

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

**Natalja GEISARI**  
Doktora studijas programmas „Ķīmijas tehnoloģija” doktorante

**POLIVINILSPIRTA UN  
POLIVINILACETĀTA HETEROGĒNI  
KOMPOZĪTI**

**Promocijas darbs**

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

**Rīga 2016**

## **PATEICĪBA**

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

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

Liels paldies profesorei Skaidrītei Reihmanei par uzmundrinājumu un pozitīviem vārdiem.

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

Vissirsnīgākais paldies:

maniem vecākiem un māšai, kuri vienmēr man ticēja;

vīram par pacietību, nepārtrauktu atbalstu un spērieniem vajadzīgajā brīdī;

manai meitai par iedvesmu un motivāciju, un kuras smaids man deva visvairāk spēka!

Natalja Geisari

## ANOTĀCIJA

Polimērmateriālu pielietošanas apjoms pieaug, un līdz ar to pieaug arī nedegradējošo atkritumu daudzums, kas piesārņo apkārtējo vidi. Mūsdienu apstākļos kļūst akūti nepieciešams atsevišķus plaši izmantojamus polimēru izstrādājumu veidus (iesaiņojums, vienreizējas vai īslaicīgas lietošanas izstrādājumi u.c.) izgatavot no materiāliem, kas ir spējīgi efektīvi bioloģiski sadalīties.

Promocijas darbā pētīta polivinilspirta (PVS) un polivinilacetāta (PVA) kompozītu morfoloģija un struktūru raksturojošie parametri un to kopsakars ar kompozītu stiprības-deformācijas īpašībām un spēju bioloģiski sadalīties.

Pētījuma praktiskais mērķis ir, izmantojot PVS un PVA ūdens sistēmas, izveidot heterogēnus, bioloģiski sadalīties spējīgus kompozītus, kas būtu izmantojami iesaiņojuma ražošanai.

Darba literatūras apskatā apkopota informācijas par polimēru pielietojumu iepakojuma materiālu ražošanā. Raksturotas PVS un PVA svarīgākās īpašības un struktūra, ka arī pielietošanas jomas. Aprakstītas darbā izmantotās dabas izcelsmes pildvielas — montmorillonīta māli (MMT) un mikrokristāliskā celuloze (MCC).

Darba metodiskajā daļā raksturoti izejmateriāli un aprakstīta kompozītmateriālu plēvju iegūšanas procesa gaita. Detalizēti raksturotas izmantotās pētīšanas metodes: ūdens sistēmu reoloģiskie pētījumi, plēvju stiepes un lieces stiprības-deformācijas rādītāju noteikšana, adhēzijas pētījumi, DSC un TG metodes, FTIR spektroskopija, UV-VIS spektrometrija, rentgenstaru difrakcijas metode, SEM pētījumi, blīvuma noteikšanas tehnika, ūdens masapmaiņas pētījumu tehnika, un biodestrukcijas pētījumi.

Darba eksperimentālajā daļā ir izstrādāta PVS/PVA kompozītu plēvju iegūšanas metodoloģija ar liešanas paņēmieni no PVS un PVA ūdens sistēmām. Noteiktas PVS, PVA un ūdens sistēmu reoloģiskās īpašības. Noskaidrots, ka PVS/PVA kompozītus veido nepārtraukta PVS matrica, kurā izkliedētas PVA daļiņas. Veidojoties kontaktam starp PVA daļiņām un PVS notiek PVS makromolekulu un PVA daļiņu aizsargslāni veidojošo polivinilspirta makromolekulu savstarpēja difūzija. Konstatēts, ka kompozīta slodzi nesošā komponente ir PVS matrica, kuras tilpuma daļa nosaka kompozīta stiepes sprieguma-deformācijas sakarības raksturu. Noskaidrota dažādu plastifikatora daudzumu saturoša polivinilspirta elastības moduļa E vērtības atkarība no absorbētā mitruma satura. Izstrādāta metode plānu plēvju sprieguma-deformācijas rādītāju noteikšanai. Izpētīti ar dabas pildvielām pildīti PVS/PVA

kompozītmateriāli. Ir noskaidrota polimēru komponentu attiecības, MMT un MCC nanodaļiņu ietekme uz PVS/PVA kompozītmateriālu elastības moduli, izmantojot atbildes virsmas metodi. Konstatēts, kā ir iespējams kontrolēt kompozīta PVS/PVA bioloģiskās sadalīšanās spēju, kā arī svarīgākos ekspluatācijas īpašību rādītājus, noteiktās robežās. Izstrādāts plēvju rūpnieciskā mēroga izgatavošanas principiālas tehnoloģiskās shēmas variants.

Promocijas darbs ir uzrakstīts latviešu valodā, tā apjoms 177 lpp. Darbs satur 131.attēlu, 34 tabulas, 48 formulas un tajā izmantoti 249 literatūras avoti.

## ANNOTATION

The use of polymer materials is growing, and therefore amounts of non-degradable waste polluting the environment are growing as well. Nowadays, it becomes truly important to produce individual widely used types of polymer products (packaging, disposable or short-term use products, etc.) using materials which are able to effectively biologically degrade.

The doctoral thesis studies the morphology of polyvinyl alcohol (PVA) and polyvinyl acetate (PVAc) and parameters characterising their structure and their correlation with strength and deformation properties of composites and their ability to biologically degrade.

The practical goal of the study is to create heterogeneous composites able to biologically degrade using PVA and PVAc water systems, which could then be used for the production of packaging.

The overview of working literature summarises information about the use of polymers in manufacturing of packaging materials. It characterises the most important properties and structure, as well as areas of application of PVA and PVAc. It describes natural fillers, montmorillonite (MMT) and microcrystalline cellulose (MCC), that are used in the thesis.

The methodical section of the thesis characterises raw materials and describes the process of acquisition of composite material films. It characterises in detail the research methods used: rheological researches of water systems, determination of tension and bend strength and deformation parameters, adhesion studies, DSC and TG methods, FTIR spectroscopy, UV-VIS spectrometry, X-ray diffraction method, SEM studies, density determination technique, water mass exchange study technique, and biodestruction studies.

The experimental part of the thesis describes the developed methodology of acquisition of PVA/PVAc composite films from PVA and PVAc water systems using a moulding technique. It determines rheological properties of PVA, PVAc and water systems. It was determined that PVA/PVAc composites are made of a continuous PVA matrix, in which PVAc particles are dispersed. When PVAc particles and PVA come in contact, interdiffusion of polyvinyl alcohol macromolecules creating the protective layer of PVA macromolecules and PVAc particles takes place. It has been stated that the load-bearing components of the composite is a PVA matrix, the volume part of which determines the nature of coherence of tensile stress and deformation of the composite. The dependence of the E value of the modulus of elasticity of polyvinyl alcohol containing the amount of different plasticizers on the absorbed moisture content has been ascertained. A method for determining stress and deformation parameters of thin films has been developed. Composite PVA/PVAc materials filled with

natural fillers were studied. The relationship between polymer components, the impact of MMT and MCC nanoparticles on the elasticity modulus of PVA/PVAc composite materials using the response surface method have been ascertained. It was stated that it is possible to control the biodegradability of composite PVA/PVAc, as well as the most important parameters of performance properties within certain limits. A version of a process flow diagram for industrial manufacturing of films was developed.

The doctoral thesis is drawn up in Latvian, it contains 177 pages. The thesis contains 131 figure, 34 tables, 48 formulae and uses 249 sources of literature.

# SATURS

|                                                                     |           |
|---------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>PATEICĪBA.....</b>                                               | <b>2</b>  |
| <b>ANOTĀCIJA .....</b>                                              | <b>3</b>  |
| <b>ANNOTATION .....</b>                                             | <b>5</b>  |
| <b>SATURS .....</b>                                                 | <b>7</b>  |
| <b>SAĪSINĀJUMU UN APZĪMĒJUMU SARAKSTS .....</b>                     | <b>10</b> |
| <b>IEVADS.....</b>                                                  | <b>15</b> |
| TĒMAS AKTUALITĀTE .....                                             | 16        |
| DARBA MĒRĶIS .....                                                  | 17        |
| DARBA UZDEVUMI .....                                                | 17        |
| DARBA ZINĀTNISKĀ NOVITĀTE .....                                     | 18        |
| DARBA PRAKTISKĀ NOZĪME .....                                        | 18        |
| AIZSTĀVĀMĀS TĒZES .....                                             | 18        |
| <b>1.    LITERATŪRAS APSKATS .....</b>                              | <b>20</b> |
| 1.1. IEPAKOJUMA MATERIĀLI.....                                      | 20        |
| 1.2. POLIVINILSPIRTS (PVS) .....                                    | 24        |
| 1.2.1. PVS struktūra un īpašības .....                              | 25        |
| 1.2.2. PVS šķīdība ūdenī un PVS ūdens šķīdumi .....                 | 25        |
| 1.2.3. PVS plastifikācija.....                                      | 26        |
| 1.2.4. PVS biodestrukcija.....                                      | 26        |
| 1.2.5. PVS izmantošana .....                                        | 27        |
| 1.3. POLIVINALCETĀTS (PVA).....                                     | 27        |
| 1.3.1. PVA īpašības.....                                            | 28        |
| 1.3.2. PVA ūdens dispersijas .....                                  | 28        |
| 1.3.3. Plēves veidošanās no PVA dispersijām .....                   | 30        |
| 1.3.4. PVA ūdens dispersiju izmantošana .....                       | 32        |
| 1.4. PILDĪTI POLIMĒRKOMPOZĪTI.....                                  | 32        |
| 1.4.1. Ar dabas organiskām pildvielām pildīti polimērkompozīti..... | 32        |
| 1.4.2. Mikrokristāliskā celuloze .....                              | 32        |
| 1.4.3. Ar nanopildvielām pildīti polimērkompozīti .....             | 35        |
| <b>2. METODISKĀ DAĻA.....</b>                                       | <b>38</b> |
| 2.1. IZEJMATERIĀLU RAKSTUROJUMS .....                               | 38        |
| 2.2. PĒTĀMO PARAUGU IEGŪŠANA .....                                  | 40        |

|                                                                                                                     |           |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 2.2.1. Komponentu ūdens sistēmu pagatavošana .....                                                                  | 40        |
| 2.2.2. Komponentu maisījumu ūdens sistēmu pagatavošana .....                                                        | 42        |
| 2.2.3. Liešana .....                                                                                                | 46        |
| 2.2.4. Žāvēšana.....                                                                                                | 47        |
| 2.2.5. Kondicionēšana .....                                                                                         | 48        |
| <b>2.3. IZMANTOTĀS PĒTĪŠANAS METODES .....</b>                                                                      | <b>48</b> |
| 2.3.1. Ūdens sistēmu reoloģiskie pētījumi .....                                                                     | 48        |
| 2.3.2. Stiepes stiprības un deformācijas rādītāju noteikšana .....                                                  | 49        |
| 2.3.3. Deformatīvo īpašību novērtēšana liecē .....                                                                  | 49        |
| 2.3.4. Adhēzijas pētījumi .....                                                                                     | 49        |
| 2.3.5. Diferenciāli skenējošā kalorimetrija (DSC) .....                                                             | 50        |
| 2.3.6. Termogravimetriskā analīze (TGA) .....                                                                       | 50        |
| 2.3.7. FTIR spektroskopija.....                                                                                     | 51        |
| 2.3.8. UV-VIS spektrometrija .....                                                                                  | 52        |
| 2.3.9. Skenējošā elektronu mikroskopija (SEM).....                                                                  | 52        |
| 2.3.10. Rentgenstaru difrakcijas analīze.....                                                                       | 53        |
| 2.3.11. Blīvuma mērījumi .....                                                                                      | 53        |
| 2.3.12. Virsmas slapēšanas leņķa noteikšana .....                                                                   | 54        |
| 2.3.13. Ūdens masapmaiņas pētījumi .....                                                                            | 55        |
| 2.3.14. Biodestrukcijas pētījumi.....                                                                               | 56        |
| <b>3. EKSPERIMENTU REZULTĀTU APKOPOJUMS UN TO IZVĒRTĒJUMS .....</b>                                                 | <b>57</b> |
| 3.1. PĒTĀMĀS SISTĒMAS IZVĒLE.....                                                                                   | 57        |
| 3.1.1. Polivinilspirta izvēle.....                                                                                  | 57        |
| 3.1.2. Plastifikatora daudzuma izvēle un ievadīšanas nosacījumi .....                                               | 61        |
| 3.2. KOMPONENTU (PVS, PVA) UN MAISIJUMU (PVS/PVA) ŪDENS SISTĒMU REOLOĢISKĀS<br>ĪPAŠĪBAS .....                       | 65        |
| 3.3. PVS/PVA KOMPOZĪTA PLĒVJU VEIDOŠANĀS NO ŪDENS SISTĒMĀM.<br>PLĒVJU MORFOLOĢIJA.....                              | 70        |
| 3.4. PVS KRISTĀLISKUMS PVS/ PVA SISTĒMĀ.....                                                                        | 79        |
| 3.4.1. PVS kristāliskums plēvēs bez PVA.....                                                                        | 79        |
| 3.4.2. PVS kristāliskums PVS/PVA sistēmā .....                                                                      | 85        |
| 3.5. PVS/PVA SISTĒMU PLĒVJU STIPRĪBAS-DEFORMĀCIJAS ĪPAŠĪBAS. PVS UN PVA<br>ADHĒZIJAS MIJEDARBĪBAS NOVĒRTĒJUMS ..... | 91        |
| 3.5.1. PVS/PVA sistēmu plēvju stiprības-deformācijas īpašības .....                                                 | 91        |
| 3.5.2. PVS un PVA adhēzijas mijiedarbības novērtējums .....                                                         | 103       |
| 3.6. PVS/PVA SISTĒMU PLĒVJU LIECES ELASTĪBAS MODULIS .....                                                          | 110       |
| 3.6.1. Plānsienu cilindriskā parauga elastības moduļa noteikšanas metode .....                                      | 110       |
| 3.6.2. PVS plēves lieces elastības moduļa atkarība no mitruma satura .....                                          | 118       |

|                                                                                                                                                  |            |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 3.7. PILDĪTI PVS/PVA KOMPOZĪTI.....                                                                                                              | 125        |
| 3.7.1. Pildvielu ietekme uz tīra PVS kristāliskumu .....                                                                                         | 125        |
| 3.7.2. Pildvielas saturošu PVS, PVA un PVS/PVA plēvju lieces elastības modulis.....                                                              | 128        |
| 3.7.3. Pildītu PVS/PVA kompozītmateriālu plēvju ūdens absorbcijas spēja un lieces elastības moduļa atkarība no mitruma satura .....              | 130        |
| 3.7.4. Elastības moduļa vērtību projektēšana izmantojot atbildes virsmas metodi un kompozītu PVS/PVA/pildviela plēvju sastāva optimizācija ..... | 133        |
| 3.8. PVS/PVA KOMPOZĪTU BIODESTRUKCIJA.....                                                                                                       | 139        |
| 3.9. PRINCIPIĀLĀ TEHNOLOĢISKĀ SHĒMA PLĒVES IEGŪŠANAI NO PVS/PVA/PILDVIELA ŪDENS SISTĒMAS AR LIEŠANAS PAŅĒMIENU .....                             | 145        |
| <b>SECINĀJUMI.....</b>                                                                                                                           | <b>153</b> |
| <b>CONCLUSIONS.....</b>                                                                                                                          | <b>155</b> |
| <b>LITERATŪRAS SARAKSTS .....</b>                                                                                                                | <b>157</b> |
| <b>DARBA APROBĀCIJA.....</b>                                                                                                                     | <b>174</b> |

## SAĪSINĀJUMU UN APZĪMĒJUMU SARAKSTS

- $A$  — atslāņošanas īpatnējais darbs;  
 $A^*$  — atslāņošanas darbs;  
 $A_{ADH}$  — īpatnējais darbs adhēzīvo saišu sagraušanai;  
 $A_{AM}$  — amorfās fāzes absorbcija;  
 $A_B$  — īpatnējais sagraušanas darbs;  
 $A_{DEF}$  — īpatnējais darbs adhēzijas parauga deformēšanai;  
 $AFM$  — atomspēka mikroskopija;  
 $A_{KOH}$  — īpatnējais darbs kohēzijas saišu sagraušanai;  
 $A_j$  — regresijas vienādojuma koeficientu kopa;  
 $A_{KR}$  — kristāliskās fāzes absorbcija;  
 $AS$  — adhēzijas savienojums;  
 $AVM$  — atbildes virsmas metode;  
 $b$  — biezums vai atslāņotās joslas platums;  
 $b_0$  — slāņa sākotnējais biezums;  
 $b^*$  — aprēķinātais slāņa biezums;  
 $C_{plast}$  — plastifikatora daudzums;  
 $c_{pol}$  — PVS, PVA, MMT un MCC saturs ūdens sistēmā;  
 $D$  — diametrs;  
 $DEG$  — dietilēnglikols;  
 $DSC$  — diferenciāli skenējošā kalorimetrija;  
 $E$  — elastības modulis;  
 $\bar{E}$  — vidējais elastības modulis;  
 $E_0$  — pildvielu nesaturoša polimēra elastības modulis;  
 $E^*$  — aprēķinātais elastības modulis;  
 $E^*_{KOMP}$  — kompozīta aprēķinātais elastības modulis;  
 $E^*_{PVS}$  — polivinilspirta aprēķinātais elastības modulis;  
 $E_{AD}$  — aditīvais modulis;  
 $E_{KOMP}$  — kompozīta elastības modulis;  
 $E_m$  — mitra parauga elastības modulis;  
 $E_{pild}$  — pildīta polimēra elastības modulis;  
 $E_{PVA}$  — polivinilacetāta elastības modulis;  
 $E_{PVS}$  — polivinilspirta elastības modulis;

$E_s$  — sausa parauga elastības modulis;  
 $F$  — parauga atslāņota virsma;  
 $F_{AM}$  — amorfai fāzei atbilstošais pīķa laukums;  
 $F_{KR}$  — kristāliskai fāzei atbilstošais pīķa laukums;  
 FTIR — Furjē transmisijas infrasarkanā spektroskopija;  
 $G$  — bīdes modulis;  
 $G_f$  — “pildvielas” komponenta bīdes modulis;  
 $G_{KOMP}$  — kompozīta bīdes modulis;  
 $G_m$  — matricas komponenta bīdes modulis;  
 $G_{PVS}$  — polivinilspirta bīdes modulis;  
 $HP$  — hidrolīzes pakāpe;  
 $J$  — parauga taisnstūra šķērsriezuma inerces moments;  
 $K$  — tilpuma modulis;  
 $K^*$  — vides konsistences mērs;  
 $K^*_{KOMP}$  — kompozīta vides konsistences mērs;  
 $K^*_{PVS}$  — polivinilspirta vides konsistences mērs;  
 $K_f$  — “pildvielas” komponenta tilpuma modulis;  
 $K_{KR}$  — kristāliskuma pakāpe;  
 $K_{KOMP}$  — kompozīta tilpuma modulis;  
 $K_m$  — matricas komponenta tilpuma modulis;  
 $K_{PVS}$  — polivinilspirta tilpuma modulis;  
 $k$  — eksperimenta punktu skaits;  
 $L$  — garums;  
 $L_F$  — PVS<sup>a</sup> makromolekulu slāņa biezums;  
 $L_M$  — makromolekulu konformācijas garums;  
 $M$  — molekulmasa;  
 MCC — mikrokristāliskā celuloze;  
 MMT — montmorillonīta māli;  
 $m^*$  — žūstošā slāņa masa;  
 $m_0$  — parauga masa pirms biodestrukcijas;  
 $m_{H_2O}$  — ūdens masa;  
 $m_{kop}$  — visas sistēmas masa ar Petri trauku;  
 $m_p$  — atlikušā parauga masa;  
 $m_{Petri}$  — Petri trauka masa;

$m_{\text{POL}}$  — polimēra masa;  
 $m_s$  — sausā parauga masa;  
 $m_t$  — paraugu masa laikā  $t$ ;  
 $m_z$  — parauga masas zudumi;  
 $n$  — objekta parametru skaits;  
 $n_{\text{tec}}$  — tecēšanas indekss;  
 $P$  — spēks;  
 $\text{PFD}$  — pilnu faktoriālo dizains;  
 $\text{PVA}$  — polivinilacetāts;  
 $\text{PVS}$  — polivinilspirts;  
 $\text{PVS}^a$  — polivinilspirts, kas veido PVA aizsargslāni;  
 $\text{PVS/PVA}$  — polivinilspirta un polivinilacetāta kompozītmateriāls;  
 $P_{\text{VID}}$  — vidējā atslāņošanas spēka vērtība;  
 $p$  — izraudzīto perspektīvo funkciju skaits;  
 $R$  — rādiuss;  
 $S$  — noviržu minimālā summa;  
 $\text{SEM}$  — skenējošā elektronu mikroskopija;  
 $T$  — temperatūra;  
 $\text{TG}$  — termogravimetrija;  
 $T_{\text{kuš S}}$  — sākuma kušanas temperatūra;  
 $T_{\text{kuš max}}$  — maksimālā kušanas temperatūra;  
 $T_{\text{kuš B}}$  — beigu kušanas temperatūra;  
 $T_{\text{ST}}$  — stiklošanās temperatūra;  
 $T_{\text{TR}}$  — trausluma temperatūra;  
 $t$  — laiks;  
 $t_z$  — žūšanas laiks;  
 $W_{(a)}$  — parauga svars gaisā;  
 $W_s$  — parauga svars spirtā;  
 $W_{\text{POL}}$  — polimēra daudzums kompozītā;  
 $W_{\text{PVS}}$  — polivinilspirta koncentrācija;  
 $V$  — tilpums;  
 $V_0$  — ūdens sistēmas tilpums;  
 $\text{VA}$  — vinilacetāts;  
 $\text{VAV}$  — virsmas aktīvā viela;

