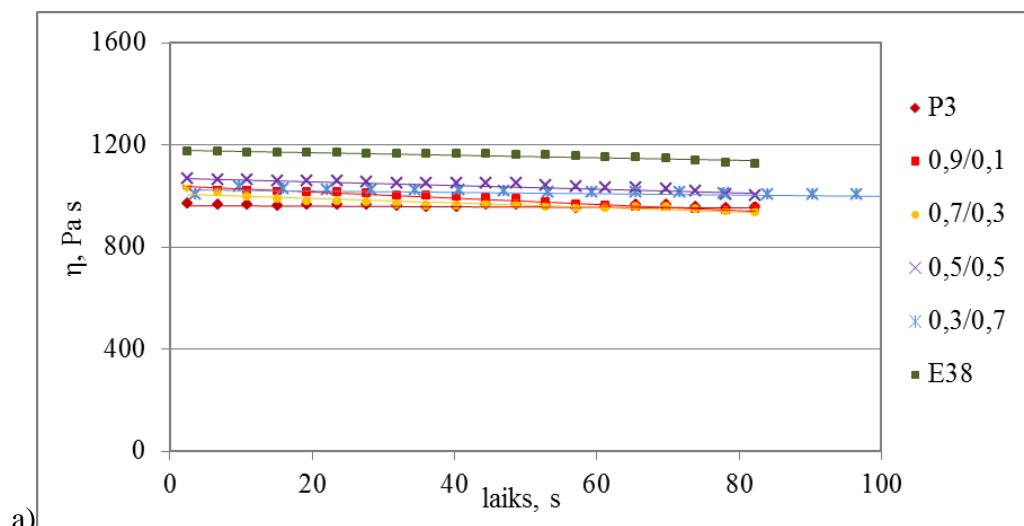
( $U_{koh}$ ), kas raksturo materiāla starpmolekulāro saišu blīvumu. Attiecīgi POM raksturo augstākas  $U_{koh}$  vērtības (10,9 - 12,7 kJ/mol) salīdzinājumā ar EOK ( $U_{koh} = 8,2 - 9,6$  kJ/mol), kas liecina, ka EOK vajadzētu notikt ātrāk struktūras pārvērtībām. Pie augstākām  $U_{koh}$  vērtībām ir lielākas  $G'$  moduļu vērtības. Kā parādīts 3.6.4. att. POM  $G'$  vērtību izmaiņas kopumā ir augstākas nekā EOK vērtības, kas apstiprina, ka kopumā POM viskozitātes izmaiņas atkarībā no bīdes ātruma 190 °C temperatūrā ir mazākas, salīdzinot ar EOK. Tomēr jāatzīmē, ka pieaugot temperatūrai (200 °C), relatīvi straujākas kovalento saišu enerģijas samazināšanās rezultātā POM viskozitāte kļūst jutīgāka pret bīdes ātruma izmaiņām salīdzinājumā ar EOK.



3.6.4. att. Krājuma ( $G'$ ) un zudumu ( $G''$ ) moduļa vērtības oscilējošā režīmā 190 °C P3 un E38

Kompozīcijas ir izteiktāk pseidoplastiskas (izņemot 0,9/0,1), salīdzinot ar izejas komponentēm, jo to kompozīciju  $n_{tec}$  vērtības atrodas starp izejas komponentēm, pie tam kompozīcijām ar vienādāku komponentu saturu, novēro  $n_{tec}$  vērtību samazināšanos. Turklāt, palielinot temperatūru, šajās kompozīcijās  $n_{tec}$  izmaiņas ir lielākas nekā izejas komponentēs (POM -20 %, EOK- 4 %), piemēram, 0,9/0,1 par 57 %, 0,3/0,7 pat par 60 %.

Tālākos pētījumos tika noskaidrots kompozīciju lineārais viskozi elastīgais apgabals oscilējošā režīmā pie svārstību frekvences 1Hz (3.6.5. att.).



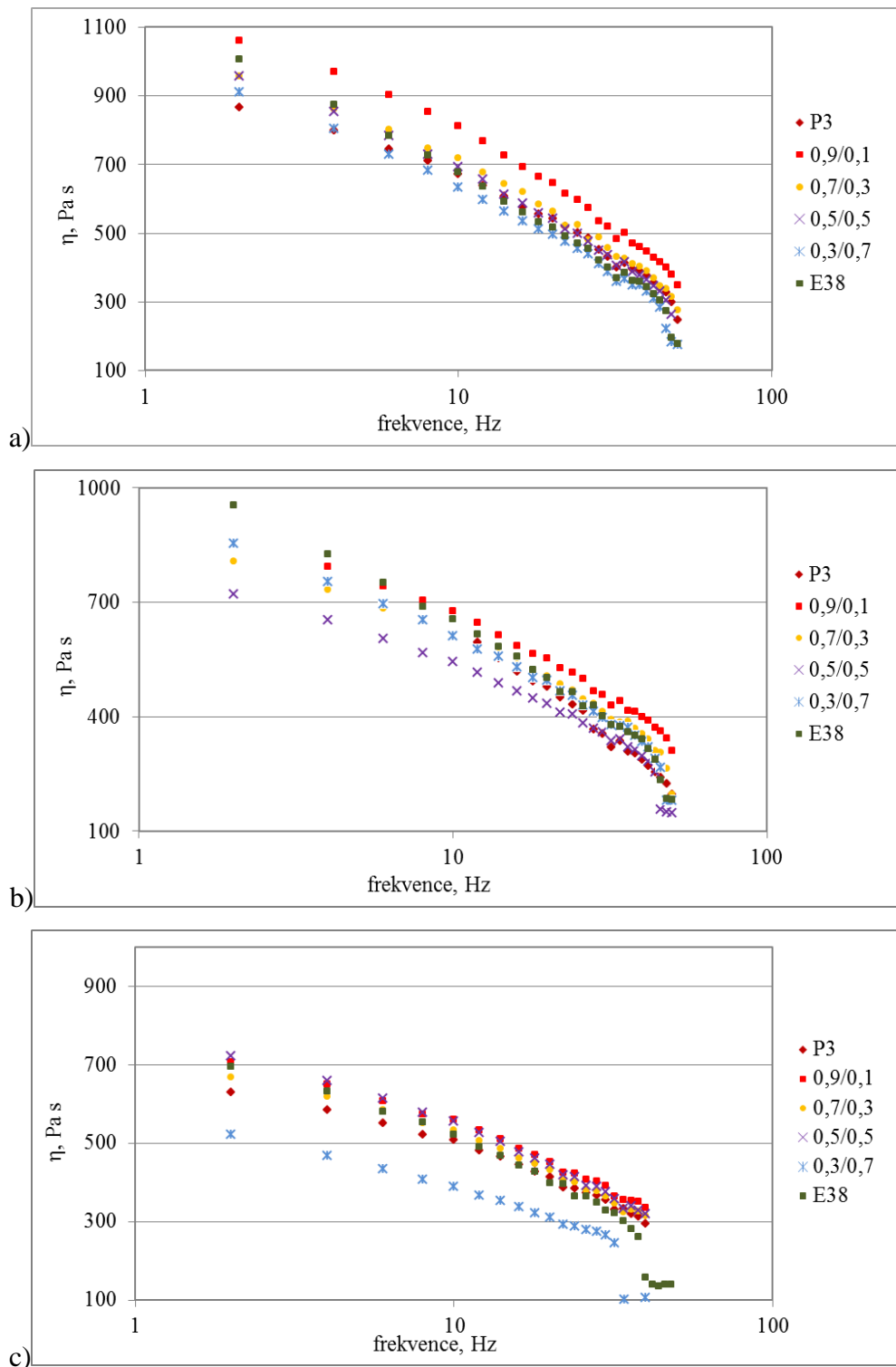
3.6.5. att. Dinamisko viskozitāšu atkarība no laika pie 1 Hz oscilējošā režīmā dažādās temperatūrās 180 °C (a), 190 °C (b) un 200 °C (c) POM/EOK kompozīcijām

Pārsniedzot šo apgabalu, novēro viskozitātes samazināšanos, kas skaidrojams ar polimēra makromolekulu konformācijas un savstarpējā izvietojuma maiņu kausējumā. Kopumā ir redzams, ka līdzīgi kā kausējuma indeksa gadījumā, kā arī stacionāras rotācijas režīmā, visā testēšanas temperatūru diapazonā EOK viskozitāte ir augstāka nekā POM viskozitāte, kamēr kompozīciju viskozitātes mainās atkarībā no komponentu satura un temperatūras. Eksperimentā 180 °C temperatūrā tika novērots, ka lielākoties kompozīciju viskozitātes atrodas starp izejas komponentēm, turpretim, palielinot temperatūru, to viskozitātes nobīdas zemāku vērtību virzienā, un ar vienādu komponentu saturu kompozīcijām komponentu nesavietojamība atstāj vislielāko ietekmi uz reoloģiskajām īpašībām.

Kā jau iepriekš konstatēts, palielinoties iedarbības laikam un temperatūrai, kompozīciju struktūra tiek ātrāk izjaukta. Viszemākajā testēšanas temperatūrā – 180 °C – visu kompozīciju viskozitātes atrodas starp izejas polimēru viskozitātēm, vien nedaudz straujāka ir šo kompozīciju viskozitāšu atkarība no eksperimenta laika. Augstākās viskozitātes novirzās zemāku vērtību diapazonā. Jāpiemin, ka 190 °C temperatūrā noteiktās POM, EOK un attiecīgo kompozīciju viskozitāšu vērtības kopumā labi sakrīt ar šajā temperatūrā noteiktā kausējuma indeksa fluktuācijām, proti, samazinātas viskozitātes (paaugstinātas kausējuma indeksa vērtības) ir kompozīcijām 0,9/0,1, 0,7/0,3 un 0,5/0,5.

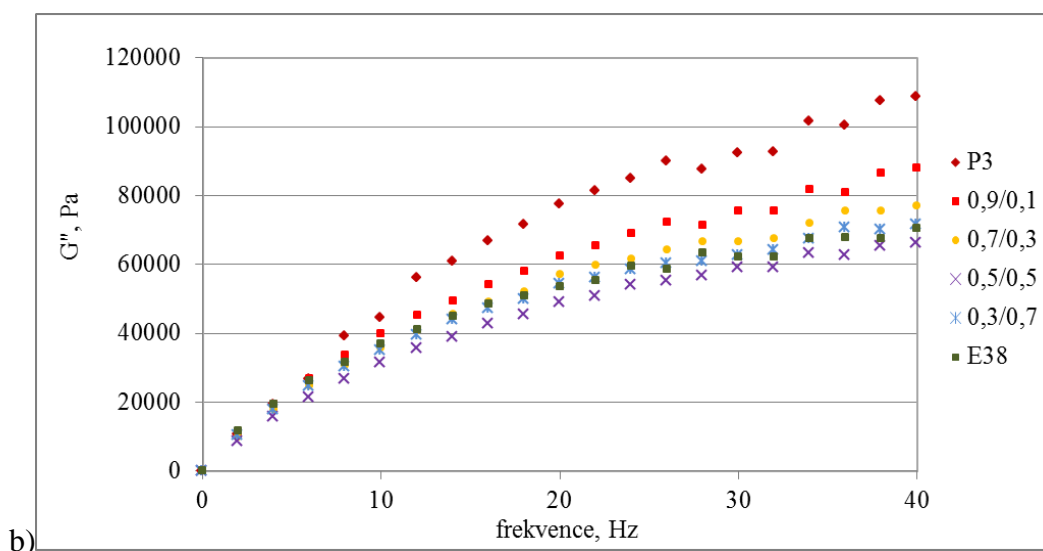
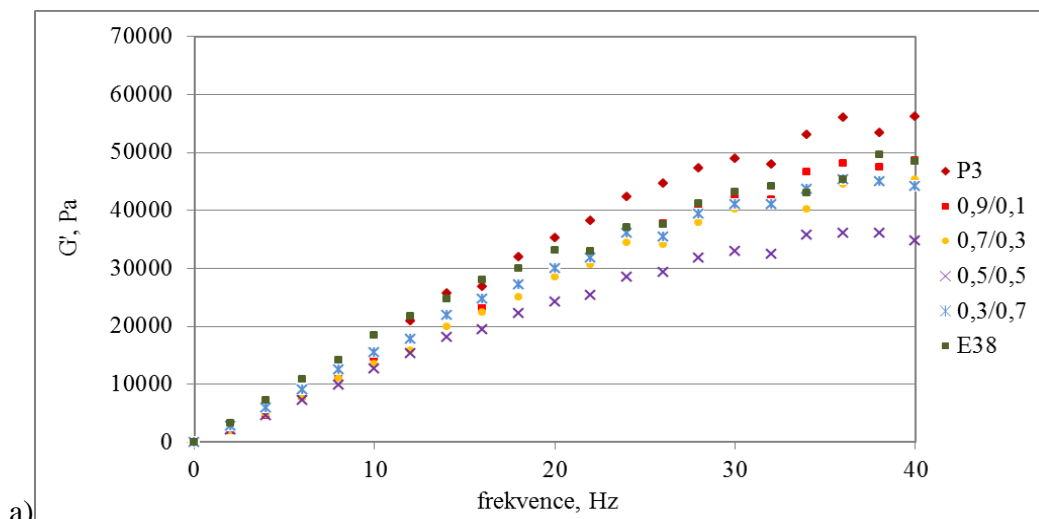
Turpmākajos nodaļas attēlos (3.6.6.- 3.6.8. att.) parādīti lineāri viskozi elastīgajā diapazonā (bīdes spriegumi robežās no 100 MPa līdz 1000 MPa) uzņemto dinamisko reoloģisko parametru atkarības no svārstību frekvences, respektīvi, bīdes ātruma. 3.6.6. attēlā redzams, ka kompozīcijām ar atšķirīgu proporcionālo saturu viskozitātes pētītajā svārstību frekvenču apgabalā ir tuvas, kā arī, līdzīgi kā stacionārajā rotācijas režīmā noteiktās, samazinās, pieaugot svārstību frekvencei. Interesenta tendence ir EOK un POM viskozitātes inversija aptuveni pie 10 Hz (62,6 rad/s) svārstību frekvences, proti, ja pie zemākām frekvencēm, līdzīgi kā kapilārā plūsmā kausējuma indeksa gadījumā, lielāka ir EOK viskozitāte, tad pie lielākām frekvencēm augstāka ir POM viskozitāte. Tas pēc vispārētātā pieņēmuma [83,92] ļauj domāt, ka EOK un POM samaisīšanas procesā, kas tika īstenota ekstrūderī, kur tradicionāli bīdes spriegumi svārstās no 50 s<sup>-1</sup> -5000 s<sup>-1</sup>, radīti priekšnoteikumi kvalitatīvai abu komponentu samaisīšanai. Svarīgi atzīmēt, ka mainoties bīdes ātrumam pastāvīgas rotācijas režīmā, šāda viskozitāšu inversija netika novērota. Acīmredzot, salīdzinājumā ar POM, EOK kausējuma struktūra eksperimenta apstākļos (temperatūras

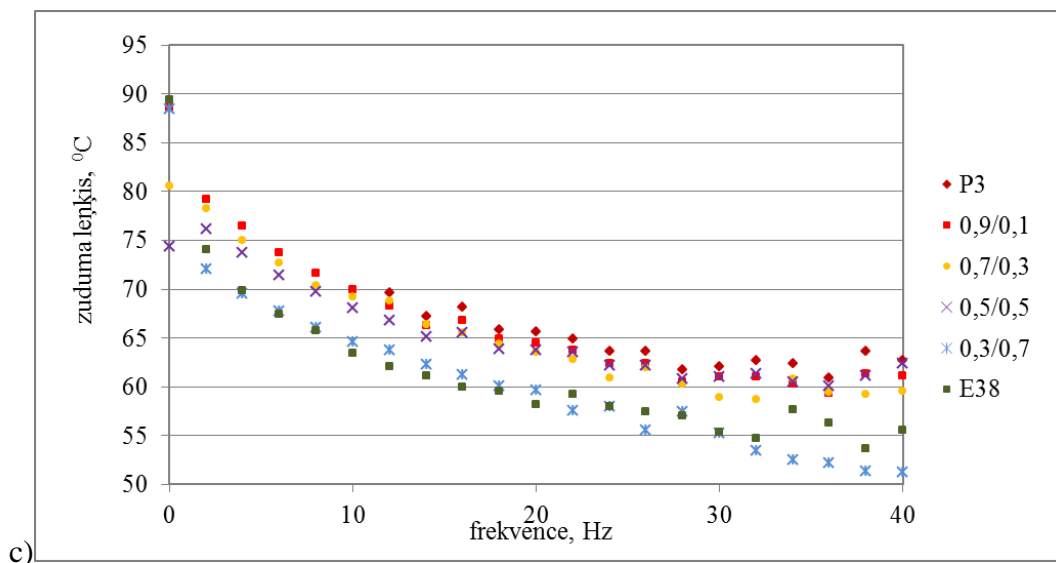
vismaz 3 reizes pārsniedz EOK kušanas temperatūru) ir jutīgāka pret oscilējošu bīdes spriegumu ietekmi.



3.6.6. att. Dinamiskās viskozitātes atkarība no frekvences oscilējošā režīmā dažādās temperatūrās 180 °C (a), 190 °C (b) un 200 °C (c) POM/EOK kompozīcijām

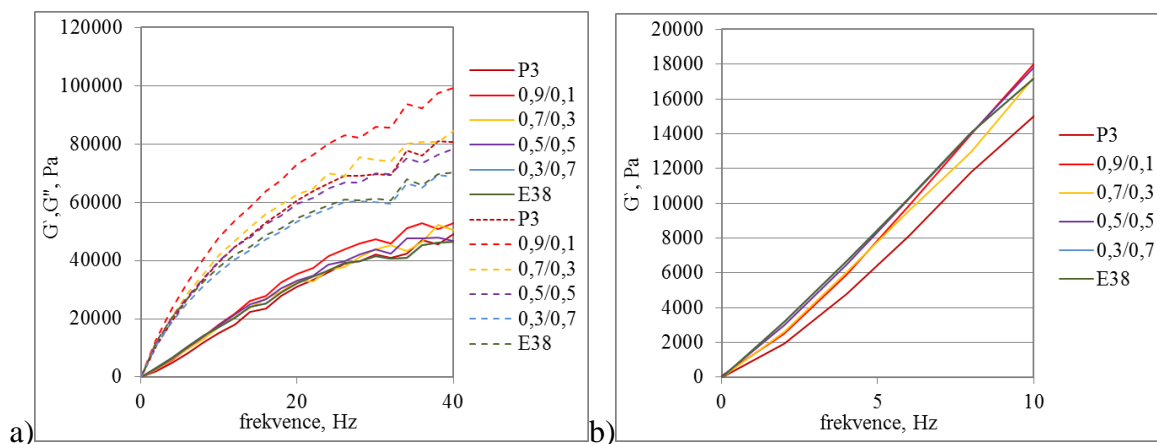
Dinamiskajā režīmā kompozīciju krājumu un zudumu moduļu vērtības pieaug, palielinoties frekvencei, kamēr kompozīciju zudumu leņķa tangenss samazinās. Šādas tendences novērotas pie visām trim pētītajām temperatūru vērtībām (kā piemērs parādīts šo reoloģisko rādītāju sakarības pie 190 °C 3.6.7. attēlā). Kā jau tas bija sagaidāms, pamatā pētāmo kompozīciju krājumu un zudumu moduļu vērtības atrodas intervālā starp izejas komponentu raksturīgajām vērtībām, vai arī ir tuvas tām, taču līdzīgi kā viskozitātes gadījumā, jāņem vērā arī to iespējamā nobīde augstāku vai zemāku vērtību virzienā, pateicoties komponentu potenciālās mijiedarbības stiprībai, starpmolekulāro savijumu izveides iespējamībai un termooksidatīvo un mehanodestruktīvo procesu norisei.

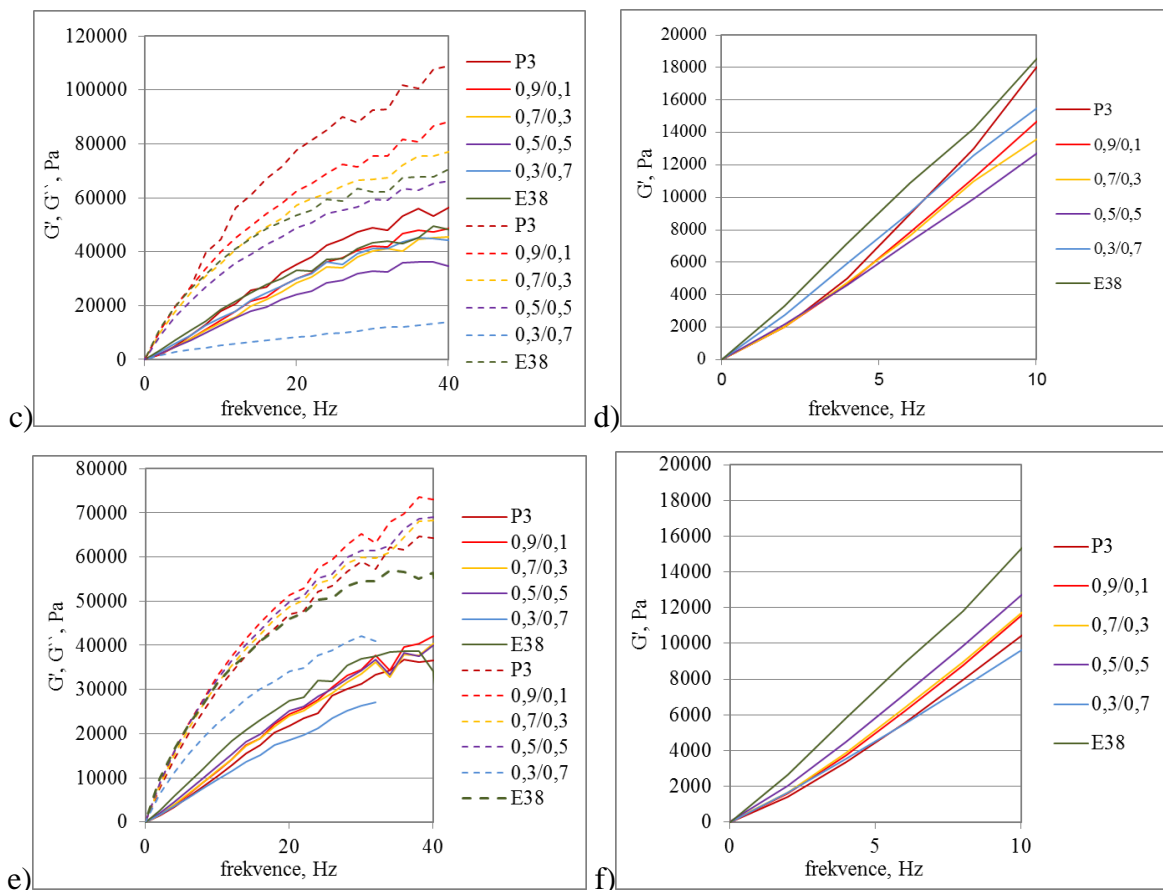




3.6.7. att. Krājuma moduļa (a), zuduma moduļa (b) un zudumu leņķa (c) izmaiņas palielinoties frekvencei oscilējošā režīmā 190 °C POM/EOK kompozīcijām

Pie mazām spriegumu vērtībām spriegumu pārnese no matricas uz disperso fāzi notiek efektīvāk, par ko liecina krājuma moduļa izmaiņas. Turklāt, ievērojot, ka  $G'' > G'$  un fāžu leņķu vērtība ir virs 45 °C, visu pētīto kompozīciju kausējumiem (3.6.8. a- f att.) neatkarīgi no eksperimenta temperatūras vairāk piemīt viskozās īpašības nekā elastiskās.





3.6.8. att. Krājuma un zuduma moduļu izmaiņas (a) un krājuma moduļa izmaiņas (b) paaugstinoties frekvencei oscilējošā režīmā 180 °C ( a,b), 190 °C (c,d), 200 °C (e,f)

#### POM/EOK kompozīcijām

##### Secinājumi

1. POM/EOK kausējuma indeksa vērtības ar EOK 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, kas varētu būt saistīts ar kompozīciju heterogenitāti, kā arī ar fāžu pārejas diapazonu no 0,3 līdz 0,7 EOK m.d.
2. Līdzīgi kā kausējuma indeksa gadījumā, arī stacionāras rotācijas un oscilējošās režīmos EOK viskozitāte ir augstāka nekā POM viskozitāte. Kompozīciju viskozitātes vērtības mainās atkarībā no komponentu satura un temperatūras, pie kam vienāda komponentu satura vājā komponentu savietojamība atstāj uz reoloģiskajām īpašībām vislielāko ietekmi.
3. Palielinot gan temperatūru, gan bīdes ātrumu, gan frekvenci, viskozitātes vērtības samazinās, un komponentu nesavietojamības ietekme izpaužas aizvien spilgtāk uz kompozīciju reoloģiskajām īpašībām.

4. Vislīdzīgākais Ņūtona šķidrumam ir EOK, jo tas raksturojas ar visaugstāko tecēšanas indeksu  $n_{tec}$ , lai gan atšķirība starp POM un EOK ir tikai 7 %. Tai pašā laikā POM/EOK kompozīcijas ir vairāk pseidoplastiskas, jo to  $n_{ec}$  vērtības ir mazākas. Turklāt kompozīciju vērtības ir vairāk jutīgas uz temperatūras palielināšanos.
5. Oscilējošā režīmā novēro EOK un POM viskozitātes inversiju aptuveni pie 10 Hz (62,6 rad/s) svārstību frekvences, tas ļauj domāt, ka komponentu samaisīšanas procesā, kas tika īstenota ekstrūderī, radīti priekšnoteikumi abu komponentu kvalitatīvai samaisīšanai.
6. Katras komponentes un to kompozīciju zuduma moduļa vērtības ir lielākas nekā krājuma moduļa vērtības, un fāžu leņķu vērtība ir virs 45 °C neatkarīgi no eksperimenta temperatūras, tas liecina, ka kausējumam vairāk piemīt viskozās īpašības nekā elastiskās.

### 3.7. Barjerīpašību pētījumi

Kompozīciju barjerīpašības tika noteiktas gan caurlaidības, gan sorbcijas pētījumos. Abos gadījumos izvērtēta kompozīciju sastāva ietekme uz barjerīpašības raksturojošiem parametriem, kā difūzijas koeficients ( $D$ ), caurlaidības koeficients ( $P$ ) un šķīdības koeficients ( $S$ ).

#### 3.7.1. Caurleadība

Kompozīciju barjerīpašības pēc caurlaidības metodes noteiktas, izmantojot 3.9. vienādjumu, saskaņā ar kuru caurlaidība ir proporcionāla noteiktā laika periodā plēves paraugam caurizgājušā difuzanta tilpumam un šī parauga biezumam, bet apgriezti proporcionāla difuzanta pakļautajam laukumam, laikam, kā arī eksperimenta spiedienam un temperatūrai attiecībā pret standartapstākļiem [93].

$$P = \frac{V T^{\circ} p_a l}{S t p T p^{\circ}}, \text{ (cm}^2\text{/s* cmHg)} \quad (3.9.)$$

,kur  $V$ - caurizgājušā difuzanta tilpums,  $\text{cm}^3$

$T^{\circ}$  - standarta temperatūra  $T^{\circ}=273\text{K}$ ;

$p_a$  - atmosfēras spiediens, Pa;

$l$  - parauga biezums, cm;

$S$  - parauga laukums, ko difuzants šķērso,  $\text{cm}^2$ ;

t- laiks, s

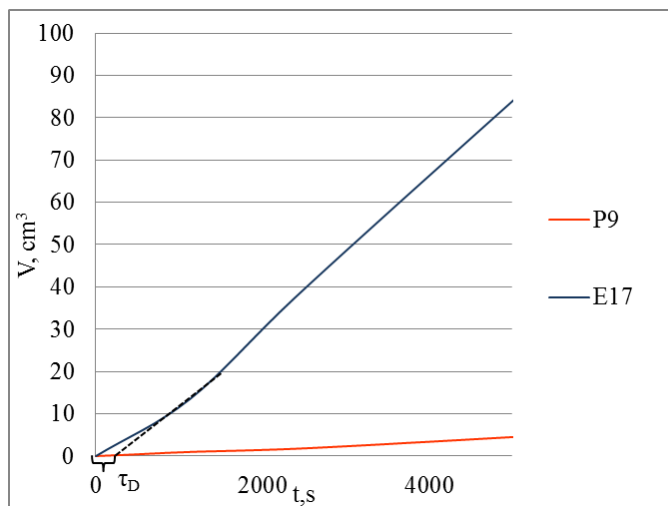
T - eksperimenta temperatūra, K;

P - difuzanta spiediens, Pa;

p<sup>o</sup> - standarta spiediens p<sub>o</sub>=76 cmHg;

Kā difuzants darbā tika izvēlēts slāpekļis, kas ir būtiski daudzās industriālās sfērās, piem., pārtikas, degvielas un citur [94-95].

Lai noteiktu difūzijas koeficientu, „koncentrācijas – laika” grafikā taisnais posms tiek ekstrapolēts uz laika asi, tā iegūstot laiku  $\tau_D$ , kurā difuzants sasniedzis parauga otro pusi (skat. 3.7.1.1. att.). Tad, izmantojot otro Fika likumu, tiek aprēķināts  $D$  (3.10. vienādojums) [24, 94].



3.7.1.1. att. Slāpekļa caurlaidības līknes P9 un E17 30 °C

$$D = \frac{1}{6} * \frac{l^2}{\tau_D}, \text{cm}^2/\text{s} \quad (3.10.)$$

kur l- parauga biezums, cm;

$\tau_D$ - laiks, kurā difuzants sasniedzis parauga otro pusi, s.

P un D vērtību attiecība raksturo kompozīciju mijiedarbību ar difuzantu (3.10. vienādojums)

$$S = P/D, 1/\text{cmHg} \quad (3.11.)$$

kur P- caurlaidība, (cm<sup>2</sup>/s\* cmHg);

D- difūzijas koeficients,  $\text{cm}^2/\text{s}$ .

Izmantojot iepriekš minētos vienādojumus, darbā pētītajām komponentēm un to kompozīcijām tika noteikti masas pārnese procesu raksturojošie parametri.

Augsti kristāliskiem materiāliem ar blīvu struktūru ir ievērojami labākas barjeras īpašības pret gāzu iedarbību, līdz ar to darbā īpaša uzmanība tika veltīta binārām E17 saturošajām kompozīcijām ar POM. Izejas komponentu un uz to bāzes veidoto kompozīciju barjerīpašības raksturojošie parametri apkopoti 3.7. tabulā.

3.7. tabula

POM/EOK kompozīciju barjerīpašību parametri

EOK, m.d	P, ( $\text{cm}^2/\text{s} * \text{cmHg}$ ) $*10^7$	D, $\text{cm}^2/\text{s} *10^5$	S, 1/ $\text{cmHg} *10$
P3E17			
0	0,03	0,03	9,19
0,1	0,05	0,28	1,66
0,3	0,09	0,52	1,79
0,5	6,27	1,20	52,3
0,7	0,80	1,15	6,98
0,9	1,33	1,41	9,43
1	1,92	2,60	7,38
P9E17			
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

Kā jau bija sagaidāms, abi POM veidi, it īpaši kristāliskākais P9, raksturojas ar ievērojami mazāku caurlaidību un difūzijas koeficientu, salīdzinot ar EOK. Savukārt E17 šķīdības koeficients ir par 54 % augstāks kā P9. Caurlaidība EOK ir divas reizes lielāka, bet difūzijas koeficients pat par 73 % lielāks, salīdzinot ar POM.

Kopumā tendences, ka augsti kristāliskiem materiāliem caurlaidība ir mazāka, proti, veidojot kompozīcijas ar EOK, caurlaidība un difūzijas ātrums palielinās. Īpaši labi masas pārnese īpašību izmaiņas atkarībā ko kristāliskuma pakāpes. *P* un *D* vērtības ir ievērojami

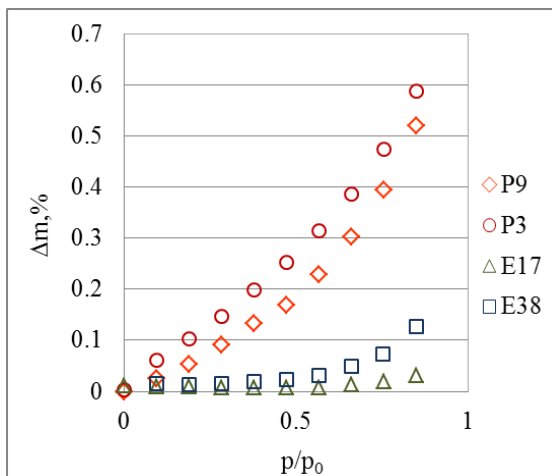
augstākas, piemēram, P9E17 kompozīcijām 0,9/0,1 ( $\chi$  56%) un 0,7/0,3 ( $\chi$  47 %) P atšķiras par 20 reizēm.

Augstākās P9E17 kompozīciju  $P$  un  $D$  vērtības, salīdzinot ar P3E17, saistās ar to, ka P9 matricā EOK disperģēts lielāka izmēra daļiņu veidā, kas, acīmredzot, ir par iemeslu lielāku starpfāžu defektu izveidei.

Kopumā lielāki  $P$  un  $D$  ir fāžu pārejas kompozīcijām. Iemesls šādām izmaiņām saistīts ar morfoloģiju, kas jau tika apskatīta SEM nodaļā (3.2. nodaļa), šīs kompozīcijas raksturojas ar lielākiem dispersās fāzes daļiņu izmēriem. Turklāt samērā vājā adhēzija un lielākie tukšumi starp komponentu fāzēm veicina difūzijas norisi paraugā ne vien caur amorfajiem apgabaliem, bet arī starpfāžu defektiem.

### 3.7.2. Sorbcija

Sorbcijas metode balstās uz masas izmaiņām, kas rodas sorbējot difuzantu. Analizētas jauniegūto kompozīciju sorbcijas spējas ūdens tvaikos plašā parciālo spiedienu ( $RM=0$  līdz 85 %) diapazonā 25 °C.

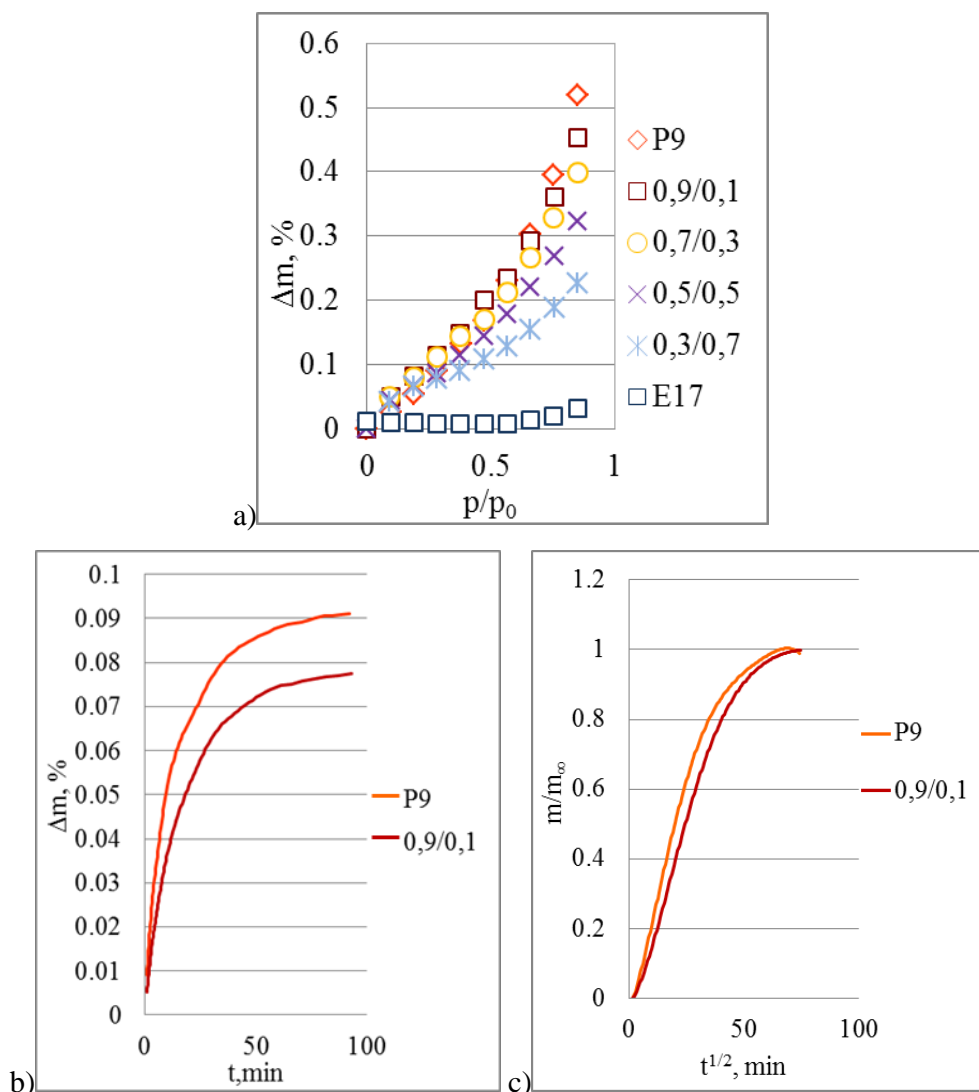


3.7.2.1. att. Izejas komponentu ūdens sorbcijas izotermas

Difuzanta, piemēram, ūdens tvaiku sorbcija materiālā ir atkarīga no materiāla - šķīdinātāja afinitātes, kā arī materiāla uzbūves (kristāliskuma pakāpes, šķērssaistīšanās pakāpes utt.). Kā redzams 3.7.2.1. attēlā, ūdens tvaiku sorbcija abiem POM veidiem ir lielāka, salīdzinot ar elastomēriem, jo POM ir polārāks (šķīdības koeficients  $\delta$  ir par 5 MPa<sup>1/2</sup> lielāks). Turklāt novērojams, ka vairāk kristāliskie POM un EOK sorbē mitrumu mazāk nekā

to amorfākie analogi, tas ir, P9 ir par 12 % mazākas masas izmaiņas kā P3, bet E17 pat par 75 % mazākas masas izmaiņas salīdzinot ar E38. Sorbētā līdzsvara daudzuma izmaiņas POM gadījumā ir 4 reizes lielākas, salīdzinot ar kristāliskuma pakāpju atšķirību, bet EOK ievērojami mazāk vien par 1,15 %.

Kompozīciju gadījumā izotermu raksturs mainās atkarībā no komponentu proporcionālā satura (skat. 3.7.2.2. (a) att.). Palielinot EOK saturu, kompozīciju izoterma atrodas starp izejas komponentu izotermām, samazina sorbētā ūdens tvaiku līdzsvara masu (3.7.2.2. (b) att.), kā arī samazinās sorbētā ūdens tvaika difūzijas ātrums (3.7.2.2. (c) att., jo nepolārais EOK ievērojami stabilizē kompozīcijas ūdens vidē.



3.7.2.2. att. Ūdens sorbcijas izoterma (a), kinētikas līknes (b,c) pie 27 mbar P9E17 kompozīcijām

Izmantojot Fika likumu (3.12. vienādojums), kinētikas līknēm tika aprēķināti difūzijas koeficienti [24, 94-96].

$$tg\alpha = \frac{4}{l} \sqrt{\frac{D}{\pi}} \quad (3.12.)$$

kur  $D$  – difūzijas koeficients,  $cm^2/s$ ;

$l$  – parauga biezums,  $cm$ ;

$tg\alpha$  – kinētikas līknes lineārā posma slīpumu leņķa tangenss.

Vienlaikus noteikti arī kompozīciju šķīdības koeficientu ( $S$ ), kā arī caurlaidības koeficients ( $P$ ), kas tiek aprēķināti pēc zemāk parādītajiem (3.13.- 3.14.) vienādojumiem.

$$S = C_{\infty} / p, Pa^{-1} \quad (3.13.)$$

kur  $C_{\infty}$  - šķīdinātāju tvaiku līdzsvara koncentrācija,  $m^3/m^3$ ;

$p$  - spiediens,  $Pa$ .

$$P = D * S, cm^2/s * Pa^{-1} \quad (3.14.)$$

Kā jau bija gaidāms, POM raksturo ievērojami augstākas  $D$ ,  $P$  un  $S$  vērtības nekā EOK (skat. 3.8. tabula). Ievadot kompozīcijā nelielu EOK daudzumu (0,1 m.d.) caurlaidība un difūzija samazinās gandrīz par 60 %. Tomēr EOK saturam tuvinoties fāžu pārejas koncentrāciju diapazonam (0,3 – 0,7 m.d.) novēro difūzijas ātruma un caurlaidības palielināšanos. Šādas izmaiņas, iespējams, saistās ar kompozīciju struktūru, kas apskatīta 3.2. nodaļā, jo pateicoties struktūrdefektiem ievērojami samazinās difuzanta molekulu noietais ceļš polimērā, proti, palielinās difūzijas ātrums.

Turpretim vērā ņemama EOK ietekme uz šķīdības koeficienta vērtībām novērojama tikai pie lieliem elastomēra saturiem, tas ir, ar 0,3 m.d. EOK izmaiņas ir vien par 1,2 %, bet jau ar 0,5 m.d.  $S$  samazinās par 15 %, bet ar 0,7 m.d. EOK par 56 %, acīmredzot, pateicoties fāžu pārejas norisei kompozīcijā. Līdzīgas tendences par EOK ietekmi jau tika konstatētas mehānisko īpašību izmaiņās (3.6. nodaļa).

P9E17 kompozīciju difūzijas, caurlaidības un šķīdības koeficienti atkarībā no EOK satura pie 50 % relatīvā mitrumā 25 °C temperatūrā

EOK, m.d.	D, cm <sup>2</sup> /s	P, cm <sup>2</sup> /s *Pa <sup>-1</sup>	S, Pa <sup>-1</sup>
0	2,13E-09	1,32E-11	0,00621
0,1	5,00E-09	3,24E-11	0,00647
0,3	3,95E-08	2,48E-10	0,00629
0,5	4,83E-09	2,59E-11	0,00536
0,7	5,11E-08	2,04-E10	0,00399
0	3,31E-13	8,94E-17	0,00027

#### Secinājumi

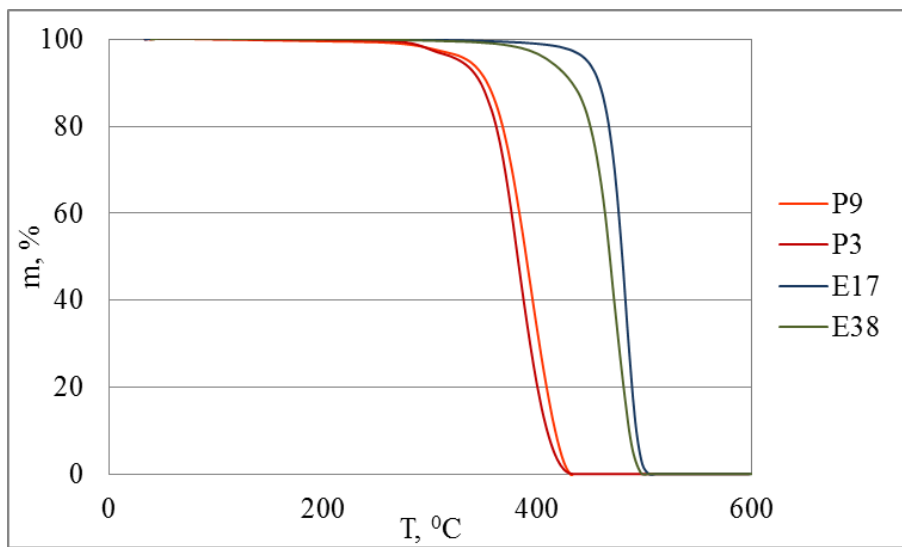
1. POM, it īpaši P9, ir ievērojami labākas barjeras īpašības pret N<sub>2</sub> iedarbību (mazāka caurlaidība un difūzijas ātrums), salīdzinot ar EOK.
2. Veidojot POM kompozīcijas ar EOK, tiek palielināta kompozīciju caurlaidība un difūzijas koeficients, bet tajā pašā laikā samazinās šķīdības koeficients.
3. POM modificējot ar EOK, masas līdzsvars ūdens tvaikos tiek sasniegts ātrāk, kas norāda, ka EOK stabilizē kompozīciju pie augsta relatīvā mitruma.

### 3.8. Termiskā stabilitāte

Izejas komponentu un kompozīciju termiskā stabilitāte inertā vidē raksturota, izmantojot termogravimetriskās analīzes (TGA) un Furjē transformācijas infrasarkanās spektroskopijas (FTIR) kompleksus mērījumus, tādejādi vienlaicīgi ar masas izmaiņām nosakot destrukcijas produktus.

Izejas komponentu termogravimetriskajās līknēs (3.8.1. att.) redzams, ka to destrukcija noris vienā pakāpē. POM destrukcija sākas tā makromolekulas vājākajā posmā - oskimetilēna saite (-CH<sub>2</sub>-O), līdz ar to POM termiskā stabilitāte ir zemāka, salīdzinot ar izmantotajiem elastomēriem, kuru nestabilākais posms ir sānu atzarojumi (-CH<sub>2</sub>-)<sub>n</sub>-CH<sub>3</sub> [97-98].

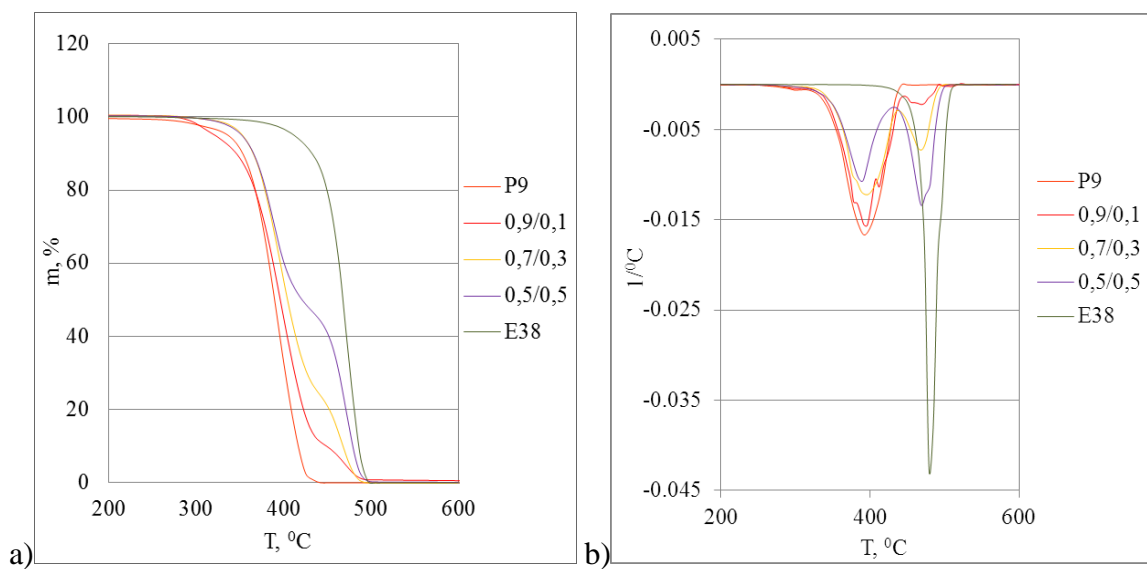
Salīdzinot abus POM veidus, novēro, ka P9 ir nedaudz augstāka termiskā stabilitāte (~ 10 °C), kam par iemeslu, iespējams, ir nedaudz augstākais P9 kristāliskums. Salīdzinot izmantotos elastomērus, E17 raksturojas ar mazāku sānu atzarojumu skaitu, līdz ar to nedaudz augstāku termisko stabilitāti (~ 12 °C).

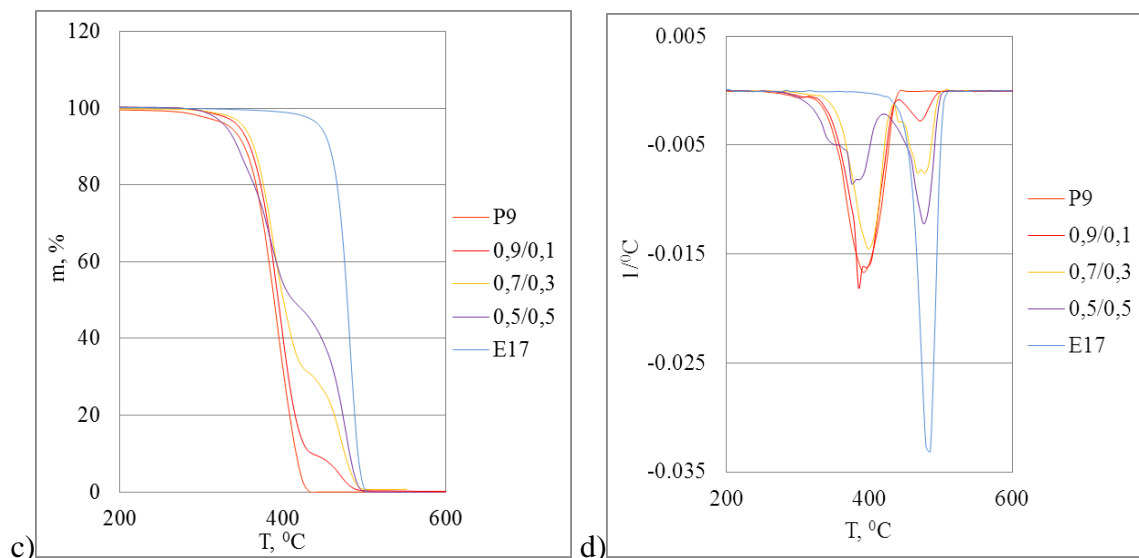


3.8.1. att. Izejas komponentu termogravimetriskās līknes

Veidojot POM kompozīcijas ar EOK, neatkarīgi no  $\alpha$ -oktēna satura novēro destrukcijas līkņu formas maiņu (3.8.2. (a, c) att.), tas ir, kompozīcijām ir raksturīga divpakāpju sadalīšanās. Šādas TGA līknes raksturīgas heterogēnām kompozīcijām.

Uzskatāmāk EOK ietekme novērtējama pēc masas izmaiņu pirmā atvasinājuma līknēm (3.8.2. (b, d) att.), kur attiecīgi pirmais pīķis atbilst POM sadalīšanai, bet otrais EOK.





3.8.2. att. TGA (a,c) un masas izmaiņu pirmā atvasinājuma (b,d) līknes P9 kompozīcijām

Abu komponentu sadalīšanās pārejas pārklājas, tāpēc par kompozīciju destrukciju tiek spriests no POM fāzes termiskās sadalīšanās sākuma temperatūras  $T_s$ , EOK fāzes termiskās sadalīšanās beigu temperatūras  $T_b$  un abu komponentu maksimālās sadalīšanās temperatūrām  $T_{maks}$ , kas apkopotas 3.9. tabulā. Kā redzams, palielinot EOK saturu, novēro POM fāzes  $T_s$  palielināšanos, bet EOK fāzes  $T_b$  samazināšanos. Turklāt abu komponentu  $T_{maks}$  kopumā nobīdās zemāku temperatūru diapazonā. Izteiktāks samazinājums ir kompozīcijās ar E17, kas saistīts ar kompozīciju struktūru, jo E17 piemīt tendence disperģēties ar lielāku izmēru daļiņām.

Vienlaikus ar masas izmaiņām tika analizēti izejas komponentu un to maisījumu gaistošo destrukcijas produktu spektri, apskatot gan pirms destrukcijas sākuma, gan destrukcijas laikā, gan pēc tās.

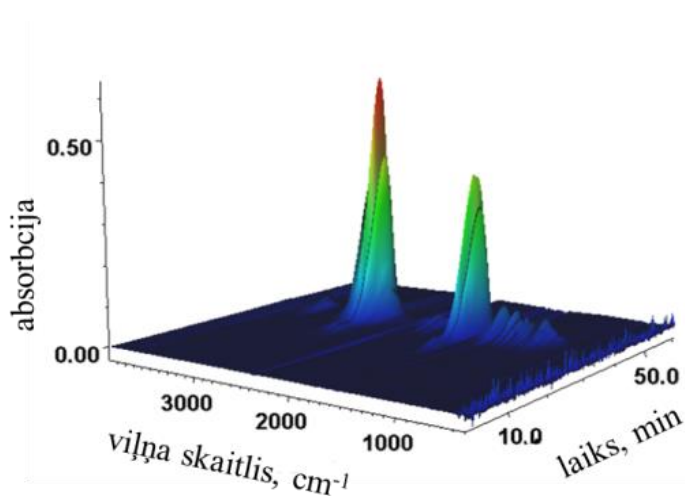
Abu POM gadījumā (skat. 3.8.3.att. P9 gadījumu), pirms destrukcijas procesa sākuma (P3 gadījumā 270 °C (25 min), bet P9 280 °C (26 min)) novēro nelielus masas zudumus (~0,7 %). Šie zudumi saistīti ar ūdens ( $1630\text{ cm}^{-1}$  un  $3400\text{ cm}^{-1}$ ) un citu gaistošo vielu, kā formaldehīda ( $2800\text{ cm}^{-1}$  un  $1755\text{ cm}^{-1}$ ), izdalīšanos, par ko liecina nelielās intensitātes pīķi šajā posmā (3.8.3. (b) att.). Kā jau sākumā tika minēts, POM destrukcija sākas no nestabilajām oksimetilēna saitēm, par ko liecina formaldehīda izdalīšanās jau procesa sākumā. Destrukcijas procesam attīstoties (434 °C (41 min)) izteiktāki kļūst maksimumi pie viļņa skaitļiem  $2800\text{ cm}^{-1}$  un  $1755\text{ cm}^{-1}$ , kas attiecīgi liecina par formaldehīda (HCOH) un skudrskābes metilestera jeb metilformiāta ( $\text{HCOOCH}_3$ ) izdalīšanos. Citi polioksimetilēnam

raksturīgie pīķi pie  $1033\text{cm}^{-1}$ , kas atbilst metanolam ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), un  $1209\text{ cm}^{-1}$ , kas atbilst metilformiātam, netika konstatēti ar iztektu maksimumu, kas visdrīzāk saistīts ar nelielo šo gāzu daudzumu. Spektrā tiek novēroti arī  $\text{CO}$  ( $2360\text{ cm}^{-1}$ ,  $2340\text{ cm}^{-1}$ ) un  $\text{CO}_2$  ( $2200\text{ cm}^{-1}$ - $2037\text{cm}^{-1}$ ) atbilstošie absorbcijas maksimumi, kas raksturīgi visu polimēru destrukcijai temperatūras iedarbībā, arī EOK.

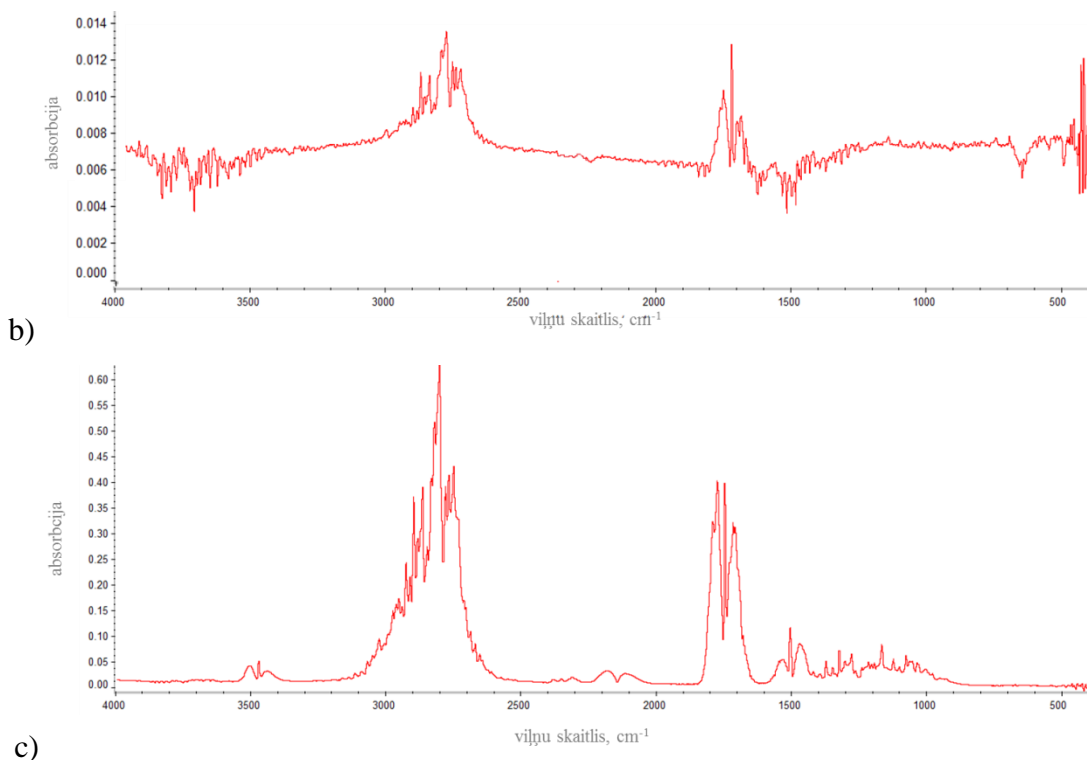
3.9. tabula

POM/EOK kompozīciju termiskās sadalīšanās temperatūras, kuras noteiktas no masas izmaiņu pirmā atvasinājuma līknēm

EOK, m.d.	P9E38				P9E17			
	$T_s$ POM, $^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{maks}}$ POM, $^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{maks}}$ EOK, $^{\circ}\text{C}$	$T_b$ EOK, $^{\circ}\text{C}$	$T_s$ POM, $^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{maks}}$ POM, $^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{maks}}$ EOK, $^{\circ}\text{C}$	$T_b$ EOK, $^{\circ}\text{C}$
0	280	395			280	395		
0,1	288	394	470	498	281	394	469	500
0,3	320	389	470	501	291	395	473	495
0,5	320	389	470	504	280	376	477	504
1			470	508			482	511
	P3E38				P3E17			
0	270	383			270	383		
0,1	267	386	479	503	270	386	479	503
0,3	279	386	479	502	274	386	479	503
0,5	271	377	469	500	270	377	471	497
1			470	508			482	511



a)

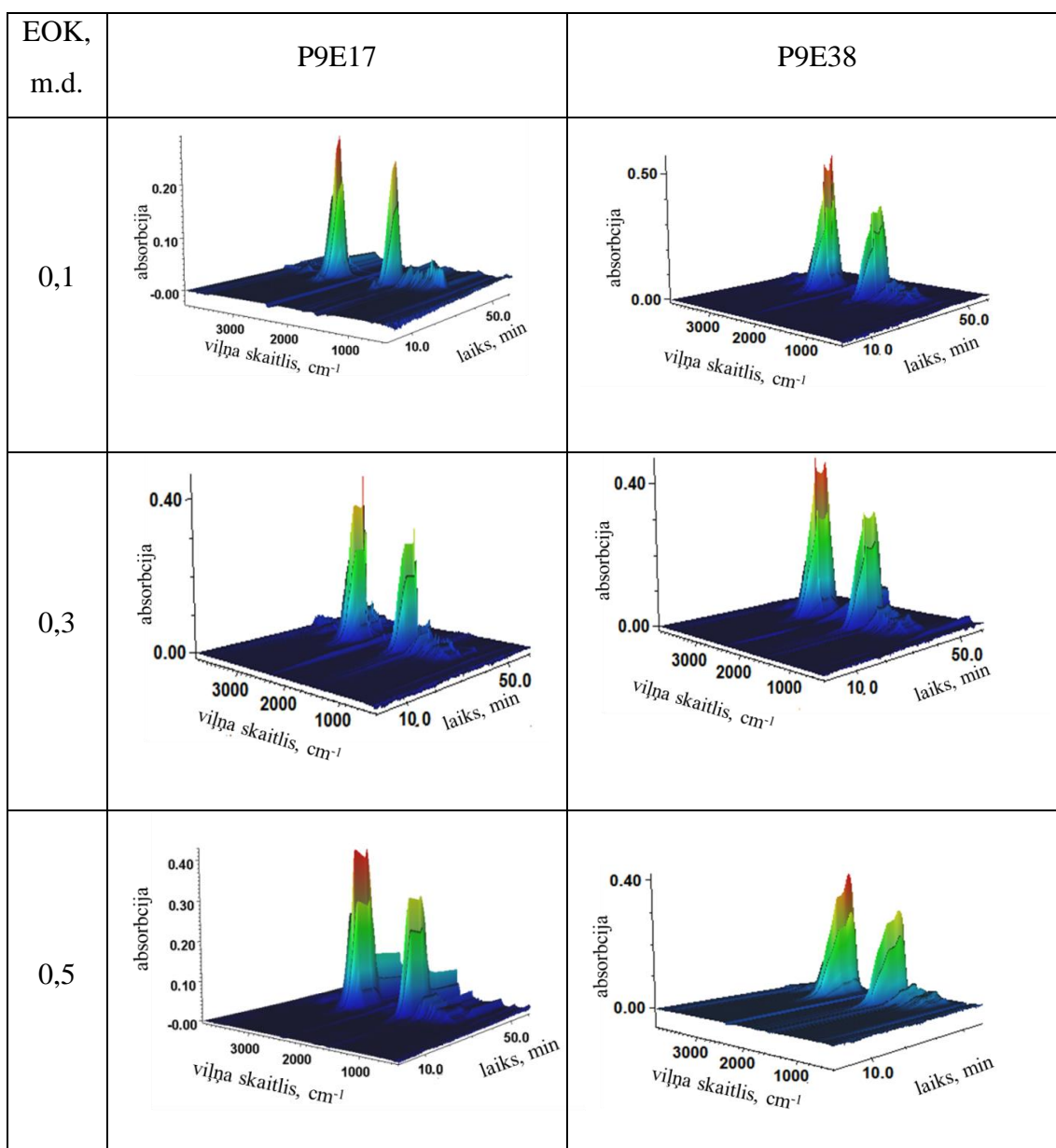


3.8.3. att. P9 FTIR spektrs visā eksperimenta laikā (a), destrukcijas sākuma posmā (270 °C (25 min)) (b) un destrukcijas laikā pie 50 % masas zudumiem (395 °C (41 min)) (c)

Izvērtējot EOK sadalīšanos, konstatēts, ka jau pirms destrukcijas procesa sākuma notiek neliela masas samazināšanās, kas gan salīdzinot ar POM ir mazāka, tas ir, 0,4 % (E38 410 °C (39 min), E17 420 °C (40 min)). Destrukcijas procesa laikā (~510 °C (49 min)) tiek konstatēti maksimumi, kas raksturīgi polietilēna termiskajai sadalīšanai, attiecīgi, pie 3100  $\text{cm}^{-1}$ , 2970  $\text{cm}^{-1}$ , 2950  $\text{cm}^{-1}$ , 2850  $\text{cm}^{-1}$ , 1450  $\text{cm}^{-1}$ , 1000  $\text{cm}^{-1}$ , 900  $\text{cm}^{-1}$ , 730  $\text{cm}^{-1}$ . Šie pīķi atbilst etilēnam un citiem augstākiem oligomēriem (propilēnam, butēnam, pentēnam un alkāniem), kas rodas šķeloties sānu atzarojumiem, kā arī augstākās temperatūrās sagražot makromolekulas skeleta ķēdei [99-100].