$v_{\dot{z}}$  — žūšanas ātrums;  
 $v_m$  — paraugu masas samazināšanas sākotnējais ātrums;  
 $v_{m\text{ PVS}}$  — PVSmasas samazināšanas sākotnējais ātrums;  
 $\alpha$  — pārvietojums;  
 $\alpha_{ki}$  — pozitīvs vai negatīvs vesels skaitlis, ieskaitot nulli;  
 $\beta$  — slodze;  
 $\gamma_{\bullet}$  — bīdes ātrums;  
 $\Delta$  — pārvietojums  
 $\Delta H$  — kušanas īpatnējais siltums;  
 $\Delta H^*$  — PVS kušanas īpatnējais siltums;  
 $\Delta H_{\text{PVS}}$  — 100 % kristāliskā PVS kušanas īpatnējais siltums;  
 $\Delta m$  — relatīvā masas zudumu vērtība;  
 $\Delta m^*$  — relatīvā masas samazinājuma vērtība;  
 $\Delta m^*_{\text{PVS}}$  — PVS relatīvā masas samazinājuma vērtība;  
 $\Delta m^*_{250}$  — 250 stundu laikā sasniegtā  $\Delta m^*$  vērtība;  
 $\Delta m^*_{500}$  — 500 stundu laikā sasniegtā  $\Delta m^*$  vērtība;  
 $\Delta E$  — PVS un PVA elastības moduļu starpība;  
 $\delta$  — virsmas spraigums;  
 $\delta_{\text{PVA}}$  — polivinilacetāta ūdens šķīduma virsmas spraigums;  
 $\delta_{\text{PVS}}$  — polivinilspirta ūdens šķīduma virsmas spraigums;  
 $\varepsilon$  — relatīvais pagarinājums;  
 $\varepsilon_B$  — relatīvā deformācija sagraušanas brīdī;  
 $\varepsilon_{\text{BPVS}}$  — polivinilspirta relatīvais trūkšanas pagarinājums;  
 $\varepsilon_{\text{BPVA}}$  — polivinilacetāta relatīvais trūkšanas pagarinājums;  
 $\varepsilon_{\text{MAX}}$  — relatīvā deformācija, kas atbilst  $\sigma_{\text{MAX}}$ ;  
 $\varepsilon_Y$  — relatīvā deformācija, kas atbilst tecēšanas sākumam;  
 $\theta$  — slapēšanas leņķis;  
 $\theta_{\text{PVA}}$  — polivinilacetāta ūdens šķīduma slapēšanas leņķis;  
 $\theta_{\text{PVS}}$  — polivinilspirta ūdens šķīduma slapēšanas leņķis;  
 $\mu$  — viskozitāte;  
 $\mu^{\text{ad}}_{\text{KOMP}}$  — viskozitātes aditīvā vērtība;  
 $\mu_{\text{KOMP}}$  — maisījuma viskozitāte;

$\mu_{\text{PVS}}$  — polivinilspirta šķīduma viskozitāte;  
 $\sigma$  — stiepes spriegums;  
 $\sigma_{\text{B}}$  — stiprības robežspriegums;  
 $\sigma_{\text{KOMP}}$  — kompozīta stiepes stiprība;  
 $\sigma_{\text{MAX}}$  — maksimālais spriegums;  
 $\sigma_{\text{PVS}}$  — polivinilspirta stiepes stiprība;  
 $\sigma_{\text{Y}}$  — tecēšanas spriegums;  
 $\rho$  — polimēra blīvums;  
 $\rho^*$  — aprēķinātas blīvuma vērtības;  
 $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$  — ūdens blīvums;  
 $\rho_{\text{KOMP}}$  — ūdeni saturoša kompozīta blīvums;  
 $\rho_{\text{KOMP s}}$  — kompozīta blīvums bez ūdens;  
 $\rho_{\text{PVA}}$  — polivinilacetāta blīvums;  
 $\rho_{\text{PVS}}$  — polivinilspirta blīvums;  
 $\rho_{\text{PVS a}}$  — pilnīgi amorfā polivinilspirta blīvums;  
 $\rho_{\text{PVS c}}$  — pilnīgi kristāliskā polivinilspirta blīvums;  
 $\nu_{\text{PVA}}$  — polivinilacetāta Puasona koeficients;  
 $\nu_{\text{PVS}}$  — polivinilspirta Puasona koeficients;  
 $\varphi$  — pildvielas tilpuma daļa;  
 $\varphi_{\text{POL}}$  — polimēra tilpuma daļa;  
 $\varphi_{\text{PVA}}$  — polivinilacetāta tilpuma daļa;  
 $\varphi_{\text{PVS}}$  — polivinilspirta tilpuma daļa;  
 $\psi_{\text{H}_2\text{O}}$  — ūdens saturs.

## IEVADS

Pētījuma lietišķā iecere ir izveidot polimēru kompozītmateriālus, kuri izmantojami bioloģiski noārdīties spējīgu iepakojumu izveidei.

Izvērtējot atsevišķu sintētisko polimēru svarīgākas ekspluatācijas īpašības (stiprības-deformācijas īpašības, spēju bioloģiski sadalīties, spēju veidot plēves un pārklājumus un daudzas citas), šādu biokompozītmateriālu izveidei sevišķi piemērots ir polivinilspirts (PVS).

PVS raksturo liels hidroksilgrupu saturs, kas nodrošina polimēra šķīdību ūdenī. Tas ļauj formēt PVS izstrādājumus (plēves, pārklājuma slāņus, šķiedras u.c. produktus [1]) no šķīduma ūdenī — vispieejamākā un ekoloģiski nekaitīgākā šķīdinātāja. No ekoloģijas viedokļa sevišķi svarīgi ir tas, ka gan PVS, gan tā ūdens šķīdumi nav toksiski un apkārtējā vidē bioloģiski noārdās.

PVS makromolekulu hidroksilgrupas veido blīvu starpmolekulāro ūdeņraža saišu tīklu, kas nodrošina pietiekami augstus polimēra stiprības-deformācijas radītājus (salīdzinoši lielas elastības moduļa [1] un stiprības robežsprieguma vērtības, taču nelielu trūkšanas pagarinājumu [2], zemu skābekļa caurlaidību [3], labu noturību dažādās vidēs [3] (vairāki organiskie šķīdinātāji, tauki u.c.).

Visas šīs īpašības padara PVS par perspektīvu pamatkomponenti plēvju veida kompozītmateriālu iegūšanai, kas būtu izmantojami iepakojuma izveidei.

Lai samazinātu pārlietu lielo starpmolekulāro mijiedarbību (piemēram, nolūkā palielināt polimēra deformējamību), PVS iespējams plastificēt ar mazmolekulāriem savienojumiem, kuru polārās grupas ekranē polimēra hidroksilgrupas [2, 3].

Pateicoties lielajam hidroksilgrupu saturam PVS ir izteikta spēja absorbēt ūdeni [4-6]. Ūdens PVS darbojas kā plastifikators un vājina starpmolekulārās saites. Palielinoties ūdens saturam, samazinās polimēra elastības modulis, samazinās stiprība, pieaug trūkšanas pagarinājums. Pārāk liels absorbētā ūdens daudzums var negatīvi ietekmēt PVS plēvju stiprības-deformācijas īpašības.

Literatūrā ir dati par iespēju efektīvi mainīt PVS stiprības-deformācijas un citas īpašības, veidojot kompozītsistēmas ar citiem polimēriem. Īstenojot dažādus mērķus, ir pētīti PVS kompozīti ar dažādiem lineāriem polimēriem: poliakrilskābi, polietilēnglikolu [7, 8], polivinilhlorīdu [9, 10] u.c.

Lai samazinātu atsevišķu stingu polimēru elastības moduļa vērtību, labi rezultāti ir sasniegti, veidojot šo polimēru kompozītus ar padevīgiem (zema elastības moduļa) polimēriem. Piemēram, polietilēns — elastomērs [11, 12], polietilēntereftalāts — elastomērs [13].

Šo pašu principu varētu izmantot arī salīdzinoši stingrā PVS modificēšanai.

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

Visbiežāk termoplastisku polimēru kompozītus veido, samaisot komponentus kausējumā. Tā kā kausējumu viskozitāte ir salīdzinoši liela, to iegūšanas tehnoloģija prasa speciālu iekārtu un paaugstinātu temperatūru izmantošanu. Tāpēc šī tehnoloģija ir enerģijas ietilpīga.

Izmantojot PVS labo šķīdību, darbā iecerēts veidot PVS kompozītus, sajaucot mazviskozas ūdens sistēmas, un iegūt kompozīta plēves veida materiālu ar liešanas metodi un sekojošu ūdens iztvaicēšanu (žāvēšanu) istabas temperatūrā. PVA ūdens suspensija (vinilacetāta emulsijas polimerizācijas produkts [14, 15]), būtu ērti izmantojama PVS/PVA kompozītu iegūšanai no ūdens sistēmām.

## **TĒMAS AKTUALITĀTE**

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

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

Pēc Starptautiskās cieto atkritumu asociācijas datiem (ISWA) 2013.gadā visā pasaulē tika saražoti 1,84 miljardi tonnu cieto atkritumu [16]. Zinātnieki aprēķināja, ka līdz 2025.gadam atkritumu apjoms pieaugs līdz 6 miljoniem tonnu atkritumu dienā jeb 2,2 miljardiem tonnu gadā [17, 18].

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

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

Izvērtējot atsevišķu sintētisko polimēru svarīgāko ekspluatācijas īpašību spektru, šādu biokompozītmateriālu izveidei piemērots ir polivinilspirts (PVS).

PVS raksturo liels hidroksilgrupu saturs, kas nodrošina polimēra šķīdību ūdenī.

PVS makromolekulu hidroksilgrupas veido blīvu starpmolekulāro ūdeņraža saišu tīklu, kas nodrošina pietiekami augstus polimēra stiprības-deformācijas rādītājus (salīdzinoši lielas elastības moduļa un stiprības robežsprieguma vērtības, taču nelielu trūkšanas pagarinājumu [2]), zemu skābekļa caurlaidību, labu noturību dažādās vidēs

Tas padara PVS par perspektīvu pamatkomponenti plēvju veida kompozītmateriālu iegūšanai, kas būtu izmantojams iepakojuma izveidei.

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

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

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

## **DARBA MĒRĶIS**

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

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

## **DARBA UZDEVUMI**

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

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

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

Izstrādāt principiālo tehnoloģisko shēmu PVS/PVA kompozītu plēvju ražošanai.

### **DARBA ZINĀTNISKĀ NOVITĀTE**

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

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

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

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

### **DARBA PRAKTISKĀ NOZĪME**

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

Izstrādāta plēves veida kompozītmateriālu izgatavošanas tehnoloģiskā shēma.

### **AIZSTĀVĀMĀS TĒZES**

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

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

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

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

Kompozīta *spēju bioloģiski sadalīties* un dezintegrēties nosaka PVS komponentes sadalīšanās ātrums.

Paātrināta PVS bioloģiskā sadalīšanās notiek nesakārtotajā difūzajā slānī ap PVA daļiņām.

# 1. LITERATŪRAS APSKATS

## 1.1. IEPAKOJUMA MATERIĀLI

*Iepakojums* ir materiāls, kas tiek izmantots, lai tajā fasētu, aizsargātu, uzglabātu, transportētu, ērti lietotu un realizētu preces un produktus.

Iepakojumam ir trīs pamata funkcijas — aizsardzība (arī nodrošinoties pret pakaļdarinājumiem), ietvērums un identifikācija [19].

Aizsardzība nodrošina produktu pret potenciāliem bojājumiem transportēšanas un uzglabāšanas laikā, kā arī pret pakaļdarinājumiem.

Ietvērums nodrošina iepakojuma funkciju produkta lietošanas laikā, piemēram, ērtību, atvēršanu, stabilitāti.

Savukārt, identifikācija ietver informāciju, kā produkts ir lietojams, nosaka zīmola identitāti un veicina pārdošanu.

Iepakojumu pēc tā izmantošanas veida iedala [20]:

- primārais iepakojums — tirdzniecības vajadzībām izmantojams iepakojums, kas nonāk pie lietotāja vai patērētāja tirdzniecības vietā un ir tiešā saskarē ar precī vai produktu (piemēram, alus muca, miltu paka, krāsas spainītis, konfekšu papīrs);
- sekundārais iepakojums — iepakojums, ko izmanto noteikta daudzuma tirdzniecībai paredzētu produkcijas vienību kopīgai iepakojšanai. Sekundārā iepakojuma noņemšana neietekmē produkta raksturlielumus (piemēram, plēve apkārt konfekšu kārbai, noteikta daudzuma minerālūdens pudelēm);
- transporta iepakojums — iepakojums, ko izmanto, lai pārvadātu tirdzniecībai un ražošanai paredzētās preces vai sekundārā iepakojuma vienības un izvairītos no produktu bojāšanas pārvadāšanas laikā (piemēram, kastes, mucas, dzelzs stīpas, triecienizolācijas materiāli — putuplasta formas, koka skaidas).

Par iepakojuma izejmateriālu var izmantot gandrīz jebko. Iepakojumu ražo no *dabisko šķiedru izejmateriāliem* — koka, korķa, papīra, kartona, gofrētā kartona, tekstilmateriāliem (kokvilnas džuta un citi tekstilmateriāli), iepakojumam izmanto arī *metālu* — dzelzi, dzelzs skārdu, alumīniju un citus metāla materiālus, *polimērmateriālus* — polietilēnteraftalātu (PET), augsta blīvuma polietilēnu (HDPE), zema blīvuma polietilēnu (LDPE), polivinilhlorīdu (PVC), polipropilēnu (PP), polistirolu (PS), polivinilspirtu (PVS) utt., arī *stiklu* — bezkrāsainu un krāsainu stiklu.

Visbiežāk iepakojumu veido no *kompozītmateriāliem* — papīra un kartona laminātiem ar polimērmateriāla un/vai metāla komponentiem, stikla laminātiem ar polimērmateriāla un/vai metāla komponentiem un tml. [21].

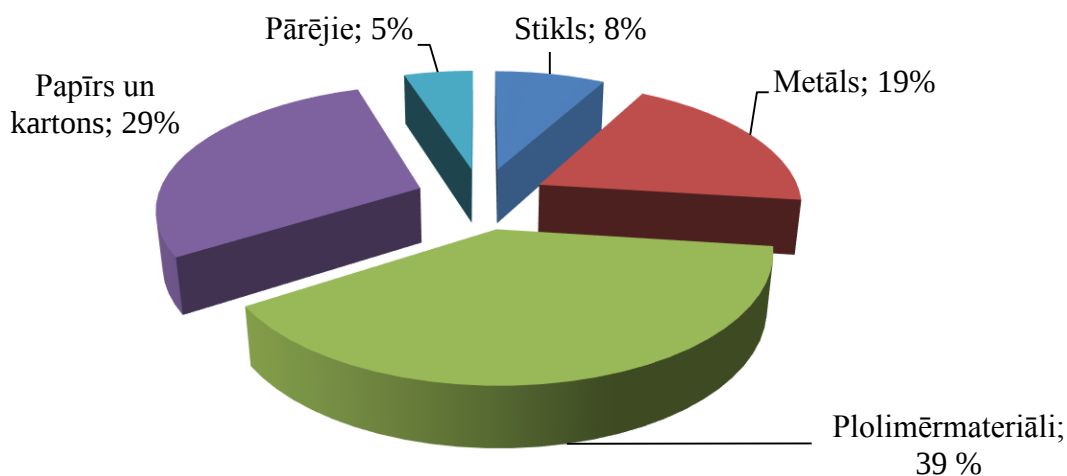
Svarīgākās prasības pret iepakojumu un tām atbilstošiem materiāliem apkopotas 1.1.1. tabulā [22].

1.1.1. tabula

Iepakojuma pamatprasības un tām atbilstošo materiālu nepieciešamās īpašības

| <b>Pamatprasības iepakojumam</b>                                                          | <b>Materiālu nepieciešamās īpašības</b>                                                                                                                                 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Drošums (preces aizsardzība, svaiguma saglabāšana u.c.)                                   | Gaisa caurlaidība, UV-staru caurlaidība, ūdens necaurlaidība, ķīmiskā stabilitāte, salizturība, siltumizturība, mehāniskā izturība, bez garšas un smaržas, netoksiskums |
| Tehnoloģiskums (īpašības, kas nodrošina iepakojuma un marķēšanas vienkāršību un vieglumu) | Cietība, stiepes izturība, termiskā adhēzija, antistatiskās īpašības                                                                                                    |
| Noformēšana (iepakojuma skaistums un pievilcība)                                          | Caurspīdīgums, spīdums, augsta nokrāsošanas kvalitāte                                                                                                                   |

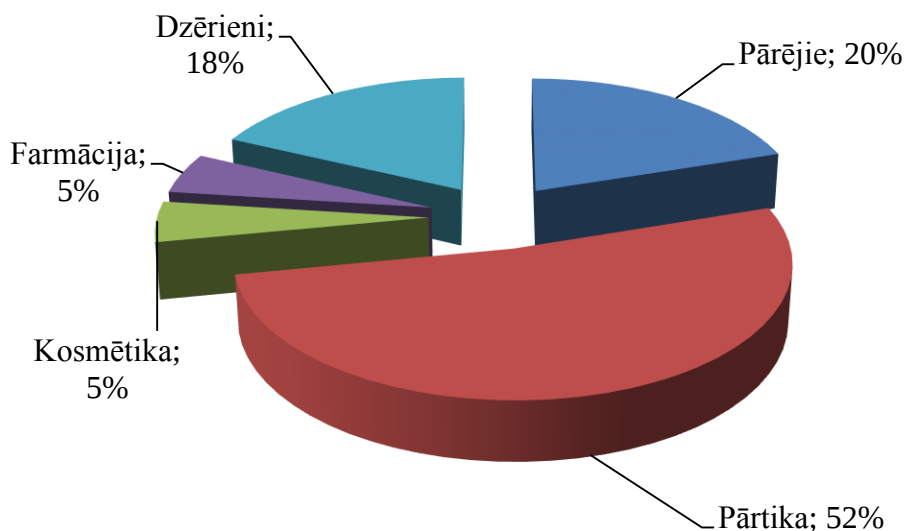
Visplašāk izmantotie un perspektīvākie materiāli, kas spēj apmierināt vairākas prasības un kas apvieno sevī vairākas nepieciešamās īpašības, ir polimērmateriāli.



1.1.1. att. Iepakojuma materiālu veida sadalījums pasaules tirgū

Polimērmateriālu iepakojuma kopapjoms pasaules tirgū pašlaik sasniedz aptuveni 40 % no visa lietotā iepakojuma apjoma, un tam ir tendence pieaugt par 3–5 % gadā (skat. 1.1.1. att.) [20].

Polimērmateriālu patēriņa pieaugumu veicina jaunie iepakojuma veidi. Visvairāk polimērmateriālu iepakojuma patērē pārtikas un dzērienu industrija — kopā apmēram 70 % (skat. 1.1.2. att.)



1.1.2. att. Iepakojuma lietošanas sadalījums pa nozarēm pasaules tirgū

Polimēru materiālu iepakojums tiek pielietots visur: pārtikas produktu, medicīnisko preparātu, elektronikas, bīstamo šķidrumu iepakojšanai. Tāds plašs polimērmateriālu pielietojums ir izskaidrojams ar to īpašībām — pielietojamas universālums (ļauj radīt bezgalīgi daudz krāsu un formu, kas ir ļoti svarīgi dizaina veidošanā); iespēja iegūt polimēru materiālus ar plašu nepieciešamo fizikālo īpašību kopumu; izejvielu relatīvais lētums; neliels blīvums; mazs enerģijas patēriņš ražošanā (salīdzinot ar stikla, metāla, papīra ražošanu) [19, 21].

Mūsdienās pasaulē vidēji viens cilvēks izmanto 30 kg dažādu iepakojuma materiālu gadā (ASV — 228 kg, Āzijā un Afrikā — 3–5 kg). Pēdējo 25 gadu laikā iepakojumu materiālu izmantošana palielinājusies 4 reizes pēc masas un 8,6 reizes naudas ekvivalentā. Pēc Pasaules iepakojuma materiālu asociācijas datiem iepakojumam katru gadu tiek izmantoti 500 miljoni tonnu papīra un kartona, 300 miljoni tonnu polimēru materiālu, 150 miljoni tonnu metālu, 400 miljoni tonnu stikla [22]. Nav grūti iedomāties, kur pēc iepakojuma lietošanas nonāk viss šīs materiālu daudzums.

Taču, neskatoties uz visām, kā liekas, pievilcīgām īpašībām, polimērmateriāliem ir virkne trūkumu [23–25].

No tiem svarīgākie:

1. Lielāko daļu polimērmateriālu ražo no naftas, bet to daudzums uz mūsu planētas ir ierobežots — augošo patēriņa apjomu dēļ krājumu pietiks mazāk kā 100 gadiem;
2. polimērmateriālu ilgmūžība, pēc kuras tā tiecās tās izgudrotāji un ko uzskatīja par vienu no tas labajām īpašībām, ilgtermiņa perspektīvā izrādījās galvenais trūkums, jo tradicionāli polimērmateriāli apkārtējā vidē praktiski nesadalās. Precīzāk, fotooksidēšanas procesā — gaismas un skābekļa iedarbībā, polimēri sadalās, bet tam ir nepieciešams ļoti ilgs laiks.

Iepakojumam polimēru materiālus izmanto lētu, neatgriežamu izstrādājumu izgatavošanai, kas parasti nav otrreiz izmantojami vai nav paredzēti atkārtotai lietošanai. Eksistē dažādi paņēmieni polimērmateriālu reciklēšanai, taču ne visus polimērus var pilnīgi pārstrādāt, ka arī ne visur atkritumu utilizācijas sistēmas ļauj pielietot modernās tehnoloģijas. Vairums polimēru iepakojuma dabā nenoārdās pat 100 gadu laikā, tādējādi būtiski noslogojot vidi. Neskatoties uz šiem trūkumiem, atteikties no polimēru iepakojuma jau nav iespējams!

Problēmas, kas ir saistītas ar polimērmateriālu izmantošanu, 20. gadsimta beigās veicināja sabiedrību un zinātniekus aizdomāties par tādu materiālu radīšanu, kas atbilstu gan ekonomiskajām, gan ekoloģiskajām prasībām, gan būtu tuvi polimēriem pēc savām īpašībām, bet, atšķirībā no tām, tos sadala baktērijas.