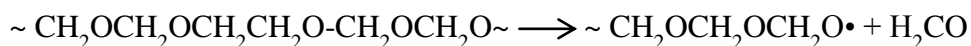
Jāatzīmē, ka kompozīciju gadījumā izdalīto gāzu daudzums ir proporcionāls POM un EOK saturam kompozīcijā. Uzskatāmi tas atspoguļots 3.10. tabulā, kur parādīts, ka, palielinoties EOK saturam, izteiktāki kļūst EOK fāzei raksturīgo gaistošo destrukcijas produktu maksimumi.

FTIR spektri P9 kompozīcijām atkarībā no EOK saturā

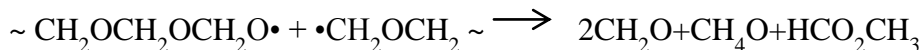


Balstoties uz mūsu veiktajiem pētījumiem, kā arī vispārīgām zināšanām par POM un EOK destrukcijas mehānismiem [98,100], pētāmo kompozīciju dominējošais sadalīšanās mehānisms inertā vidē varētu būt sekojošs:

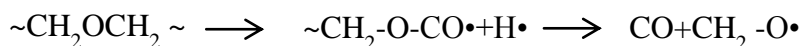
- Sākotnējā posmā no istabas temperatūras līdz 280 °C izdalās kompozīcijās sorbētais mitrums un formaldehīds:



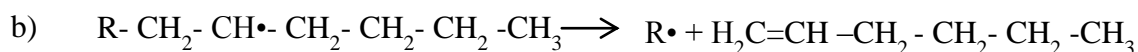
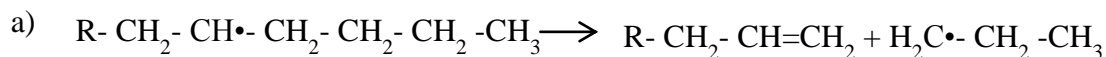
- Temperatūrai paaugstinoties līdz aptuveni 400 °C paralēli formaldehīdam sāk izdalīties metilformiāts. POM destrukcijas noslēguma fāzē notiek arī metanola izdalīšanās.



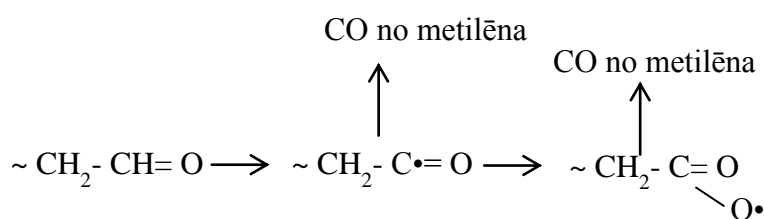
- POM destrukcijas procesu raksturo arī oglekļa monoksīda izdalīšanās:



- Temperatūru diapazonā no ~ 400 °C līdz 508 °C norisinās EOK destrukcija pēc brīvo radikāļu šķelšanās mehānisma. Atkarībā no šķelšanās vietas ir atkarīgs izdalītās gaistošās vielas veids: propēns, butēns, pentēns, heksēns un citi alkēni, alkāni. Kā piemērs atspoguļota polietilēna destrukcija divos veidos: a) veidosies propēns, savukārt b) gadījumā 1-heksēns:



- Līdztekus alkēniem sadaloties, izdalās liels siltuma daudzums un CO<sub>2</sub>. Sekojoši tālāk parādīts oglekļa monoksīda un dioksīda izdalīšanās no metilēna grupas.



#### Secinājumi

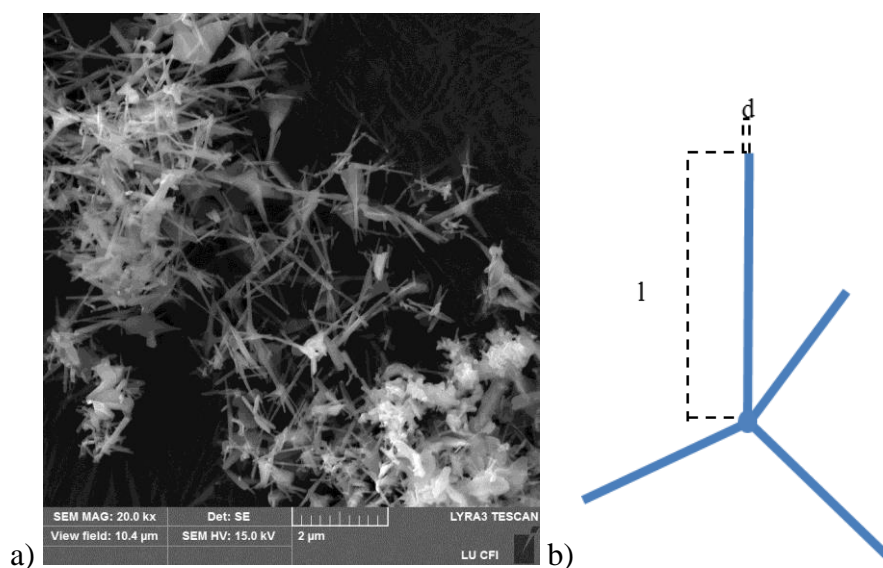
1. POM termiskā stabilitāte ir ievērojami zemāka, salīdzinot ar EOK, jo tas satur nestabilās oksimetilēna saites, bet EOK vājākais posms ir sānu atzarojumi.
2. POM destrukcijas produkti galvenokārt ir formaldehīds un metilformiāts. Savukārt POM raksturīgā destrukcijas produkta – metanola - daudzums izdalītajā gaistošajā frakcijā ir mazāks.

3. EOK destrukcijas produkti galvenokārt ir etilēns un vairāki citi mazmolekulāri savienojumi, piemēram, propilēns, pentēns, kas rodas šķēļoties sānu atzarojumiem, kā arī dažādās vietās sagrūstot makromolekulas skeletam.
4. Termiski sadaloties POM/EOK kompozīcijām, izdalīto gaistošo vielu spektrs un katras atsevišķās komponentes daudzums ir atkarīgs no komponentu proporcionālā satura kompozīcijās.

### 3.9. POM nanokompozīcijas - ZnO ietekme

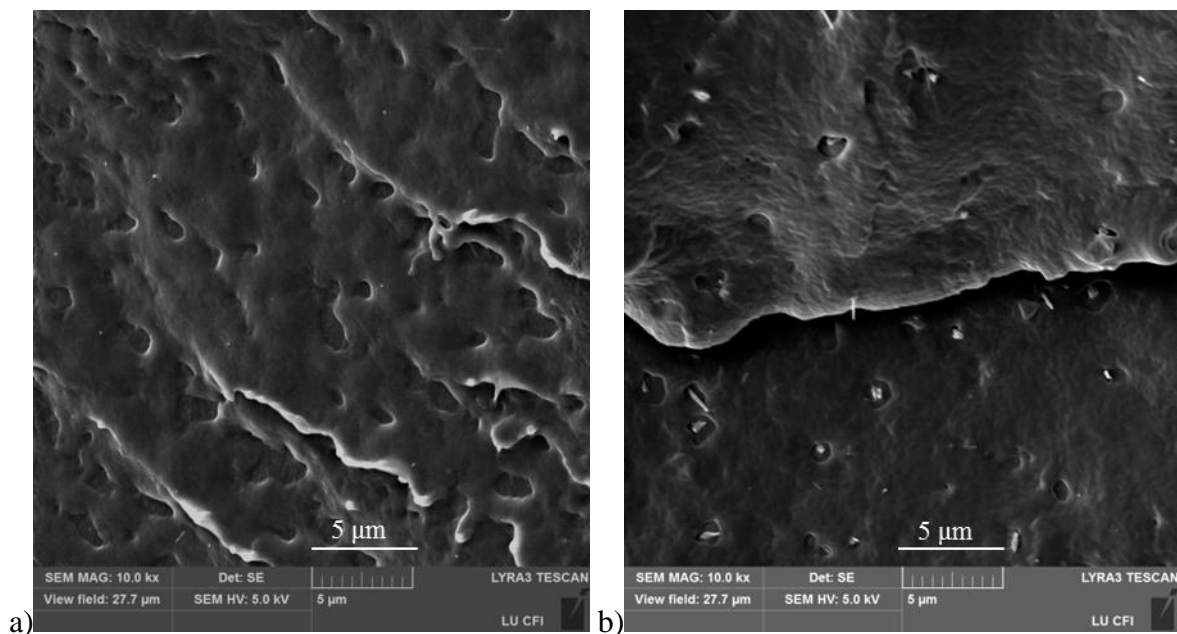
#### 3.9.1. Struktūras īpašības

Plazmā sintezētās ZnO nanodaļiņas raksturojas ar tetrapodu formu (skat. 3.9.1.1. att.), ar zaru garuma ( $l$ ) vidējo izmēru 70 – 100 nm un diametru ( $d$ ) līdz 10 nm. Tomēr daļiņu trausluma dēļ iespējama to formas maiņa (pamatā lūzumi) gan pārvietojot, gan ievadot kompozīcijās.



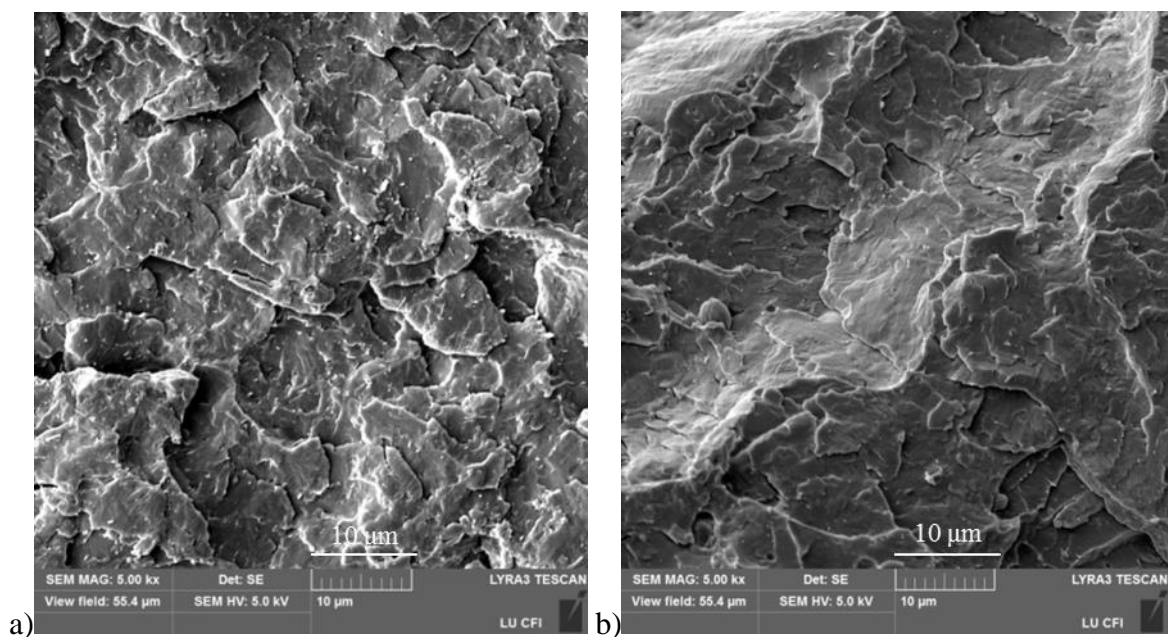
3.9.1.1. att. SEM mikrofotogrāfija ZnO nanodaļiņām (a) un shematisks attēlojums (b)

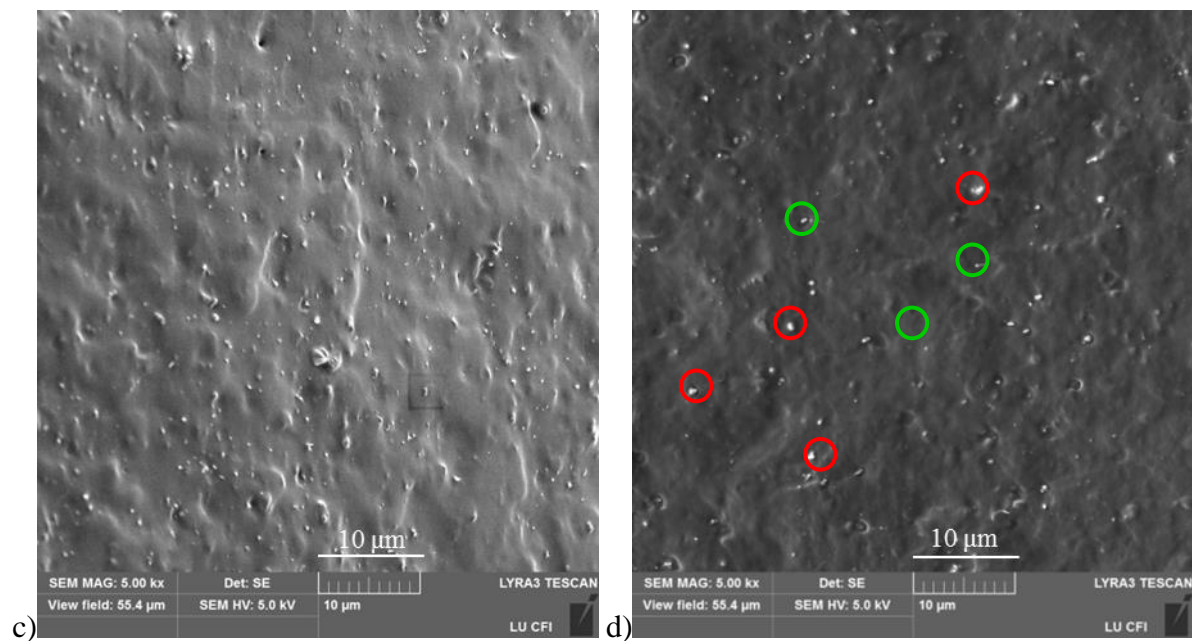
Nanokompozītu morfoloģija liecina, ka ZnO nanodaļiņas (SEM 3.9.1.3. att. (d) atzīmēts ar zaļu apli) labi disperģētas gan izejas komponentēs (3.9.1.2. un 3.9.1.3. att.), gan bināru polimēru kompozītu matricās (3.9.1.4. att.).



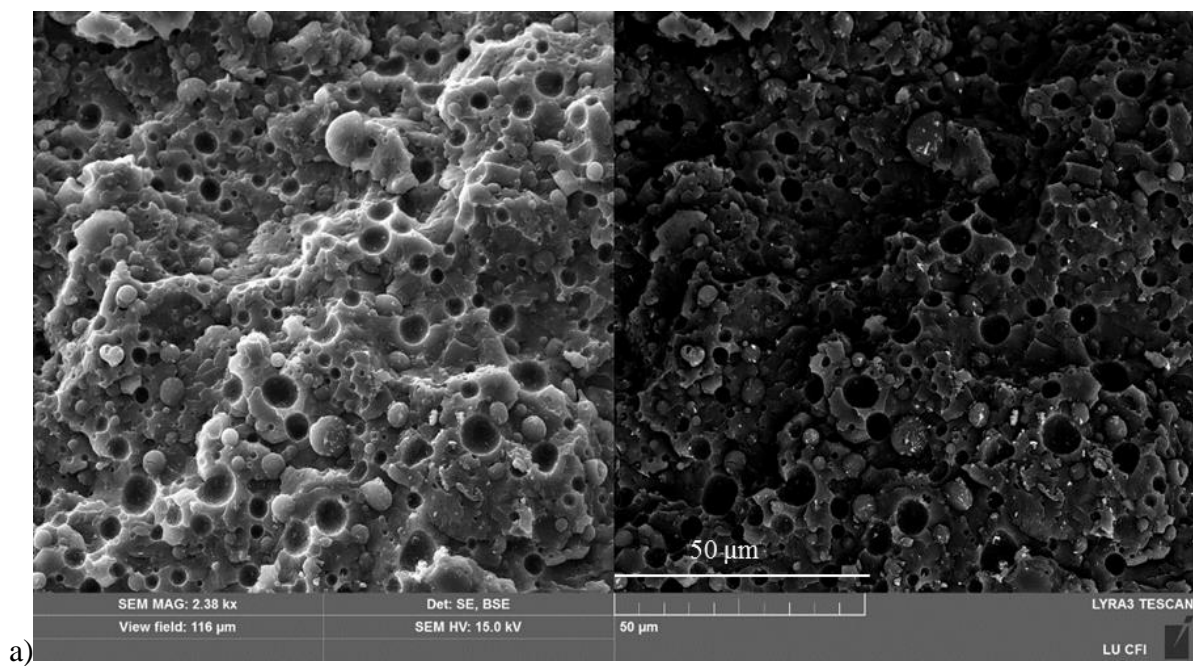
3.9.1.2. att. SEM mikrofotogrāfijas bez (a) un ar 0,02 m.d. (b) ZnO E17

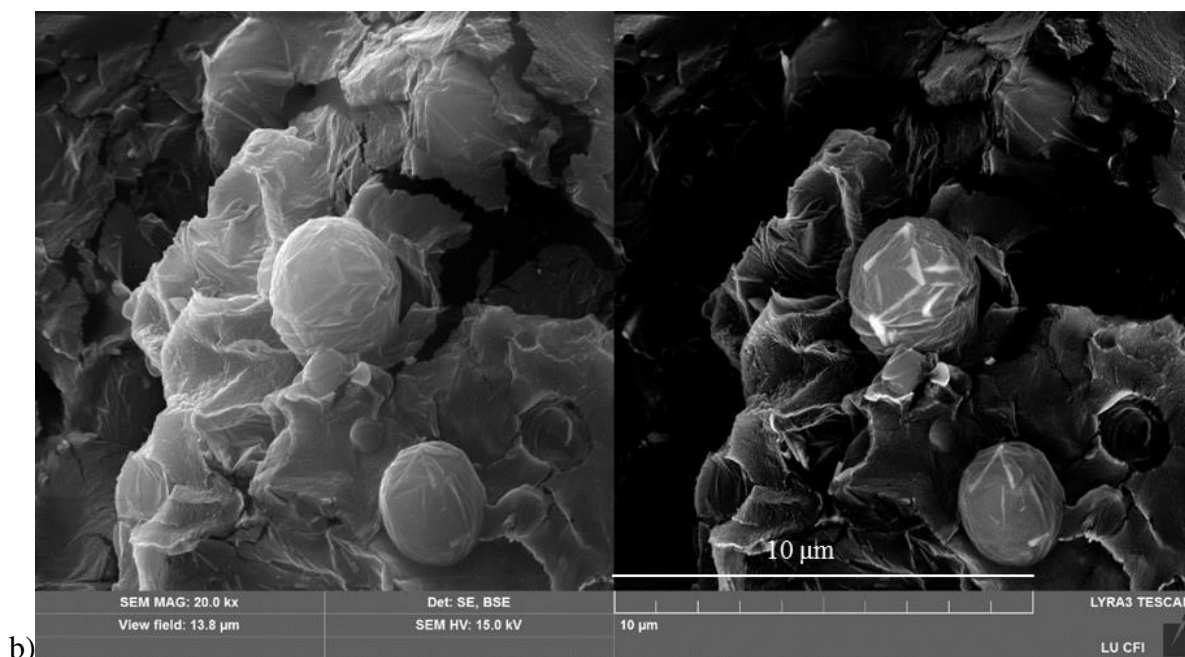
Jāpiemin gan, ka vairākās kompozīcijās konstatēti ZnO nanodaļiņu aglomerāti (SEM 3.9.1.3. att. (d) atzīmēts ar sarkanu apli). Ievadot ZnO, netiek novērotas būtiskas izmaiņas polimēru fāžu morfoloģijā. EOK fāzes ieslēgumu izmēri un disperģēšanās matricā ir atkarīgi no komponentu proporcionālajām attiecībām, proti, palielinoties dispersās fāzes saturam, tās daļiņu izmēri palielinās.





3.9.1.3. att. SEM mikrofotogrāfijas 0,05 m.d. ZnO saturošu P9 (a), P3 (b), E38 (c) un E17 (d) nanokompozītiem





3.9.1.4. att. SEM mikrofotogrāfijas 0,02 m.d. ZnO saturošu P9E38 0,9/0,1 nanokompozītiem pie dažādiem palielinājumiem: 2,38 kx (a) un 20 kx (b)

Zināms ka nanodaļiņu ievadīšana var ietekmēt matricas veidojošo komponentu kristālisko veidojumu kvantitāti un sakārtojāmības pakāpi. Tāpēc promocijas darbā tika veiktas nanokompozītu kalorimetrisko īpašību pētījumi.

ZnO ievadīšana līdz 0,05 m.d. neatstāj būtisku ietekmi uz komponentu kristāliskuma pakāpi un kristālisko fāžu kušanas temperatūru (skat. 3.11. tabula).  $\chi$  mainās 3 % robežās, bet  $T_{kuš}$  - 4 °C robežās.

3.11. tabula

Kristāliskuma pakāpes un maksimālās kušanas temperatūras vērtības izejas komponentu atkarībā no ZnO satura

	$\chi$ , %			$T_{kuš}$ , °C		
	ZnO, m. d.			ZnO, m. d.		
	0	0,02	0,05	0	0,02	0,05
P3	68	65	65	168	168	169
P9	70	71	71	163	167	164
E38	12	12	12	63	59	62
E17	34	35	37	107	106	106

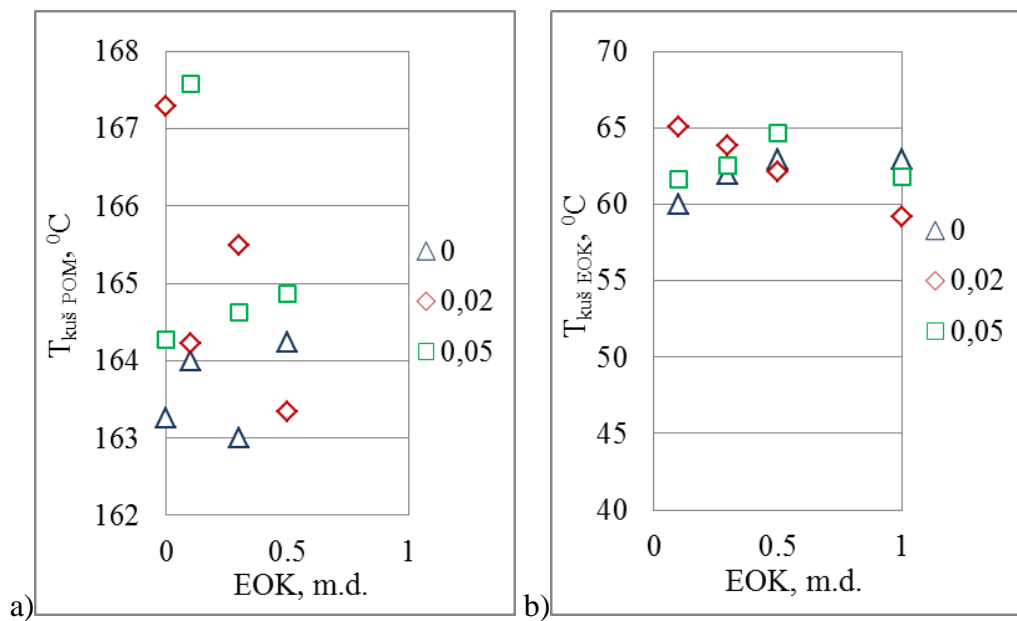
POM/EOK kompozīcijās ZnO ietekme uz polimēru komponentu kristāliskuma pakāpes vērtībām ir lielāka. Pie tam nanopildvielas klātbūtnē novērojama gan kristāliskuma pakāpes palielināšanās, gan samazināšanās (3.12. tab.).

Kristāliskuma pakāpes izmaiņas P9 kompozīcijām atkarībā no ZnO satura

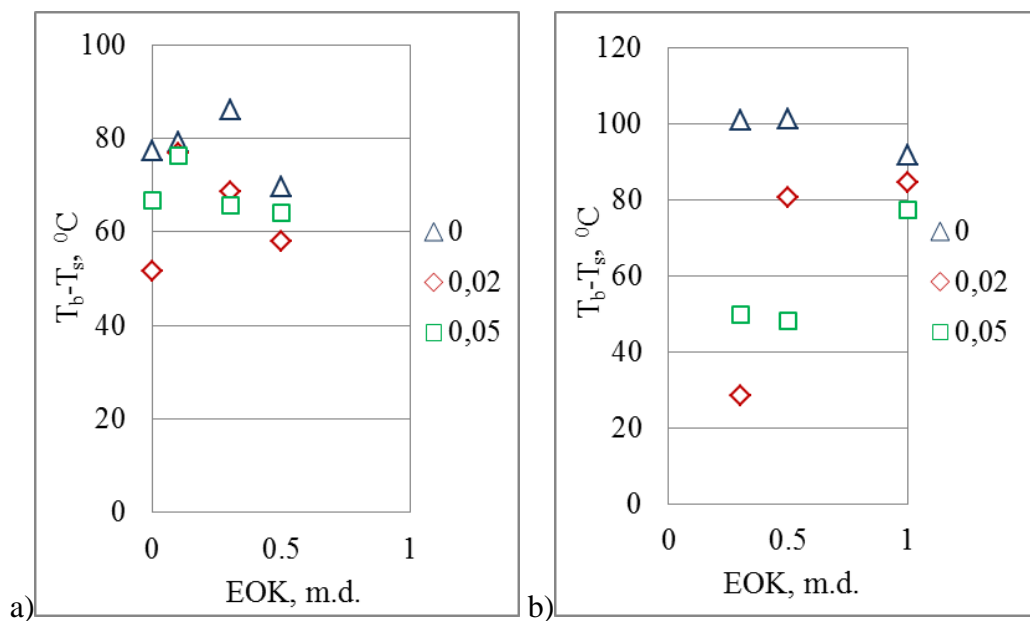
EOK, m.d.	$\chi$ E38, %	$\chi$ P9, %	$\chi$ kopējais, %	$\chi$ E17, %	$\chi$ P9, %	$\chi$ kopējais, %
	P9/E38			P9/E17		
0		70	70		70	70
0,1	3	69	62	17	60	56
0,3	4	68	49	22	58	47
0,5	8	64	36	26	57	42
1	12		12	34		34
	P9/E38 ar 0,02 m.d. ZnO			P9/E17 ar 0,02 m.d. ZnO		
0		71	71		71	71
0,1	Netika konstatēts	64	56	17	69	63
0,3	1	72	50	25	54	44
0,5	11	40	25	29	59	43
1	12		12	35		35
	P9/E38 ar 0,05 m.d. ZnO			P9/E17 ar 0,05 m.d. ZnO		
0		71	71		71	71
0,1	5	74	64	15	69	60
0,3	4	61	42	23	59	46
0,5	6	65	34	24	54	37
1	12		12	37		37

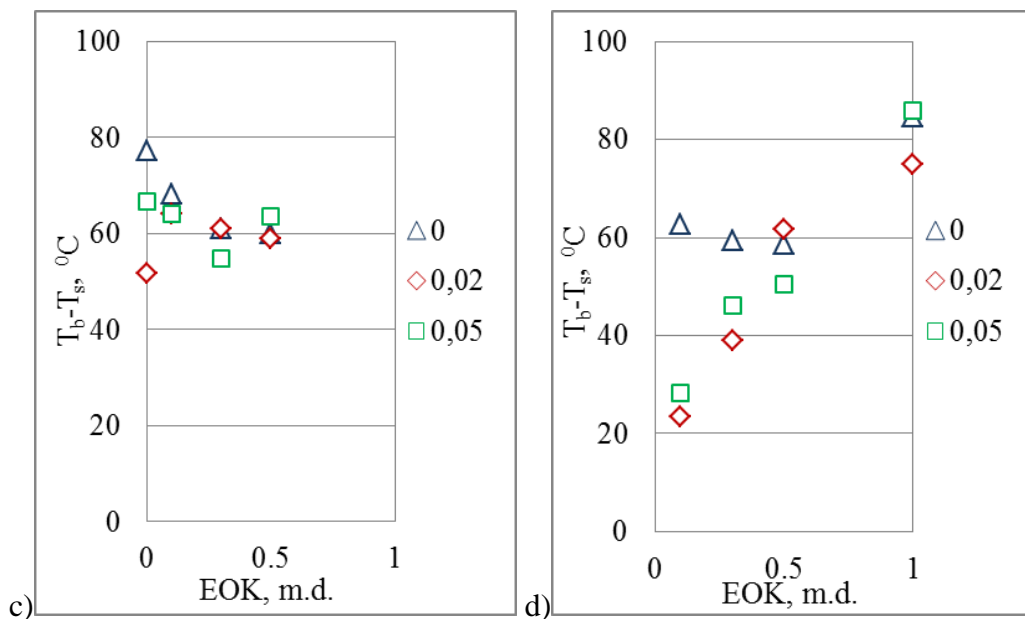
Kā zināms,  $\chi$  palielināšanās var norādīt uz to, ka ZnO nanodaļiņas ir kristalizācijas procesa nukleācijas centri daudzkomponentu sistēmās. Turpretim kristāliskuma pakāpes samazināšanās iespējams saistīta ar ZnO aglomerātiem.

ZnO ievadīšana faktiski neietekmē kompozīciju komponentu maksimālās kušanas temperatūru vērtības (3.9.1.5. att.), piemēram, P9E38 kompozīcijām P9 fāzes temperatūras izmaiņas vidēji ir par 2 °C, bet E38 par 4 °C. Salīdzinoši lielākas ir komponentu kristālisko fāžu pīķa platuma izmaiņas. Kā redzams, 3.9.1.6. attēlā, pievienojot ZnO, pīķu platums samazinās, kas liecina par šaurāku kristālisko veidojumu sakārtotības pakāpes spektru. It īpaši šī sakarība izpaužas POM matricas kompozīcijās, salīdzinot ar EOK.



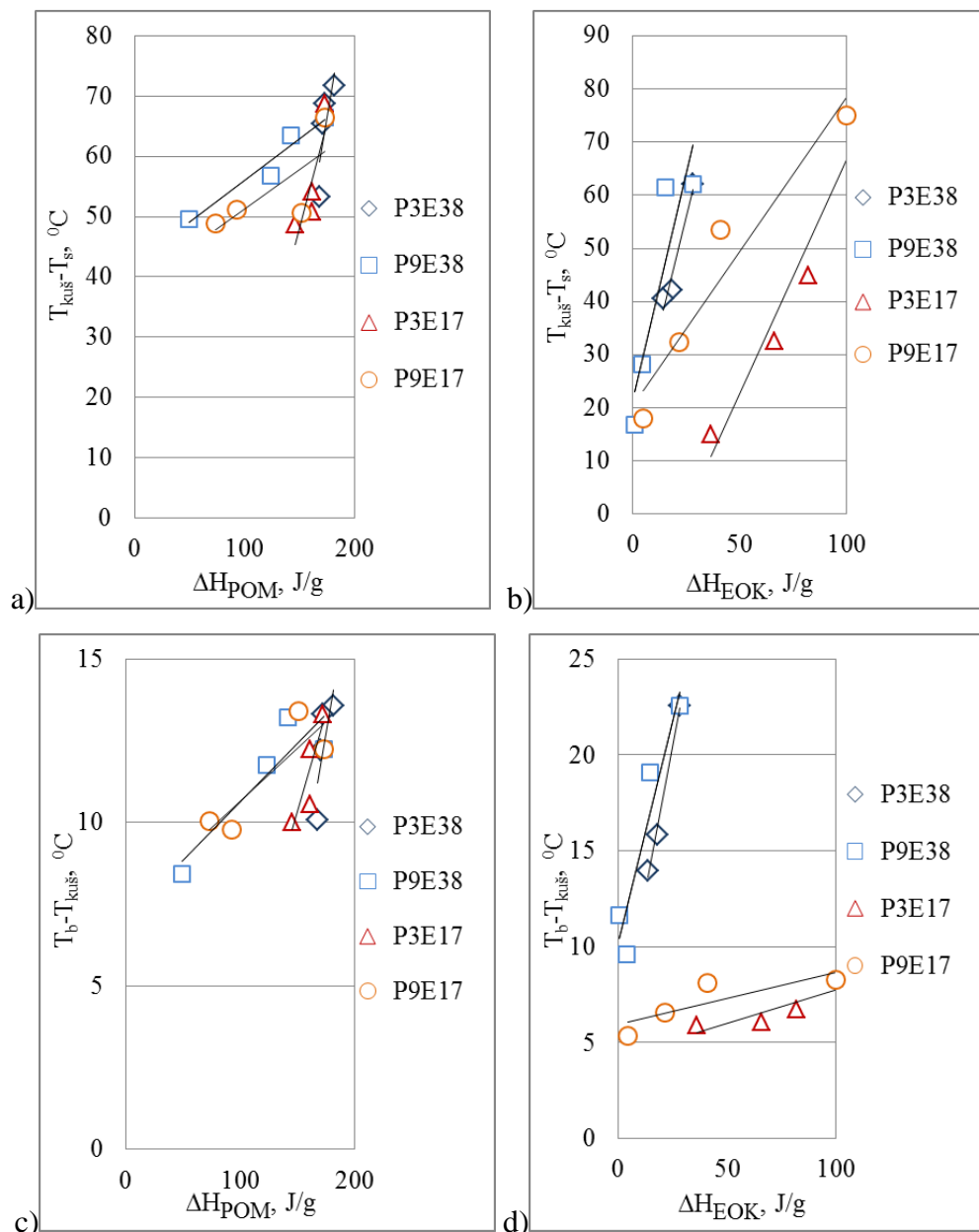
3.9.1.5. att. Maksimālās kušanas temperatūras P9E38 kompozīcijām POM fāzei (a) un E38 fāzei (b) atkarībā no ZnO satura





3.9.1.6. att. Kristālisko fāžu kušanas beigu un sākuma temperatūru starpība P9E38 (a, b) un P9E17 (c, d) nanokompozītu POM fāzei (a, c) un EOK fāzei (b, d) atkarībā no EOK satura

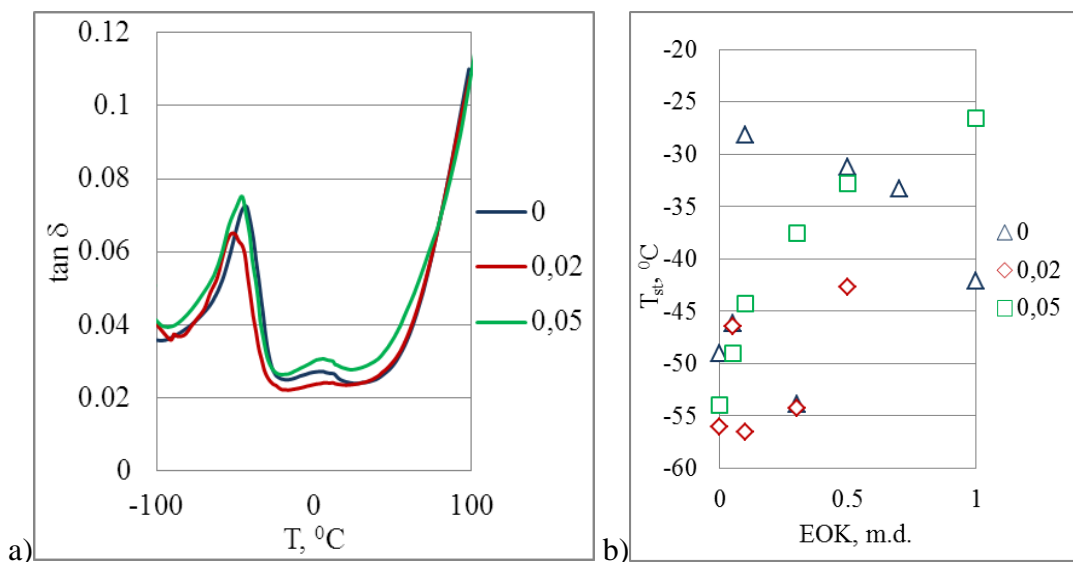
Turklāt, analizējot kristālisko veidojumu sakārtotību nanokompozītos, tāpat kā bināro kompozīciju gadījumā, novēro, ka izmaiņas noris uz vājāk sakārtoto kristalītu rēķina, kas uzskatāmi redzams 3.9.1.7. attēlā. Pie tam, rezultātus aproksimējot pēc lineārā vienādojuma, novēro, ka labāka linearitāte starp  $\Delta H_{kuš}$  ar  $T_{kuš}-T_s$  un  $\Delta H_{kuš}$  ar  $T_b-T_{kuš}$  ir EOK fāzē, piemēram, P3E38 EOK fāzēs korelācijas koeficients ir 0,95 ( $\Delta H_{kuš}$  ar  $T_{kuš}-T_s$ ) un 0,99 ( $\Delta H_{kuš}$  ar  $T_b-T_{kuš}$ ). Tomēr salīdzinot ar bināru kompozīciju rezultātiem, korelācijas starp  $\Delta H_{kuš}$  ar  $T_{kuš}-T_s$  un  $\Delta H_{kuš}$  ar  $T_b-T_{kuš}$  nanokompozītu gadījumā mazāk atbilst lineārajam vienādojumam.



3.9.1.7. att. Kušanas entalpijas korelācija ar kušanas pīķa maksimuma un sākuma temperatūru starpību nanokompozīcijām POM/EOK+0,02 m.d. ZnO POM fāzei (a) un EOK fāzei (b) un kušanas entalpijas korelācija ar kušanas pīķa beigu un maksimuma temperatūru starpību POM fāzei (c) un EOK fāzei (d)

ZnO ietekme uz pētāmo kompozīciju amorfo fāzi tika pētīta pēc dinamiski mehānisko īpašību izmaiņām, proti, relaksācijas nobīdēm. Relaksācijas  $\beta$ -pāreja nobīdās zemāku temperatūru virzienā. Piemēram, P9 kompozīcijās ar 0,02 m.d. ZnO relaksācijas pīķis novērojams par 7 °C zemāk (-56 °C), turpretim ar 0,05 m.d. ZnO šī nobīde ir mazāka, t.i.,

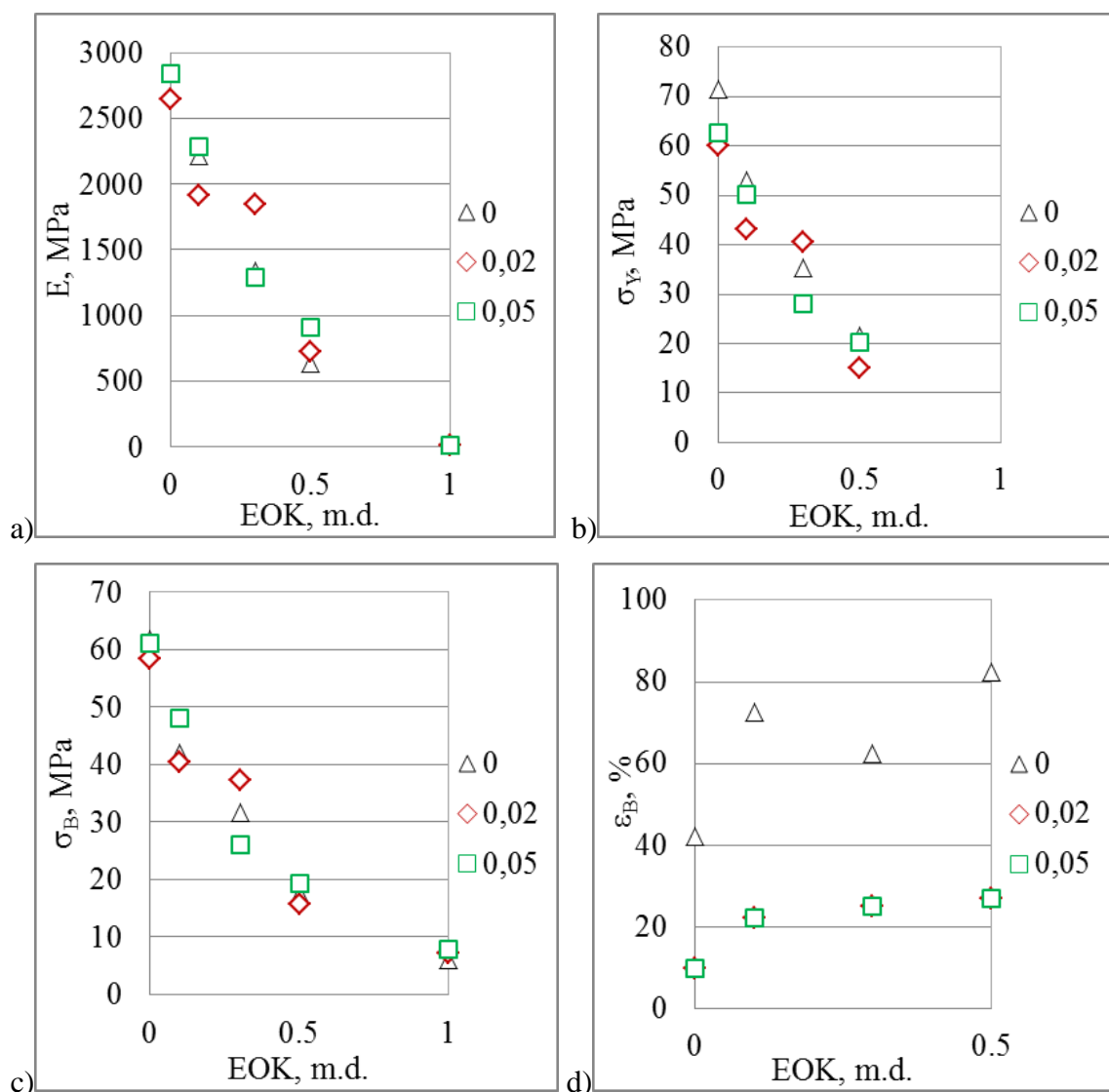
-54 °C (skat. 3.9.1.8. (a) att.). ZnO ietekme saglabājas arī vairumā kompozīciju (3.9.1.8. (b) att.). Svarīgi atzīmēt, ka nanokompozītu gadījumā grūti spriest par ZnO ietekmi uz abām komponentu fāzēm, jo, kā jau tika konstatēts bināru polimēru kompozīciju gadījumā, relaksācijas pārejas pārklājas.



3.9.1.8. att. P9E38 zuduma leņķa tangenss (a) un POM fāzes  $\beta$ -pārejas maksimums P9E38 kompozīcijām (b) atkarībā no ZnO satura

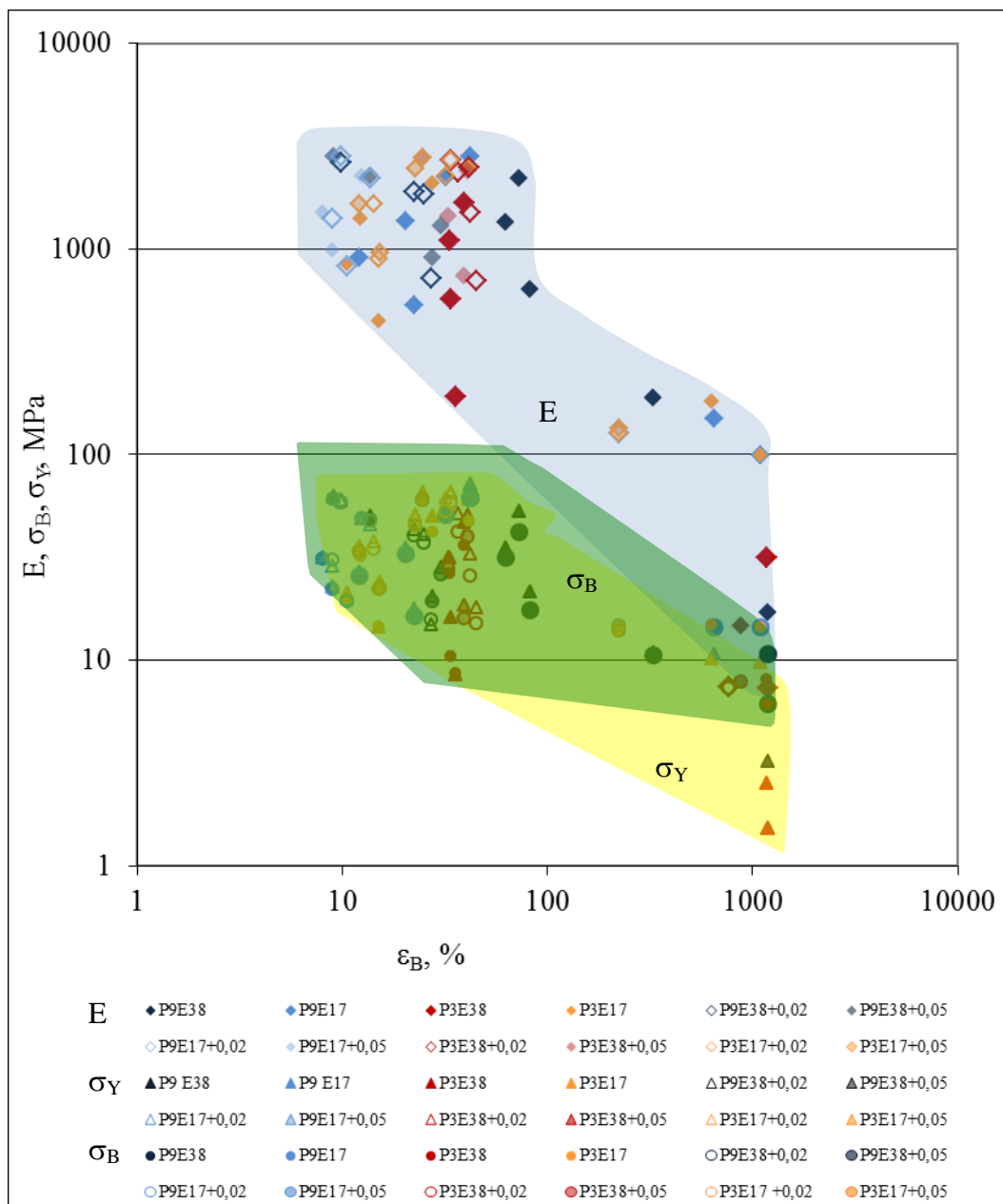
### 3.9.2. Eksploatāciju īpašību pētījumi

Izvērtējot ZnO ietekmi uz mehāniskajām īpašībām, konstatē, ka ZnO ievadīšanas rezultātā palielinās elastības modulis un stiepes stiprība. Izteiktāk šī tendence novērojama mazāk kristālisko komponentu matricas kompozīcijām, it īpaši, E38. Tas tāpēc, ka zema elastības moduļa polimēram E38 ir vairāk izteikta superelastīgā daba, un stingru cietu nanopildvielu ievadīšanas efekts uz kompozītu elastības moduli šajā gadījumā ir lielāks. Šāda tendence saglabājas arī bināru polimēru kompozīciju matricu gadījumā, proti, ievadot 0,05 m.d. ZnO P3E38 (skat. 3.9.2.1. att.) E pieaugums ir vidēji par 28 %, kamēr P9E17 - vidēji par 9 %. Salīdzinājumā ar elastības moduli, kompozīciju stiepes stiprības palielinājums, ievadot ZnO, ir ievērojami mazāks, vidēji par 6 % P3E38 gadījumā. Sagraušanas deformācijas vērtībās ZnO klātbūtnes rezultātā novēro samazinājumu, kā iemesls visdrīzāk ir ZnO daļiņu aglomerātu veidošanās.



3.9.2.1. att. Elastības modulis(a), stiepes stiprība (b), sagraušanas spriegums (c) un sagraušanas deformācija (d) izmaiņas P3E38 nanokompozīcijām atkarībā no EOK satura

No jauniegūto POM/EOK un POM/EOK/ZnO kompozītu klāsta atkarībā no konkrētās izmantošanas sfēras nepieciešamo stiprības-deformācijas īpašību rādītāju kopumu ( skat. 3.9.2.2.att.), iespējams izvēlēties atbilstošu materiālu.

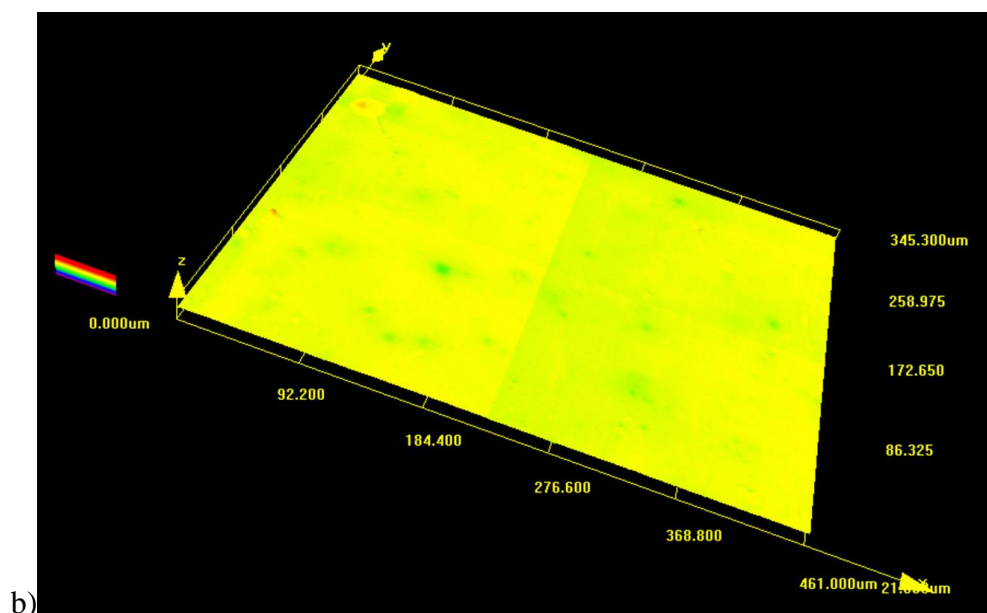
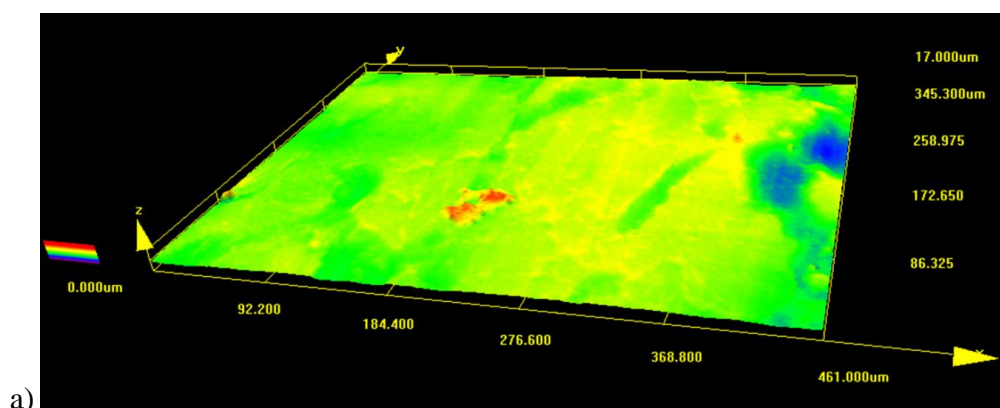


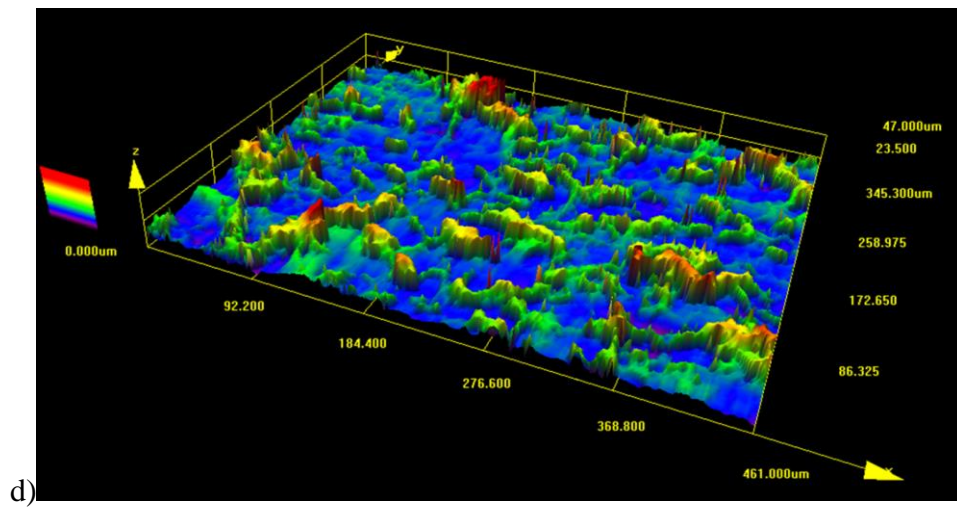
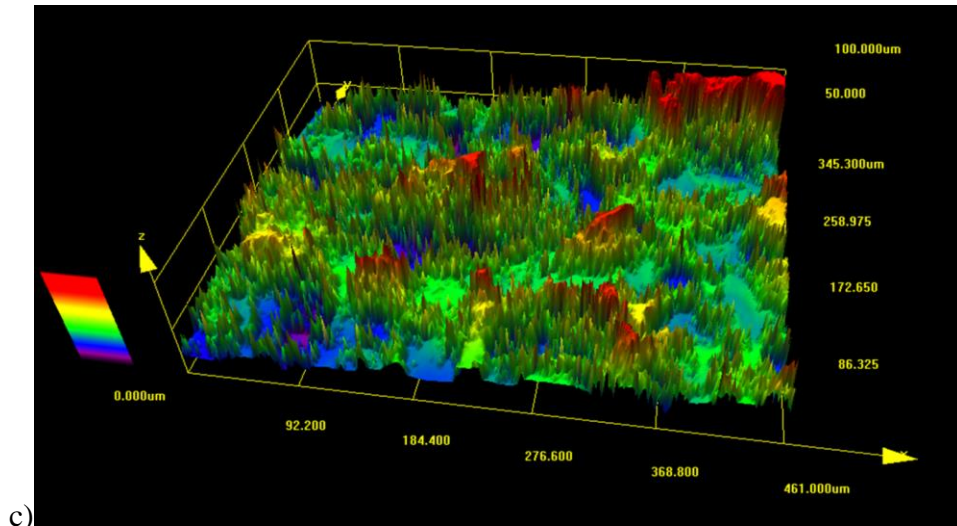
3.9.2.2.att. Stiprības-deformācijas īpašības POM/EOK un to nanokompozīcijām

Ievērojot, ka POM raksturojas ar labu nodilumizturību un zemu berzes koeficientu pret metālu (piemēram, P9 berzes koeficients  $\mu = 0,15$  pret nerušējošo tēraudu) izvērtētas darbā izstrādāto POM matricas nanokompozītu triboloģiskās īpašības, kas ļautu novērtēt to potenciālo praktisko pielietojamību, kur pastiprināta berze, kā piemēram, zobrats. Attiecīgi, ievadot POM 0,02 m.d. vai 0,05 m.d. ZnO, konstatē berzes koeficienta 6 % samazinājumu. Elastomēri raksturojas ar ievērojami augstākām  $\mu$  vērtībām, it īpaši mazāk kristāliskais (E38 - 0,85, E17 - 0,18), līdz ar to E38 gadījumā novēro augstāku ZnO ietekmi, proti, ar 0,05 m.d.

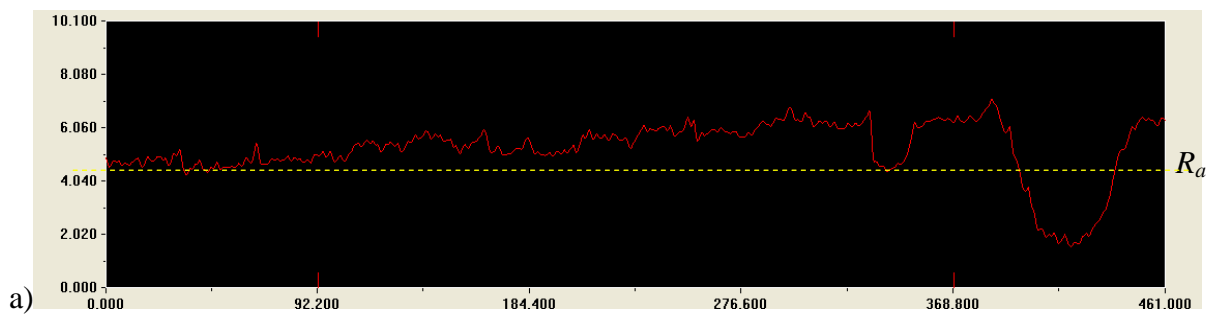
ZnO novērojams 16 % berzes koeficienta samazinājums, kamēr E17+ 0,05 m.d. ZnO par 11 %.