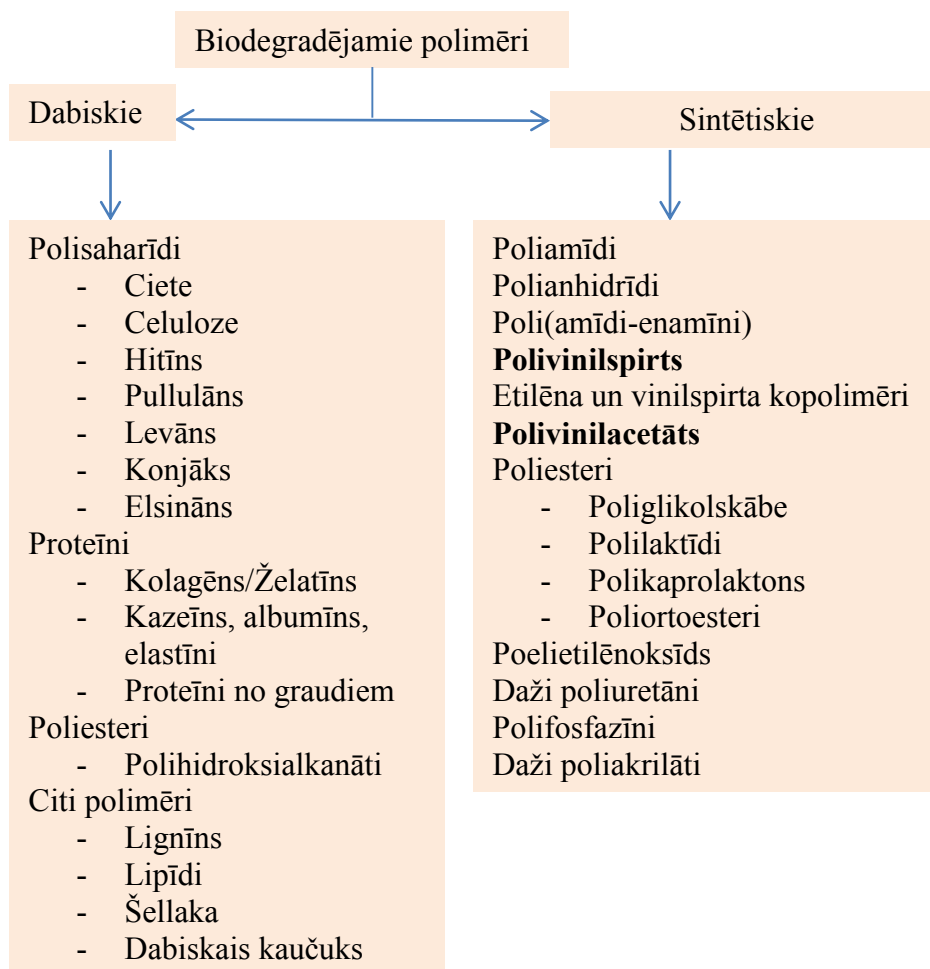
Ideālā gadījumā iepakojumam, it īpaši vienreiz lietojamam iepakojumam, visvairāk derētu materiāli, kas pēc savas funkcijas pildīšanas viegli noārdās, pazūd vai pārvēršas citos, videi mazāk bīstamos, produktos un nepiesārņo vidi.

Pēdējos gados attīstījies liela interese tradicionālām ražošanas operācijām pievienot netradicionālus, bioloģiskus materiālus, lai iegūtu augstas kvalitātes, cenas ziņā konkurētspējīgus, bioloģiski sadalīties spējīgus produktus — biodegradējamus polimērus.

Biodegradējamie polimēri ir polimēri, kas mikroorganismu iedarbībā dabīgi sadalās aerobos vai anaerobos apstākļos. Biodegradējamie polimēri ir nākotnes iepakojuma materiāli. Šo polimēru priekšrocība — tie atbilst kā ekoloģiskajām, tā arī ekonomiskajām prasībām [26].

Biodegradējamie polimēri noārdās, iekļaujoties dabiskajā dabas vielu aprites ciklā. Tas nozīmē, ka šo materiālu atkritumi augsnē esošo mikroorganismu, mitruma un noteiktas temperatūras ietekmē tiek pārvērsti vielās, no kurām sākotnēji tie ir iegūti — par CO<sub>2</sub>, ūdeni un biomasu.

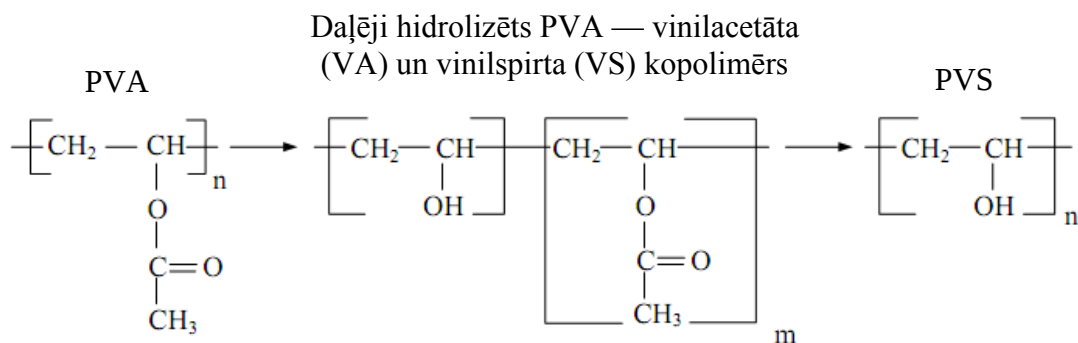
Biosadalošies polimērmateriāli, atkarībā no izcelsmes, var būt dabiski un sintētiski (skat. 1.1.3. att.) [27].



1.1.3. att. Biodegradējamu polimēru veidi

## 1.2. POLIVINILSPIRTS (PVS)

Polivinilspirts (PVS) mūsdienās ir visvairāk ražotais ūdenī šķīstošais polimērs. PVS ir lineāras struktūras polimērs. To iegūst polimēranalogiskas pārvērtības procesā, hidrolizējot polivinilacetāta (PVA) estera grupas [3, 28]. Procesu shēma parādīta 1.2.1. attēlā.



1.2.1. att. PVS iegūšanas shēma

PVS hidrolīzes procesa iznākumu nosaka hidrolīzes pakāpe (HP). Pilnīga HP parasti netiek sasniegta. Komerציālām PVS markām tā atrodas robežās 78–99 %.

### **1.2.1. PVS struktūra un īpašības**

Praksē izmantojamā PVS molekulmasa atrodas robežās no 25 000 līdz 300 000, atkarībā no izejas PVA molekulmasas [29].

PVS ir kristalizēties spējīgs polimērs. Tā kristāliskuma pakāpe var sasniegt 50 % un vairāk [2]. Palielinoties HP, palielinās PVS kristāliskuma pakāpe [30]. Polimerizējot vinilacetātu, reakcijas pārnese rezultātā polimērā veidojas gari un īsi atzarojumi. Šie paši atzarojumi, protams, ir arī PVS makromolekulās un nosaka PVS spēju kristalizēties.

Kristāliskuma pakāpe, savukārt ietekmē PVS blīvumu, šķīdību, stiprības-deformācijas īpašības, gaisa caurlaidību u.c. [31].

PVS kristāliskā fāze kūst robežās no 220 līdz 240 °C.

PVS ar mazāku HP ir zemāka kušanas temperatūra, jo paliekošās acetātgrupas nespēj veidot pietiekami spēcīgas iekš- un starpmolekulāras saites [32–34].

Stiklošanās temperatūra ir atkarīga no HP. Jo mazāka ir HP, jo zemāka ir stiklošanās temperatūra. Pilnīgi hidrolizētam PVA ar pietiekami lielu molekulāro masu stiklošanās temperatūra ir 85 °C, kamēr PVS ar hidrolīzes pakāpi 87–89 % tā ir 58 °C [35].

Palielinoties polāro hidrioksilgrupu saturam polivinilspirtā (palielinoties HP vērtībai) pieaug starpmolekulārā mijiedarbība starp makromolekulām. Rezultātā palielinās stiepes stiprība.

PVS mehāniskās īpašības ir atkarīgas ne tikai no polimerizācijas pakāpes un acetātgrupu satura polimērā, bet arī no mitruma satura, ko tas absorbē no apkārtējā gaisa [36].

PVS ir nodiluma izturīgs, gaismas izturīgs, tam ir zema skābekļa caurlaidība, laba izturība pret daudziem organiskiem šķīdinātājiem, taukiem, sāļiem, sārmiem, un naftas produktiem.

### **1.2.2. PVS šķīdība ūdenī un PVS ūdens šķīdumi**

PVS šķīdina vielas, kas ir spējīgas sagraut stiprās ūdeņraža saites starp PVS makromolekulām. PVS labi šķīst ūdenī, etilēnglikolā, dietilēnglikolā, fenolā, metilspirtā un etilacetātā [2].

HP vērtība būtiski ietekmē PVS šķīdību ūdenī [37]. PVS neapziepotās acetātgrupas jūkami ietekmē polimēra mijiedarbību ar ūdeni: samazinoties brīvo hidroksilgrupu daudzumam PVS virknē, acīmredzot samazinās iespējamais ūdeņraža saišu skaits starp virknēm. Estera grupu klātbūtne uzlabo polimēra šķīdību ūdenī, taču pati acetātgrupa ir mazāk hidrofila, nekā

hidroksilgrupa. To var izskaidrot ar lielāku estera grupu tilpumu, kas izraisa mazāk efektīvu virkņu sakārtojumu un sekmē lielāka ūdens daudzuma uzsūkšanu uzbriešanas laikā. Līdz ar to PVS, kas satur vinilacetāta posmus, pat pēc ļoti ilgas priekšmitrināšanas, šķīst ūdenī daudz zemākā temperatūrā nekā PVS bez acetātgrupām (vai mazāku to saturu).

Maksimālā PVS šķīdība ūdenī atbilst HP 87 %. Tālākā HP palielināšana izraisa šķīdības samazināšanos.

PVS molekulmasa ietekmē polimēra šķīdību ūdenī: polimēri ar ļoti zemu molekulmasu kristalizējas vieglāk, nekā polimēri ar augstu molekulmasu un tāpēc arī mazāk uzbriest.

PVS ūdens šķīdumi ir nestabilas sistēmas. Glabājot šķīdumu ar PVS koncentrāciju lielāku par 1 mas. %, veidojas molekulu asociāti, kuri izraisa šķīduma duļķainošanos un viskozitātes palielināšanos [38].

Jo lielāka PVS ūdens šķīduma koncentrācija, jo izteiktāka ir PVS makromolekulu asociātu veidošanās tendence [38].

### **1.2.3. PVS plastifikācija**

PVS plastifikatorus PVS struktūrā ievada, lai samazinātu spēcīgo starpmolekulāro mijiedarbību [39].

PVS plastificēšanai izmanto mazmolekulārus savienojumus (etilēn-, dietilēn-, trietilēnglikolus, glicerīnu, karbonskābju amīdus u.c.). To molekulu polāras grupas var saistīties ar PVS ķēdes hidroksilgrupām tieši, vai kopā ar ūdens molekulām, veidojot ūdeņraža saites [2].

Palielinot plastifikatora saturu izdodas būtiski mainīt PVS stiprības-deformācijas īpašību rādītājus (samazināt elastības moduli, palielināt trūkšanas deformāciju un tml.), samazināt stiklošanās temperatūru u.c. [3].

### **1.2.4. PVS biodestrukcija**

PVS biosadalīšanās spēja ir plaši pētīta [40–44]. PVS bioloģiski sadalās 55 dažādu baktēriju tipu iedarbības rezultātā [45].

PVS biosadalīšanās spēja ir atkarīga no molekulmasas un hidrolīzes pakāpes [46–48]. Jo mazāka ir PVS molekulmasa, jo ātrāk notiek biosadalīšanās [49]; daļēji hidrolizēts PVS bioloģiski sadalās ātrāk nekā pilnīgi hidrolizēts PVS [50].

PVS biosadalīšanās spēja palielinās samazinoties PVS kristāliskuma pakāpei [51].

PVS sadalīšanās spēju iespējams paātrināt, pievienojot dabas pildvielas, kuru sadalīšanas ātrums apkārtējā vidē ir ļoti liels [52]. Ir pētīti PVS biokompozīti, kuros ietilpst koksnes

atkritumi [53], piena sūkalu pulveris [54], hitozāns [55], ciete [56–65]. Tādi biokompozīti ir ļoti vērtīgi gan no ekonomiskā, gan ekoloģiskā viedokļa.

#### **1.2.5. PVS izmantošana**

PVS pielietošanas iespējas ir ļoti plašas. PVS pielietošana pārsvarā ir fokusēta uz šķiedru industriju. Pēdējā laikā PVS piešķir daudz uzmanības arī citās nozarēs — farmaceitiskā, biomedicīniskā, bioķīmiskā — tādu ļoti pievilcīgu īpašību dēļ kā biosaderība, bioloģiskā sadalīšanās un šķīdība ūdenī. PVS lieto arī membrānu [66], zāļu piegādes sistēmu [67], biomedicīnisku ierīču [68, 69] u.c. izgatavošanai.

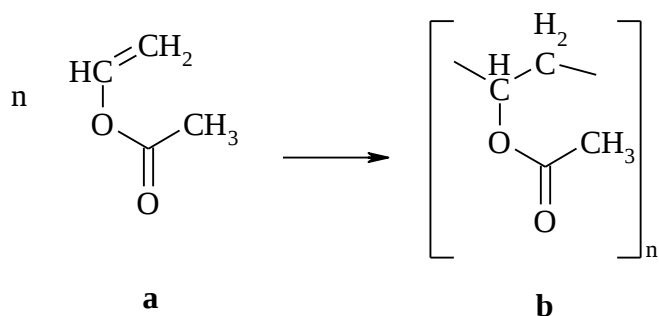
Līdz 20 % PVS izmanto plēves ražošanai. PVS plēvēm ir augsta ķīmiskā izturība, laba mehāniskā stabilitāte, zema gāzu caurlaidība (attiecībā uz ūdeņradi, skābekli, oglekļa dioksīdu, slāpekli, sērūdeņradi). Visas šīs īpašības kopā ar šķīdību ūdenī - nodrošina daudzveidīgu PVS plēvju izmantošanu [70, 71].

Pateicoties augstam caurspīdīgumam, mazai spējai uzkrāt statisko elektrību, PVS un vinilspirta kopolimēru plēves sekmīgi konkurē ar citiem sintētisko iepakojšanas polimēru veidiem. Šķīdība ūdenī, augsta stabilitāte pret eļļām un taukiem, kā arī vairumu organisko savienojumu, zema skābekļa caurlaidība ļauj izmantot PVS plēves sadzīves ķīmijas priekšmetu, dezinfekcijas līdzekļu, inficētas un netīras veļas, ķirurģisku instrumentu iesaiņošanai u.c. Ļoti svarīga loma ir PVS pielietošanai medicīnā un pārtikas iepakojumam [72–76]. Pārtikā izmanto PVS bez smaržas un garšas kā caurspīdīgu, baltu vai krēma krāsas plēvi, lai saglabātu pārtikas produktu patīkamo garšu, struktūru un kvalitāti [77]. PVS plēves ir pilnīgi necaurlaidīgas pret baktērijām un vīrusiem [78].

Lauksaimniecībā PVS plēves lieto, lai aizsargātu ražu pret miglu un salnu.

### **1.3. POLIVINALCETĀTS (PVA)**

Polivinilacetāts (PVA) (skat. 1.3.1. att., b) ir monomēra vinilacetāta (VA) (skat. 1.3.1. att., a) polimerizācijas produkts. PVA iegūst, galvenokārt izmantojot VA radikāļu polimerizāciju. VA ir mazaktīvs monomērs, kas veido brīvos radikāļus ar augstu aktivitāti. Par iniciatoriem VA polimerizācijas procesā kalpo organiskie vai neorganiskie peroksīdi, kā arī citas vielas, kas spējīgas veidot brīvos radikāļus.



1.3.1. att. PVA polimerizācijas shēma

Atkarībā no polimēra vēlamās pielietojšanas jomas izmanto četrus galvenos vinilacetāta polimerizācija veidus: polimerizācija blokā, polimerizācija šķīdumā, pērlīšu polimerizācija un polimerizācija emulsijā [79, 80]. Rezultātā iespējams iegūt polimērus ar dažādu molekulmasu (diapazonā no  $10^4$ – $1,6 \cdot 10^6$ ) un polidispersitāti [81].

### 1.3.1. PVA īpašības

PVA ir termoplastisks, bezkrāsains, caurspīdīgs lielmolekulārs savienojums ar amorfu struktūru. Polimēram nav ne garšas ne smaržas, un tas nav toksisks.

PVA stiklošanās temperatūra ir 28 °C. Tecēšanas temperatūra (pārejas temperatūra uz viskozi-tekošo stāvokli) ir 120 °C. Temperatūrā –5 ..... –10 °C PVA kļūst trausls.

PVA raksturo liela superelastiskā deformācija un pietiekami liela mehāniskā stiprība (līdz 40 MPa) [81].

PVA ir gaismas izturīgs, turklāt šis polimērs ir salīdzinoši izturīgs pret novecošanos standarta apstākļos [82].

PVA šķīst ketonos, esteros, hlorētos un aromātiskos ogļūdeņražos, metilspirtā, nešķīst alifātiskajos ogļūdeņražos, benzīnā, petrolejā, minerāleļļā, terpentīneļļā, glikolā, glicerīnā, cikloheksanolā [83].

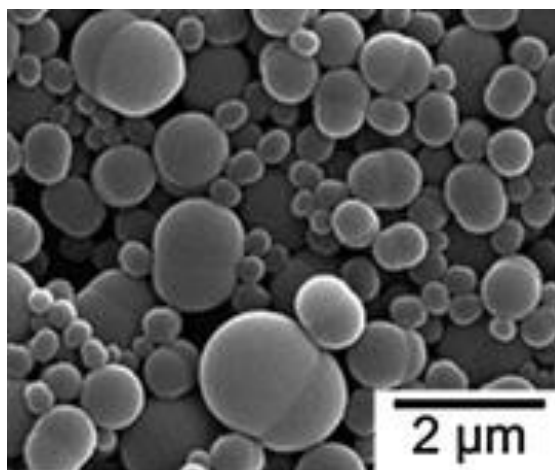
PVA ir labi savietojams ar plastifikatoriem. Visbiežāk par plastifikatoriem izmanto dibutilftalātu, trikrezilfosfātu un dietilēnglikolu [3].

### 1.3.2. PVA ūdens dispersijas

PVA daļiņu ūdens dispersija ir vinilacetāta (VA) emulsijas polimerizācijas produkts.

Polimerizācijas procesa sākuma forma ir VA ūdens emulsija. Lai novērstu VA daļiņu — pilienu saplūšanu, tās tiek stabilizētas. Uz VA daļiņu virsmas veidojas virsmas aktīvo vielu (VAV) vai ūdenī šķīstošu polimēru aizsargslānis [84].

Par radikālu polimerizācijas iniciatoriem izmanto ūdenī šķīstošus savienojumus (amonija vai kālija persulfātus, ūdeņraža peroksīdu) [85]. Polimerizācijas iniciēšana un ķēdes augšana aizsākas ūdens fāzē, jo neliels skaits VA molekulu ir izšķīdis ūdenī. Vinilacetāta radikāļu polimerizācija emulsijā notiek skābā vidē (pH= 2,5–3,5) 65 °C temperatūrā.



1.3.2. att. PVA ūdens dispersija

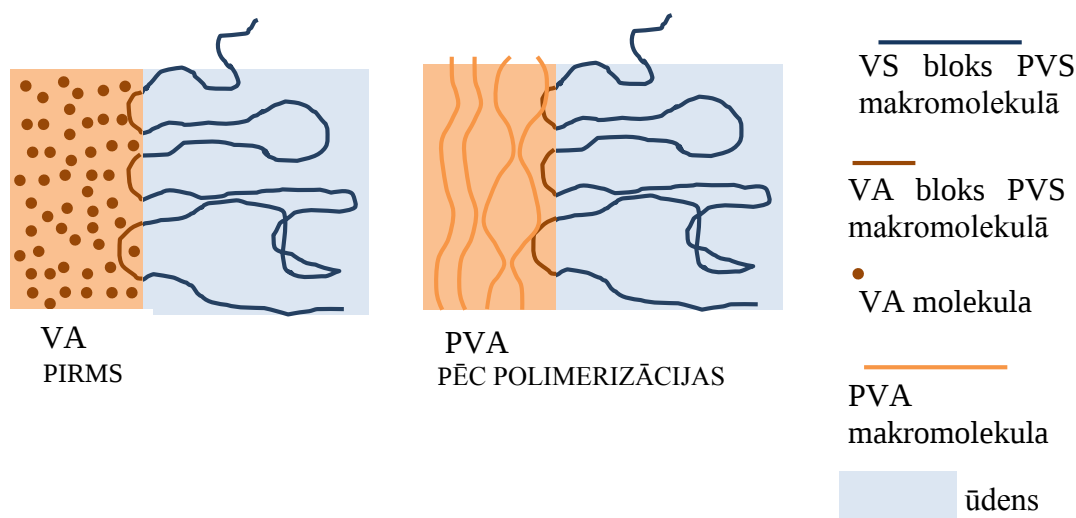
Polimerizācijas produkts ir PVA daļiņu (0,05–2 μm) ūdens dispersija (skat. 1.3.2. att.) ar polimēra saturu 50–55 % [86].

Aizsargslāņa izveidošana ir nepieciešama gan VA emulsijas stabilizēšanai polimerizācijas procesā, gan gatavās PVA suspensijas stabilizēšanai uzglabājot.

Virsmas aktīvās vielas stabilizē PVA suspensiju samērā vāji [87, 88]. Efektīvāk dispersiju stabilizē ūdenī šķīstoši polimēri: polivinilspirts, metilceluloze, hidroksietilceluloze. Tie veido hidratētu slāni ap polimēru daļiņām [89].

Visefektīvākais stabilizators ir daļēji hidrolizēts PVS (līdz 90 mol %), kas satur pietiekami garus vinilacetāta blokus [90]. Ieteicamā PVS vidējā molekulmasa  $\leq 10^5$  (77 000–79 000 [90]).