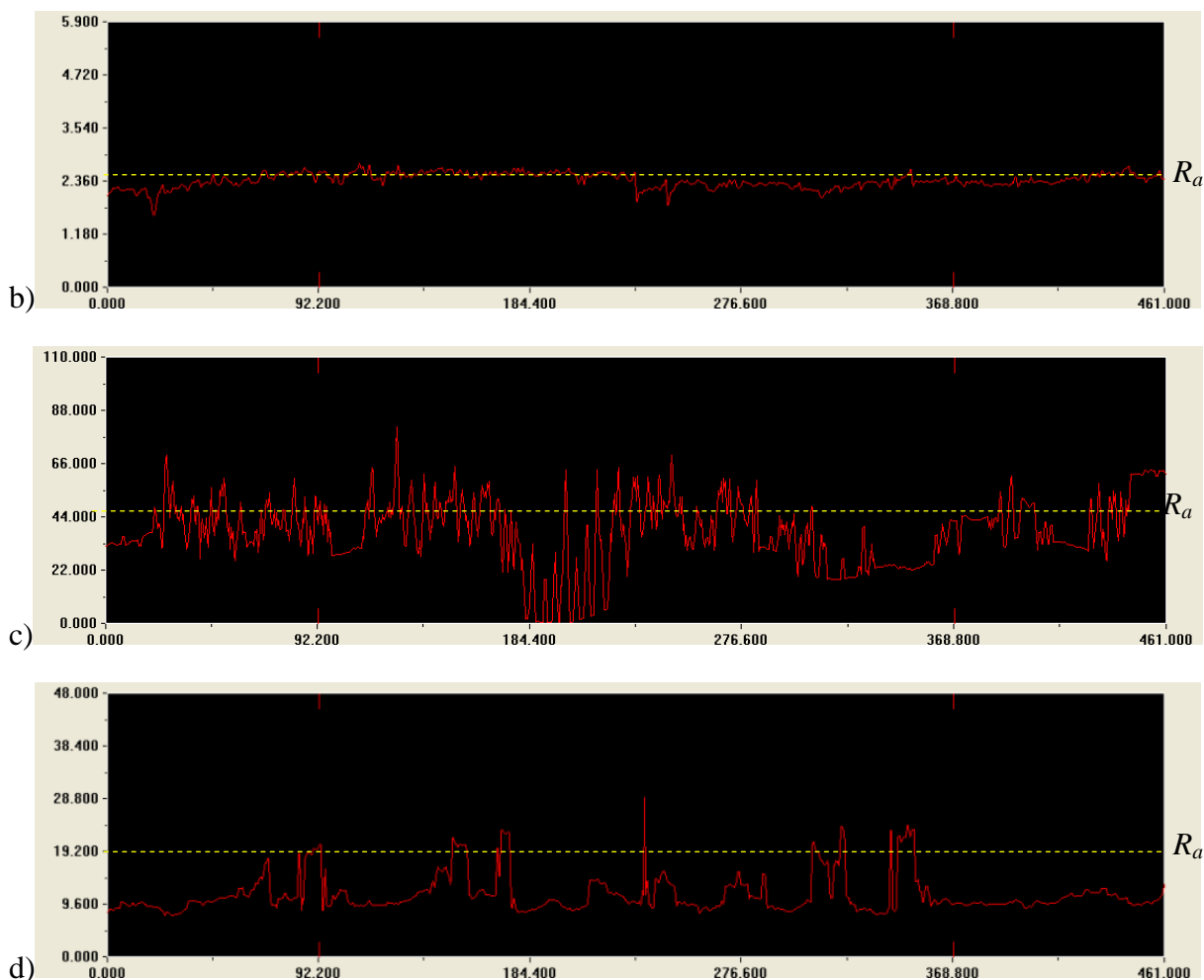
Kā redzams profilogrammās (3.9.2.3. un 3.9.2.4. att.) ZnO saturošo kompozīciju paraugu virsma ir mazāk raupja gan pirms, gan pēc berzes koeficienta noteikšanas eksperimenta, proti, pirms eksperimenta izejas E38 un E38+0,02 m.d. ZnO raksturojas ar vidējā raupjuma ( $R_a$ ) vērtībām  $4\mu\text{m}$  un  $2\mu\text{m}$  attiecīgi, kamēr pēc eksperimenta, virsmas raupjums abos gadījumos palielinājies vidēji 9 reizes (E38  $R_a$  ir  $36\mu\text{m}$ , bet E38+0,02 m.d. ZnO  $R_a$   $18\mu\text{m}$ ). ZnO nanodaļiņas darbojas kā efektīva antifirīcijas piedeva, jo  $R_a$  divreiz samazinās gan pirms, gan pēc nodiluma izturības eksperimenta.





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





3.9.2.4. att. Virsmas profilogrammas E38 (a, c) un E38+0,02 m.d. ZnO (b, d) pirms (a, b) un pēc (c, d) nodiluma izturības eksperimenta

Kā bija redzams no DSK rezultātiem (3.3. nodaļa), kristāliskuma pakāpe samazinās līdz ar EOK ievadišanu. Līdz ar to pie lielāka oktēna grupu satura elastomērā, berzes koeficients palielinās, piemēram, kompozīcijām ar 0,5 m.d. EOK līdz pat 88 %. Līdz ar to ZnO pievienošana EOK saturošajās kompozīcijās ļauj efektīvi samazināt  $\mu$ , tuvinot to POM līmenim. Piemēram, P9E17 0,7/0,3 kompozīciju  $\mu$  palielinās par 15 %, salīdzinot ar izejas POM, bet papildus pievienojot 0,02 m.d. ZnO  $\mu$  tiek samazināts par 10 %. Turklāt konstatēs, ka 0,02 m.d ZnO koncentrācija ir arī efektīvākā, jo koncentrācijas palielināšanas rezultātā līdz 0,05 m.d ZnO,  $\mu$  kritums ir nebūtisks.

Raksturojot POM un POM/EOK nanokompozītu termisko izturību, tika novērots, ka saglabājas polimērkompozītu raksturīgās termiskās stabilitātes izmaiņu tendences, kas tika

konstatētas 3.8. nodaļā. P9 matricas nanokompozītu termiskā izturība parādīta 3.13. - 3.14. tabulās.

3.13. tabulā uzskatāmi redzams, palielinot ZnO saturu, mazo masas zudumu diapazonā temperatūras ir paaugstinājušās. ZnO efekts balstās uz jau literatūras analīzē konstatēto faktu, ka nanodaļiņas polimērmaticā sekmīgi darbojas kā barjera gaistošajiem produktiem, līdz ar to samazina destrukcijas procesa ātrumu.

3.13. tabula

P9E38 un 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 tempertūra			50 % masas zudumu temperatūra		
P9E38												
EOK, m.d.	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	311	345	340	347	365	355	368	378	373	399	396	397
0,3	347	318	347	366	346	368	379	364	380	407	390	403
0,5	344	363	345	366	381	361	380	394	386	421	446	412
1	402	431	432	434	449	450	450	459	457	472	474	469
P9E17												
EOK, m.d.	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

Svarīgi atzīmēt, ka termiskās stabilitātes uzlabošanā efektīvāks ir 0,02 m.d. ZnO saturs, visdrīzāk pateicoties labākai nanodaļiņu disperģēšanai matricā. Līdz ar to padziļinātāka analīze tika veiktām tieši šīm nanokompozīcijām. 3.14. tabulā tika apkopotas termiskās

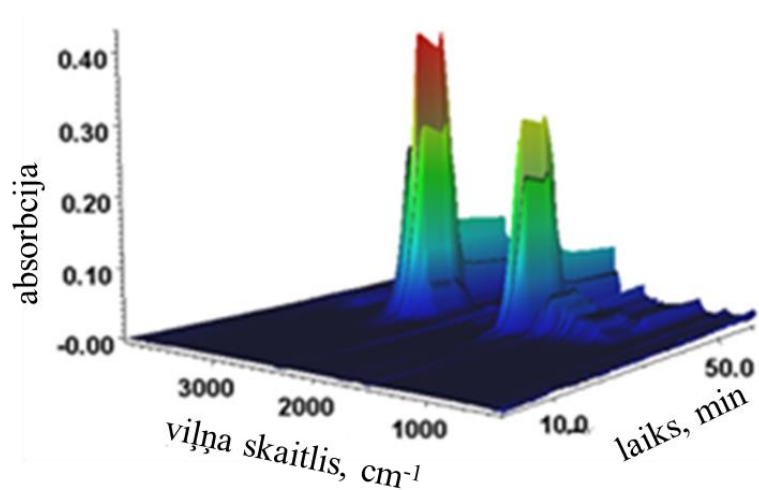
sadalīšanās temperatūras, kuras noteiktas no masas izmaiņu pirmā atvasinājuma līknēm. Ievadot 0,02 m.d. ZnO POM termiskās destrukcijas sākuma temperatūra novirzījies par 28 °C augstāku temperatūru diapazonā, tai pat laikā temperatūra, kurā noris maksimālais destrukcijas ātrums ( $T_{maks}$ ) palielinājies vien par 4 °C. EOK gadījumos novēro atšķirīgas tendences, tas ir, E38  $T_{maks}$  palielinās par 5 °C, bet E17 netiek konstatēts būtisks uzlabojums. Kā tika konstatēts 3.8. nodaļā un redzams arī no apkopotajiem TGA rezultātiem, POM destrukcija sākas ievērojami ātrāk, līdz ar to ZnO ietekme izpaužas destrukcijas sākuma stadijā, jo kavē gaistošo produktu difūziju. Sekojoši POM/EOK kompozīciju gadījumā termiskās stabilitātes uzlabojums ir mazāks nekā izejas POM, jo pie augstākām temperatūrām, kad POM fāzē ir destrūģējusi daļēji vai pilnībā, termisko izturība vairāk atkarīga no elastomēra fāzes.

3.14.tabula

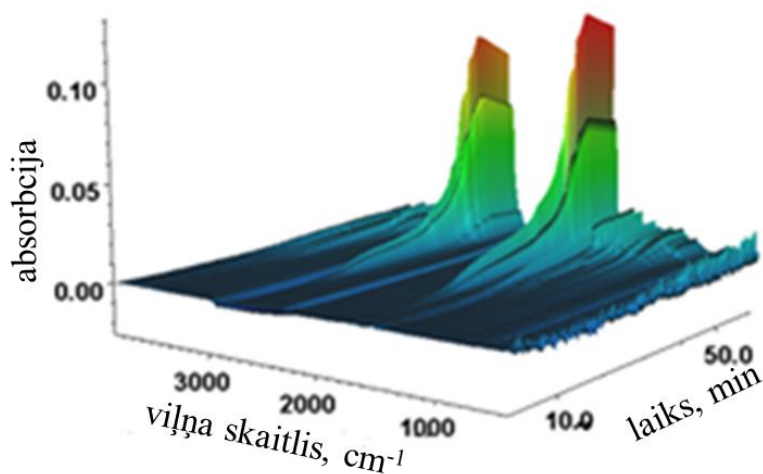
POM/EOK un to nanokompozītu termiskās sadalīšanās temperatūras, kuras noteiktas no masas izmaiņu pirmā atvasinājuma līknēm

EOK, m.d.	$T_s$ POM, °C	$T_{maks}$ POM, °C	$T_{maks}$ EOK, °C	$T_b$ EOK, °C	$T_s$ POM, °C	$T_{maks}$ POM, °C	$T_{maks}$ EOK, °C	$T_b$ EOK, °C
	P9E38				P9E17			
0	280	395			280	395		
0,1	288	394	470	498	281	394	469	500
0,3	320	389	470	501	291	395	473	495
0,5	320	389	470	504	280	376	477	504
1			470	508			482	511
	P9E38+0,02 m.d. ZnO				P9E17+0,02 m.d. ZnO			
0	308	399			308	399		
0,1	309	399	473	437	306	392	470	501
0,3	320	390	464	497	309	397	480	504
0,5	341	395	466	500	318	395	476	508
1			475	506			483	511

Analizējot destrukcijas procesā izdalījušās gāzes ar TGA-FTIR, tiek konstatēts, ka ZnO ievadīšana izraisa pīķu nobīdi uz lielākām laika vērtībām, piemēram, 3.9.2.5. attēlā kompozīcijai ar 0,5 m.d. EOK un 0,02 m.d. ZnO. Šādas nobīdes noris jau iepriekš apskatītajam ZnO barjerefektam.



a)



b)

3.9.2.5. att. FTIR-TGA spektri P9E17 kompozīcijai 0,5/0,5 atkarībā no ZnO satura 0 m.d. (a) un 0,02 m.d. (b)

#### Secinājumi

1. ZnO nanodaļiņas labi disperģētas izejas komponentu matricās, gan bināru polimēru kompozīciju matricās. Atsevišķu kompozīciju gadījumā novēro nanopildvielas aglomerātus.
2. Kopumā ZnO ievadīšana neizraisa būtiskas izmaiņas kompozīciju kristāliskuma pakāpes vērtībās. Atsevišķu kompozīciju gadījumā kristāliskuma pakāpe palielinās, kas liecina, ka ZnO iespējams darbojas kā kristalizācijas procesa aizmetnis.

3. Pievienojot ZnO, starpība starp kušanas pīķa beigu temperatūru un sākuma temperatūru samazinās, kas liecina par mazāku kristālisko veidojumu daudzveidību.
4. POM fāzes stiklošanās temperatūra nanokompozīcijās novirzās zemāku temperatūru diapazonā, ievadot ZnO.
5. ZnO ievadīšanas rezultātā palielinās pētāmo kompozītu elastības modulis un stiepes stiprība, izteiktāk šī tendence novērojama amorfāko komponentu sistēmām.
6. ZnO nanodaļiņas efektīvi darbojas kā antifrikcijas piedeva, tuvinot EOK un bināro polimēru kompozīciju berzes koeficientus izejas POM līmenim.
7. ZnO kompozīcijās samazina destrukcijas procesa ātrumu, jo darbojas kā barjera gaistošajiem produktiem.

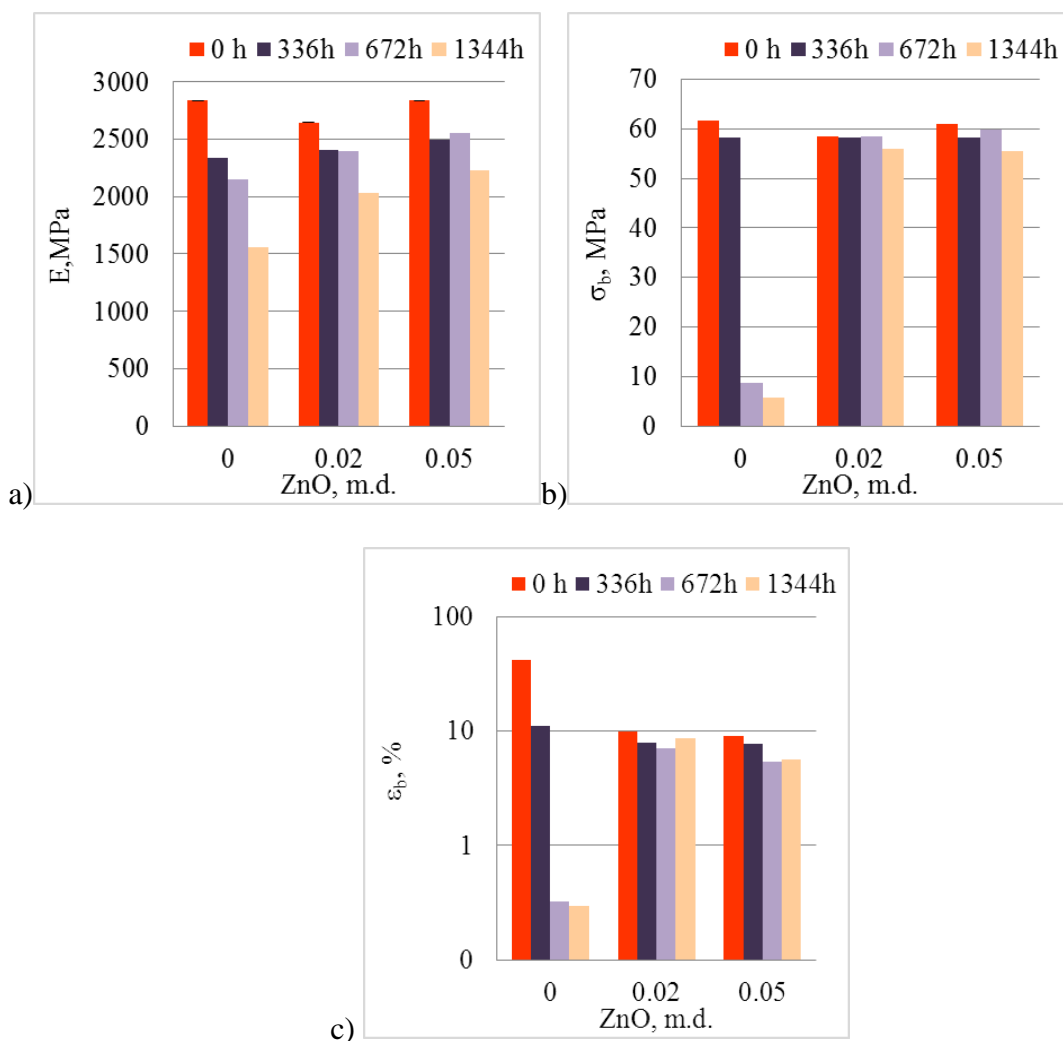
### **3.10. POM matricas kompozīciju ilgmūžības pētījumi**

#### 3.10.1. UV stabilitāte

Kā jau sākumā (1.1. nodaļā) tika minēts, viens no POM trūkumiem ir zemā UV stabilitāte, kas ievērojami ierobežo tā pielietošanu ārpus telpām. Lielākoties pētījumos kā UV stabilizatori tiek izmantoti benzotriazolus, aizvietotos amīnus [16], benzofenonus [17], kvēpus [18]. Vienlaicīgi pētītas termoplastiskas pildvielas, kas stabilākas UV starojumā, piemēram, kenaf šķiedras un polietilēnteraftalāta šķiedras modificējošais efekts [67].

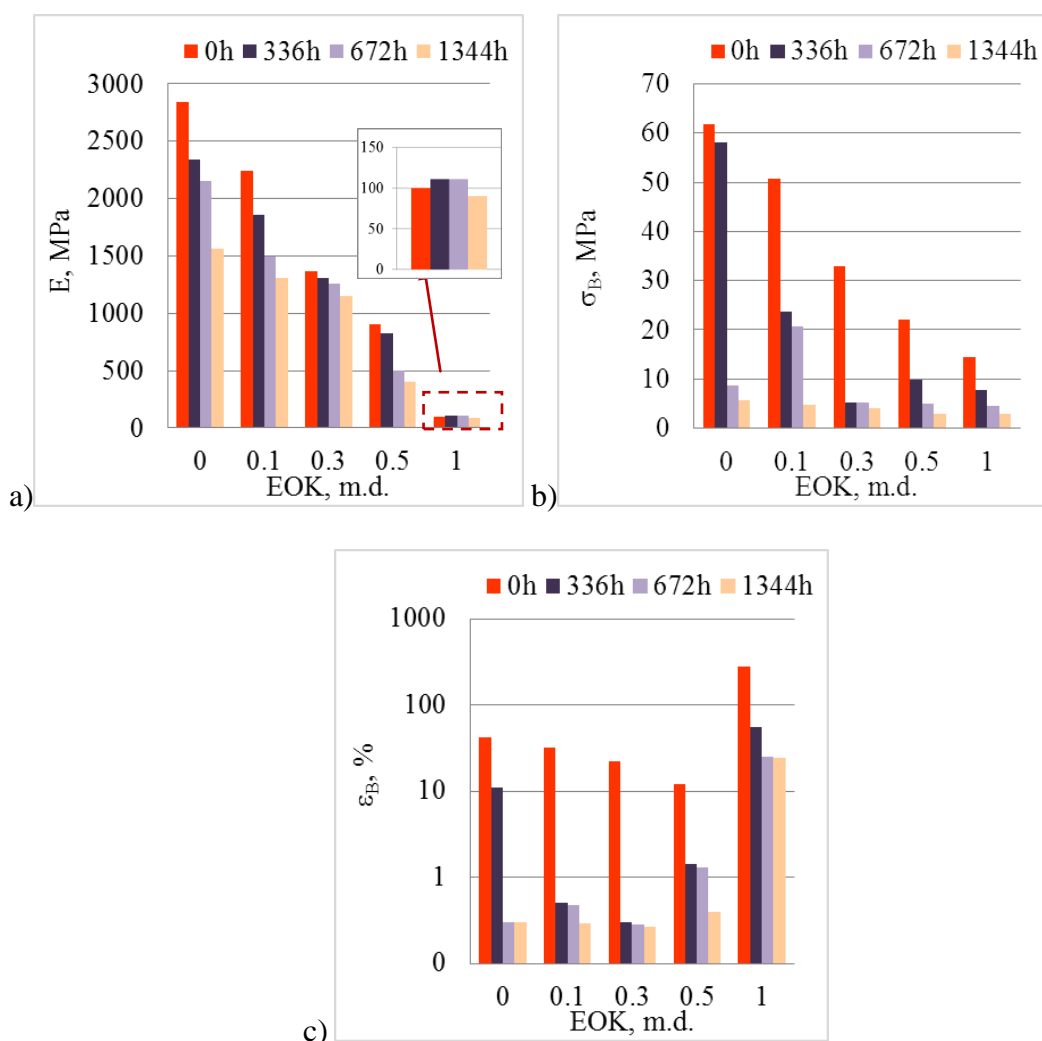
POM un tā matricas kompozīcijas ar un bez ZnO nanopildvielas tika pētīti, ievērojot starptautisko standartu praksi. Saskaņā ar QUV laboratorijas eksperimentiem, novērots, ka UV-A/340 nm lampu kamerā veiktie mākslīgās novecošanas testi ir diezgan tuvi reālajiem testiem, kas tiek veikti Floridā, Arizonā un Ohaio. Konstatēts, ka mākslīgās apstarošanas intensitātes (pie starojuma  $1,35 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ ) nodrošinātais UV staru ietekmes procesu paātrinājuma faktors salīdzinājumā ar dabisko var būt ļoti plašā diapazonā no 2:1 līdz 35:1. Ņemot vērā vidējo paātrinājuma faktoru 9:1 un attiecinot uz Baltijas reģionu, kur saules starojuma vidējā intensitāte sasniedz vien pusi no intensitātes Floridā, proti,  $1100 \text{ kWh/m}^2$  gadā [101], POM un tā kompozītu izturība ar ilgmūžības eksperimentu prognozēts aptuveni uz 18 mēnešu periodu.

POM makromolekula UV starojumā sašķeļas, kā rezultātā ievērojami samazinās polimēra stiepes rādītāji, kas uzskatāmi redzams 3.10.1.1. attēlā, kur parādīts, ka pēc 1344 stundu UV iedarbības POM  $E$  samazinās par 45 %,  $\sigma_B$  par 90 %, bet  $\varepsilon_B$  par 99 %. Savukārt, modificējot POM ar ZnO, polimēra stiepes īpašības tiek ievērojami stabilizētas, piemēram 0,02 m.d ZnO ievadišana ļauj saglabāt 96 % stiepes stiprības un 87 % sagraušanas pagarinājuma no P9 sākotnējām vērtībām.



3.10.1.1. att. Stiepes elastības modulis (a), sagraušanas spriegums (b) un sagraušanas deformācija (c) P9 un tā nanokompozītiem pirms un pēc UV starojuma iedarbības

POM kompozīcijas ar EOK arī neraksturo labāka stabilitāte UV starojumā (skat. 3.10.1.2.att.), lai gan pēc ražotāju sniegtās informācijas EOK ir UV stabils materiāls. EOK stiepes sprieguma-deformācijas rādītāji pēc UV starojuma iedarbības samazinās, piemēram, pēc 1344 h UV iedarbības E17  $\sigma_B$  samazinās par 79 %, bet  $\varepsilon_B$  par 91 %.



3.10.1.2. attēls. Stiepes elastības modulis (a), sagraušanas spriegums (b) un sagraušanas deformācija (c) P9E17 kompozīcijām pirms un pēc UV starojuma iedarbības

Līdzīgi kā izejas POM gadījumā, pievienojot ZnO, kompozīcijām ar EOK stiepes īpašības pēc UV starojuma iedarbības mainās ievērojami mazāk. ZnO efekts uz pētāmo kompozīciju stiprības-deformācijas rādītājiem tika izteikts ar pieauguma faktoru  $G$ , kas aprēķināts pēc 3.15. vienādojuma.

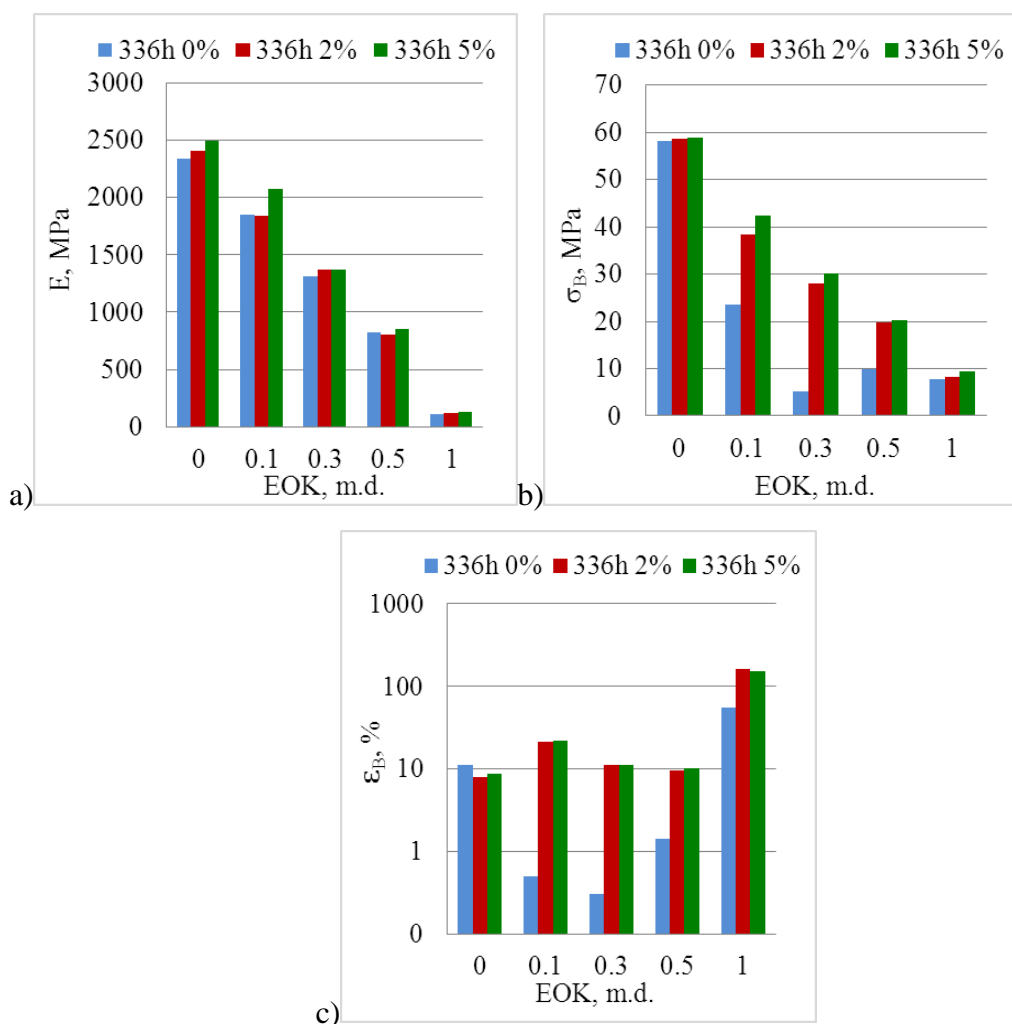
(3.15.)

$$G = \frac{P(\text{ZnO})}{P}$$

kur  $P(\text{ZnO})$  un  $P$  ir stiprības-deformācijas rādītāji POM/EOK kompozīcijām ar un bez ZnO. 3.10.1.3. attēlā uzskatāmi redzams, ka pēc 336 h UV starojuma iedarbības kompozīcijai 0,9/0,1+0,02 ZnO ir 40 reizes lielāks pagarinājums, salīdzinot ar 0,9/0,1. Palielinot EOK

saturu, novēro pagarinājuma samazināšanos, piemēram, kompozīcijai 0,5/0,5+0,02 *G* ir tikai 6. Šāda ZnO modificējošā efekta samazināšanās iespējams saistīta ar komponentu nesavietojamību un strukturālajām izmaiņām UV starojuma ietekmē. Palielinot ZnO saturu līdz 0,05 m.d.  $\epsilon_B$  ir aptuveni tāds pats kā kompozīcijām ar 0,02 m.d. ZnO, kas liecina par iespējamo nanodaļiņas aglomerāciju, kas samazina ZnO efektivitāti.

Pēc  $E$  un  $\sigma_B$  aprēķinātie  $G$  pētāmajām kompozīcijām ir ievērojami mazāki, t.i. 1,1 vai zemāki.



3.10.1.3. att. Stiepes elastības modulis (a), sagraušanas spriegums (b) un sagraušanas deformācija (c) P9E17 kompozīcijām ar un bez ZnO pēc 336 h izturēšanas klimata kontroles kamerā

Pēc UV starojuma iedarbības mainās kompozīciju kristālisko veidojumu sakārtojuma pakāpe, jo UV ietekmē makromolekulas tiek šķeltas, un veidojas mazmolekulārās frakcijas.

Par to liecina DSK termogrammās novērotā komponentu kristālisko frakciju daudzpīķu kušana pirmās sildīšanas laikā, kas īpaši izteikta E38 fāzei. Kristalizācijas un otrās sildīšanas laikā šāda „kalorimetriskā uzvedība” netiek konstatēta, jo, acīmredzot, notikusi komponentu kristālisko fāžu pārkristalizācija. Lai novērtētu UV starojuma ietekmi uz POM/EOK un to nanokompozītiem, līdzīgi kā neapstaroto kompozīciju gadījumā tika analizētas otrās sildīšanas termogrammas.

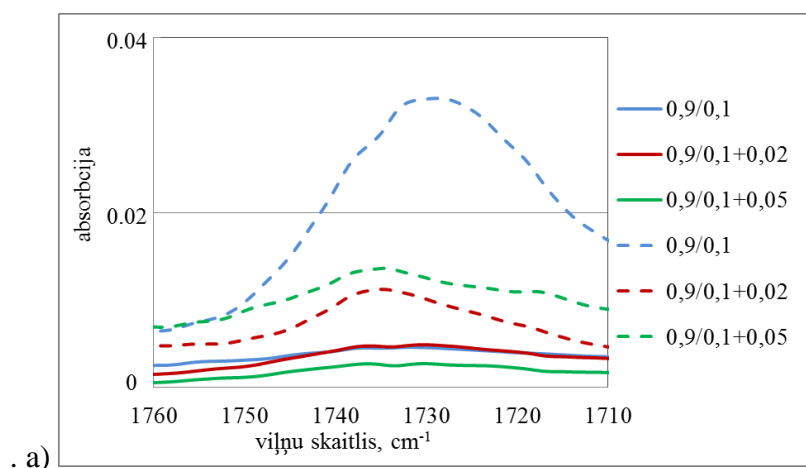
Pēc UV starojuma iedarbības novēro, ka POM  $\chi$  samazinās, bet EOK  $\chi$ , tieši pretēji, palielinās (skat. 3.15. tabula). Šādām izmaiņām pamatā ir UV ierosinātie procesi, proti, POM galvenokārt notiek makromolekulas šķelšanās, kamēr EOK pamatā noris sekundārā kristalizācija kristalizēties spējīgajos apgabalos, kā tas ticis konstatēts arī citos pētījumos [102]. Līdz ar kristālisko veidojumu palielināšanos noris arī sakārtotāku kristālītu izveide, par ko liecina EOK maksimālās kušanas temperatūras nobīde augstāku temperatūru virzienā. Gan binārajām, gan trīskomponentu sistēmām lielākoties novēro, ka arī POM fāzes  $\chi$  palielinās (piemēram, pēc 336 h izturēšanas klimata kontroles kamerā, 0,9/0,1 POM fāzes  $\chi$  palielinās par 12 %, bet 0,5/0,5 kompozīcijā par 23 %), kas iespējams izskaidrojams ar to, ka labāk sakārtotie EOK sekundārie kristālīti, kas izveidojušies UV starojuma ietekmē, veicina POM fāzes kristalizāciju. UV starojuma ietekmē pieaug arī kompozīciju kopējās kristāliskuma pakāpes, kuras tuvojās pēc maisījuma likuma aprēķinātajām teorētiski iespējamajām vērtībām. Turklāt jāņem vērā, ka nanokompozīciju gadījumā papildus UV starojuma radītajām strukturālajām pārmaiņām arī ZnO var veicināt polimēru komponentu kristalizāciju.

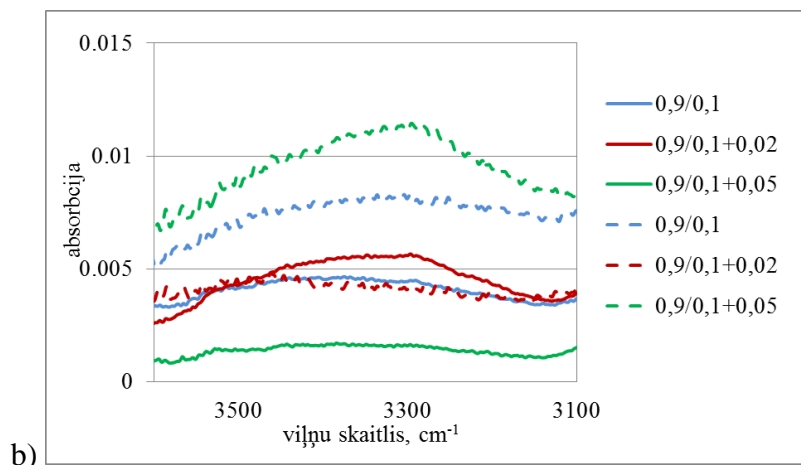
UV starojuma izraisītās kompozīciju strukturālās izmaiņas tika analizētas arī ar FTIR palīdzību karboksil un hidroksil grupu absorbcijas reģionos. Šo grupu absorbcijas pīķu intensitātes izmaiņas liecina par polimēru makromolekulu šķelšanos un skābekli saturošu gala grupu veidošanos UV starojuma ietekmē. Kā redzams 3.10.1.4. att., pēc UV starojuma iedarbības 0,9/0,1 kompozīcijai ar ZnO šo absorbcijas reģionu intensitātes ir mazākas, salīdzinot ar bināro polimēru kompozīciju. Tas liecina par to, ka ZnO stabilizē pētāmās sistēmas. Savstarpēji salīdzinot karbonil un hidroksil grupu intensitātes, novērojams, ka hidroksilgrupu intensitātes ir ievērojami mazākas, kā karbonil grupu

POM matricas kompozītu un nanokompozītu kristāliskuma pakāpes pirms un pēc UV starojuma

EOK, m.d.	$\chi_{EOK}, \%$	$\chi_{POM}, \%$	$\chi^*_{kopējais}, \%$	$\chi_{EOK}, \%$	$\chi_{POM}, \%$	$\chi^*_{kopējais}, \%$
P9/E17			P9/E17 366 h			
0		70	70(70)		67	67(67)
0.1	17	60	56(66)	15	67	62(64)
0.3	22	58	47(59)	25	68	55(58)
0.5	26	57	42(52)	29	70	52(52)
1	34		34(34)	36		36(36)
P9/E17 + 0,02 m.d. ZnO			P9/E17 + 0,02 m.d. ZnO 366 h			
0		71	71		65	65
0.1	17	69	63	20	58	53
0.3	25	54	44	25	65	52
0.5	29	59	43	29	65	46
1	35		35	36		36
P9/E17+ 0,05 m.d. ZnO			P9/E17 + 0,05 m.d. ZnO 366 h			
0		71	67		64	63
0.1	15	54	48	17	67	59
0.3	23	59	46	24	70	53
0.5	24	69	44	28	64	44
1	37		35	36		35

\* vērtības iekavās- teorētiski aprēķinātas pēc maisījuma likuma

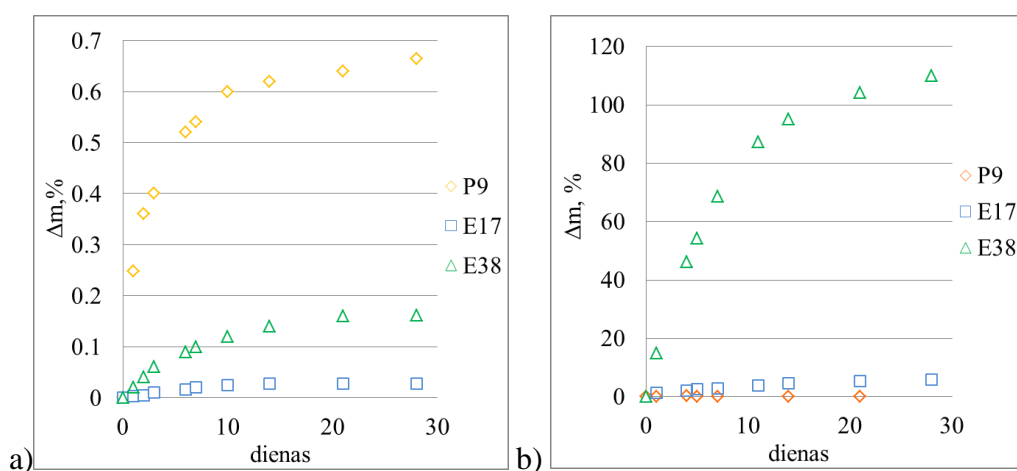




3.10.1.4. att. FTIR karbonil- (a) un hidroksil- (b) grupu absorbcijas reģioni pirms un pēc UV starojuma iedarbības (336h) 0,9/0,1 kompozīcijai un tās nanokompozīcijām pirms (nepārtrauktās līnijas) un pēc UV starojuma iedarbības (raustītās līnijas)

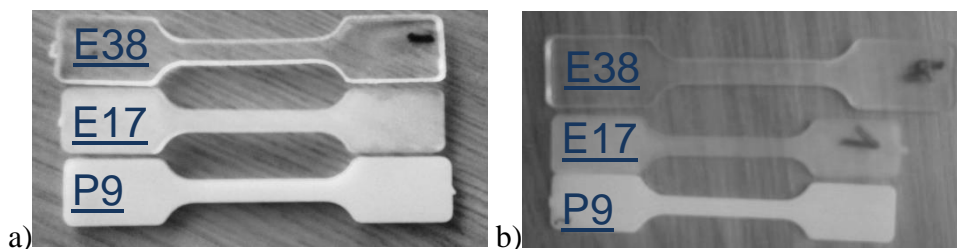
### 3.10.2. Izturēšana ūdens un agresīvā vidē

Vides apstākļi (ūdens un hidrauliskās eļļa) ilgmūžības eksperimentiem tika izvēlēti, ņemot vērā POM ekspluatācijas sfēras, kas galvenokārt ir būvniecība un auto industrija. Kā jau bija gaidāms, starp izejas komponentēm lielākās masas izmaiņas ūdens vidē konstatētas POM (skat. 3.10.2.1. (a) att.); turpretim hidrauliskās eļļas vidē (3.10.2.1. (b) att.) novēro pretēju efektu, proti, tieši EOK raksturojas ar lielākām masas izmaiņām. E38 gadījumā pat novēro acīmredzamas testēšanas paraugu dimensiju izmaiņas, kas uzskatāmi atspoguļots 3.10.2.2. att.



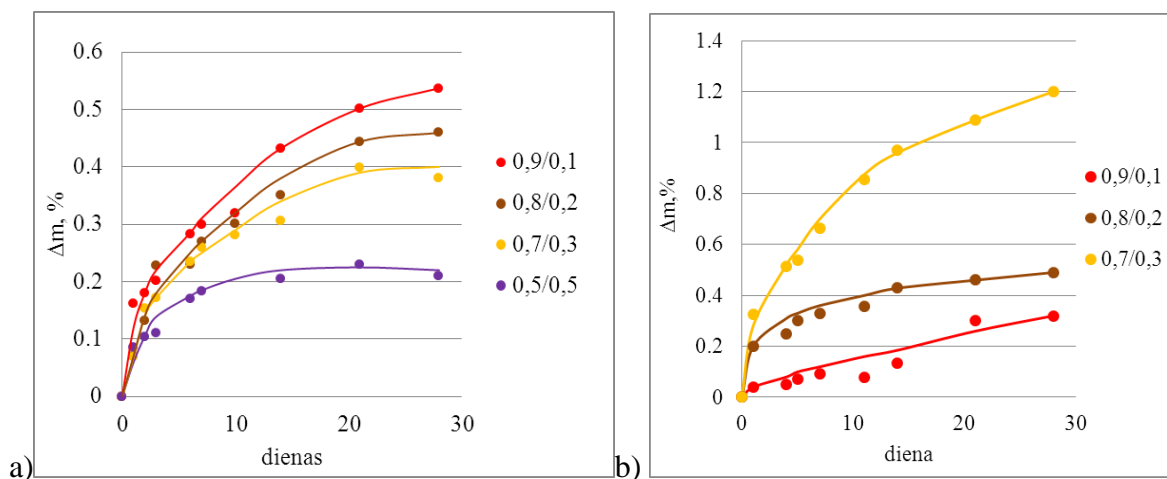
3.10.2.1. att. Masas izmaiņas ūdens (a) un hidrauliskās eļļas (b) vidē izejas komponentēm

Šādas izmaiņas atkarīgas no komponentu šķīdības koeficientu vērtībām  $\delta$  salīdzinājumā ar ūdens un hidrauliskās eļļas raksturīgajām vērtībām, proti, POM un ūdens  $\delta$  atšķiras aptuveni 2 reizes (POM  $\delta = 20,9$ - 22,5; ūdens  $\delta = 46,4$ ), kamēr EOK un hidrauliskās eļļas  $\delta$  ir aptuveni vienādas (EOK  $\delta = 15,8$ - 17,1; eļļai  $\delta = 16$ ).



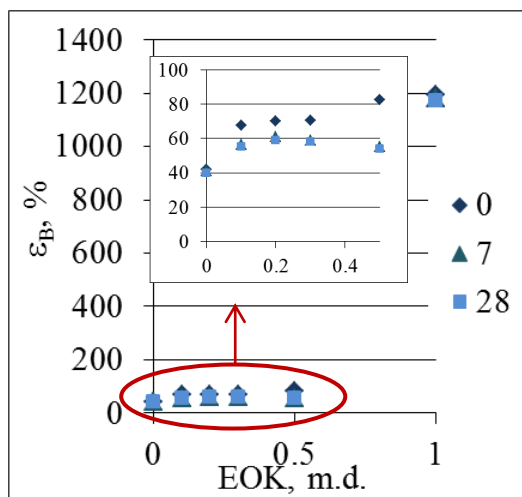
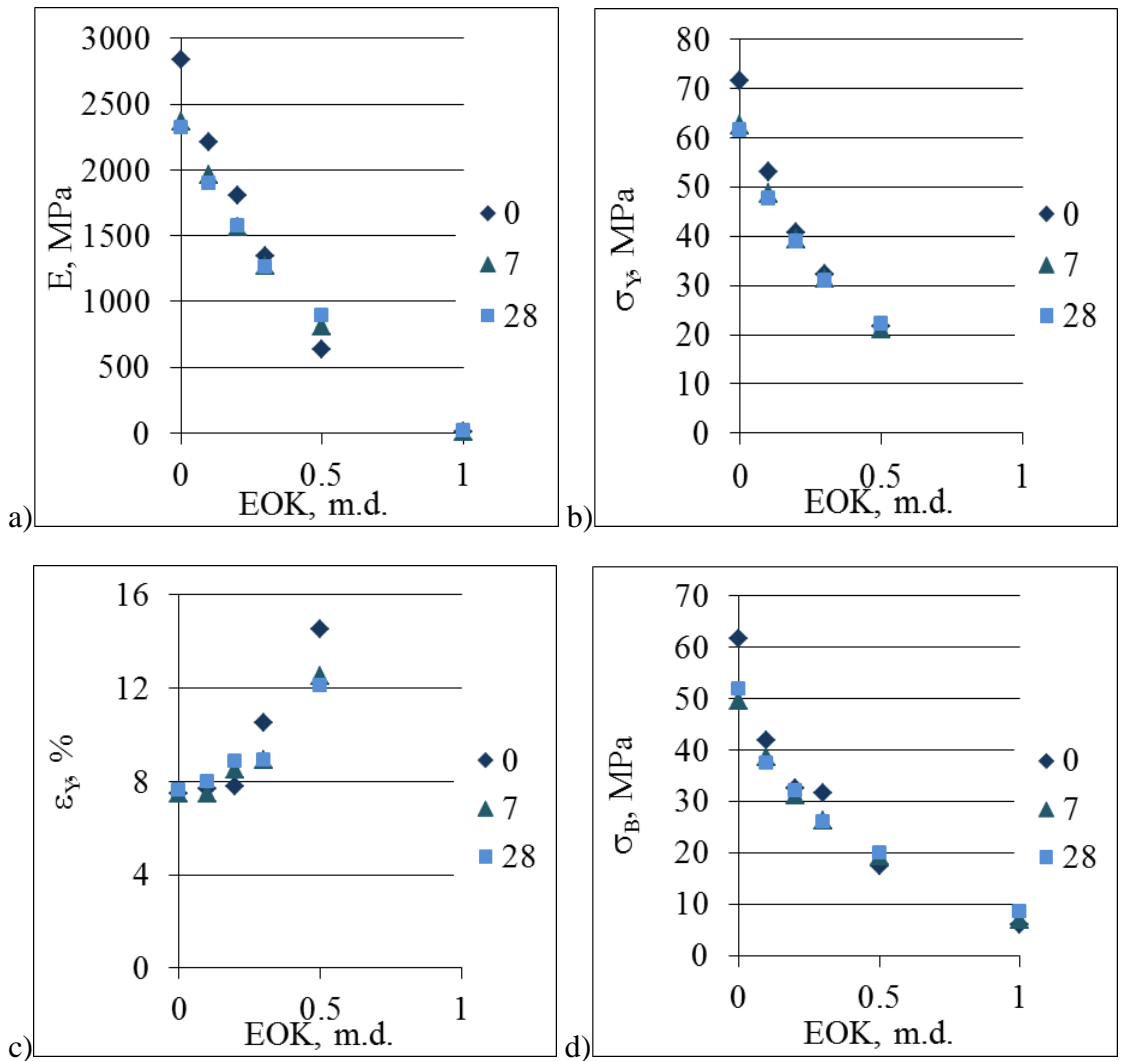
3.10.2.2. att. Paraugu dimensijas pirms (a) un pēc (b) hidrauliskās eļļas izturēšanas izejas komponentēm

Attiecīgi pētāmo POM matricas kompozīciju masas izmaiņas ir atkarīgas no komponentu proporcionālā satura: ūdens vidē, palielinot elastomēra saturu, masas izmaiņas samazinās, bet hidrauliskās eļļas vidē palielinās (skat. 3.10.2.3. att.)

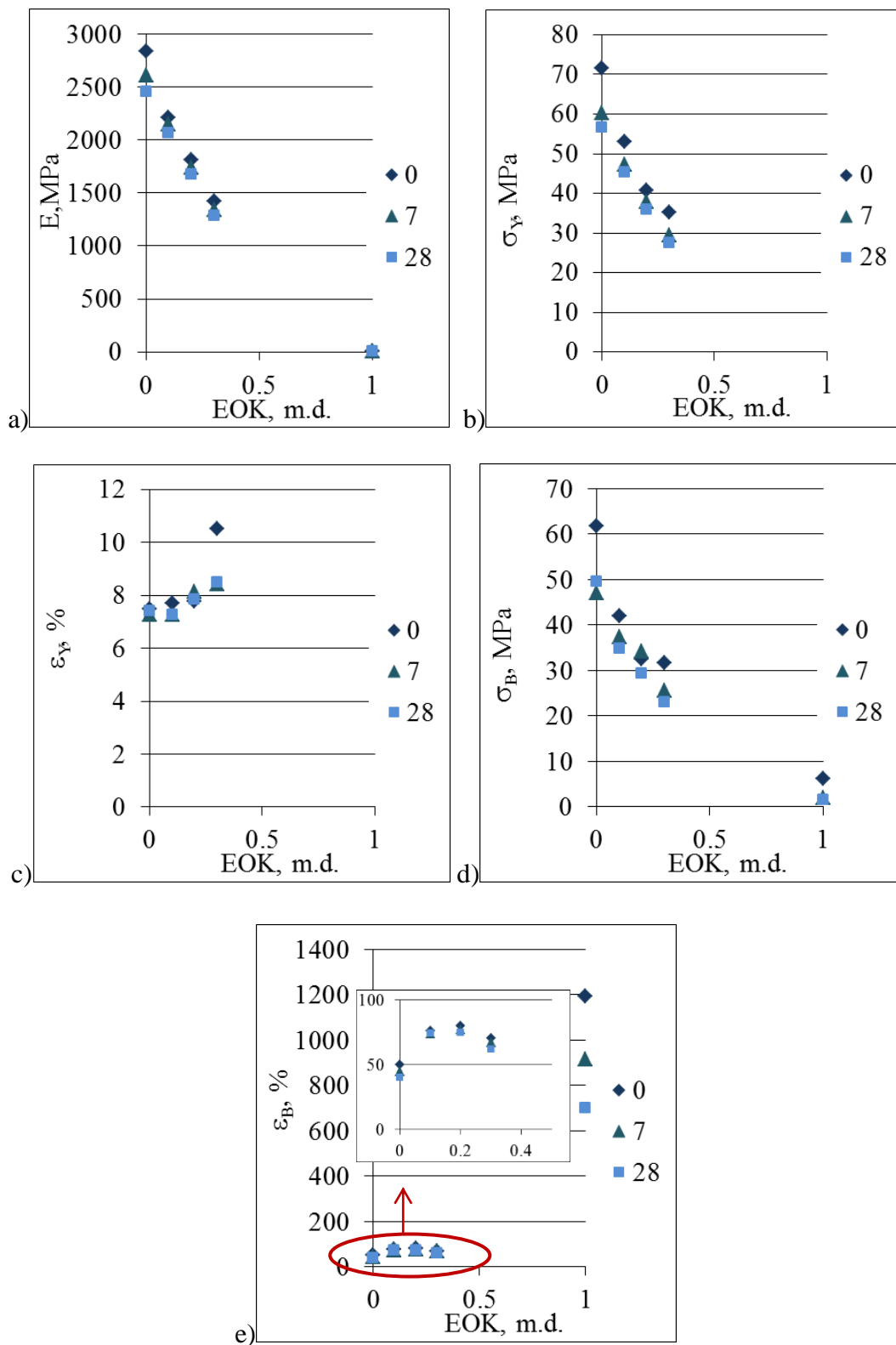


3.10.2.3. att. Masas izmaiņas ūdens vidē (a) un eļļas vidē (b) P9E38 kompozīcijām

Līdz ar sorbtīvo īpašību izmaiņām atbilstoši mainās mehāniskās īpašības, uzskatāmi piemēri atspoguļoti P9E38 kompozīcijām 3.10.2.4. un 3.10.2.5. attēlos.



3.10.2.4. att. Stiepes elastības modulis (a), tecēšanas spriegums (b), tecēšanas pagarinājums (c), sagraušanas spriegums (d) un sagraušanas pagarinājums (e) P9E38 kompozīcijām pirms un pēc izturēšanās ūdens vidē (7 un 28 dienas)



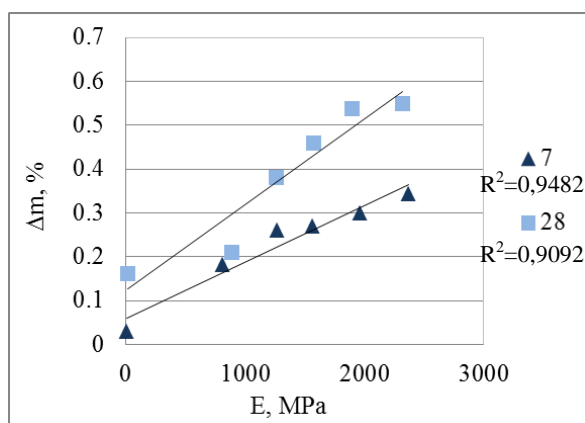
3.10.2.5. att. Stiepes elastības modulis (a), tecēšanas spriegums (b), tecēšanas pagarinājums (c), sagraušanas spriegums (d) un sagraušanas pagarinājums (e) P9E38 kompozīcijām pirms un pēc izturēšanās hidrauliskās eļļas vidē (7 un 28 dienas)

Pēc 7 dienu ūdens un eļļas iedarbības notiek stiepes stiprības deformācijas raksturlielumu izmaiņas. Piemēram, ūdens vidē  $E$  vērtības samazinās par 16 %, kamēr eļļas vidē  $E$  vērtību izmaiņas noris mazākā mērā – 8 %. Palielinot vides iedarbības laiku līdz 28 dienām, „ $\sigma$ – $\varepsilon$ ” rādītāji mainās vien par pāris procentiem, piemēram, ūdens vidē  $E$  samazinās vēl par 2 %, salīdzinot ar 7dienas vērtībām. Līdzīgi stiepes raksturlielumi mainās pēc izturēšanas eļļā.

Salīdzinot ar P9, elastomēru stiprības-deformācijas rādītāji mainās ievērojamāk, it īpaši E38, kam par iemeslu ir gan tuvās šķīdības koeficienta vērtības, gan nelielā kristāliskuma pakāpe. Piemēram, izturot eļļas vidē, pēc 7 dienām E38 elastības modulis samazinās par 53 %. Turpretī ūdens vidē novēro pretējas tendences, tas ir,  $E$  palielinās līdz pat 107 %, kam par iemeslu ir/varētu būt EOK kristalizācija laikā istabas temperatūrā.

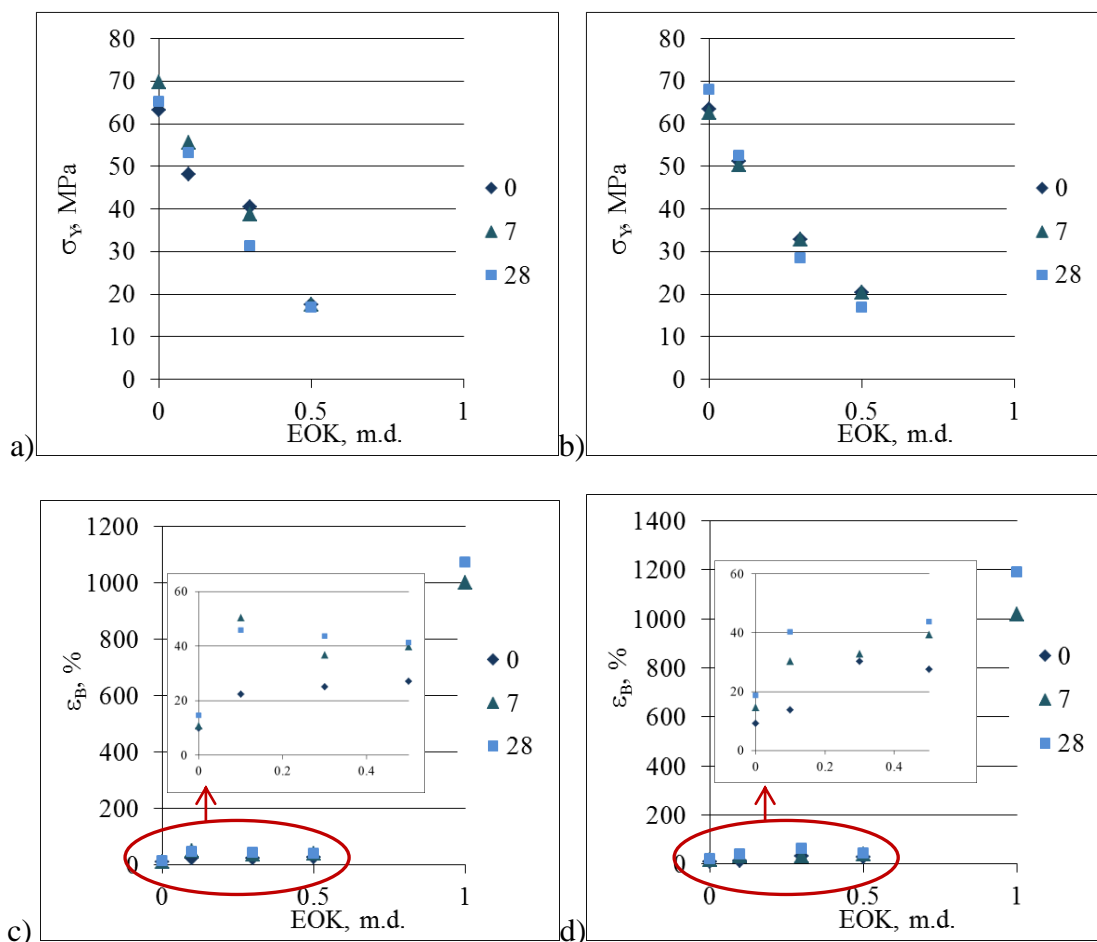
Pēc izturēšanas ūdens vai eļļas vidēs POM matricas kompozīciju stiepes īpašības mainās līdzīgi kā nevecināto sistēmu gadījumā, proti, palielinot elastomēra saturu, stiepes stiprība un stingums samazinās, bet deformācijas palielinās. Turklāt, saglabājot komponentu izmaiņu tendences pētāmajās vidēs, proti, ūdens vidē lielākas izmaiņas novērojamas pie lielāka POM satura, piemēram, P9E38 0,9/0,1 elastības modulis (28 diena) samazinās par 14 %, bet 0,5/0,5 palielinās par 41 %. Līdz ar to eļļas vidē novēro, ka ievērojamākas izmaiņas ir pie lielāka E38 satura, piem., 0,9/0,1 (28 diena) samazinās par 7 %, bet 0,7/0,3 par 10 %.

Līdz ar sorbtīvo īpašību izmaiņām atbilstoši mainās mehāniskās īpašības, uzskatāmi 3.10.2.6. att. redzams, ka korelāciju starp  $\Delta m$  un kompozīciju elastības moduļa vērtībām ir iespējams aprakstīt ar lineāru vienādojumu, korelācijas koeficients 7 dienā ir 0,94 un 28 dienā ir 0,91.



3.10.2.6. att. Korelācija starp masas izmaiņām un elastības moduļa vērtībām P9E38 kompozīcijām izturot ūdens vidē 7 un 28 dienas

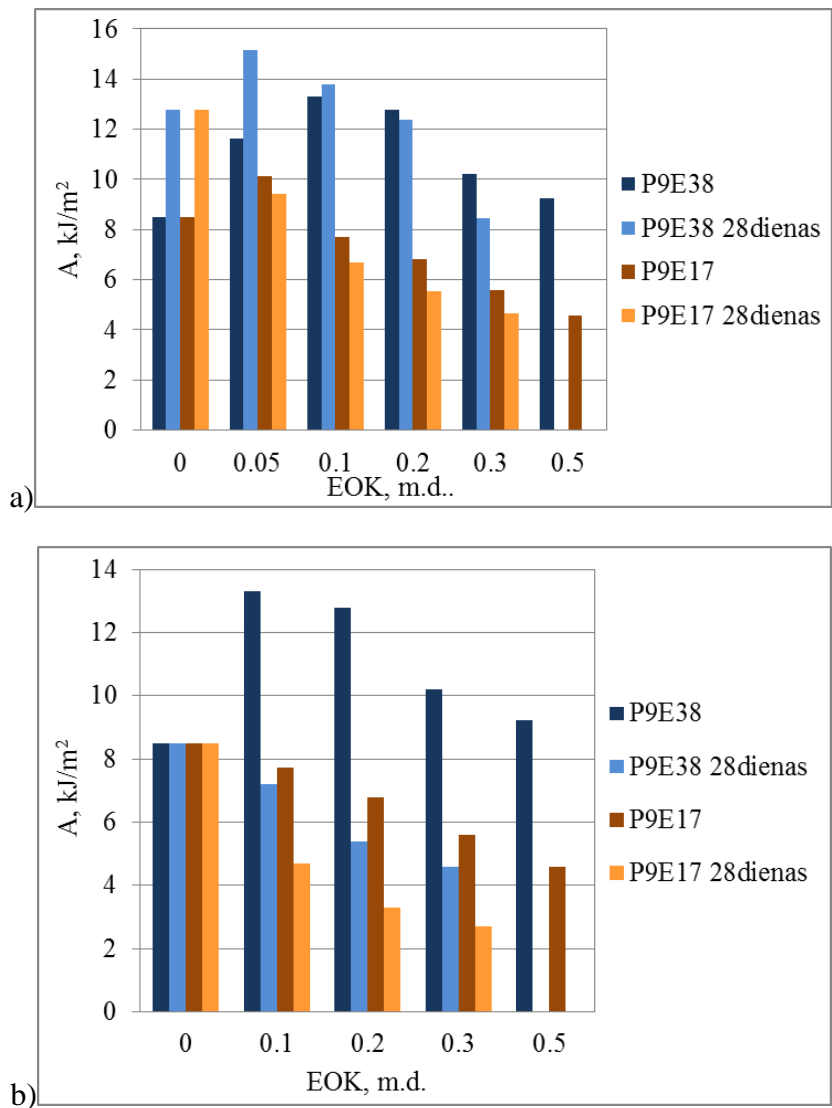
Izturot nanokompozīcijas 28 dienas ūdens vidē, lielākas izmaiņas novēro ar lielāku POM saturu. Nanokompozītiem palielinās gan tecēšanas, gan sagraušanas sprieguma un deformācijas vērtības (3.10.2.7. att.). Piemēram, P9+0,02 m.d. ZnO  $\sigma_Y$  palielinās par 3 % un  $\epsilon_B$  par 49 %, bet ar 0,05 m.d. ZnO  $\sigma_Y$  par 7 % un  $\epsilon_B$  par 105 %, salīdzinot ar nevecinātām nanokompozīcijām. Tomēr izmaiņas, salīdzinot ar izejas POM un binārajām kompozīcijām, tikai atsevišķu nanokompozīciju gadījumā sasniedz tādas vērtības, lielākoties stiepes vērtības ir mazākas.