Uzskata [90], ka PVS makromolekulas hidroforbie vinilacetāta elementārvienības saturošie posmi fragmentāri noturīgi saistās ar PVA daļiņām. PVS makromolekulu hidrofilā vinilspirta elementārvienības saturošā daļa veido kustīgas nesakārtotas „cilpas” un „astes” (skat. shēmu 1.3.3. attēlā):



1.3.3. att. PVA daļiņas aizsargājošā PVS slāņa uzbūves shēma

Ūdens vidē tās ir vērstas uz ūdens fāzi („šķīst” ūdenī). Daļiņas ar šādas uzbūves aizsargslāņiem atrodoties ūdenī atgrūžas (osmotiskie un kapilārie efekti) un tāpēc nekoalescē [90].

### 1.3.3. Plēves veidošanās no PVA dispersijām

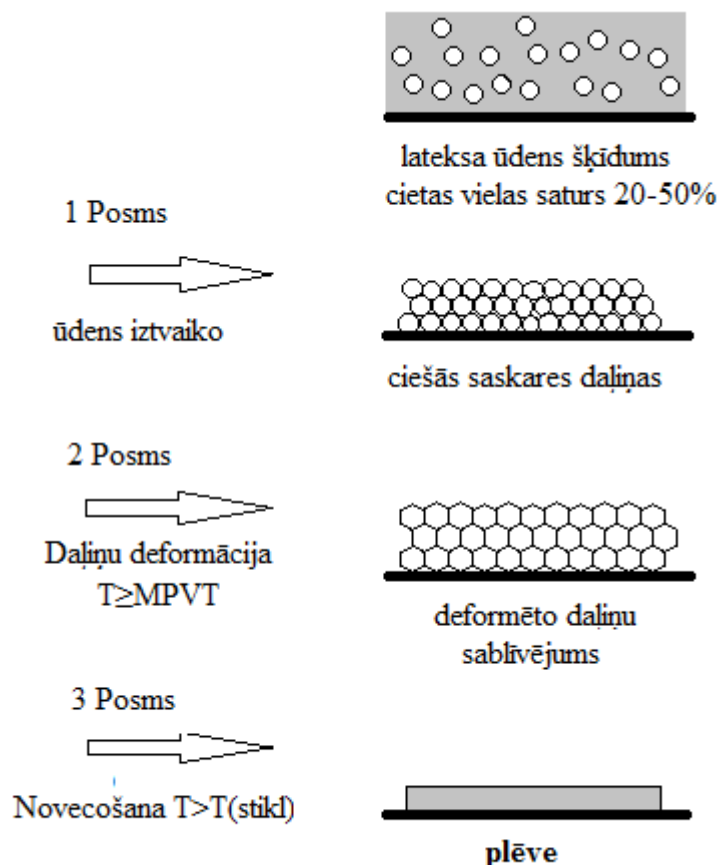
PVA plēves veidošanās process no PVA emulsijas norit vairākos posmos (skat. 1.3.4. attēlu) [91–95].

Pirmais posms. PVA suspensijas slānim žūstot, daļiņu koncentrācija suspensijā palielinās ( $\phi_{POL} = 0,2-0,5$ ), attālumi starp kustīgām daļiņām samazinās, *Brauna* kustības intensitāte samazinās, kustīgās daļiņas savstarpēji tuvinās, permanentu kontaktu varbūtība starp daļiņām palielinās.

Otrais posms. Notiek daļiņu deformācija, kas noved pie beztukšumu struktūras izveidošanās. Tomēr daļiņu kontūras vēl iespējams atšķirt. Daļiņas deformējas dodekaedra formā un pieņem blīvu režģveidīgu pakojumu (piemēram, skaldnes-centrētu kubisku pakojumu).

VAV vai PVS aizsargslānis šajā posmā kavē tiešu daļiņu kontaktu.

Atlikušais ūdens atstāj plēvi sākumā pa starpdaļiņu spraugām un kanāliem, vēlāk galvenokārt difundējot cauri saskārušos daļiņu robežslāņiem [96–100].



1.3.4. att. Plēves veidošanas procesa stadiju shematisks attēlojums

Trešais posms: Notiek daļiņu koalescence. Daļiņas savstarpēji saaug. Koalescences virzošie spēki ir starpfāžu un kapilārie spēki, kurus nosaka virsmas spraigums uz robežvirsmas polimērs — gaiss, ūdens — gaiss un polimērs — ūdens, kā arī laikā mainīgie mijiedarbībā esošo daļiņu un tukšumu starp tām ģeometriskie parametri [101–105].

Notiek PVA makromolekulu difūzija pāri daļiņu robežām. Rodas caurspīdīga nepārtraukta vide ar augstu mehānisko integritāti. Mazākām daļiņām koalescences virzītājspēks ir lielāks [106]. Faktori, kas var ietekmēt polimēra difūziju plēves veidošanas laikā no lateksa, ir ūdens daudzums, koalescence un virsmas aktīvās vielas [103].

PVA daļiņu pretestību deformēšanās un koalescences procesu gaitu nosaka polimēra elastības modulis un viskozitāte [107–13]. Tie ir parametri, kas ir atkarīgi no polimēra molekulmasas, temperatūras un plastifikatora satura polimērā [114, 115]. Lai minētie procesi notiktu pietiekami intensīvi, temperatūrai par 15–20 °C jāpārsniedz polimēra stiklošanās temperatūra [116, 117], kas savukārt ir atkarīga no plastifikatora satura.

#### **1.3.4. PVA ūdens dispersiju izmantošana**

Pateicoties lielai adhēzijai pret daudzu materiālu virsmām, bezkrāsainībai un relatīvi labai gaismas izturībai, PVA izmanto kā plēvju veidojošu un līmējošu materiālu [118].

PVA ūdens suspensijas izmanto pārklājumu jomā. Ūdenim iztvaikojot, PVA daļiņas koalescē, veidojot nepārtrauktu polimēra plēvi. Plēvēm, iegūtām no PVA dispersijām, ir laba adhēzija pret dažādiem materiāliem, tās ir gaismas izturīgas [119].

PVA plaši izmanto līmju ražošanā. Parasti līmēšanai izmanto PVA šķīdumus ar gaistošiem šķīdinātājiem. Universāla līme uz PVA ūdens dispersijas bāzes izmantojama koka, auduma, papīra, kartona, ādas un linoleja izstrādājumu līmēšanai, ka arī tekstilražošanā un būvniecības jomā (betonu cietināšanai).

PVA dispersijas izmanto kā saistvielu un plēvju veidojošu vielu jomā [120].

PVA dispersijas ievada cementu šķīdumos, lai aizpildītu tukšumus, tā novēršot mikroporu veidošanos, īpašību pasliktināšanos un cementa struktūras sagraušanu [121, 122].

### **1.4. PILDĪTI POLIMĒRKOMPOZĪTI**

#### **1.4.1. Ar dabas organiskām pildvielām pildīti polimērkompozīti**

Ievadot sintētiskajos polimēros dabas vielas (ciete, celuloze, amiloze, dekstrīns, amilopektīns, mikrokristāliskā celuloze utt.), ir iespējams iegūt kompozītus, kas var bioloģiski sadalīties apkārtējā vidē [123]. Šajās kompozīcijās organiskas pildvielas veido mikroorganismu barības bāzi. Tādā veidā iegūtais materiāls daļēji biodestruģējas, jo sintētiskā polimēra matrica labākajā gadījumā sadalās fragmentos. Pildvielas un sintētiskā polimēra sajaukšanas procesā komponenti mikrolīmenī veido savstarpēji cauraustu tīklveida struktūru, kas pildītajam polimēram nodrošina papildus destrukcijas efektu. Polimēra makromolekulu sakārtojuma blīvums sistēmas “polimērs-pildviela” robežslāņos var būt mazāks, nekā pārējā polimēra nesakārtotās fāzes tilpumā. Tāpēc baktērijām iznīcinot pildvielas daļiņas, tiek atvieglota mikroorganismu piekļūšana arī mazāk biodestruktīvajām polimēra daļām [124].

#### **1.4.2. Mikrokristāliskā celuloze**

Pulverveida celulozi ar augstu sakārtotības pakāpi sauc par mikrokristālisko celulozi (MCC) [125]. Tās struktūras un ķīmiskās tīrības rādītāji atšķiras no pulverveida celulozes, kas iegūta mehāniskās un termomehāniskās apstrādes un izgulsnēšanas ceļā (skat. 1.4.1. tabulu). Gēlu veidošanas spēja piemīt tikai mikrokristāliskai celulozei. Parastā pulverveida celuloze stabilus gēlus neveido.

Mikrokristāliskās un pulverveida celulozes rādītāji [126]

| <b>Rādītājs</b>               | <b>Mikrokristāliskā celuloze</b> | <b>Pulverveida celuloze</b> |
|-------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|
| Vidējā polimerizācijas pakāpe | 60-350                           | 500                         |
| Kristāliskuma pakāpe, %       | 63-83                            | 36-58                       |
| Daļiņu izmēri, $\mu\text{m}$  | 1–120                            | 20–200                      |
| Ēterī šķīstošās vielas, %     | $\leq 0,05$                      | $\leq 0,15$                 |
| Ūdenī šķīstošās vielas, %     | $\leq 0,2$                       | $\leq 1,0$                  |
| Sulfātu pelni, %              | $\leq 0,1$                       | $\leq 0,3$                  |

Pulverveida celulozes un mikrokristāliskās celulozes iegūšanas paņēmieni

Viens no izplatītākajiem pulvercelulozes iegūšanas paņēmieniem ir mehāniskā sasmalcināšana (rafinierī, vibro- un bumbu dzirnavās). Pulverveida celulozes iegūšana mehāniskās iedarbības rezultātā ļauj regulēt daļiņu lielumu un izmērus, tomēr mehāniskās iedarbības rezultātā nevar iegūt daļiņas ar tik maziem izmēriem kā ķīmiskās iedarbības rezultātā [127].

Pulverveida celulozi var iegūt arī izgulsnējot no šķīduma. Šādai pulverveida celulozei ir zema kristāliskuma pakāpe. Pēdējā laikā pulverveida celulozes iegūšanai plašāk sāk izmantot radiācijas metodi. Ļoti izplatīti ir ķīmiskie paņēmieni. Visbiežāk pulverveida celulozes iegūšanai izmanto hidrolīzi [128].

Latvijas Valsts koksnes ķīmijas institūta celulozes laboratorijā ir izstrādāts termokatalītiskais pulverveida celulozes iegūšanas paņēmiens, kurā par destrukcijas katalizatoru kalpo vājš sālsskābes šķīdums [129].

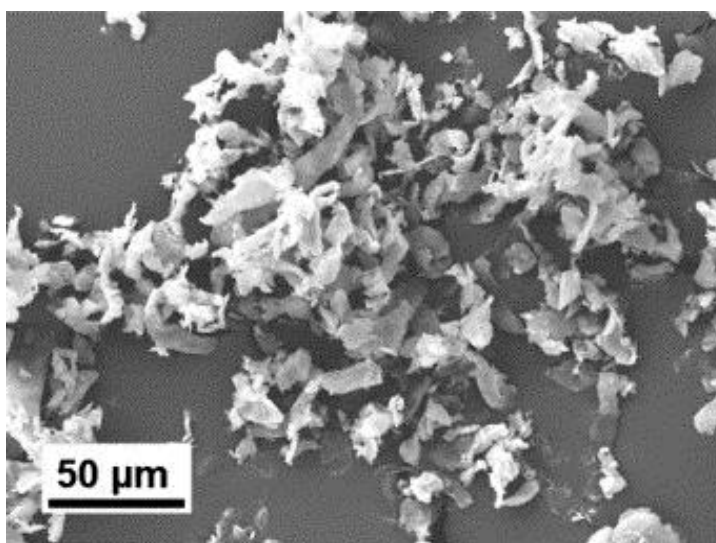
Ar šo paņēmieni iegūtā pulverveida celuloze ir ķīmiski daudz tīrāka, tai ir daudz vienmērīgāks granulometriskais sastāvs un mazāks daļiņu izmērs. Pēc struktūras un fizikāli ķīmiskajiem raksturlielumiem (1.4.2. tabula) šī celuloze atbilst mikrokristāliskai celulozei izvirzītām prasībām [130–132].

Salīdzinot ar parasti lietojamiem hidrolīzes paņēmieniem, mikrokristāliskās celulozes "Termocels" iegūšanas paņēmiens ir daudz vienkāršāks un prasa mazāku ķimikāliju un enerģijas patēriņu.

Mikrokristāliskās celulozes „Termocels” struktūras rādītāji

| Rādītājs                     | Termocels | Prasības |
|------------------------------|-----------|----------|
| Kristāliskuma pakāpe, %      | 64        | 63–83    |
| Polimerizācijas pakāpe       | 170–190   | 120–250  |
| Ūdens noturība, %            | 51        | —        |
| Daļiņu izmēri, $\mu\text{m}$ | 20–50     | 1–120    |

Mikrokristāliskās celulozes pulveris ir parādīts 1.4.1. attēlā [126].



1.4.1. att. Mikrokristāliskās celulozes pulvera SEM attēls

#### Mikrokristāliskās celulozes pielietojuma sfēras

Plastmasu pārstrādes rūpniecībā mikrokristālisko celulozi lieto kā pildvielu gan termoreaktīvu, gan termoplastisku polimēru kompozīcijās [133].

Kopā ar termoreaktīviem polimēriem to lieto fenoplastos, aminoplastos, preskompozīcijās ar karbamīdu un formaldehīdu. MCC un polimēra attiecība var būt 1:1. Šiem kompozītiem piemīt laba stiprība, izmēru stabilitāte, cietība, labas dielektriskās īpašības [133].

MCC lieto arī poliolefīnu, polistirolu un citu termoplastu kompozītos.

MCC lieto arī gumiju maisījumos. Ievadot to poliuretāna elastomērā, iespējama ķīmisko saišu veidošanās starp kaučuka izocianāta grupām un celulozes pildvielas OH-grupām. MCC klātbūtne palielina šo materiālu stiepes un lieces pretestību [135].

MCC bieži lieto izstrādājumu (šķiedru, plēvju, lokšņu materiālu) īpašību uzlabošanai, kas izgatavoti no celulozes, tās ēteriem un esteriem, palielinot to stiprību, plastiskumu un izmēru stabilitāti mitrā stāvoklī.

Laku un krāsu rūpniecībā MCC lieto kā pildvielu. Ar MCC pildītām krāsām piemīt labi regulējams izplūdums, žūšanas ātrums un īpatnēja tekstūra pēc izžūšanas [136].

MCC izmanto arī metalurģijā, elektrotehnikā, porainas keramikas iegūšanai, silikātu, ģipša un apdares materiālu izgatavošanā, kā sorbentu un filtra materiālus u.c. [136].

#### Mikrokristāliskās celulozes gēls

Mikrokristāliskās celulozes gēlu iegūst no mikrokristāliskās celulozes, disperģējot to ūdens vidē bumbu dzirnavās. Vidējā celulozes koncentrācija gēlā ir 9 %. Gēlam piemīt šķidrkrīstāliska (mezomorfa) struktūra. Mikrokristāliskās celulozes gēlus plaši izmanto farmakoloģijā, parfimērijā, pārtikas un citās industrijās. Gēlus lieto kā suspensijas aģentus, emulgatorus un biezinātājus dažādās pastās, krēmos, losjonos un citos produktos [137, 138].

#### Ar MCC pildīti PVS un PVA kompozīti

PVS/MCC sistēmas ir plaši pētītas. PVS/MCC kompozītos PVS un MCC hidroksilgrupas veido savā starpā ūdeņraža saites, kas ietekmē kompozītu īpašības: mehāniskās īpašības uzlabojas — stiepes stiprība un elastības modulis palielinās par 40 %, pievienojot tikai 5 % MCC. Dabas pildvielas pievienošana paātrina PVS bioloģisko destrukciju [139–144].

PVA/MCC sistēmas nav tik plaši izpētītas.

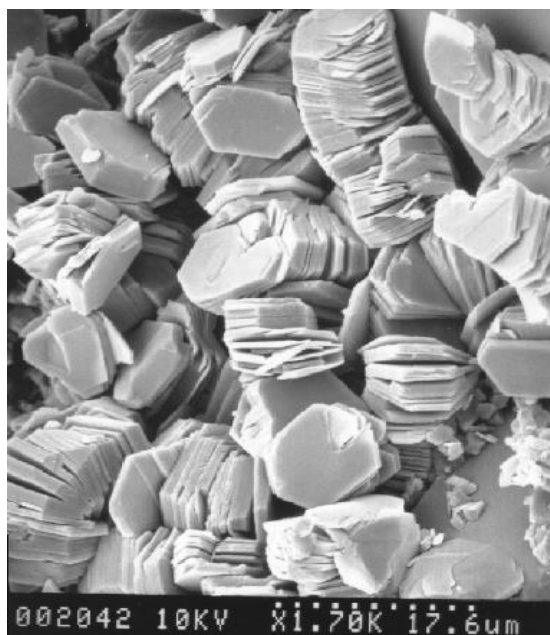
### **1.4.3. Ar nanopildvielām pildīti polimērkompozīti**

Uzlabot polimēra īpašības, piemēram, paaugstināt elastības moduli [145–148], palielināt stiprību [149] un siltuma izturību [150], uzlabot gāzu barjeras īpašības [151] un uguns izturību [152, 153] ir iespējams ar nanopildvielām. Polimēru nanokompozīti ir tradicionālu, pildītu polimēru alternatīva materiālu klase, kuros polimērs ir pastiprināts ar nanoizmēra pildvielām.

Lai iegūtu efektīvus nanokompozītus ar labām īpašībām, izmanto daudz dažādu nanoizmēra pildvielu. Plaši izmanto smektītu klases slāņainos alumosilikātus, no kuriem vispazīstamākais pārstāvis ir montmorillonīts (MMT) (skat. 1.4.2. att.) [154]. MMT ir videi draudzīgs, sastopams dabā un pieejams lielos daudzumos.

MMT ir hidrofils. Tāpēc, disperģējot nepolāros, hidroforos polimēros, tas veido aglomerātus [155].

MMT spēj veidot stabilas suspensijas ūdenī. MMT hidrofilā daba veicina stabilas dispersijas ūdenī šķīstošos polimēros [156], piemēram polivinilspirtā, polietilēnoksīdā un citos.



1.4.2. att. Montmorillonīta SEM mikrofotogrāfija

Slāņaino alumosilikātu, kas pieder pie vienas klases — filosilikātiem [157], viena slāņa kristāls sastāv no divām silīcija tetraedra kristāla kārtām un viena alumīnija astoņskaldņa kristāla loksnes starp tiem [159]. Slāņa biezums ir aptuveni 1 nm, bet šo slāņu sānu izmēri var svārstīties no dažiem nanometriem līdz dažiem mikroniem, vai dažiem simtiem mikronu, atkarībā no mālu izcelsmes un sagatavošanas metodes [160–163].

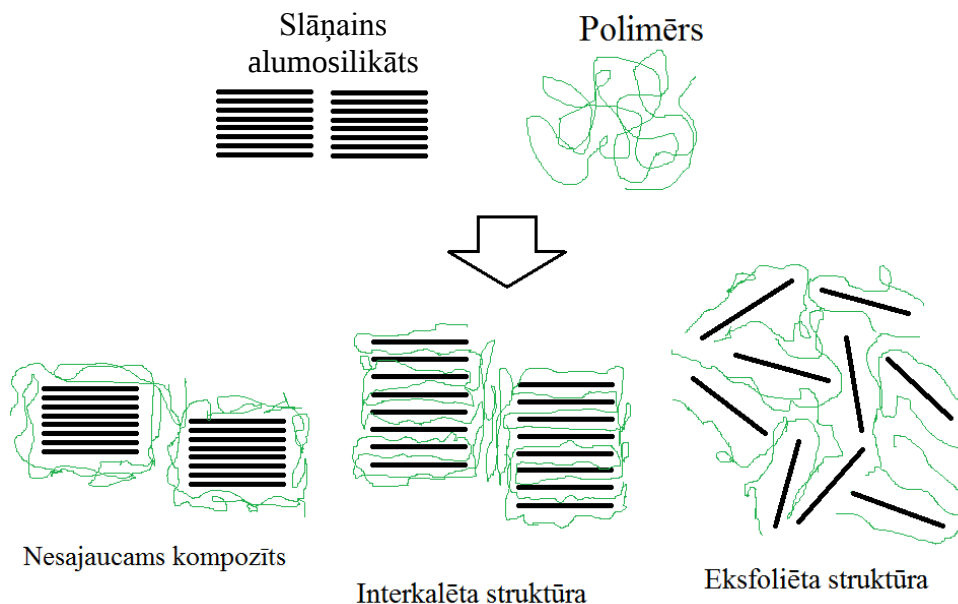
Eksfoliētas/interkalētas struktūras nodrošina augstu pildvielas daļiņu disperģēšanas pakāpi polimērā.

Slāņaino silikātu disperģēšanas pakāpe polimēru matricā lielā mērā nosaka nanokompozītu struktūru un beigu īpašības [164–166].

Atkarībā no disperģēšanas pakāpes izšķir trīs kompozītu tipus: (skat. 1.4.3. att.) [167–169]:

- a) Neizjauktas struktūras — daļiņu slāņainā struktūra netiek izjaukta, polimēra makromolekulas nespēj iespiesties daļiņu starpslāņu galerijās, mijiedarbība starp mālu daļiņām un polimēru ir ļoti vāja. Šādiem kompozītiem ir vājas mehāniskās īpašības;
- b) Interkalētas struktūras — polimēru ķēdes iespiežas starp daļiņu slāņiem. Rezultātā izveidojas sakārtota multislāņaina kompozītmateriāla morfoloģija. Šādu nanokompozītu īpašības ir līdzīgās keramisku materiālu īpašībām.

- c) Eksfoliētas jeb delaminētas struktūras — slāņaina alumosilikāta slāņi ir savstarpēji atdalīti un ir individuāli disperģēti polimēra matricā. Šajā gadījumā attālums starp divām paletēm var būt robežās no 5 līdz 10 nm, vai pat lielāks. Tādās sistēmās mijiedarbība polimērs-matrica ir maksimāla. Ir vispārpieņemts, ka eksfoliētām sistēmām ir labākas mehāniskās īpašības, salīdzinājumā ar interkalētām [170, 171].



1.4.3. att. Trīs kompozītu tipu shematisks attēlojums

#### PVS/MMT kompozīti

PVS/MMT nanokompozītus veido lai uzlabotu mehāniskas, termiskās un gāzu caurlaidības īpašības [172–174].