3.10.2.7. att. Stiepes tecēšanas spriegums (a, b), sagraušanas pagarinājums (c, d) P9E38 nanokompozīcijām ar 0,02 m.d. ZnO (a, c) un 0,05 m.d. ZnO (b, d) pirms un pēc izturēšanās hidrauliskās ūdens vidē (7 un 28 dienas)

Samazinoties POM stingumam ūdens vidē, palielinās tā triecienizturība (skat. 3.10.2.8. att.) par 38 %, lai gan eļļas vidē triecienizturībā nenovēro būtiskas izmaiņas. Šādas izmaiņas iespējams saistīt ar to, ka ūdens plasticē POM. Arīdzan 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. Hidrauliskās eļļas vidē konstatēts, ka neskatoties uz izmaiņām stiepes īpašībām, P9 triecienizturība nemainās, bet kompozīcijām ir nedaudz zemāka, jo EOK agresīvas vides ietekmē noris ievērojamas strukturālas izmaiņas.



3.10.2.8. att. Triecienizturības pirms un pēc 28 dienām ūdens vidē (a) un eļļas vidē (b) P9E38 un P9E17 kompozīcijām atkarībā no EOK satura

## Secinājumi

1. Izturot klimata kontroles kamerā (UV iedarbībā) POM/EOK kompozīciju stiepes stiprības rādītāji drastiski samazinās, jo UV ierosina gan makromolekulas šķelšanos mazmolekulārās frakcijās, gan ierosina sekundāro kristalizāciju kristalizēties spējīgajos apgabalos.
2. UV iedarbības rezultātā palielinās absorbcijas reģionā karbonil un hidroksil grupu intensitātes.
3. Ievadot ZnO, novēro, ka stiprības-deformācijas rādītāji un intensitātes mainās mazākā mērā, salīdzinot ar binārajām kompozīcijām.
4. Ūdens un eļļas vidē tiek konstatēts, ka stiprības-deformācijas rādītāji ir zemāki, bet saglabā iepriekš novērotās tendences, palielinot elastomēra saturu, stiepes stiprība un elastības modulis samazinās, bet deformācijas, it īpaši E38, palielinās.
5. Nanokompozīciju gadījumā ūdens vidē palielinās tecēšanas spriegums un trūkšanas pagarinājums, tomēr lielākoties nerasniedzot bināro kompozīciju vērtības.
6. Triecienizturība ūdens vidē gan POM, gan kompozīcijām palielinās, bet eļļas vidē kompozīcijām samazinās, jo EOK agresīvas vides ietekmē noris ievērojamas strukturālas izmaiņas.

## SECINĀJUMI

Veiktā darba rezultātā iespējams formulēt būtiskākos secinājumus. Detalizēti secinājumi atrodami katras nodaļas beigās.

1. Izstrādāti tehnoloģiskie risinājumi POM un EOK maisījumu, kā arī to nanokompozītu ar ZnO, 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, triboloģiskām, termiskajām, barjerīpašībām), no kuras iespējams izvēlēties konkrētai izmantošanas sfērai atbilstošu materiālu.
2. Kompozītu veidošanā izmantoto komponentu EOK un POM kausējumu svarīgākais reoloģiskās īpašības raksturojošais rādītājs: bīdes sprieguma  $\tau$  atkarība no bīdes ātruma  $\dot{\gamma}$  liecina, ka abi komponenti ir pseidoplastiski pētītajā  $\dot{\gamma}$  diapazonā no 0,01 līdz 1,8 s<sup>-1</sup>. EOK reoloģiskā uzvedība ir tuvāka Ņūtona šķidrums ( tecēšanas indekss  $n_{tec} = 0,99$ ), nekā POM ( $n_{tec} = 0,92$ ). Pētītajā  $\dot{\gamma}$  diapazonā POM/EOK maisījumu  $\tau$  nevar aprakstīt ar vienu 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  $\mu\text{m}$ ), salīdzinot ar POM (līdz 1,4  $\mu\text{m}$ ). 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 iespējamība pastāv, bet ir neliela.
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 kontaktvirsmas 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 trieciena 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.

## LITERATŪRAS SARAKSTS

1. Fried J.R. *Polymer science and technology*.- New Jersey: Englewood Cliffs, 1995.- 345.-346.p.
2. Kobayashi M., Sakashita M., Hasegawa M. Infrared and Raman spectra of macrocyclic Poly(oxymethylene)// *Macromolecules*.-**1991**. -24. (17).- 4796.-4800.p.
3. Li Y., Zhou T., Chen Z., Hui J., Li L., Zhang A. Non-isothermal crystallization process of polyoxymethylene studied by two-dimensional correlation infrared spectroscopy// *Polymer*.- **2011**.- 52.- 2059.-2069.p.
4. Herausgegeben von E.Alfredo Campo. *Industrial Polymers/ Internets*.- <http://www.hanser.de/978-3-446-41119-7>
5. Saunders K.J. *Organic polymer chemistry*.- London/New York: Chapman&Hall, 1988.- 173.-179.pp.
6. Kalniņš M., Neimanis Ē., Kaļķis V. *Lielmolekulārie savienojumi*.- Rīga: Zvaigzne, 1981.-338.lpp.
7. Chanda M., Roy S.K. *Industrial Polymers, Specialty Polymers, and Their Applications*. -New York: CRC Press, 2008. -107.-109.p.
8. Ilg A.D. The effect of branch density on polyoxymethylene copolymer// *Master thesis*, Texas A&M University, 2007.
9. Salamone J. C. *Polymeric Materials Encyclopedia*.- Florida: CRC Press, 1996.-3887.-3889.p.
10. Braun D., Cherdron H., Rehahn M., Ritter H., Voit B. *Polymer Synthesis: Theory and Practice: Fundamentals, Methods, Experiments*.- Berlin: Springer, 2005.- 208.-214 p.
11. MacDonald R.N. High- molecular polyoxymethylenes// *Pat. US 2768994* (30.10.1956).
12. Walling C., Brown F., Bartz K. Copolymers of poly(oxymethylene) having improved heat stability// *Pat. US 3027352* (27.03.1962).
13. Alksnis A. *Plastmasas un to apstrāde*. – Rīga: Liesma, 1966.- 107.-108.lpp.
14. AZO materials: Acetal Polyoxymethylene Copolymer POM/ Internets.- <http://www.azom.com/Details.asp?ArticleID=381>

15. Archodoulaki V.M., Lüftl S., Seidler S. Degradation Behavior of Polyoxymethylene: Influence of Different Stabilizer Packages// *J. Appl. Polym. Sci.* -**2007.** -105. -3679.–3688. p.
16. Wu G., Lu C., Cai X., Ren X. Mechanical Properties and Solid State Structure of Photodegraded Polyoxymethylene and Effect of UV-stabilizers Modification// *J. Macromol. Sci. Phys.*- **2011.**- doi:10.1080/00222348.2011.575028
17. Zhou D., You B., Wu G., Ren X. Mechanical properties and surface morphology of photodegraded polyoxymethylene modified by a core–shell acrylate elastomer with UV stabilization// *Polym. Int.* - **2012.** - 61. - 971.–981.p.
18. Chiang, W.Y., Huang, C.Y. *Polymer Blends and Alloys*. Shonaike, G.O.; Simon, G.P. - New York: Marcel Dekker, **1999.** -37-40.lpp.
19. Much K.F., Hofmann E., Hoffmocker M. Process for preparation of polymer blends composed of polyoxymethylenes and of termoplastic elastomer// *Pat. US* 2007/0060715A1 (15.03.2007).
20. Hama H., Tashiro K. Structural changes in isothermal crystallization process of polyoxymethylene investigated by time- resolved FTIR, SAXS and WAXS measurements// *Polymer.*- **2003.**- 44.- 6973- 6988.p.
21. Tashiro K., Hama H. Structural changes in non-isothermal crystallization process of melt-cooled polyoxymethylene. Detection of infrared bands characteristic of folded and extended chain crystal morphologies and extraction of a lamellar stacking model// *Polymer.*- **2003.**- 44.- 3107-3116.p.
22. Plastics europe. Polyoxymethylene (POM)/ Internets.- <http://www.plasticseurope.org/what-is-plastic/types-of-plastics-11148/engineering-plastics/pom.aspx>
23. BASF/Internets.- [http://www2.basf.us/webplasticsportal/cre?gui=1&dttitle=searchResult&dtext=1&objecttype=ktn\\_application\\_profile&ktn\\_ap\\_product=Ultraform&primarysort=title&secondarysort=subject](http://www2.basf.us/webplasticsportal/cre?gui=1&dttitle=searchResult&dtext=1&objecttype=ktn_application_profile&ktn_ap_product=Ultraform&primarysort=title&secondarysort=subject)
24. Kalniņš M. *Polimēru fizikālā ķīmija.*- Rīga: Zvaigzne.- 1988.- 241.lpp
25. Адрианова Г.П. *Физико-химия полиолефинов.* Москва: Химия.- 1974.
26. Vasile C. *Handbook of polyolefins.* New York: Marcel Dekker,- 2000.- 1018.

27. Kricheldorf H.R. *Handbook of polymer synthesis*. -New York: Marcel Dekker, **2005**.- 978.p.
28. Weifeng L., Wen-Jun W., Hong F., Luqiang Y., Bo-Geng L., Shiping Z.. Structure analysis of ethylene/1-octene copolymers synthesized from living coordination polymerization// *Eur. Polym. J.*- **2014**.- 54.- 160-171.p.
29. Wang H.P., Khariwala D.U., Cheung W., Chum S.P., Hiltner A., Baer E. Characterization of Some New Olefinic Block Copolymers// *Macromolecules*. -**2007**.- 40.-2852-2862.p.
30. Wang H., Taha A., Chum S.P., Hiltner A., Baer E. Comparison of block and random ethylene octene copolymers based on the structure and elastomeric properties/ Internets.-  
[http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh\\_007e/0901b8038007e054.pdf?filepath=infuse/pdfs/noreg/788-03801.pdf&fromPage=GetDoc](http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_007e/0901b8038007e054.pdf?filepath=infuse/pdfs/noreg/788-03801.pdf&fromPage=GetDoc)
31. Chen H.Y., Chum S.P., Hiltner A., Baer E. Comparison of Semicrystalline Ethylene–Styrene and Ethylene–Octene Copolymers Based on Comonomer Content// *J. Polym. Sci. Pol.r Phys.*- **2011**.- 39.- 1578.-1593.p.
32. Kilburn D., Bamford D., Lüpke T., Dlubek G., Menke T.J., Alam M.A. Free volume and glass transition in ethylene/1-octene copolymers: positron lifetime studies and dynamic mechanical analysis// *Polymer*.- **2002**.- 43.- 6973.-6983.p.
33. Babu R.R., Singha N.K., Naskar K. Interrelationships of morphology, thermal and mechanical properties in uncrosslinked and dynamically crosslinked PP/EOC and PP/EPDM blends// *EXPRESS Polym. Lett.*- **2010**.- 4.- 197.–209.p.
34. Xu X., Yan X., Zhu T., Zhang C., Sheng J.. Phase morphology development of polypropylene/ethylene-octene copolymer blends: effects of blend composition and processing conditions// *Polym. Bull.*- **2007**.- 58.- 465.–478.p.
35. Uthaman R.N., Pandurangan A., Majeed S.S.M.A. Blends of polyacetal and ethylene-octene elastomer: mechanical, dynamic mechanical and morphological properties// *J. Polym. Res.*- **2007**.- 14.- 441.-447.p.
36. Starting point rubber formulations and compounding guide. Engage Polyolefine Elastomers/ Internets.- [dowplastics.com](http://dowplastics.com)
37. Latta G., Lineberry Q., Ozao R., Zhao H.Y., Pan W.P. Thermal properties of ethylene octene copolymer (Engage)/dimethyldioctadecyl quaternary ammonium chloride-

- modified montmorillonite clay nanocomposites// *J. Mater. Sci.*- **2008**.- 43.- 2555.- 2561.p.
38. Pradhan S., Lach R., Le H.H., Grellmann W., Radosch H.J., Adhikari R. Effect of Filler Dimensionality on Mechanical Properties of Nanofiller Reinforced Polyolefin Elastomers// *ISRN Polymer Science*.- **2013**.- doi:10.1155/2013/284504
  39. Anzlovar A., Orel Z.C., Zigon M. Nanocomposites with size zinc oxide as an effective UV absorber// *Polimeri*.- **2008**.- 29.-84.-87.p.
  40. Talam S., Karumuri S.R, Gunnam N. Synthesis, Characterization, and Spectroscopic Properties of ZnO Nanoparticles// *ISRN Nanotechnology*.- **2012**.- doi:10.5402/2012/372505
  41. Singh N., Mittala S., Sood K.N., Prabhat R., Gupta K. Controlling the flow of nascent oxygen using hydrogen peroxide results in controlling the synthesis of ZnO/ZnO<sub>2</sub>// *Chalcogenide Lett.*- **2010**.- 7.- 275.-281.p.
  42. Song B.G., Cha S.N., Jung J.E., Jang J.E. Method for preparing zinc oxide nanostructures and zinc oxide nanostructures prepared by the same// Pat. US 2009/0098043A1 (16.04.2009)
  43. Wang Z.L. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications// *J.Phys.Condens.Mater.*- 2004.- 16.- 829.-858.p.
  44. Kołodziejczak-Radzimska A., Jesionowski T. Zinc Oxide—From Synthesis to Application: A Review// *Materials*.- **2014**.- 7.- 2833.-2881.p.
  45. Chithaiah P., Ashoka S., Thipperudraiah K. V., Chandrappa G.T. Hydrothermal conversion of ZnO<sub>2</sub> to ZnO flowers: A mechanistic investigation and characterization// *Cryst. Res. Technol.* -**2012**.- 47.- 1075.–1082.p.
  46. Живописцев В.П., Селезнев Е.А. *Аналитическая химия цинка*. Москва: Наука.- 1975.
  47. Li H., Wang J., Liu H., Yana C., Xu H., Li X., Cui H. Sol- gel preparation of transparent zinc oxide films with highly preferential crystal orientation// *Vacuum*. **2004**.- 77.- 57.-62.p.
  48. Kumar K.B., Raji P. Synthesis and characterization of nano zinc oxide by sol gel spin coating// *Recent Research in Science and Technology*.- **2011**.- 3.- 48.-52.p.
  49. Maruyama T., Shinoya J. Zinc oxide thin films prepared by chemical vapour zinc acetate// *J. Mater. Sci. Lett.*- **1992**.- 11.- 170.-172.p.

50. Li C., Li G., Shen C., Hui C., Tian J., Du S., Zhang Z., Gao H.J. Atomic-scale tuning of self-assembled ZnO microscopic patterns: from dendritic fractals to compact island// *Nanoscale*.- **2010**.-2.- 2557.-2560.p.
51. Lin Wang Z. Nanostructures of zinc oxide// *Materialstoday*.- **2004**.- 7.- 26.-33.p.
52. Wacharawichanant S., Thongyai S., Phutthaphan A., Eiamsamang C. Effect of particle sizes of zinc oxide on mechanical, thermal and morphological properties of polyoxymethylene/ zinc oxide nanocomposites// *Polymer Testing*.- **2008**.- 27.- 971.-976.p.
53. Internets.- <http://www.navbharat.co.in/Clients.htm>
54. Internets.- <http://www.znoxide.org/properties.html>
55. Mehrabzadeh M., Rezaie D. Impact Modification of Polyacetal by Thermoplastic Elastomer Polyurethane// *J. Appl. Polym. Sci.*- **2002**.- 84.-2573.-2582.p.
56. Gao X., Qu C., Fu Q. Toughening mechanism in polyoxymethylene/ thermoplastic polyurethane blends// *Polym Int.*-**2004**.- 53.- 1666.-16671.p.
57. Siengchin S. Long- and short- term creep of polyoxymethylene/polyurethane/alumina ternary composites by comparison// *Mech Compos Mater.*- **2009**.- 45.- 415.-422.p.
58. Gao X., Qu C., Fu Q., Peng Y., Zhang Q. Brittle-Ductile Transition-Toughening mechanism in POM/TPU/ CaCO<sub>3</sub> Ternery composites// *Macromol Mater Eng.*- **2004**.- 289.- 41.-48.p.
59. Pan G.Q., Chen Y.J., Li H.L. Gel acrylonitrile-butadiene elastomer toughened polyoxymethylene blends// *Plast. Rubber Compos.*- **2007**.- 36.-291.-296.p.
60. Uthaman R.N., Pandurangan A., Majeed S.S.M.A. Mechanical, Thermal, and Morphological Characteristics of Compatibilized and Dynamically Vulcanized Polyoxymethylene/Ethylene Propylene Diene Terpolymer Blends// *Polym Eng Sci.*- **2007**.- 47.- 934.-942.p.
61. Uthaman R.N., Pandurangan A., Majeed S.S.M.A. Impact Modification of Polyoxymethylene (POM)// *E-Polymers.*- **2006**.
62. Huang J.M., Cheng H.J., Wu J.S., Chang F.C. Blends of Poly ( propylene) and Polyacetal Compatibilized by Ethylene Vinyl Alcohol Copolymers// *J. Appl. Polym. Sci.*- **2003**.- 89.- 1471.-1477.p.

63. Wacharawichanant S., Siripattanasak T. Mechanical and Morphological Properties of Polypropylene / Polyoxymethylene Blends// *Advances in Chemical Engineering and Science.*- **2013.**- 3.- 202.-205.p.
64. Dziadur W. Fractographic features of modified polyamide and polyoxymethylene// *Mater. Chem. Phys.*- **2003.**- 81.- 356.-359.p.
65. Gao Y., Sun S., He Y., Wang X., Wu D. Effect of poly(ethylene oxide) on tribological performance and impact fracture behavior of polyoxymethylene/polytetrafluoroethylene fiber composites// *Composites: Part B.*- **2011.**- 42.-1945.-1955.p.
66. Wang X., Cui X. Effect of ionomers on mechanical properties, morphology, and rheology of polyoxymethylene and its blends with methyl methacrylate–styrene–butadiene copolymer// *European Polymer Journal.*- **2005.**- 41.- 871.–880.p.
67. Abdullah M.Z., Dan-mallam Y., Yusoff P.S.M.M. Effect of Environmental Degradation on Mechanical Properties of Kenaf/Polyethylene Terephthalate FiberReinforced Polyoxymethylene Hybrid Composite// *Advances in Materials Science and Engineering.*- **2013.**- doi:10.1155/2013/671481
68. Sun L.H., Yang Z.-G., Li X.H., Mechanical and tribological properties of polyoxymethylene modified with nanoparticles and solid lubricants// *Polym. Eng. Sci.*- **2008.**-48.- 1824.-1832.p.
69. Yu L., Yang S., Wang H., Xue Q. An investigation of friction and wear behaviors of micrometer copper particle and nanometer copper particle- filled polyoxymethylene composites// *J.Appl. Polym. Sci.*- **2000.**- 77.- 2404.-2410.p.
70. Zois H., Apekis L., Mamunya Y.P. Dielectric Properties and Morphology of Polymer Composites Filled with Dispersed Iron// *J.Appl.Polym.Sci.*- **2003.**- 88.- 3013.-3020.p.
71. Hu K.H., Wang J., Schraube S., Xu Y.F., Hu X.G., Stengler R. Tribological properties of MoS<sub>2</sub> nano-balls as filler in polyoxymethylene- based composite layer of three-layer self lubrication bearing materials// *Wear.*- **2009.**- 266.- 1198.-1207.p.
72. Yu N., He L., Ren Y., Xu Q. High- crystallization polyoxymethylene modification on carbon nanotubes with assistance of supercritical carbon dioxide: molecular interactions and their thermal stability// *Polymer.* **2011.**- 52.- 472.-480.p.
73. Wacharawichanant S., Sangkhaphan A., Sa-Nguanwong N., Khamnonwat V., Thongyai S., Prasertdam P. Effects of Particle Type on Thermal and Mechanical

- Properties of Polyoxymethylene Nanocomposites// *J.Appl.Polym.Sci.*- **2012.**- 123.- 3217.-3224.p.
74. Zhao X., Ye L. Study on the Thermal Conductive Polyoxymethylene/Graphite Composites// *J.Appl.Polym.Sci.*- **2009.**- 111.- 759.-767.p.
  75. Zhao X., Ye L. Structure and mechanical properties of polyoxymethylene/multi-walled carbon nanotube composites// *Composites: Part B.*- **2011.**- 42.- 926.-933.p.
  76. Jose A.J., Alagar M. Development and Characterization of Organoclay-Filled Polyoxymethylene Nanocomposites for High Performance Applications// *Polymer composites.*- **2011.**- 1315.-1324.p.
  77. Kongkhleng T., Kousaka Y., Umemura T., Nakaya D., Thuamthong W., Pattamamongkolchai Y., Chirachanchai S. Role of primary amine in polyoxymethylene (POM)/bentonite nanocomposite formation// *Polymer.*- **2008.**- 49.- 1676.-1684.p.
  78. Mamunya Y.P., Muzychenko Y., Pissis P., Lebedev E.V., Shui M.I. Percolation phenomena in polymers containing dispersed iron// *Polym. Eng. Sci.*- **2002.**- 42.- 90.- 100.p.
  79. Mamunya Y.P., Apekis L., Zois H. Structure and dielectric properties of a thermoplastic blend containing dispersed metal// *Macromol. Symp.*- **2003.**- 198.- 461.- 472.p.
  80. Xiaowen Z., Lin Y. Preparation, Structure, and Property of Polyoxymethylene / Carbon Nanotubes Thermal Conductive Composites// *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics.*- **2010.**- 48.- 905.-912.p.
  81. Nelson R. D. Jr., Lide D. R., Maryott A. A. Selected Values of electric dipole moments for molecules in the gas phase// NSRDS-NBS10.- 1967.
  82. Caldecourt V.J. *Residual Charge and the Dipole Moment of Polymers.*Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena. - Washington: National Academies, 1967.- 200.p.
  83. Van D.W. *Properties of polymer.*- Amsterdam: Elsevier, 1990.- 857.p.
  84. Rosen S.L. *Fundamental principles of polymeric materials.*- New York: John Wiley&Sons, 1993.- 420.p.

85. Wietzke S., Jansen C., Jung T., Reuter M., Baudrit B., Bastian M., Chatterjee S., Koch M. Terahertz time-domain spectroscopy as a tool to monitor the glass transition in polymers// *Optics Express*.- **2009**.- 17.- 19006.-19014.p.
86. M.William, Elastomeric crosslinked poly(1,3- dioxlane). Pat. US 5286808 ( 1994)
87. Illescas S., Sanchez-Soto M., Milliman H., Schiraldi D.A., Arosegui A. The morphology and properties of melt-mixed polyoxymethylene / monosilanolisobutyl-POSS composites// *High Performance Polymers*.- **2001**.- 23.- 457-467.p.
88. Erro R., Gazelumendi M., Nazabal J. Transition and Mechanical Properties in Polyoxymethylene/Phenoxy Blends// *Journal of Polymer: Part B: Polymer Physics*, **1996**.- 34.- 1055.-1062.p.
89. Polo-Corpa M.J., Benavente R., Velilla T., Quijada R., Perez E., Cerrada M.L. Development of the mesomorph phase in isotacti propene/higher  $\alpha$ -olefin copolymers at intermediate comonomer content and its effect on properties// *European Polymer Journal*.- **2010**.- 46.- 1345.-1354.p.
90. Nielsen L.E. *Mechanical Properties of Polymers and Composites*.- New York: Marcel Dekker, 1974.
91. Utracki, L. A. *Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology*. -Munich: Carl Hanser, 1990.
92. Vlachopoulos J., Strutt D. The role of Rheology in Polymer extrusion/ Internets.- [www.polydynamics.com](http://www.polydynamics.com)
93. Xigao J., Xiucheng F., Yongjian ZRenyan., Q. Determination of permeation properties of gas through polymer membrane by gas chromatography// *Chinese journal of polymer science*.- **1987**.- 5.- 325.-331.p.
94. Siracusa V. Food Packaging Permeability Behaviour: A Report// *International Journal of Polymer Science*.- **2012**.- doi:10.1155/2012/302029
95. Sedláková Z., Clarizia G., Bernardo P., Jansen J. C., Slobodian P., Svoboda P., Kárászová M., Friess K., Izak P. Carbon Nanotube- and Carbon Fiber-Reinforcement of Ethylene-Octene Copolymer Membranes for Gas and Vapor Separation// *Membranes*.- **2014**.- 4.- 20.-39.p.
96. Advancing Sorption Analysis. System Manual, Hiden Isochema. England.-**2002**.
97. Crompton T.R. *Thermo-oxydative degradation of polymers*. Smithers Rapra Technology, 2010.

98. Duan Y., Li H., Ye L., Liu X. Study on the Thermal Degradation of Polyoxymethylene by Thermogravimetry–Fourier Transform Infrared Spectroscopy (TG–FTIR)// *J. Appl. Polym. Sci.*- **2006.**- 99.- 3085.–3092.p.
99. Wilkie C., McKinney M.A. Thermal Properties of Thermoplastics. In: Troitzsch J. editor. *Plastics Flammability Handbook Principles, Regulations, Testing, and Approval.*- Munich: Hanser, 2004.-58.-76.p.
100. Peterson J. D., Vyazovkin S., Wight C. A. Kinetics of the Thermal and Thermo-Oxidative Degradation of Polystyrene, Polyethylene and Poly(propylene)// *Macromol. Chem. Phys.*- **2001.**- 202.- 775.–784.p.
101. Šipkovs P., Kashkarova G., Snegirjovs A., Vanags M., Ļebedeva K., Shipkovs J., Migla L. Investigation of Solar Collector's in Latvian Conditions// *RE&PQJ.*- **2011.**- 9.
102. Liu Z., Chen S., Zhang J. Photodegradation of ethylene-octene copolymers with different octene contents// *Polym. Degrad. Stabil.*- **2011.**- 96.- 1961.-1972.p.

## DARBA APROBĀCIJA

Promocijas darba rezultāti publicēti 7 zinātniskajos žurnālos (6 SCI publikācijās) un prezentēti 26 starptautiskās konferencēs.