Pētījumi rāda, ka nanomāli samazina polimēru barjerīpašības attiecībā pret gāzēm un ūdeni. Slāņaino alumosilikātu daļiņas var samazināt ūdens un skābekļa caurlaidību līdz pat 75 % [175, 176].

Pirmie PVS/MMT nanokompozīti tika iegūti 1963. gadā no ūdens šķīdumiem [177, 178].

Ūdens sistēmās PVS un MMT disperģētie slāņi atrodas koloidālu suspensiju veidā [179]. Lēnās žāvēšanas procesā šo slāņu reaglomerēšanās visbiežāk nenotiek, un tie paliek izkliedēti polimēra matricā.

Pavisam neliela MMT koncentrācija krasi uzlabo gan PVS [180–189], gan PVA mehāniskās īpašības [190–195]. Palielinot MMT līdz 10 %, PVS skābekļa caurlaidība samazinās 5 reizes (ja relatīvā mitruma saturs ir 50 %). MMT pievienošana paātrina PVA biodestrukciju 3 reizes [196].

## 2. METODISKĀ DAĻA

### 2.1. IZEJMATERIĀLU RAKSTUROJUMS

#### A) Polivinilspirts (PVS)

Darbā izmantoti vairāki PVS veidi, kas atšķiras ar molekulmasu ( $M$ ) un hidrolīzes pakāpi ( $HP$ ) (2.1.1. tabula).

2.1.1. tabula

Izmantoto PVS ražotāji, molekulmasu un hidrolīzes pakāpju vērtības

| PVS apzīmējums | Ražotāja nosaukums           | HP, % | M, g/mol |
|----------------|------------------------------|-------|----------|
| PVS 1          | ACROS ORGANIC                | 75    | 2 000    |
| PVS 2          | Polysciences, Inc.           | 80    | 6 000    |
| PVS 3          | Fisher Scientific UK Limited | 88    | 25 000   |
| PVS 4          | Polysciences, Inc.           | 98    | 25 000   |
| PVS 5          | SIGMA-ALDRICH <sup>TM</sup>  | 88    | 41 000   |
| PVS 6          | SIGMA-ALDRICH <sup>TM</sup>  | 98    | 41 000   |
| PVS 7          | ACROS ORGANIC                | 88    | 88 000   |
| PVS 8          | SIGMA-ALDRICH <sup>TM</sup>  | 98    | 130 000  |
| PVS 9          | Merck Schuchardt OHG         | 98    | 145 000  |

#### B) Polivinilacetāts (PVA)

Darbā izmantoti divi PVA emulsijas veidi:

- Rūpnieciski plastificēta PVA ūdens emulsija IMA-PVA D3, jeb PVA<sub>I</sub> (UAB „IMA”, Lietuva). Plastifikators butilbenzilftalāts, plastifikatora saturs 10 %.
- = neplastificēta PVA ūdens emulsija Mowilith DHS S1, jeb PVA<sub>M</sub> (Celanese Emulsion Polymers). Emulsijas īpašības ir norādītas 2.1.2. tabulā.

2.1.2. tabula

PVA<sub>M</sub> emulsijas īpašības

| Parametrs                                  | Vērtība |
|--------------------------------------------|---------|
| Kopējais cietās vielas saturs, %           | 50 ± 1  |
| Viskozitāte, 23°C, mPa.s                   | 45 000  |
| pH                                         | 4,5     |
| Minimālā plēves veidošanas temperatūra, °C | 14      |
| Daļiņu izmērs, μm                          | 0,4–2,5 |
| Stiklošanas temperatūra, °C                | 44      |

### C) Dietilēnglikols (DEG)

Plastificēšanai izmantots dietilēnglikols (*SIGMA-ALDRICH* <sup>TM</sup>, 99 %) (skat. 2.1.3. tabulu). Dietilēnglikols ir bezkrāsains šķidrums, praktiski bez smaržas. Sajaucas ar ūdeni jebkurās attiecībās. Savietojas un plastificē gan PVS, gan PVA. Dietilēnglikola īpašības ir norādītas 2.1.3. tabulā.

2.1.3. tabula

Dietilēnglikola īpašības

| Parametrs                  | Vērtība |
|----------------------------|---------|
| Kušanas temperatūra, °C    | –10,45  |
| Viršanas temperatūra, °C   | 245     |
| Viskozitāte 20°C, mPa.s    | 35,71   |
| Blīvums, g/cm <sup>3</sup> | 1,118   |

### D) Mikrokristāliskās celulozes gēls (MCC)

Izmantots Latvijas Valsts koksnes ķīmijas institūtā izgatavots produkts: mikrokristāliskā celuloze. Tās struktūras rādītāji ir apkopoti 2.1.4. tabulā.

2.1.4. tabula

Mikrokristāliskās celulozes struktūras rādītāji

| Parametrs                                         | Vērtība |
|---------------------------------------------------|---------|
| Kristāliskuma pakāpe, %                           | 64      |
| Polimerizācijas pakāpe                            | 170–190 |
| Ūdens saturs pie maksimālās uzbrišanas pakāpes, % | 51      |
| Daļiņu izmēri, μm                                 | 20–50   |

Darbā mikrokristāliskā celuloze izmantota gēla veidā. Mikrokristāliskās celulozes gēlu iegūst no mikrokristāliskās celulozes, disperģējot to ūdens vidē bumbu dzirnavās. Vidējā celulozes koncentrācija gēlā ir 9 %.

### E) Montmorillonīta māli (MMT)

Darbā kā nanopildviela ir izmantoti Montmorillonīta māli (*Dellite LVF*, *Laviosa Chimica Mineraria*). Mālu īpašības ir apkopotas 2.1.5. tabulā.

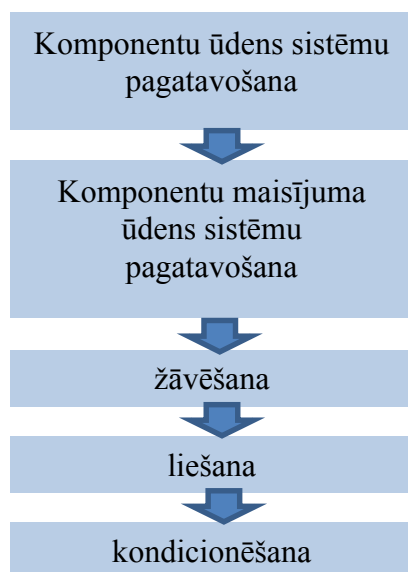
Montmorillonīta mālu īpašības

| Parametrs                                      | Vērtība  |
|------------------------------------------------|----------|
| Izejās stāvoklis                               | Pulveris |
| Krāsa                                          | balta    |
| Mitruma saturs, %                              | 1–3      |
| Daļiņu izmērs (sauss), $\mu\text{m}$           | 7–9      |
| Eksfoliētu daļiņu izmērs pēc disperģēšanas, nm | 500/1    |
| Blīvums, $\text{g}/\text{cm}^3$                | 2,2      |
| Tilpummasa, $\text{g}/\text{cm}^3$             | 0,65     |

## 2.2. PĒTĀMO PARAUGU IEGŪŠANA

Kā pētāmā objekta pamatforma tika izmantota plēve. Plēve tika iegūta no noteiktas koncentrācijas komponentu ūdens sistēmu (PVS ūdens šķīduma, PVA ūdens emulsijas, MCC gēla un MMT ūdens dispersijas) maisījumiem ar liešanas metodi.

2.2.1. attēlā ir parādīta plēvju iegūšanas procesa vispārīgā shēma.



2.2.1.att. Plēvju iegūšanas procesa vispārīgā shēma

### 2.2.1. Komponentu ūdens sistēmu pagatavošana

#### A) PVS ūdens šķīduma iegūšana

PVS granulas ieber stikla vārglāzē istabas temperatūras destilētā ūdenī un, maisot ar maisītāju, ūdens vannā uzsilda uz līdz  $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Ievērojot PVS tendenci veidot gēlu, sistēmu, periodiski maisot, iztur ne mazāk kā 1 stundu līdz pilnīgai PVS izšķīšanai un homogēna

šķīduma izveidošanai. Šķīdumu atdzesē līdz istabas temperatūrai. Maisījumu iegūšanai PVS šķīdumus uzglabā ne ilgāk kā 4 nedēļas istabas temperatūrā.

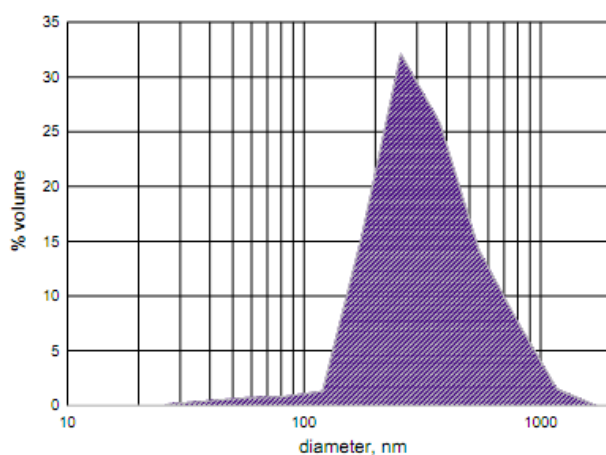
Darbā izmantots 10 % PVS šķīdums, jo tā viskozitāte ( $\mu = 434 \text{ mPa s}$ , pie  $\gamma = 36 \text{ s}^{-1}$ , skat. 3.2. nodaļu) istabas temperatūrā ir vispiemērotākā plēvju iegūšanai. Lielākas koncentrācijas PVS šķīdumi ir pārāk viskozi un neērti liešanai. Mazākas koncentrācijas PVS šķīdumus izmantot nav lietderīgi, jo prasa liela sākotnējā šķīduma slāņa  $b_0$  veidošanu. PVS ūdens šķīdums, salīdzinot ar citām, ir komponente ar vislielāko viskozitāti.

#### *B) PVA ūdens suspensijas iegūšana*

PVA suspensiju atšķaida ar destilētu ūdeni, lai iegūtu suspensiju ar koncentrāciju 10 %. Pēc ūdens pievienošanas PVA ūdens suspensiju vienu stundu maisa ar magnētisko maisītāju.

#### *C) MMT ūdens dispersijas pagatavošana*

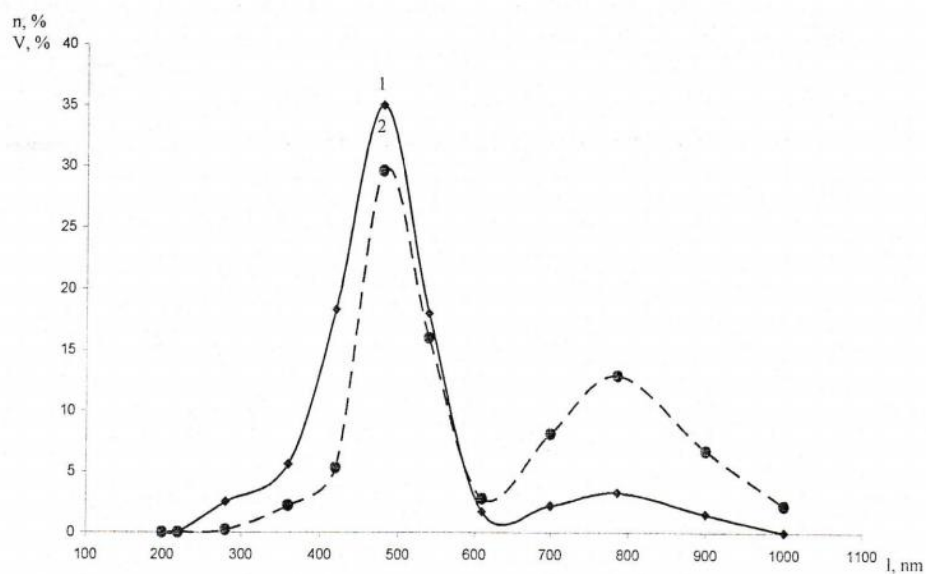
4 % MMT dispersija ūdenī tika iegūta no MMT un destilēta ūdens, maisot 8 stundas ar magnētisko maisītāju. MMT daļiņu izmēru sadalījums dispersijā ir parādīts 2.2.2. attēlā.



2.2.2. MMT daļiņu izmēru sadalījums dispersijā

#### *D) MCC ūdens sistēmas iegūšana*

Mikrokristāliskās celulozes gēlu iegūst no mikrokristāliskās celulozes, disperģējot to ūdens vidē bumbu dzirnavās. Vidējā celulozes koncentrācija gēlā ir 9 %. Pēc disperģēšanas mikrokristāliskās celulozes daļiņu izmēri samazinās. MCC daļiņu izmēru sadalījums gēlā ir parādīts 2.2.3 attēlā.

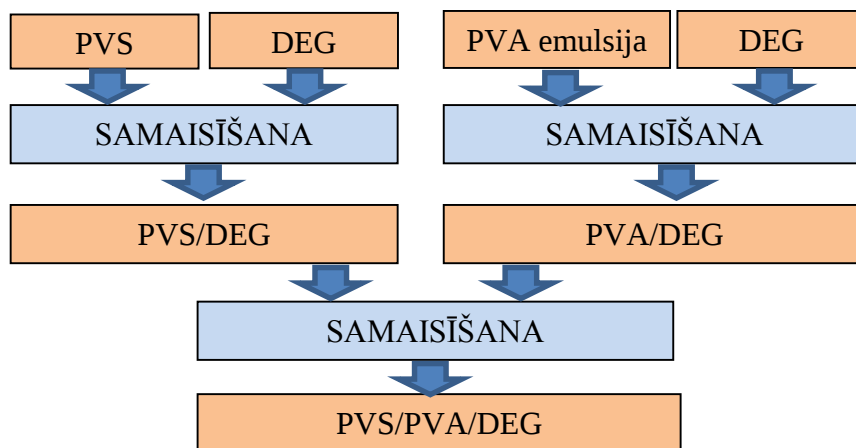


2.2.3. att. MCC daļiņu izmēru sadalījums gēlā [127]

## 2.2.2. Komponentu maisījumu ūdens sistēmu pagatavošana

### A) Plastificētu PVS/PVA kompozītu iegūšana

PVS/PVA kompozīti tika iegūti pēc sekojošās shēmas (skat. 2.2.4. att.):



2.2.4. att. PVS/PVA ūdens kompozītu iegūšanas shēma

Mainot sajaucamo polimēru daudzuma attiecību, iegūti dažāda sastāva plastificēti PVS/PVA kompozīti pilnā sastāvu diapazonā (skat. 2.2.1. tabulu):

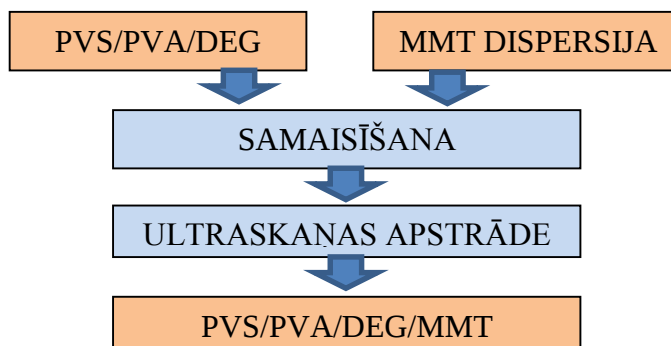
PVS/PVA kompozītu sastāvs

|         | Apzīmējums       | PVS     | PVA | DEG         |
|---------|------------------|---------|-----|-------------|
|         |                  | masas % |     | masas % (*) |
| PVS/PVA | PVS              | 100     | 0   | 10          |
|         | $\phi_{PVA}=0,1$ | 90      | 10  | 10          |
|         | $\phi_{PVA}=0,3$ | 70      | 30  | 10          |
|         | $\phi_{PVA}=0,5$ | 50      | 50  | 10          |
|         | $\phi_{PVA}=0,7$ | 30      | 70  | 10          |
|         | $\phi_{PVA}=0,9$ | 10      | 90  | 10          |
|         | PVA              | 0       | 100 | 10          |

\* — no polimēra sausās masas

#### B) MMT saturošu kompozītu iegūšana

Ar MMT pildīti kompozīti tika iegūti pēc sekojošās shēmas (skat. 2.2.5. att.):



2.2.5. att. Ar MMT pildītu kompozītu iegūšanas shēma

Iegūti paraugi ar dažādu nanomālu saturu (skat. 2.2.2. tabulu).

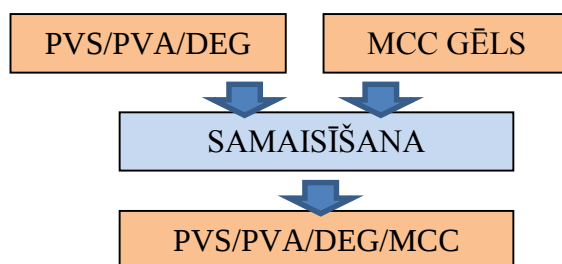
Ar MMT pildītu kompozītu sastāvs

|                   | Apzīmējums           | PVS     | PVA | DEG         | MMT |
|-------------------|----------------------|---------|-----|-------------|-----|
|                   |                      | masas % |     | masas % (*) |     |
| PVS + MMT         | PVS 1 MMT            | 100     |     | 10          | 1   |
|                   | PVS 3 MMT            | 100     |     | 10          | 3   |
|                   | PVS 5 MMT            | 100     |     | 10          | 5   |
|                   | PVS 10 MMT           | 100     |     | 10          | 10  |
| PVA + MMT         | PVA 1 MMT            |         | 100 | 10          | 1   |
|                   | PVA 3 MMT            |         | 100 | 10          | 3   |
|                   | PVA 5 MMT            |         | 100 | 10          | 5   |
|                   | PVA 10 MMT           |         | 100 | 10          | 10  |
| PVS/ PVA +<br>MMT | $\phi_{PVA}=0,1$ MMT | 90      | 10  | 10          | 5   |
|                   | $\phi_{PVA}=0,3$ MMT | 70      | 30  | 10          | 5   |
|                   | $\phi_{PVA}=0,5$ MT  | 50      | 50  | 10          | 5   |
|                   | $\phi_{PVA}=0,7$ MMT | 30      | 70  | 10          | 5   |
|                   | $\phi_{PVA}=0,9$ MMT | 10      | 90  | 10          | 5   |

\* — no polimēra sausās masas

### C) MCC saturošu kompozītu iegūšana

Ar MCC pildīti kompozīti tika iegūti pēc sekojošās shēmas (skat. 2.2.6. att.):



2.2.6. att. Ar MCC pildītu kompozītu iegūšanas shēma

Pavisam ar MCC ir izgatavoti paraugi ar sekojošu sastāvu (skat. 2.2.3. tabulu):

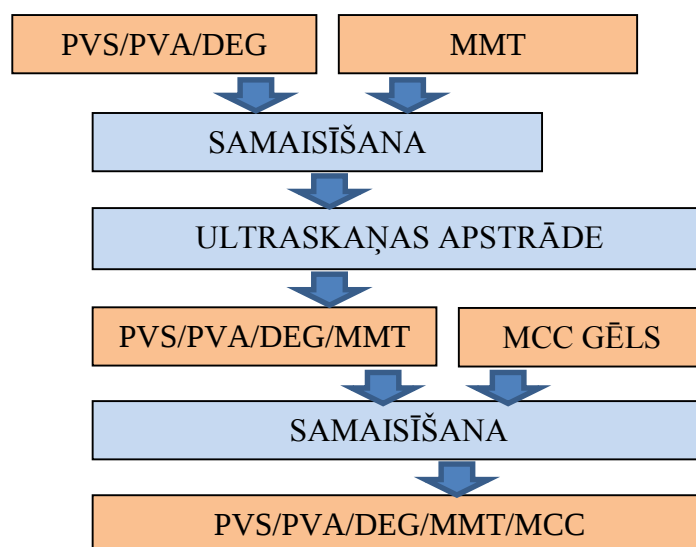
Ar MCC pildītu kompozītu sastāvs

|                  | Apzīmējums           | PVS     | PVA | DEG         | MCC |
|------------------|----------------------|---------|-----|-------------|-----|
|                  |                      | masas % |     | masas % (*) |     |
| PVS +MCC         | PVS 1 MCC            | 100     |     | 10          | 1   |
|                  | PVS 3 MCC            | 100     |     | 10          | 3   |
|                  | PVS 5 MCC            | 100     |     | 10          | 5   |
|                  | PVS 10 MCC           | 100     |     | 10          | 10  |
| PVA+MCC          | PVA 1 MCC            |         | 100 | 10          | 1   |
|                  | PVA 3 MCC            |         | 100 | 10          | 3   |
|                  | PVA 5 MCC            |         | 100 | 10          | 5   |
|                  | PVA 10 MCC           |         | 100 | 10          | 10  |
| PVS/PPVA+<br>MCC | $\phi_{PVA}=0,1$ MCC | 90      | 10  | 10          | 5   |
|                  | $\phi_{PVA}=0,3$ MCC | 70      | 30  | 10          | 5   |
|                  | $\phi_{PVA}=0,5$ MCC | 50      | 50  | 10          | 5   |
|                  | $\phi_{PVA}=0,7$ MCC | 30      | 70  | 10          | 5   |
|                  | $\phi_{PVA}=0,9$ MCC | 10      | 90  | 10          | 5   |

\* — no polimēra sausās masas

#### D) MCC un MMT saturošu kompozīciju iegūšana

Ar MMT un MCC pildīti kompozīti tika iegūti pēc sekojošās shēmas (skat.2.2.7. att.):



2.2.7. att. Ar MMT un MCC pildītu kompozītu iegūšanas shēma

Izgatavotas kompozīcijas ar sekojošu sastāvu (skat. 2.2.4. tabulu):

2.2.4. tabula

Ar MMT un MCC pildītu kompozītu sastāvs

|                     | Apzīmējums                  | PVS     | PVA | DEG         | MMT | MCC |
|---------------------|-----------------------------|---------|-----|-------------|-----|-----|
|                     |                             | masas % |     | masas % (*) |     |     |
| PVS/PVA+<br>MMT+MCC | PVS MMT/MCC                 | 100     | 0   | 10          | 2,5 | 2,5 |
|                     | $\varphi_{PVA}=0,1$ MMT/MCC | 90      | 10  | 10          | 2,5 | 2,5 |
|                     | $\varphi_{PVA}=0,3$ MMT/MCC | 70      | 30  | 10          | 2,5 | 2,5 |
|                     | $\varphi_{PVA}=0,5$ MMT/MCC | 50      | 50  | 10          | 2,5 | 2,5 |
|                     | $\varphi_{PVA}=0,7$ MMT/MCC | 30      | 70  | 10          | 2,5 | 2,5 |
|                     | $\varphi_{PVA}=0,9$ MMT/MCC | 10      | 90  | 10          | 2,5 | 2,5 |
|                     | PVA MMT/MCC                 | 0       | 100 | 10          | 2,5 | 2,5 |

\* — no polimēra sausās masas

### 2.2.3. Liešana

Pirms polimēru maisījumu atliešanas maisījumus iztur 30 min istabas temperatūrā, lai atbrīvotos no gaisa ieslēgumiem, kas var izveidoties komponentu maisīšanas procesā. Sagatavotie maisījumi tiek ielieti horizontāli novietotos *Petri* trauciņos plānā slānī. Sākotnējam slānim jābūt pietiekami plānam, lai žūstot neveidotos pārāk liels ūdens koncentrācijas gradients perpendikulāri slāņa virsmai, kam par cēloni varētu būt ūdens difūzijas un ūdens iztvaikošanas efektīvā ātruma atšķirības. Prakse rāda, ka vēlams, lai sākotnējais slāņa biezums atrodas robežās 1–2 mm.

Faktisko sākotnējā slāņa biezumu  $b_0$  nosaka iecerētās plēves biezums  $b$  pēc ūdens iztvaikošanas.

Vadoties no vairākiem apsvērumiem (svarīgākais no tiem ir prasība, lai  $b$  vērtība vairākus desmitus reižu pārsniegtu ūdens sistēmā esošo diskreto ieslēgumu: PVA emulsijas daļiņu, MMT un MCC daļiņu izmērus), darbā izvēlējamies  $b = 180 \pm 10 \mu\text{m}$ .

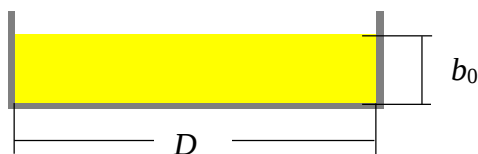
Tādējādi, ūdens sistēmas slāņa biezums ir (2.2.1. vdj.):

$$b_0 = b / \varphi_{POL} \quad (2.2.1)$$

kur:  $\varphi_{POL}$  — polimēra tilpuma daļa ūdens sistēmā.

Darbā izmantojam ūdens sistēmas, kuru viskozitāte  $\mu$  nepārsniedz 500 Pa.s. Viskozākā komponente ir PVS šķīdums (skat. 3.2. nodaļu). Pieļaujamai viskozitātei  $\mu$  atbilst PVS šķīdums

ar  $\varphi_{POL} \approx 0,1$ . Šo polimēra kopējo saturu izmantojām visos gadījumos. Tāpēc tad  $b_0 = 1,8$  mm.



2.2.8. att. Petri trauks ar diametru  $D$  un ūdens sistēmas slāņa biezuma  $b_0$

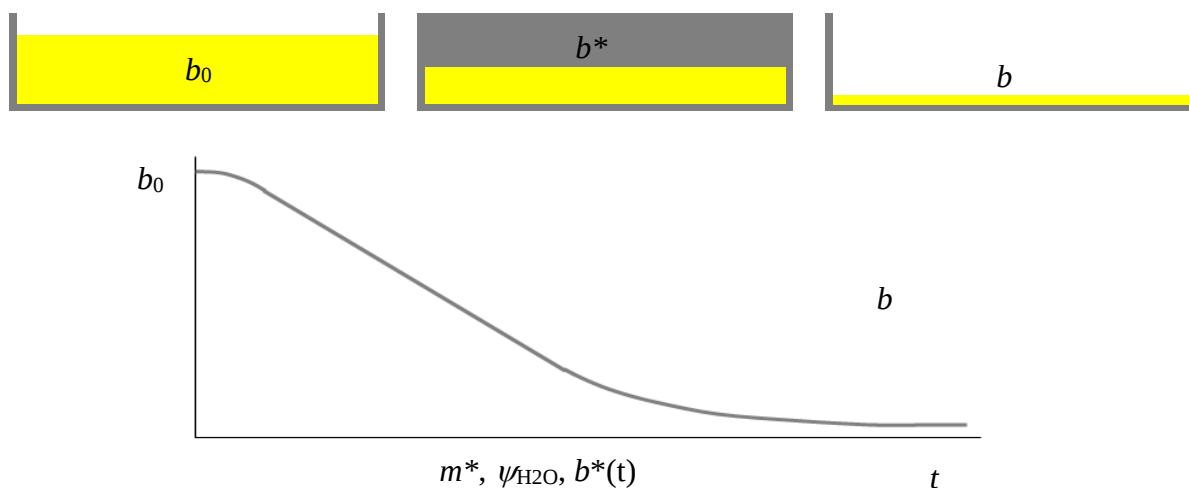
Vairumā gadījumu izmantojām Petri trauciņus ar diametru  $D = 146$  mm. No šejienes (2.2.2. vdj.):

$$V_0 = \pi \left(\frac{D}{2}\right)^2 b_0 \quad (2.2.2)$$

Nepieciešamais ūdens sistēmas tilpums  $V_0 = 30200 \text{ mm}^3$ .

#### 2.2.4. Žāvēšana

Petri trauciņi ar ūdens sistēmām tika izvietoti uz horizontāli izlīdzinātas virsmas kondicionētā telpā un izturēti  $25^\circ\text{C}$  temperatūrā atmosfēras spiedienā. Periodiski sverot var tikt kontrolēta žūstošā slāņa masa  $m^*$ , ūdens saturs slānī - masas daļa  $\psi_{H_2O}$ , kā arī aprēķināts slāņa biezums  $b^*$ . Tādā veidā iespējams iegūt minēto lielumu atkarību no žāvēšanas laika  $t$ : (skat. 2.2.9. att.):



2.2.9. att. Slāņa biezuma maiņa žāvēšanas laikā  $t$

Atbilstošos lielumus aprēķina, izejot no slāņa masas mērījumiem (2.2.3. vdj.):

$$m^* = m_{POL} + m_{H_2O} = m_{kop} - m_{Petri} \quad (2.2.3)$$

kur:  $m_{\text{kop}}$  — visas sistēmas masa ar *Petri* trauku;

$m_{\text{Petri}}$  — *Petri* trauka masa;

$m_{\text{POL}}$  — polimēra masa;

$m_{\text{H}_2\text{O}}$  — ūdens masa.

Aizejošo ūdens daudzumu aprēķina sekojoši (2.2.4. v.dj.):

$$\psi_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{H}_2\text{O}} / (m_{\text{POL}} + m_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (2.2.4)$$

Slāņa biezumu aprēķina sekojoši (2.2.5. v.dj.):

$$b^* = b_0 \cdot \varphi_{\text{POL}} \quad (2.2.5)$$

kur:  $b_0$  — slāņa sākotnējais biezums;

$\varphi_{\text{POL}}$  — polimēra tilpuma daļa.

Paraugus kondicionētā telpā izturēja līdz nemainīgai masai (visbiežāk 4 dienas).

### 2.2.5. Kondicionēšana

Pēc nemainīgas masas sasniegšanas polimēra plēves tika atdalītas no *Petri* trauciņa un 14 diennaktis kondicionētas eksikatorā, kurā 25°C temperatūrā nodrošināts vides relatīvais mitrums 56 %.

Paraugu izmēri: diametrs  $D = 146$  mm, biezums  $b = 180 \pm 10$  μm.

## 2.3. IZMANTOTĀS PĒTĪŠANAS METODES

### 2.3.1. Ūdens sistēmu reoloģiskie pētījumi

Polimēru ūdens sistēmu viskozitāte  $\mu$  noteikta, izmantojot rotācijas viskozimetru *Thermo HAAKE VT550* (skat. 2.3.1. att.), bīdes ātrumu  $\dot{\gamma}$  diapazonā 10–200 s<sup>-1</sup>, temperatūrā 25 °C +/- 0,01 C (termostats Brookfield TC-102).



2.3.1. att. Viskozimetrs *Thermo HAAKE VT550*

### 2.3.2. Stiepes stiprības un deformācijas rādītāju noteikšana

Stiepes testam no plēvēm ir sagatavoti paraugi dubultlāpstiņas formā — darba zonas platums  $5 \pm 0,05$  mm, garums  $10 \pm 0,2$  mm.

Stiepes sprieguma  $\sigma$  atkarību no relatīvā pagarinājuma  $\varepsilon$  noteica ar *Zwick Roell BDO-FB020TN* universālo materiālu pārbaudes iekārtu (skat. 2.3.2. att.) istabas temperatūrā saskaņā ar standarta prasībām [197]. Augšējās traversas kustības ātrums — 20 mm/min. Iegūtie rezultāti ir apstrādāti izmantojot programmu *testXpert V11.0*.

No  $\sigma(\varepsilon)$  iegūti vairāki raksturlielumi: sākuma elastības modulis  $E$ , stiprības robežspriegums  $\sigma_B$ , deformācija sagraušanas brīdī  $\varepsilon_B$  un citi rādītāji (skat. 3.5.1. nodaļu). Visi rādītāji noskaidroti, pamatojoties uz pieciem paralēliem mērījumiem.



2.3.2. att. Universālā iekārta *Zwick Roell BDO-FB020TN* materiālu sprieguma-deformācijas-laika sakarību iegūšanai

### 2.3.3. Deformatīvo īpašību novērtēšana liecē

Darbā izstrādāta un aprobēta oriģināla metode plānsienu polimēra paraugu deformatīvo īpašību novērtēšanai izmantojot cilindriskus paraugus (skat. 3.6. nodaļu).

### 2.3.4. Adhēzijas pētījumi

Adhēzijas pētījumi tika veikti lai novērtētu PVA un PVS adhēzīvo saistību kompozītā. Tam nolūkam tika izstrādāta atslāņošanas modeļparaugu izgatavošanas metodoloģija (skat. 3.5.2. nodaļu).

### 2.3.5. Diferenciāli skenējošā kalorimetrija (DSC)

Plēvju termiskā analīze tika veikta ar *METTLER Toledo DSC 1* diferenciāli skenējošo kalorimetru (skat. 2.3.3. att.) slāpekļa atmosfērā, temperatūru diapazonā 20–300 °C ar pastāvīgu sildīšanas ātrumu (10 °C/min).

Ar DSC metodes palīdzību tika pētīti polimēru fāžu pārejas procesi (kušana, kristalizācija, „aukstā” kristalizācija), amorfās daļas stiklošanās pāreja.

Atsevišķi pētīts ūdens aiziešanas process.



2.3.3. att. *METTLER Toledo DSC 1* iekārta

Visi raksturlielumi ir noteikti, izmantojot oriģinālo programmu *METTLER GrapWare TA72PS*.

Ar DSC metodi ir noteikta polimēra kristāliskuma pakāpe (ievērojot kušanas entalpijas  $\Delta H$  vērtības un 100 % kristāliskā PVS kušanas entalpiju — 138,6 J/g [198, 199]).

### 2.3.6. Termogravimetriskā analīze (TGA)

Plēvju termisko stabilitāti kā pētāmo paraugu masas maiņa, mainoties temperatūrai, novērtēta ar termiskās gravimetrijas analīzi, izmantojot *Mettler TGA TA 4000* iekārtu (skat. 2.3.4. att). Paraugus ar svaru ~10 mg sildīja līdz 600 °C temperatūrai slāpekļa atmosfērā ar ātrumu 10 °C/min. Masas zudumus novērtēja pēc ASTM D3850, izmantojot oriģinālo *Mettler* datu apstrādes datorprogrammu.



2.3.4. att. Mettler TGA TA 4000 iekārta

### 2.3.7. FTIR spektroskopija

Molekulārās absorbcijas spektri reģistrēti ar *BRUKER OPTICS* firmas *Vertex 70* sistēmu, kas savienota ar i-sērijas FT-IR mikroskopu (mikroskopa objektīvs ar palielinājumu 15x) (skat. 2.3.5. attēlu).

FT-IR mikroskopā iebūvēts dzīvsudraba-kadmija-telūra (MCT) detektors (detektors tiek dzesēts ar šķidro slāpekli). Parastais aparāta darba režīms ir šāds: spektru uzņemšana caurejošā starojuma režīmā ar IS mikroskopu, reģistrēšanas diapazons  $560\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ , izšķirtspēja —  $4\text{ cm}^{-1}$ , infrasarkano staru fokusēšanai lieto apla ( $\varnothing=100\mu\text{m}$ ) vai taisnstūra apertūru. Paraugu spektrus skenē proporcionāli fona spektram 32x. Mikroskops savienots ar videokameru, kas ļauj analizējamā parauga attēlu redzēt mikroskopā, bet videoekrānā, vai datora ekrānā arī atzīmes par konkrēto spektru uzņemšanas vietu.



2.3.5. att. *BRUKER OPTICS* firmas *Vertex 70* sistēma, kas savienota ar i-sērijas FT-IR mikroskopu.

#### *Paraugu sagatavošana un spektru uzņemšana.*

Plēves daļiņu ar skalpeli nogriež no parauga, novieto uz parauga turētāja — dimanta prizmas vienas šķautnes, tad saspiež starp divām dimanta prizmas šķautnēm. Spektru

uzņemšanai izmanto to prizmas šķautni, pie kuras paliek paraugs. Dimanta prizmu ar paraugu novieto uz IS mikroskopa galdiņa. Spektru iegūšanai un apstrādei izmanto datorprogrammu *OPUS*.

### 2.3.8. UV-VIS spektrometrija

Plēvju ultravioletās un redzamās gaismas absorbcijas spēja tika novērtēta ar mikrospektrofotometru *Tidas J&M MSP 800* (skat. 2.3.6. att.).



2.3.6. att. *Tidas J&M MSP 800*

### 2.3.9. Skenējošā elektronu mikroskopija (SEM)

Ar SEM palīdzību pētījām kompozīta paraugu mehāniskā sabrukuma virsmas morfoloģiju. Mehāniskā sabrukuma virsmas ieguvām gan paraugus laužot pēc sasaldēšanas šķidrajā slāpekļī (struktūras elementi sagrūst pēc traušlā mehānisma kohezīvi vai pa fāzu robežvirsmu), gan sagraujot stiepē istabas temperatūrā (iespējama struktūras elementu plastiskā deformācija). Pētāmo sabrukuma virsmu pārklāj ar zelta kārtņu (*Emitech, K550X*). Pētījumi tika veikti ar maināma spiediena Schottky tipa lauka emisijas skenējošo elektronu mikroskopu *Tescan, Mira//LMU* (skat. 2.3.7. att.) ar palielinājumiem 3000× un 10 000× un spriegumu 25 kV.

Iegūtās mikrofotogrāfijas analizē ar SEM attēlu apstrādes programmu *Vega TC*.



2.3.7. att. *Tescan, Mira//LMU* skenējošais elektronu mikroskops

### 2.3.10. Rentgenstaru difrakcijas analīze

Struktūras pētījumi tika veikti ar pulvera platleņķa rentgendifrakcijas analīzi (WAXD). Rentgenfāžu analīze tika veikta ar rentgendifraktometru *PANalytical X`Pert PRO* (skat. 2.3.8. att.), izmantojot vara katoda  $K\alpha$  starojumu. Soļa ātrums — 50 s/solī, soļa garums — 0,050 °, izmantotais ātrums 0,125 °/s. Difraktogrammas analīzei tika izmantota programma *FITYK-093*.



2.3.8. att. Rentgendifraktometrs *PANalytical X`Pert PRO*

### 2.3.11. Blīvuma mērījumi

Paraugu blīvums  $\rho$  noteikts ar hidrostatiskās svēršanas paņēmieni etanolā saskaņā ar LVS EN 1183A, izmantojot ar *Sartorius YDK 01* blīvuma noteikšanas iekārtu aprīkottus *Sartorius KB BA 100* elektroniskos svarus ar precizitāti līdz piektajai zīmei aiz komata (skat. 2.3.9. att.). Materiāla blīvums noteikts pēc šādas formulas (2.3.1. vdj.):

$$\rho = \frac{c * (\rho_s - 0,0012)}{0,99983 * (W_{(a)} - W_s)} + 0,0012 \quad (2.3.1)$$

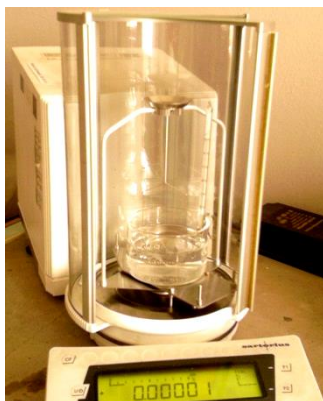
kur:  $W_{(a)}$  — parauga svars gaisā;

$\rho$  — polimēra blīvums;

$W_s$  — parauga svars spirtā;

0,0012 — gaisa blīvums;

0,99983 — korekcijas koeficients.

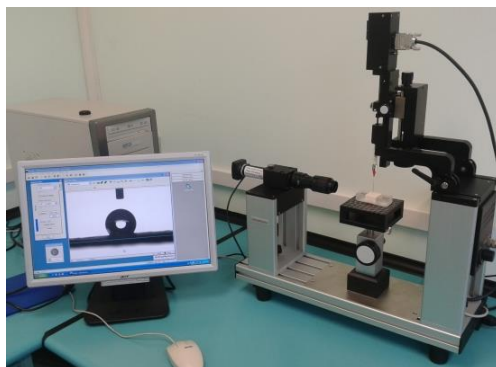


2.3.9. att. Blīvuma noteikšanas iekārta *Sartorius YDK 01*

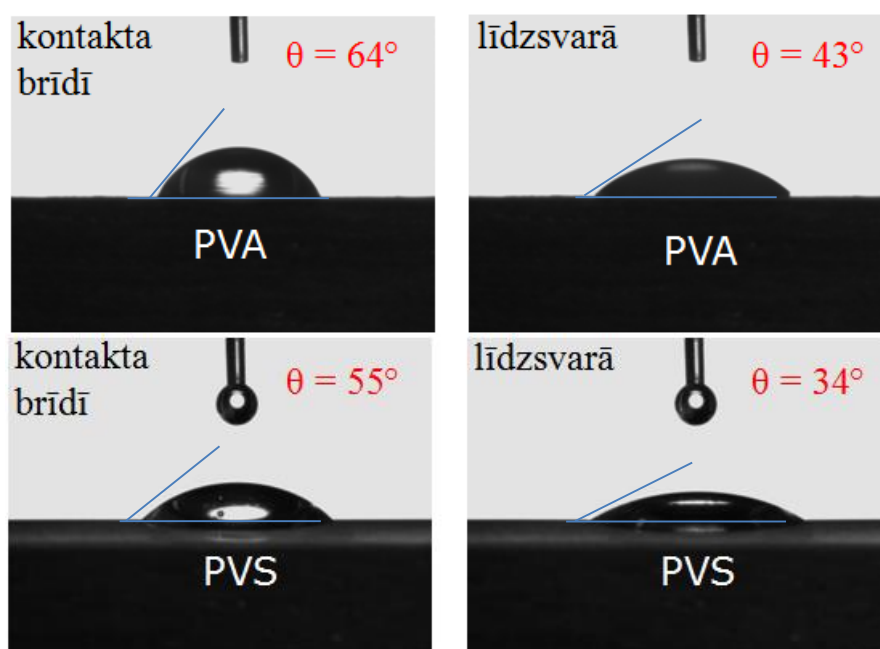
### 2.3.12. Virsmas slapēšanas leņķa noteikšana

Ar iekārtu *dataphysics Contact Angle System OCA* (skat. 2.3.10. att.) noteikts slapēšanas leņķis ūdens pilienam attiecībā pret PVA plēvi un PVS plēvi sākuma un līdzsvara stāvoklī (skat. 2.3.11. att.). Piliena tilpums: 10  $\mu\text{L}$ .

Mērījumu rezultāti ir apstrādāti ar programmas *SCA 20 — Software* palīdzību.



2.3.10. att. Iekārta *Contact Angle System OCA*



2.3.11. att. Iekārtas fotogrāfijas ūdens piliena kontakta brīdī un līdzsvara stāvoklī uz PVA un PVS plēvēm.

### 2.3.13. Ūdens masapmaiņas pētījumi

#### A) Ūdens absorbcija

Paraugu ūdens tvaiku absorbcijas kinētika noteikta gravimetriski, sverot ar precizitāti līdz 0,0001 g. saskaņā ar [200]. Paraugus ar izmēriem 10x10 mm izžāvē 105°C temperatūrā līdz pastāvīgai masai  $m_s$  un aprēķina mitruma saturu pirms kondicionēšanas  $\psi_{H_2O}$  (masas daļās) [201].

Absorbcijas kinētiku pētīja atšķirīgos gaisa relatīvā mitruma apstākļos, izturot paraugus eksikatoros, pildītos ar neorganisko sāļu piesātinātiem šķīdumiem (skat. 2.3.1. tabulu), kas nodrošina vēlamu gaisa relatīvo mitrumu.

2.3.1. tabula

Mitruma vērtības un attiecīgs eksikatora pildījums

| Gaisa relatīvais mitrums, % | Eksikatora pildījums    |
|-----------------------------|-------------------------|
| 2                           | $\text{CaCl}_2$         |
| 34                          | $\text{MgCl}_2$         |
| 50                          | $\text{MgNO}_3$         |
| 65                          | $\text{NaNO}_2$         |
| 90                          | $\text{KNO}_3$          |
| 97                          | $\text{K}_2\text{SO}_4$ |

Eksikatorus termostatē 25°C temperatūrā.

Pēc noteiktiem laika intervāliem paraugus izņem un sver ar precizitāti līdz 0,0001 g.