Galvenie promocijas darba pētījuma rezultāti atspoguļoti sekojošās publikācijās

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

**Par pētījuma rezultātiem ziņots sekojošās starptautiskās konferencēs, kurās ir publicētas tēzes konferenču tēžu krājumos**

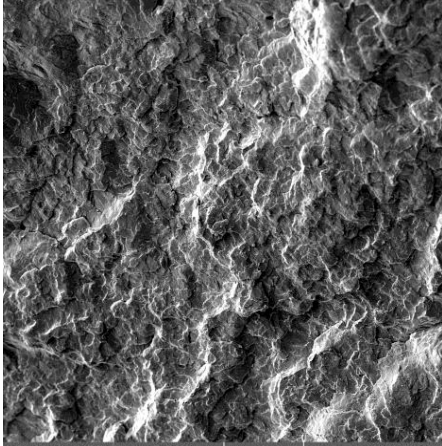

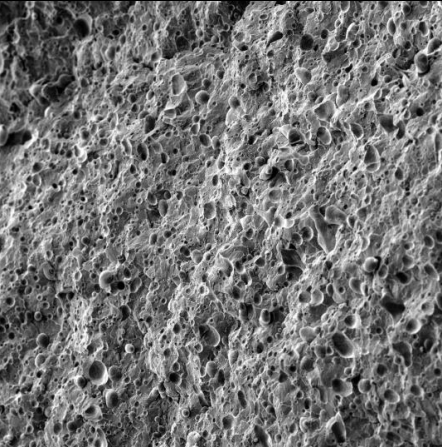
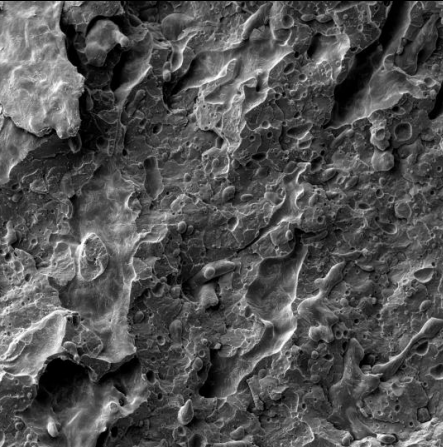
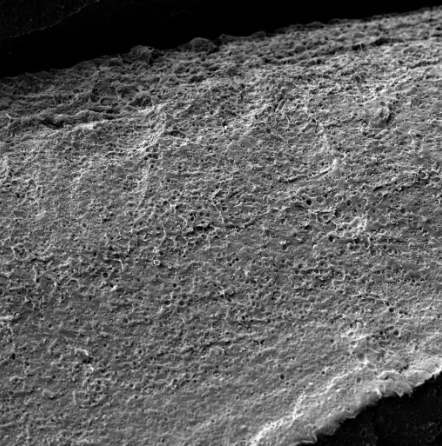
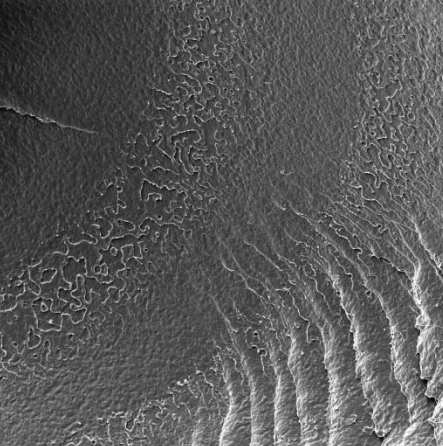
1. A. Grigalovica, R. Merijs Meri, J. Zicāns, A. Aniskevics. Mechanical properties of modified polyacetal blends with various elastomers. *RTU 55nd International Scientific Conference*, Latvija, Rīga, 14.-17. oktobris, 2014, lpp 59.
2. A. Grigalovica, R. Merijs Meri, J. Zicans, M. Kalnins, J. Grabis, 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. Meri Merijs, 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.Grigoļovica, 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, lpp180.
10. A. Grigoļovica, 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.Grigoļovica, 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.Grigoļovica, 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. Grigoļovica, 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.Grigoļovica, 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. Grigoļovica, 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.Grigoļovica, 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.Grigoļovica, T.Ivanova, R.Merijs Meri, J.Zicans, J.Grabis. Structure and properties of nanostructured filler modified polyoxymethylene/ elastomer composites. *Book of Abstracts of*

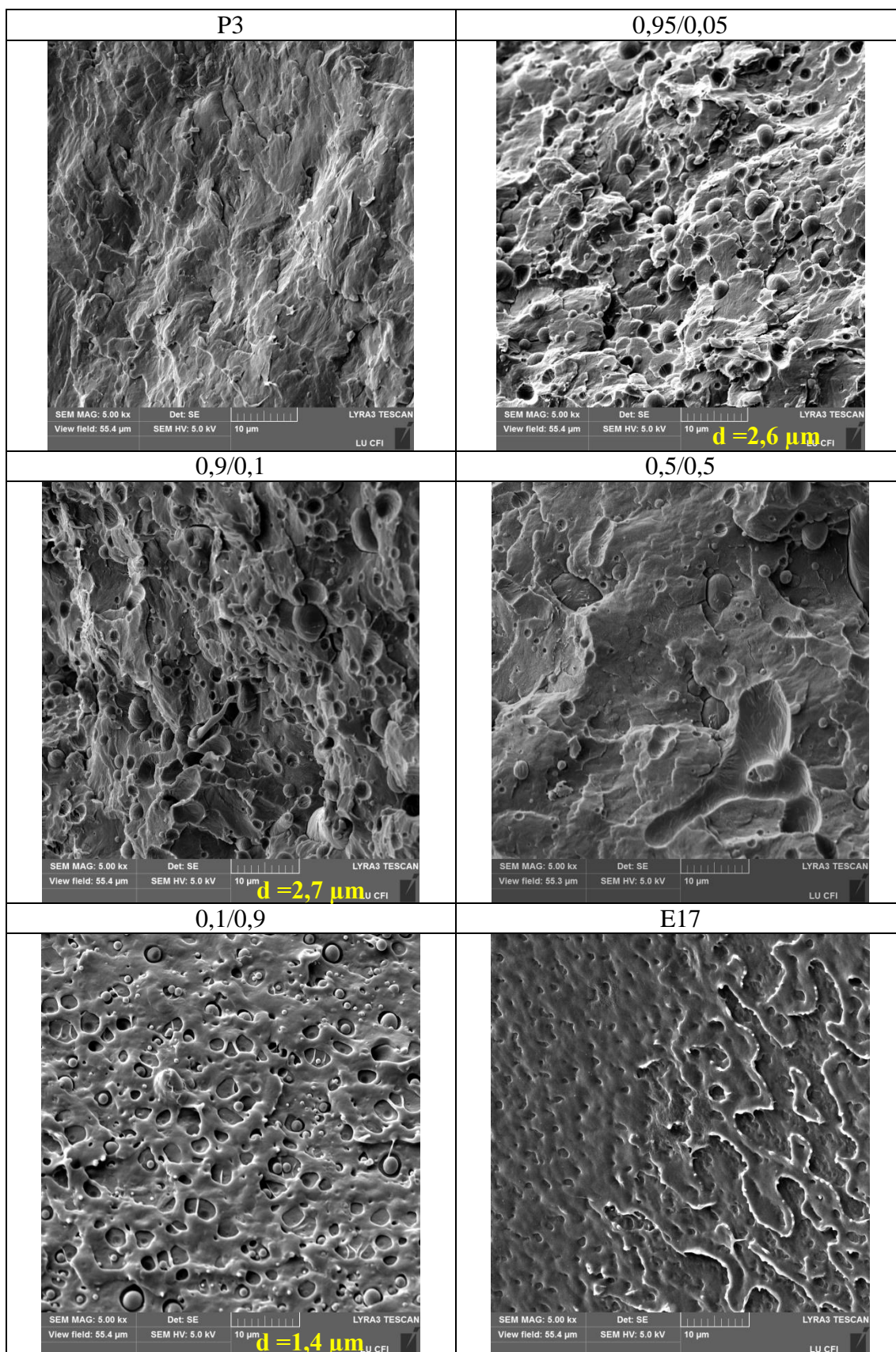
- 20th International Baltic Conference Engineering Materials 2011, Lietuva, Kauņa, 27-28. oktobris, 2011, lpp 67.
18. A.Grigalovica, I.Bochkov, T.Ivanova, J.Zicans, J.Grabis, R.Kotsilkova. Structure and selected exploitation properties of ZnO modified polyoxymethylene (POM) and thermoplastic polyolefin copolymers (TPC) composites. *RTU 52nd International Scientific Conference*, Latvija, Rīga, 13.-15. oktobris, 2011, lpp 64.
  19. A.Grigalovica, I.Bochkov, R.Merijs Meri, I.Zalite, 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.Grigalovica, 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.Grigalovica, R.Merijs Meri. Polioksimetilēna, 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.Grigalovica, 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.Grigalovica, 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.Grigaloviča, R.Merijs Meri. Divu veidu elastomēru saturošu polioksimetilēna 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. Zalite, A. Grigalovica. Nanostructured inorganic agents for modification of polymer composites. *Book of Abstracts of 18th International Baltic Conference Engineering Materials & Tribology Baltattrib 2009*, Igaunija, Tallina, 22.-23. oktobris, 2009, lpp 72.
  26. A.Grigaloviča, S.Strode, I.Elksnīte. Polioksimetilēna/etilēna- oktēna kopolimēra kompozītu struktūra un īpašības. *50. RTU studentu zinātniskā un tehniskā conference*; Latvija, Rīga, 23.-24. aprīlis, 2009, lpp 200.

# 1. PIELIKUMS

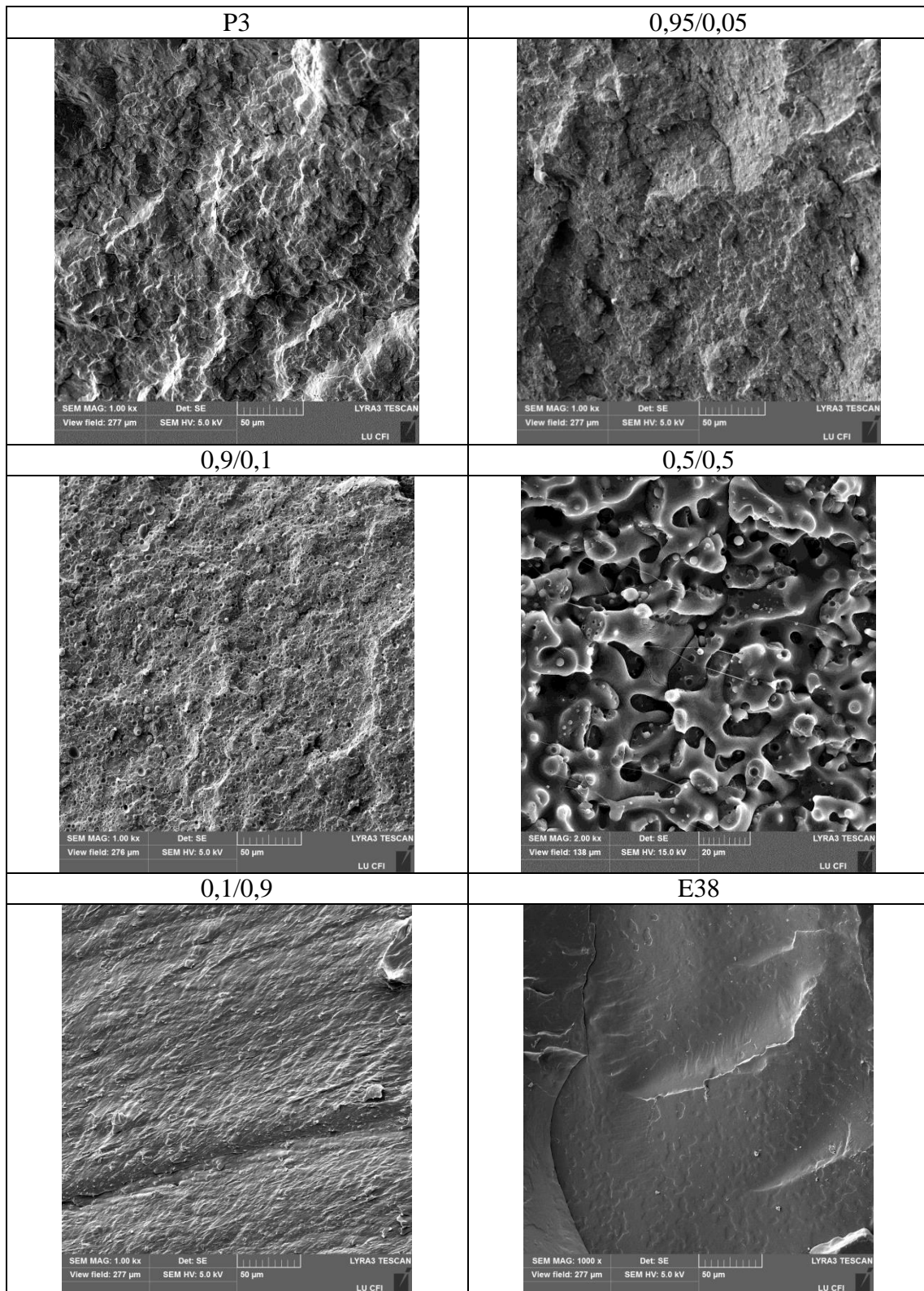
P3 E17 SEM mikrofotogrāfijas pie palielinājuma 1kx.

<p style="text-align: center;"><b>P3</b></p>  <p>SEM MAG: 1.00 kx Det: SE LYRA3 TESCAN View field: 277 µm SEM HV: 5.0 kV 50 µm LU CFI</p>	<p style="text-align: center;"><b>0,95/0,05</b></p>  <p>SEM MAG: 1.00 kx Det: SE LYRA3 TESCAN View field: 277 µm SEM HV: 5.0 kV 50 µm LU CFI</p>
<p style="text-align: center;"><b>0,9/0,1</b></p>  <p>SEM MAG: 1000 x Det: SE LYRA3 TESCAN View field: 277 µm SEM HV: 5.0 kV 50 µm LU CFI</p>	<p style="text-align: center;"><b>0,5/0,5</b></p>  <p>SEM MAG: 1.00 kx Det: SE LYRA3 TESCAN View field: 277 µm SEM HV: 5.0 kV 50 µm LU CFI</p>
<p style="text-align: center;"><b>0,1/0,9</b></p>  <p>SEM MAG: 1.00 kx Det: SE LYRA3 TESCAN View field: 277 µm SEM HV: 5.0 kV 50 µm LU CFI</p>	<p style="text-align: center;"><b>E17</b></p>  <p>SEM MAG: 1.00 kx Det: SE LYRA3 TESCAN View field: 277 µm SEM HV: 5.0 kV 50 µm LU CFI</p>

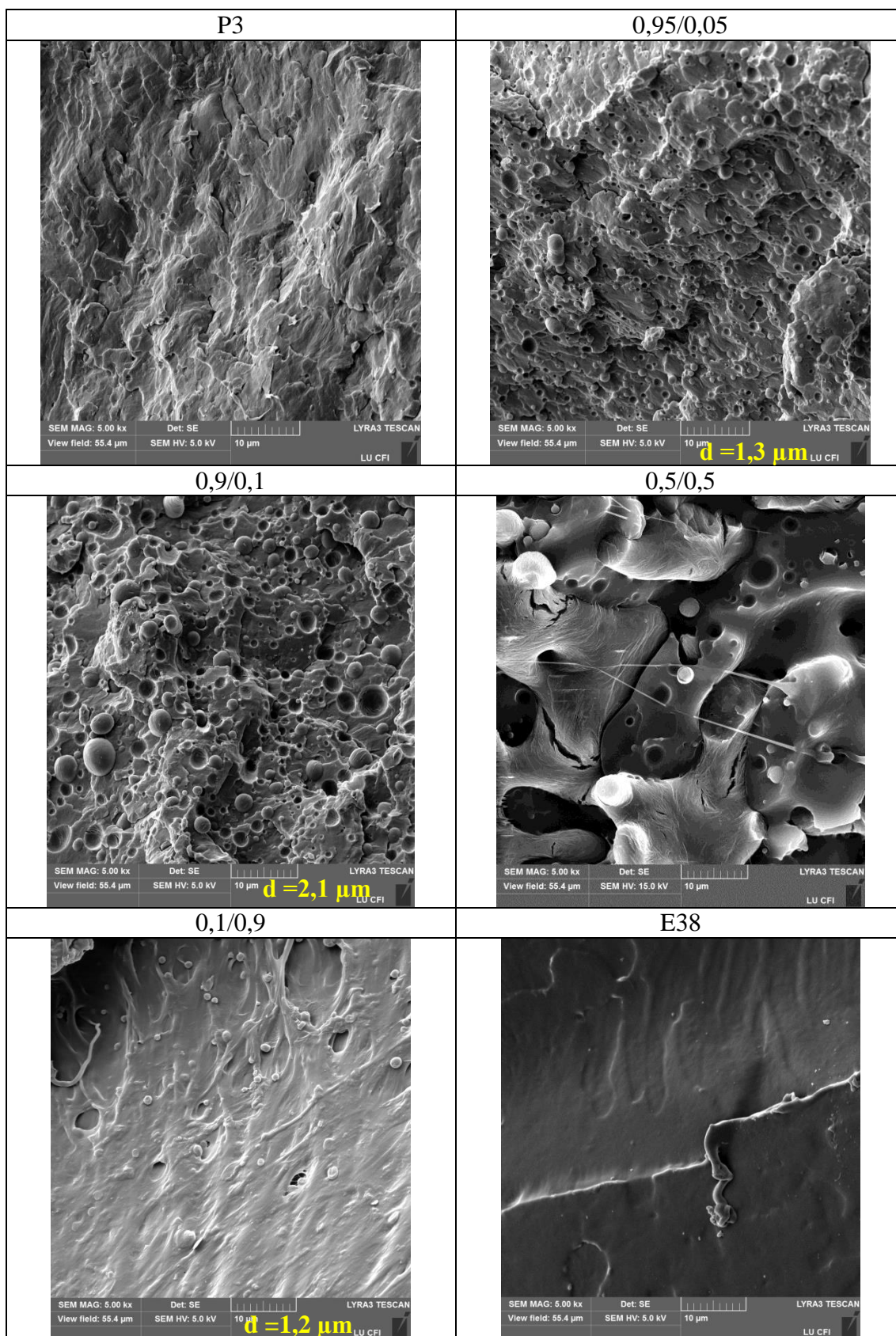
P3 E17 SEM mikrofotogrāfijas pie palielinājuma 5kx.



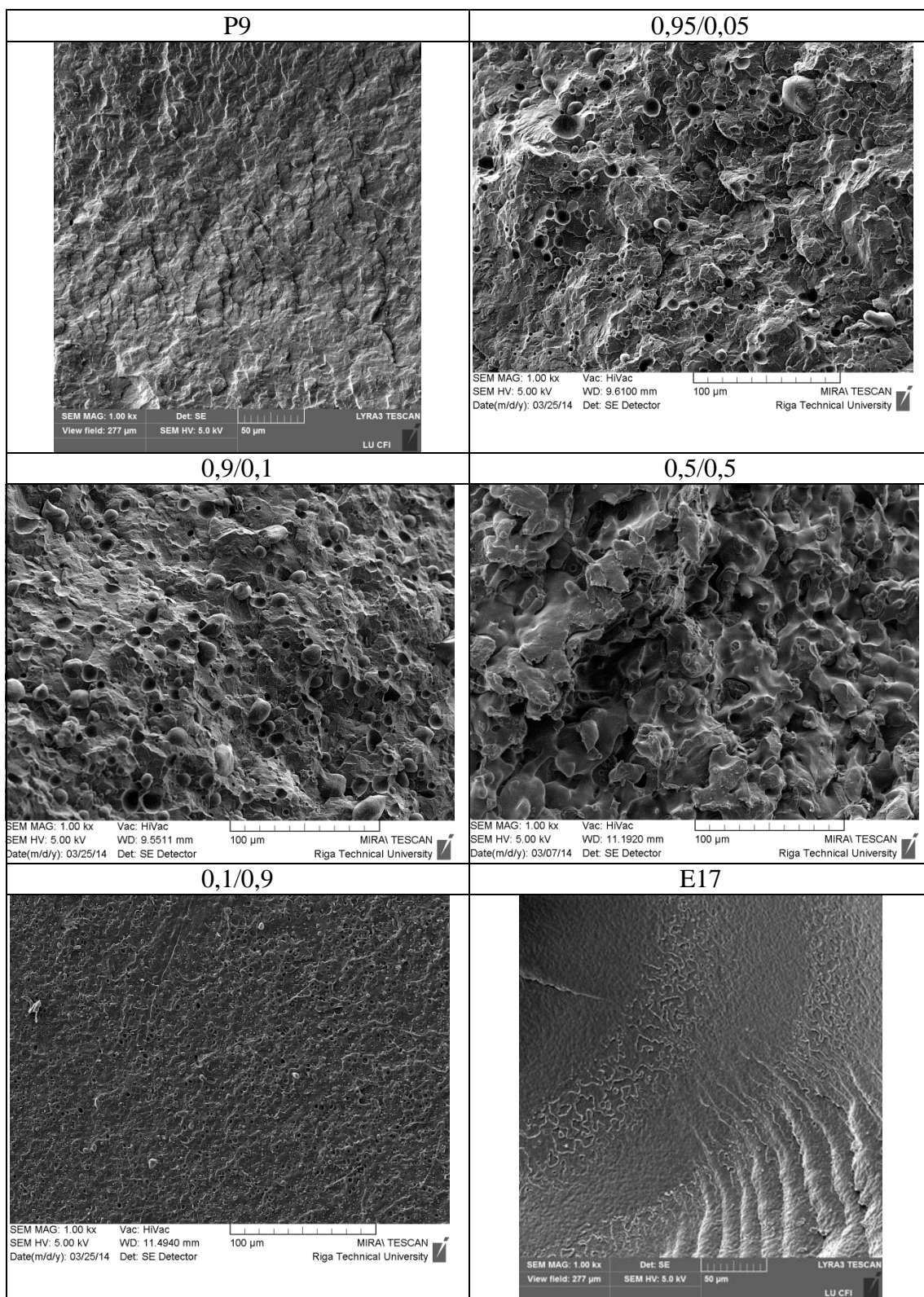
P3 E38 SEM mikrofotogrāfijas pie palielinājuma 1kx.



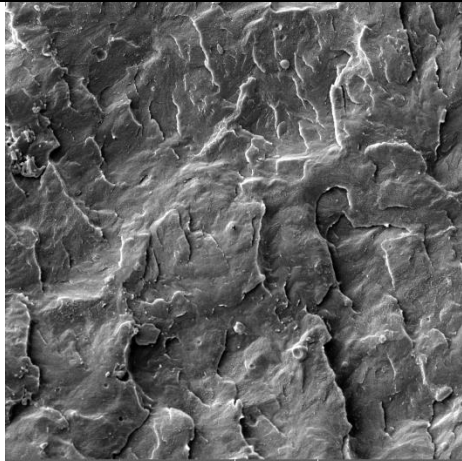
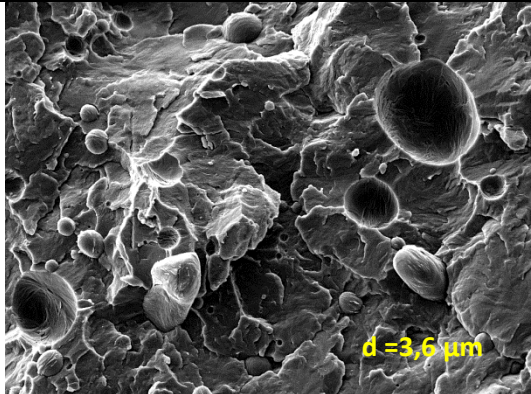
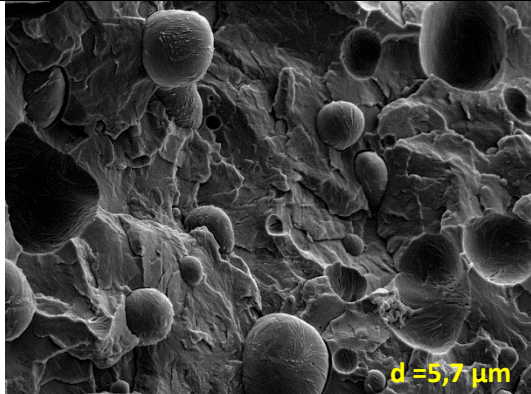
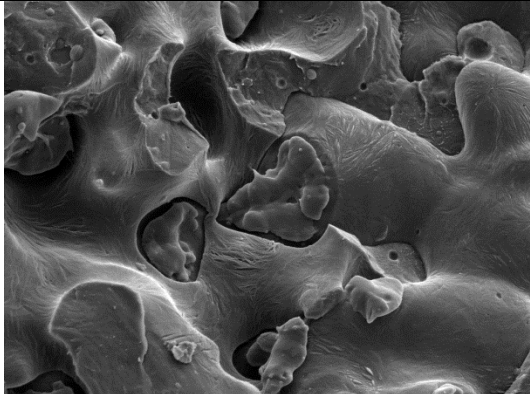
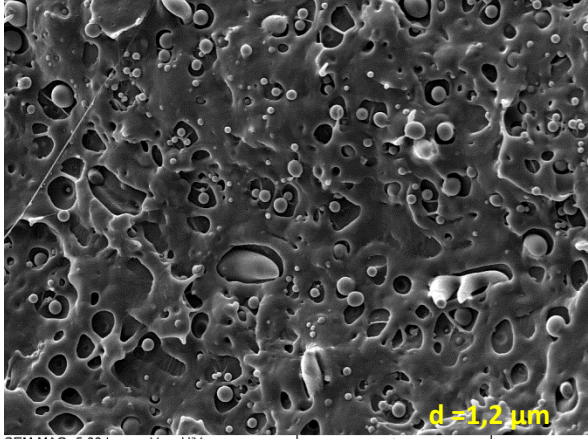
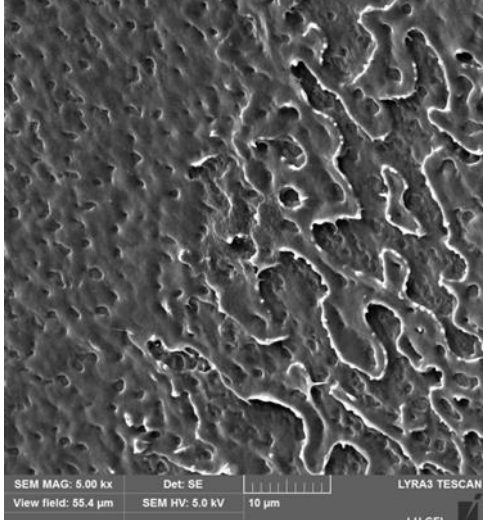
P3 E38 SEM mikrofotogrāfijas pie palielinājuma 5kx.



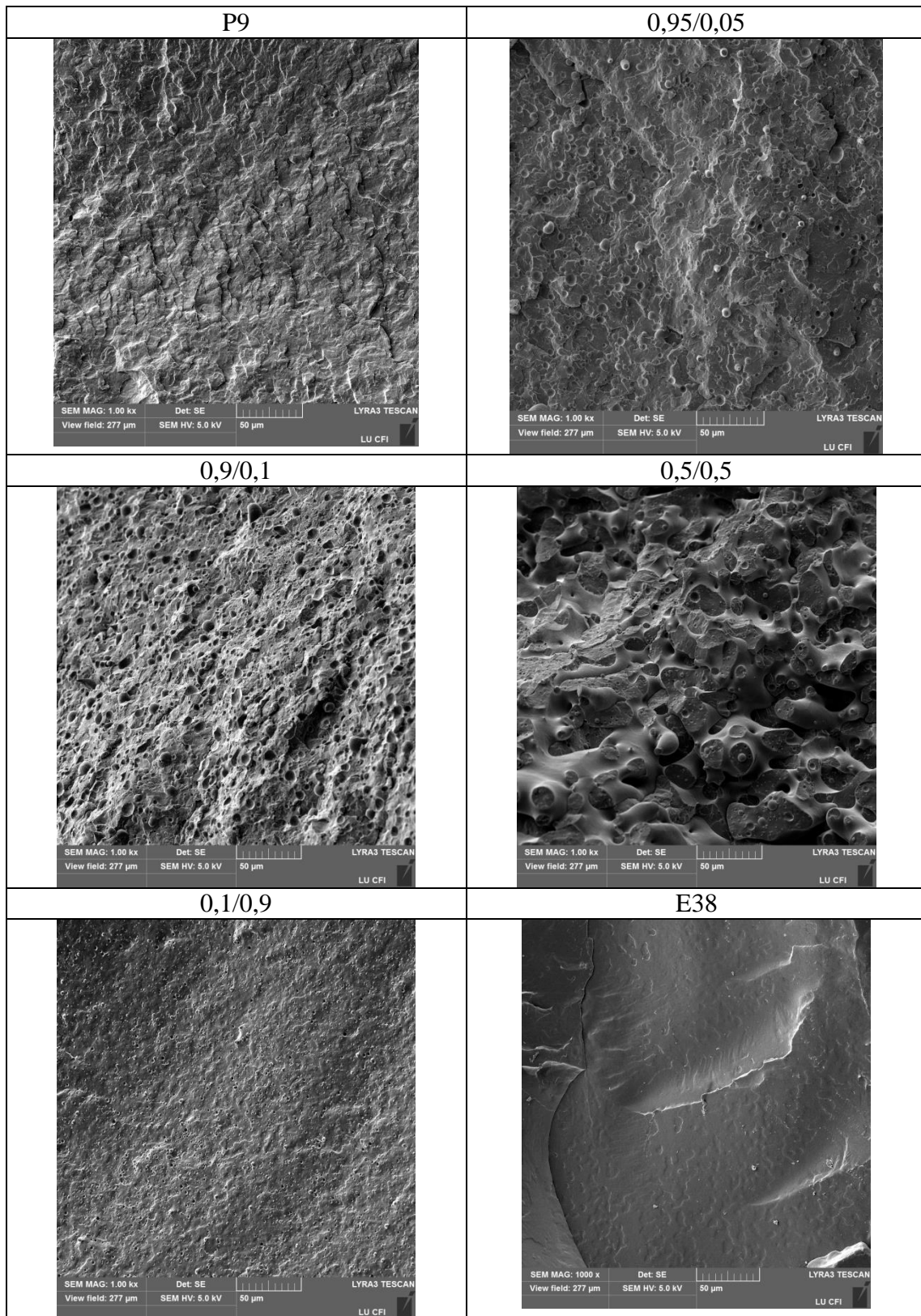
P9 E17 SEM mikrofotogrāfijas pie palielinājuma 1kx.



P9 E17 SEM mikrofotogrāfijas pie palielinājuma 5kx.

<p style="text-align: center;"><b>P9</b></p>  <p>SEM MAG: 5.00 kx Det: SE LYRA3 TESCAN View field: 55.4 μm SEM HV: 5.0 kV 10 μm LU CFI</p>	<p style="text-align: center;"><b>0,95/0,05</b></p>  <p>SEM MAG: 5.01 kx Vac: HiVac SEM HV: 5.00 kV WD: 9.5476 mm 20 μm MIRA\ TESCAN Date(m/d/y): 03/25/14 Det: SE Detector Riga Technical University</p>
<p style="text-align: center;"><b>0,9/0,1</b></p>  <p>SEM MAG: 5.00 kx Vac: HiVac SEM HV: 5.00 kV WD: 9.0476 mm 20 μm MIRA\ TESCAN Date(m/d/y): 03/25/14 Det: SE Detector Riga Technical University</p>	<p style="text-align: center;"><b>0,5/0,5</b></p>  <p>SEM MAG: 5.00 kx Vac: HiVac SEM HV: 5.00 kV WD: 11.3150 mm 20 μm MIRA\ TESCAN Date(m/d/y): 03/07/14 Det: SE Detector Riga Technical University</p>
<p style="text-align: center;"><b>0,1/0,9</b></p>  <p>SEM MAG: 5.00 kx Vac: HiVac SEM HV: 5.00 kV WD: 11.3820 mm 20 μm MIRA\ TESCAN Date(m/d/y): 03/25/14 Det: SE Detector Riga Technical University</p>	<p style="text-align: center;"><b>E17</b></p>  <p>SEM MAG: 5.00 kx Det: SE LYRA3 TESCAN View field: 55.4 μm SEM HV: 5.0 kV 10 μm LU CFI</p>

P9 E38 SEM mikrofotogrāfijas pie palielinājuma 1kx.



P9 E38 SEM mikrofotogrāfijas pie palielinājuma 5kx.