Izejot no paraugu masas vērtības laikā  $m_t$  aprēķina:

- ūdens saturu  $\psi_{H_2O}$  (masas daļās) paraugā (2.3.2. vdj.):

$$\psi_{H_2O} = (m_t - m_s) / m_t \quad (2.3.2.)$$

- vai relatīvo absorbētā ūdens daudzumu (2.3.3. vdj.):

$$W_{H_2O} = (m_t - m_s) / m_s \quad (2.3.3.)$$

#### B) Ūdens desorbcija

Ūdens desorbcijas (žūšanas) kinētiku noteica gaisā dažādās temperatūrās: 25 °C, 35 °C un 45 °C gravimetriski, nosakot  $\psi_{H_2O}$  un  $W_{H_2O}$  atkarību no žūšanas laika.

### 2.3.14. Biodestrukcijas pētījumi

Plēvju spēja bioloģiski sadalīties tika pētīta augsnē.

Plēvju paraugus 10x10 mm ievieto *Petri* stikla traučīņos, kas piepildīti ar mikrobioloģiski aktīvu dārza augsni *TERRA VITA* (ražota Krievijā *ЗАО «МНПП «ФАПТ» Россия 187022*), kuras raksturojums ir dots 2.3.2. tabulā.

Augsne ir nedaudz samitrināta, lai pilnīgāk imitētu dabīgus apstākļus (mitruma saturs ~ 25 %). Paralēli paņem trīs paraugus no katra plēvju veida. Visus traučīņus ievieto termostatā 25°C temperatūrā.

Pēc noteikta laika  $t$ , kas ir atkarīgs no konkrēta kompozīta biosadalīšanās ātruma, paraugus izņem, nomazgā destilētā ūdens strūklā, izžāvē un nosver, nosakot tā masu  $m_t$ .

2.3.2. tabula

Augsnes raksturojums

| Minerālvielu masas daļa, ne mazāk:             |     |      |
|------------------------------------------------|-----|------|
| Slāpeklis (HN <sub>4</sub> + NO <sub>3</sub> ) | 150 | mg/l |
| Fosfors (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )       | 270 |      |
| Kālijs (K <sub>2</sub> O)                      | 300 |      |
| Mitruma masas daļa, ne vairāk par 65 %         |     |      |
| pH <sub>KCl</sub> = 6,0 - 6,5                  |     |      |

Nosaka relatīvo parauga masas zudumu vērtību  $\Delta m$  (2.3.4. vdj.):

$$\Delta m = (m_0 - m_t) / m_0 \quad (2.3.4.)$$

kur:  $m_0$  — parauga masa pirms biodestrukcijas, g;

$m_t$  — parauga masa pēc noteikta eksperimenta laika  $t$ , g [202202].

### 3. EKSPERIMENTU REZULTĀTU APKOPOJUMS UN TO IZVĒRTĒJUMS

#### 3.1. PĒTĀMĀS SISTĒMAS IZVĒLE

##### 3.1.1. Polivinilspirta izvēle

Tirgū pieejamie PVS veidi galvenokārt atšķiras ar molekulmasu un hidroksilgrupu saturu molekulā (acetātgrupu hidrolīzes pakāpi). Tie ir rādītāji, kas lielā mērā raksturo svarīgākās PVS īpašības.

Pētīšanai ir izvēlēti 9 potenciāli derīgi PVS veidi, kas atšķiras ar molekulmasu *M* un hidrolīzes pakāpi *HP* (3.1.1. tabula).

3.1.1. tabula

Izmantoto PVS ražotāji, molekulmasu un hidrolīzes pakāpju vērtības

| PVS apzīmējums | Ražotāja nosaukums           | HP, % | M, g/mol |
|----------------|------------------------------|-------|----------|
| PVS 1          | ACROS ORGANIC                | 75    | 2 000    |
| PVS 2          | Polysciences, Inc.           | 80    | 6 000    |
| PVS 3          | Fisher Scientific UK Limited | 88    | 25 000   |
| PVS 4          | Polysciences, Inc.           | 98    | 25 000   |
| PVS 5          | SIGMA-ALDRICH <sup>TM</sup>  | 88    | 41 000   |
| PVS 6          | SIGMA-ALDRICH <sup>TM</sup>  | 98    | 41 000   |
| PVS 7          | ACROS ORGANIC                | 88    | 88 000   |
| PVS 8          | SIGMA-ALDRICH <sup>TM</sup>  | 98    | 130 000  |
| PVS 9          | Merck Schuchardt OHG         | 98    | 145 000  |

No visiem PVS veidiem iegūtās plēves vizuāli ir līdzīgas - bezkrāsainas un caurspīdīgas. PVS plēves ar mazāku molekulmasu (PVS 1 un PVS 2) ir trauslas.

Tā kā PVS ir hidrofilis polimērs, ir svarīgi zināt tā ūdens tvaiku absorbcijas spēju.

Dati par PVS plēvju paraugu ūdens tvaiku absorbciju ir apkopoti 3.1.2. tabulā.

3.1.2. tabula

PVS plēvju līdzsvara absorbētā ūdens saturs  $\Psi_{H_2O}$  dažādā vides relatīvā mitrumā

| Vides relatīvais<br>mitrums, % | PVS plēvju paraugu Nr.                                        |    |    |    |    |    |    |    |    |
|--------------------------------|---------------------------------------------------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|
|                                | 1                                                             | 2  | 3  | 4  | 5  | 6  | 7  | 8  | 9  |
|                                | PVS plēvju līdzsvara absorbētā ūdens saturs $\Psi_{H_2O}$ , % |    |    |    |    |    |    |    |    |
| 97                             | 74                                                            | 71 | 74 | 71 | 73 | 68 | 71 | 55 | 45 |
| 90                             | 73                                                            | 70 | 72 | 68 | 70 | 66 | 66 | 53 | 43 |
| 65                             | 12                                                            | 12 | 12 | 11 | 11 | 11 | 11 | 9  | 7  |
| 50                             | 11                                                            | 10 | 11 | 10 | 10 | 9  | 10 | 5  | 4  |
| 34                             | 3                                                             | 3  | 5  | 4  | 4  | 4  | 4  | 3  | 3  |
| 2                              | 0                                                             | 2  | 3  | 0  | 3  | 1  | 0  | 1  | 0  |

Palielinoties polimēra  $M$  un  $HP$  vērtībai, absorbētā ūdens saturs (vienādā vides relatīvā mitrumā) samazinās.

Tika novērtēts laiks, kurā iestājas absorbētā ūdens līdzsvars. Gadījumā, kad vides relatīvais mitrums ir 90 %, PVS plēves absorbēto ūdens līdzsvara saturu sasniedz 150 st. laikā, tomēr, kad relatīvais mitrums ir 97 %, ūdens absorbcija turpinās un krusto kinētikas līkni, ja relatīvais mitrums ir 90 %. Gadījumā, kad relatīvais mitrums ir 65 %, ūdens absorbcijas līdzsvars iestājas pēc 10 st., bet 50 un 34 % relatīvajā mitrumā pāriet līdzsvara stāvoklī ātrāk nekā 10 stundās.

No ekspluatācijas īpašību viedokļa piemērotākas ir PVS plēves, kas uzsūc mazāku ūdens daudzumu. Ūdens darbojas kā efektīvs PVS plastifikators. Pārāk liels absorbētā ūdens saturs var ietekmēt plēvju stiprības-deformācijas un citas ekspluatācijas īpašības.

Ir noskaidrots kā absorbētā ūdens saturs ietekmē PVS plēvju deformatīvās īpašības. 3.1.3. tabulā apkopoti eksperimentāli iegūtie dati par PVS plēvju stiprības-deformācijas īpašībām stiepē atkarībā no  $\Psi_{H_2O}$  vērtībām.

3.1.3. tabula

PVS plēvju stiprības-deformācijas īpašības\* stiepē atkarībā no absorbētā ūdens satura

| PVS Nr.               |                   |                  | 1                   |           | 2                 |                  |                     |           |                   |                  |                     |           |
|-----------------------|-------------------|------------------|---------------------|-----------|-------------------|------------------|---------------------|-----------|-------------------|------------------|---------------------|-----------|
| Relatīvais mitrums, % | $\psi_{H_2O}, \%$ | $\delta_B$ , Mpa | $\varepsilon_B$ , % | $E$ , MPa | $\psi_{H_2O}, \%$ | $\delta_B$ , Mpa | $\varepsilon_B$ , % | $E$ , MPa |                   |                  |                     |           |
| 97                    | 74                | 9                | 377                 | 25        | 71                | 10               | 183                 | 44        |                   |                  |                     |           |
| 90                    | 73                | 9                | 364                 | 27        | 70                | 12               | 271                 | 46        |                   |                  |                     |           |
| 65                    | 12                | 14               | 295                 | 35        | 12                | 18               | 292                 | 47        |                   |                  |                     |           |
| 50                    | 11                | 32               | 199                 | 556       | 10                | 20               | 24                  | 635       |                   |                  |                     |           |
| 34                    | 3                 | 41               | 4                   | 867       | 3                 | 31               | 9                   | 1633      |                   |                  |                     |           |
| 2                     | 0                 | 41               | 4                   | 2105      | 2                 | 34               | 8                   | 1753      |                   |                  |                     |           |
| PVS Nr.               |                   |                  | 3                   |           | 5                 |                  |                     | 7         |                   |                  |                     |           |
| Relatīvais mitrums, % | $\psi_{H_2O}, \%$ | $\delta_B$ , Mpa | $\varepsilon_B$ , % | $E$ , MPa | $\psi_{H_2O}, \%$ | $\delta_B$ , Mpa | $\varepsilon_B$ , % | $E$ , MPa |                   |                  |                     |           |
| 97                    | 74                | 20               | 464                 | 41        | 73                | 9                | 585                 | 4         |                   |                  |                     |           |
| 90                    | 72                | 21               | 386                 | 44        | 70                | 13               | 548                 | 4         |                   |                  |                     |           |
| 65                    | 12                | 22               | 371                 | 46        | 11                | 27               | 546                 | 29        |                   |                  |                     |           |
| 50                    | 11                | 37               | 321                 | 904       | 10                | 36               | 286                 | 476       |                   |                  |                     |           |
| 34                    | 5                 | 63               | 34                  | 1811      | 4                 | 50               | 49                  | 1444      |                   |                  |                     |           |
| 2                     | 3                 | 64               | 23                  | 2179      | 3                 | 52               | 34                  | 1770      |                   |                  |                     |           |
| PVS Nr.               |                   |                  | 4                   |           | 6                 |                  |                     | 8         |                   | 9                |                     |           |
| Relatīvais mitrums, % | $\psi_{H_2O}, \%$ | $\delta_B$ , Mpa | $\varepsilon_B$ , % | $E$ , MPa | $\psi_{H_2O}, \%$ | $\delta_B$ , Mpa | $\varepsilon_B$ , % | $E$ , MPa | $\psi_{H_2O}, \%$ | $\delta_B$ , Mpa | $\varepsilon_B$ , % | $E$ , MPa |
| 97                    | 71                | 27               | 903                 | 17        | 68                | 22               | 1017                | 18        | 55                | 24               | 879                 | 21        |
| 90                    | 68                | 27               | 883                 | 17        | 66                | 30               | 925                 | 22        | 53                | 26               | 810                 | 24        |
| 65                    | 11                | 36               | 471                 | 119       | 11                | 37               | 574                 | 81        | 9                 | 39               | 457                 | 149       |
| 50                    | 10                | 54               | 209                 | 1219      | 9                 | 51               | 311                 | 861       | 5                 | 72               | 360                 | 1897      |
| 34                    | 4                 | 55               | 121                 | 2260      | 4                 | 52               | 108                 | 2286      | 3                 | 72               | 224                 | 2632      |
| 2                     | 0                 | 56               | 23                  | 2706      | 1                 | 110              | 8                   | 2370      | 1                 | 74               | 52                  | 2679      |

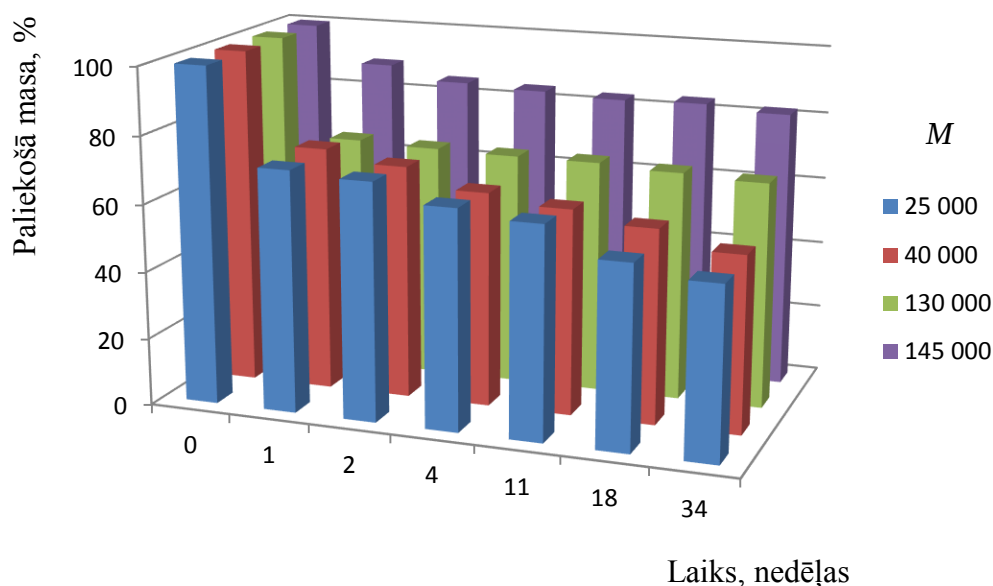
\*  $\sigma_B$  — stiepes robežspriegums,  $\varepsilon_B$  — relatīvais trūkšanas pagarinājums,  $E$  — elastības modulis

Visām pētītajām sistēmām novērojamas kopīgas tendences: palielinoties absorbētā ūdens daudzumam, elastības moduļa un stiepes robežsprieguma vērtības samazinās, relatīvā trūkšanas pagarinājuma vērtības palielinās. PVS ar *HP* 88 % absorbē vairāk ūdens nekā PVS ar *HP* 98 % (ja *M* vērtības ir vienādas).

PVS ar atšķirīgu *HP* vērtību krasi atšķiras stiprības-deformācijas īpašības — PVS ar *HP* 88 % elastības moduļa un stiepes robežsprieguma vērtības ir zemākas, relatīvā trūkšanas pagarinājuma vērtības ir augstākas. PVS ar  $M < 130\,000$  (PVS 1–7) gaisa relatīvajā mitrumā 50 % un augstāk absorbē lielu ūdens daudzumu, kas uzreiz ļoti ietekmē stiprības-deformācijas īpašības. Izvērtējot fizikāli mehāniskās īpašības un īpašību maiņu absorbētā ūdens satura ietekmē, ir izvēlēts PVS 8, kuram ir mērena ūdens absorbcijas spēja, bet samērā augstas elastības moduļa un stiepes robežsprieguma vērtības.

Vēl viena svarīga īpašība, kas nosaka polimēra izvēli ir tā spēja bioloģiski sadalīties augsnē.

Paraugi ar  $HP \leq 88$  % sadalījās jau pēc 3 dienām, jo tie visticamāk izšķīda augsnē, kas tiek uzskatīts par svarīgu, biodestrukciju raksturojošu kritēriju. Iegūtie dati liecina, ka biodestrukcijas pakāpe paraugiem ar  $HP \leq 88$  % ir augstāka, nekā paraugiem ar *HP* 98 %.



3.1.1. att. PVS ar *HP* 98 % plēvju bioloģiskā destrukcija atkarībā no molekulmasas *M*

Tikmēr PVS ar *HP* 98 % plēvju paraugu biodestrukcija notiek lēnāk nekā pārējiem paraugiem (skat. 3.1.1. att.).

Redzams, ka jo lielāka polimēra  $M$ , jo lēnāk notiek tā biosadalīšanās process. PVS plēvju paraugi ar mazāku  $M$  (PVS 4, PVS 6) pēc 34 nedēļām zaudē aptuveni 48 % no sākotnējās masas, tajā pašā laikā PVS plēvē ar lielāko  $M$  (PVS 8) masas zudumi ir 33 %. Tomēr vismazāk no dotajiem paraugiem ir sadalījies PVS 9, kuru masas zudumi (18 % no sākotnējās masas) ir  $\approx 3$  reizes mazāki nekā PVS 4 un 6.

Izvērtējot iegūtus datus, tālākiem pētījumiem ir izvēlēts PVS 8, kuram piemīt labas deformatīvās īpašības, mērena ūdens tvaiku absorbcija un laba biosadalīšanās spēja.

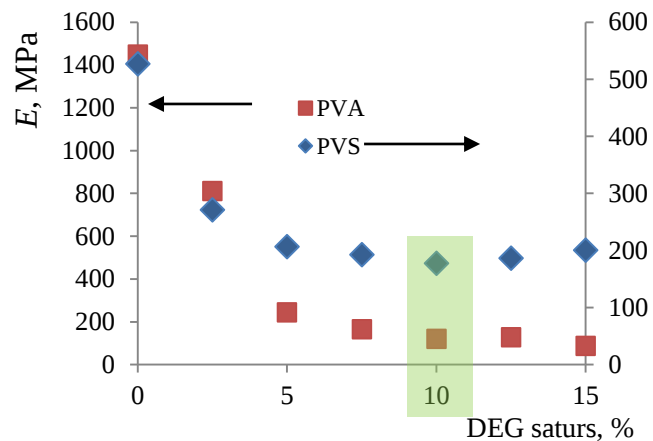
### **3.1.2. Plastifikatora daudzuma izvēle un ievadīšanas nosacījumi**

PVS pievieno plastifikatorus ar mērķi galvenokārt palielināt deformējamību un lai samazināt kušanas temperatūru, kas ļauj izslēgt PVS destruktiju, pārstrādājot to produktā kā termoplastu. Plastifikatoru klāsts, ko izmanto PVS plastificēšanai, ir ļoti plašs. Visbiežāk PVS plastificēšanai izmanto: etilēn-, dietilēn, trietilēnglikolus, glicerīnu, 1,3-propilēnglikolus, amīnus, karbonskābju amīdus utt. Visu plastifikatoru struktūrās ir polāras grupas, kuras mijiedarbojas ar PVS hidroksilgrupām, veidojot ūdeņraža saites.

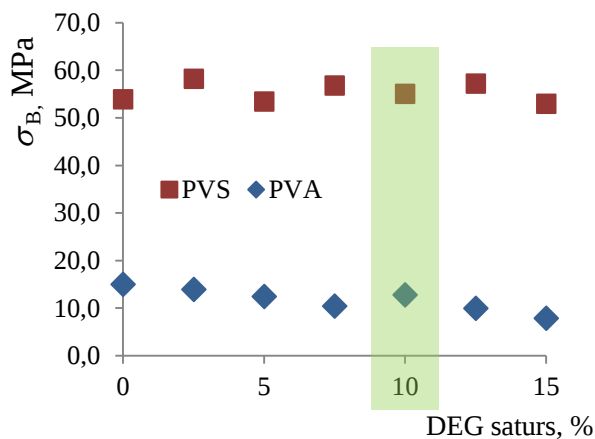
Izvērtējot plašu plastifikatoru klāstu, par plastifikatoru tika izvēlēts dietilēnglikols (DEG) [2], kas ir kopīgs plastifikators abiem polimēriem un efektīvi plastificē gan PVS [203, 204], gan PVA [205], pie tam labi šķīst ūdenī. Kā zināms, DEG un ūdens uzrāda sinerģisku plastificējošu efektu — DEG un ūdens maisījuma plastificējošais efekts ir lielāks par atsevišķu komponentu plastificējošo efektu summu [3].

Lai noskaidrotu nepieciešamo DEG daudzumu PVS/PVA kompozītmateriālu plastificēšanai, ir izpētīta DEG ietekme uz katru polimēru atsevišķi. Tika izgatavotas PVS un PVA plēves ar DEG saturu līdz 15 % no polimēru sausās masas. Izvērtētas iegūto plēvju deformatīvās īpašības stiepē. 3.1.2. attēlā ir attēlota elastības moduļa atkarība no plastifikatora satura. Abiem polimēriem ar DEG saturu virs 10 % elastības moduļa vērtību izmaiņas ir nenoīmīgas.

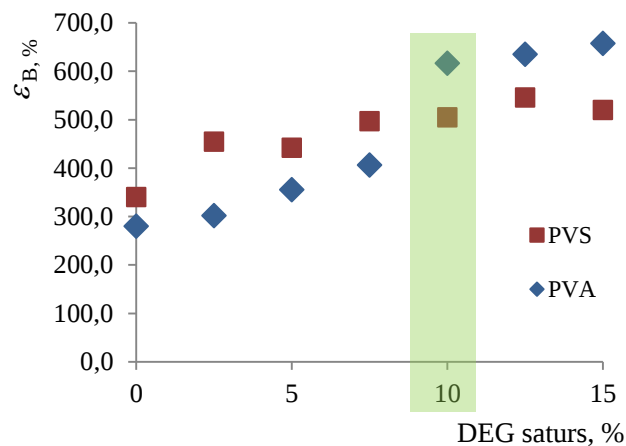
PVS un PVA plēvju stiepes robežstiprības un trūkšanas pagarinājuma vērtību atkarība no DEG satura ir parādīta 3.1.3. un 3.1.4. att.



3.1.2. att. PVA un PVS plēvju elastības modulis atkarībā no plastifikatora satura



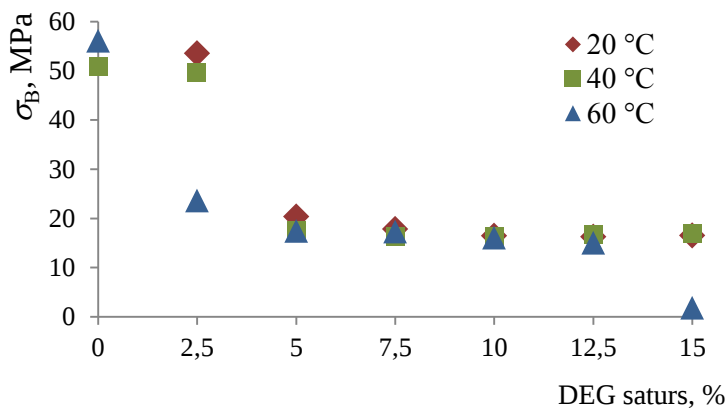
3.1.3. att. PVA un PVS plēvju stiepes robežspriegums atkarībā no plastifikatora satura



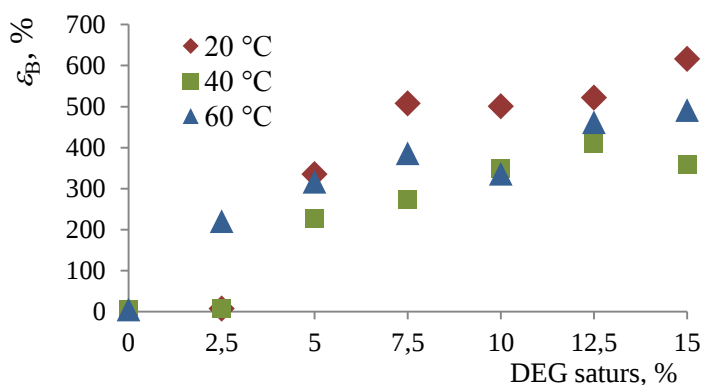
3.1.4. att. PVA un PVS plēvju trūkšanas pagarinājums atkarībā no plastifikatora satura

PVS un PVA plēvju trūkšanas pagarinājums palielinās līdz ar plastifikatora satura palielināšanos (skat. 3.1.4. att.). Stiepes robežsprieguma vērtības praktiski nemainās (skat. 3.1.3. att.).

Pētītas plastificētu PVA plēvju stiprības — deformācijas īpašības stiepē atkarībā no DEG ievadišanas temperatūras (20°C, 40°C un 60°C). Ievadišanas temperatūra neietekmē stiepes robežspriegumu (skat. 3.1.5. att.). Trūkšanas pagarinājuma vērtības samazinās (skat. 3.1.6. att.), palielinot ievadišanas temperatūru.



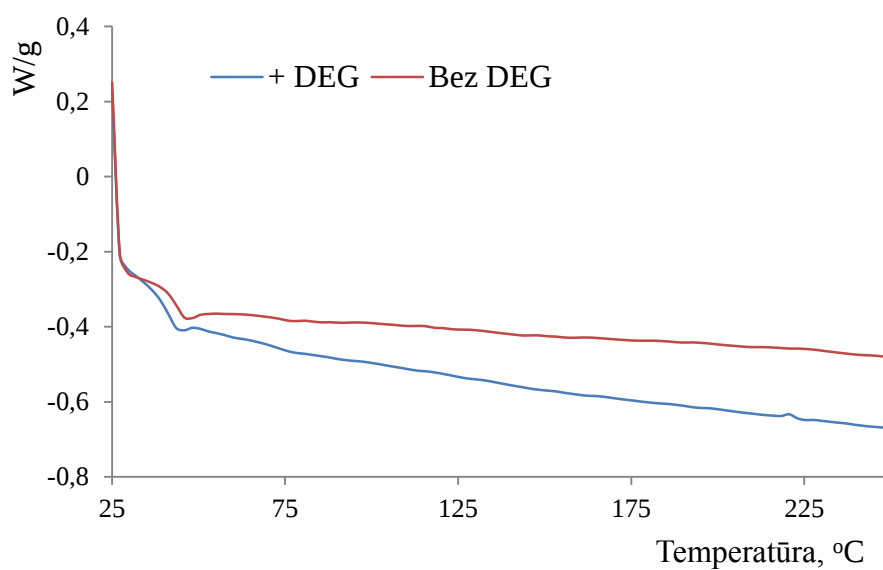
3.1.5. att. Plastificētu PVA plēvju stiepes robežspriegums atkarībā no plastifikatora ievadišanas temperatūras



3.1.6. att. Plastificētu PVA plēvju trūkšanas pagarinājums atkarībā no plastifikatora ievadišanas temperatūras

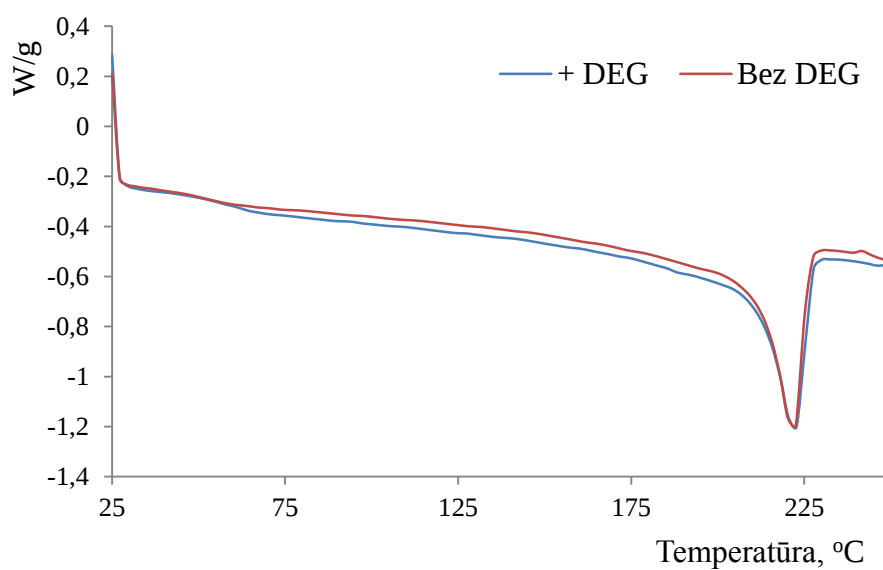
Izvērtējot iegūtos datus, izvēlētais optimālais DEG daudzums PVS/PVA kompozītu plastificēšanai ir 10 %, DEG ievadišanas temperatūra PVA 20 °C.

Ir izpētīta DEG ietekme (10 %) uz PVS un PVA termiskajām īpašībām, struktūras izmaiņām un PVS kristalizāciju. Plastifikators pazemina PVA stiklošanās temperatūru par 5 °C (bez plastifikatora — 44 °C) ( skat. 3.1.7. att.).



3.1.7. att. Tīra un plastificēta PVA DSC termogrammas

Neplastificēta PVS un plastificēta PVS termogrammas praktiski sakrīt, PVS kristalizācijas punkts sakrīt pilnīgi un ir pie 220 °C. Tas nozīmē, ka plastifikators neietekmē PVS kristalizāciju (skat. 3.1.8. att.).



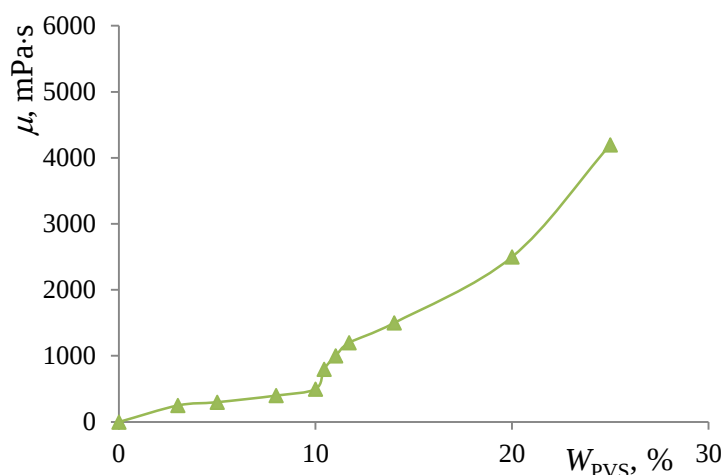
3.1.8. att. Tīra un plastificēta PVS DSC termogrammas

### 3.2. KOMPONENTU (PVS, PVA) UN MAISĪJUMU (PVS/PVA) ŪDENS SISTĒMU REOLOGISKĀS ĪPAŠĪBAS

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

Ūdens sistēmu viskozitāti nosaka polimēra saturs sistēmā. Viskozitātes  $\mu$  atkarība no PVS ūdens šķīduma koncentrācijas  $W_{PVS}$  grafiski ir parādīta 3.2.1. attēlā (sakarības  $\mu(W_{PVS})$  raksturs ir tuvs literatūrā minētajam [206–209]).

Kā redzams, pārsniedzot 10 % koncentrāciju, viskozitāte strauji pieaug (pārsniedzot 500 mPa.s). Tas apgrūtina nepieciešamo tehnoloģisko operāciju veikšanu. Tāpēc darbā izmantojām 10 % PVS šķīdumu.



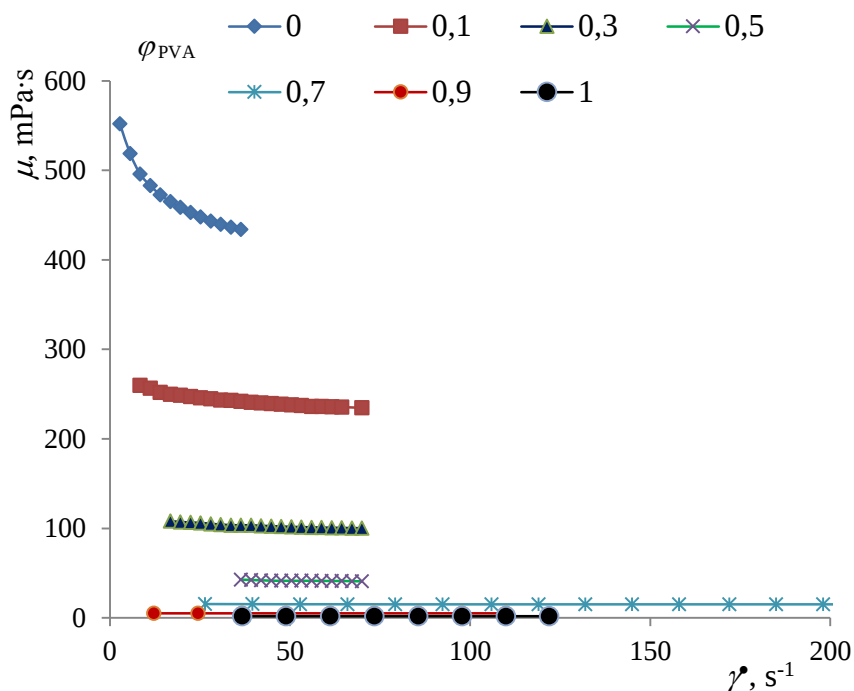
3.2.1. att. Viskozitātes atkarība no PVS ūdens šķīduma koncentrācijas  
(20 °C,  $\dot{\gamma} = 36 \text{ s}^{-1}$ )

Savukārt, izmantojot mazākas koncentrācijas šķīdumus, lai iegūtu nepieciešamo plēves biezumu lejoj, būtu jāveido pārāk biezs sākotnējais slānis ar visām negatīvajām tehnoloģiskajām sekām, slānim žūstot.

Darbā izmanto PVA dispersiju ar to pašu polimēra saturu 10 %. Tāpēc polimēra kopējais saturs maisījumos pie jebkuras PVS/PVA satura attiecības arī ir 10 %.

Tika noteikta komponentu un maisījumu ūdens sistēmu viskozitāte  $\mu$  atkarībā no bīdes ātruma relatīvi šaurā  $\dot{\gamma}$  vērtību diapazonā: 10–120  $\text{s}^{-1}$  (skat. 3.2.2. att.). Šādas bīdes ātruma vērtības atbilst vairumam maisīšanas režīmu.

Izejas komponentu ūdens sistēmu viskozitāte krasi atšķiras. Pie vienāda bīdes ātruma ( $\dot{\gamma} = 36 \text{ s}^{-1}$ ) PVS šķīduma viskozitātes vērtība vairāk kā 200 reizes pārsniedz PVA dispersijas viskozitātes vērtību (skat. 3.2.4. att.).



3.2.2. att. Pētāmo PVS/PVA sistēmu  $\mu(\dot{\gamma})$  sakarības

Maisījuma PVS/PVA viskozitāte samazinās, palielinot mazāk viskozās komponentes (PVA) saturu. Jau neliels PVA komponentes daudzums strauji samazina maisījuma viskozitāti. Tas vērtējams pozitīvi, jo atvieglo gan samaisīšanas, gan sekojošas liešanas operācijas.

Maisījumus iegūst, ievadot mazāk viskozo komponenti (PVA) viskozākajā komponentē (PVS), tādējādi veicinot bīdes spriegumu efektīvāku izmantošanu homogēna maisījuma iegūšanai.

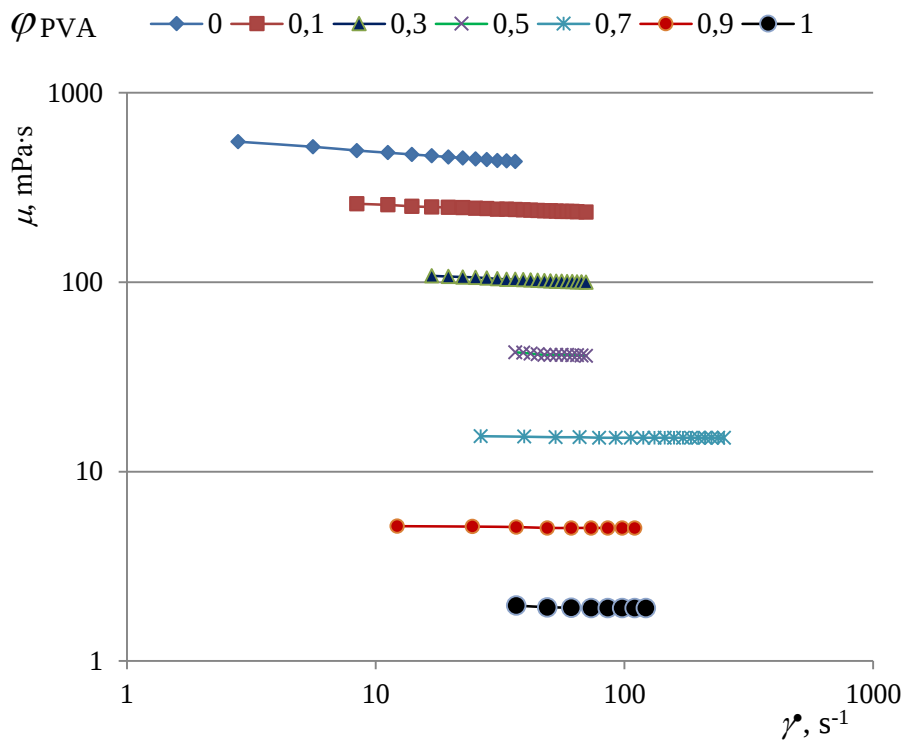
PVA ūdens sistēmas un maisījumu ar lielu PVA komponentes saturu viskozitāte pētītajā bīdes diapazonā praktiski nav atkarīga no bīdes ātruma — tātad ir Ņutona šķidrumi. Sistēmas ar lielu PVS komponenta saturu, kā arī tīra PVS sistēma uzrāda izteiktu viskozitātes anomāliju: viskozitāte būtiski samazinās, palielinot bīdes ātrumu (skat. 3.2.2. att.).

Aplūkojot sakarības  $\mu(\dot{\gamma})$  logaritmiskajās koordinātēs (skat. 3.2.3. att.) redzams, ka PVS šķīduma un tā maisījumu ar mazu PVA saturu viskozitātes samazināšanās, pieaugot bīdes ātrumam, liecina par pseidoplastiskumu. Sakarības ir lineāras un aprakstāmas ar tradicionālo pseidoplastiskām vidēm raksturīgo vienādojumu (3.2.1. vdj.) [210]:

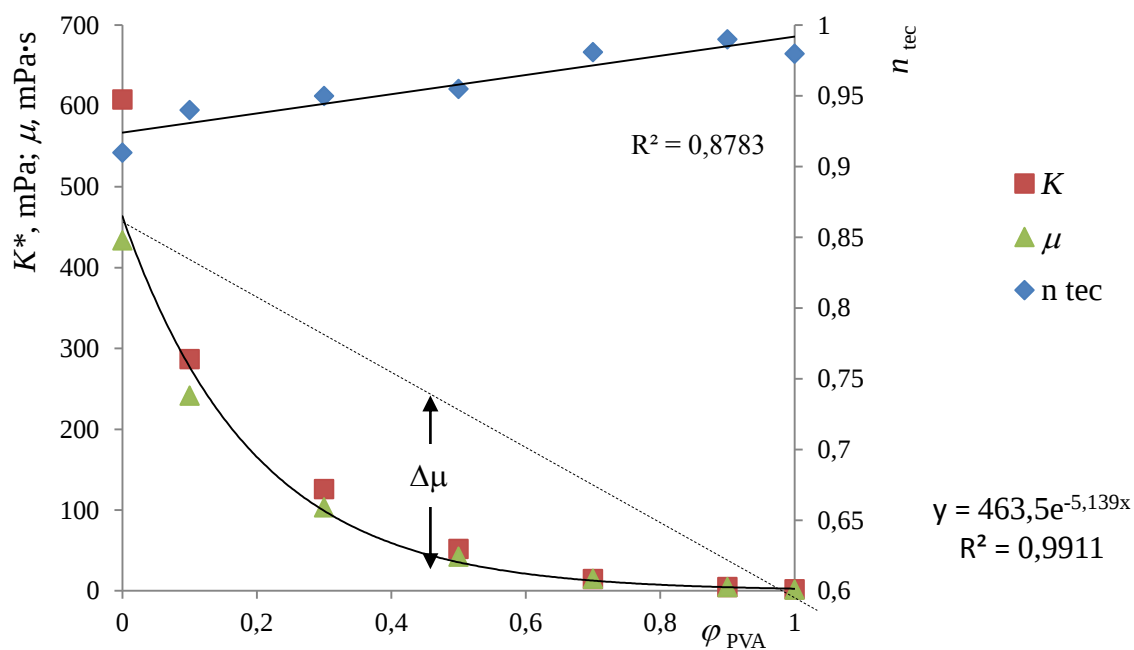
$$\lg \mu = \lg K^* - (n_{\text{tec}} - 1) \lg \dot{\gamma} \quad \text{vai} \quad \mu = K \dot{\gamma}^{(n_{\text{tec}} - 1)} \quad (3.2.1.)$$

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

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



3.2.3. att. Pētāmo PVS/PVA sistēmu  $\mu(\dot{\gamma}^*)$ sakarības lg koordinātēs



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

Kā redzams no 3.2.4. attēla, palielinoties PVA komponentes saturam sistēmā, tecēšanas indeksa  $n_{tec}$  vērtība (iegūta no 3.2.3. att. datiem) samazinās, un pakāpeniski tuvojas  $n = 1$  (Ņutona šķidrums).

3.2.4. attēlā nepārtraukta līnija atbilst vienādojumam (3.2.2. vdj.):

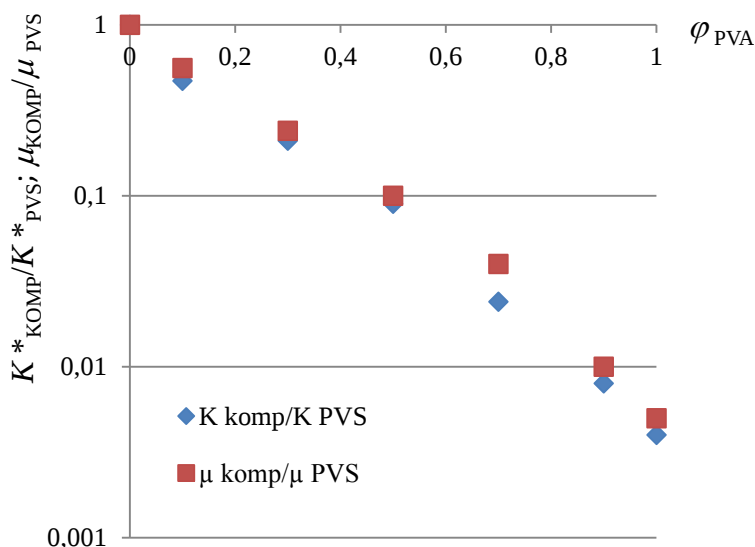
$$\mu_{KOMP} = \mu_{PVS} \exp(-0,05 \varphi_{PVA}) \quad (3.2.2.)$$

pārtrauktā līnija atbilst viskozitātes aditīvajai izmaiņai (3.2.3. vdj.):

$$\mu_{KOMP}^{ad} = \mu_{PVS} - 440 \varphi_{PVA} \quad (3.2.3.)$$

kur:  $\mu_{KOMP}$  — maisījuma (kompozīta) viskozitāte;

$\mu_{PVS}$  — PVS ūdens sistēmu viskozitāte.



3.2.5. att. Attiecību  $K^*_{KOMP}/K^*_{PVS}$  un  $\mu_{KOMP}/\mu_{PVS}$  (pie  $\dot{\gamma}^* = 36 \text{ s}^{-1}$ ) atkarība no PVA satura ūdens sistēmā

Konsistences mēra  $K^*$  un viskozitātes  $\mu$  (pie  $\dot{\gamma}^* = 36 \text{ s}^{-1}$ ) maiņas raksturs no ūdens sistēmu sastāva praktiski neatšķiras (skat. 3.2.5. att.)

Sakarība  $\mu(\varphi_{PVA})$  apmierinoši aproksimējama ar vienādojumu (3.2.4. vdj.):

$$\mu_{KOMP} = \mu_{PVS} \exp(-0,05 \varphi_{PVA}) \quad (3.2.4.)$$

Tas ļauj aprēķināt kompozīta viskozitāti visā PVA satura diapazonā.

Salīdzinoši liela PVS ūdens šķīduma viskozitātes vērtība un tās pseidoplastiskais raksturs ir raksturīgi polimēru sistēmām ar spēcīgu starpmolekulāro iedarbību. PVS ūdens sistēmu

gadījumā veidojas noturīgs ūdeņraža saišu tīkls starp PVS makromolekulu hidroksilgrupām, kurā iesaistās arī ūdens molekulas [211, 212].

Sistēmas PVS/PVA viskozitāti neapšaubāmi nosaka PVS šķīduma koncentrācija. Sistēmas viskozitātes krasa samazināšanās un vides pseidoplastiskā rakstura izzušana, palielinot PVA ūdens dispersijas saturu ir ne tikai PVS koncentrācijas samazināšanās, bet arī pašu PVA daļiņu ietekmes rezultāts.

Eksperimentālie viskozitātes mērījumu punkti, kas atbilst vienādojumam 3.2.4., atrodas izteikti zem aditīvās  $\mu_{\text{KOMP}}(\varphi_{\text{PVA}})$  sakarības (3.2.5. vdj.):

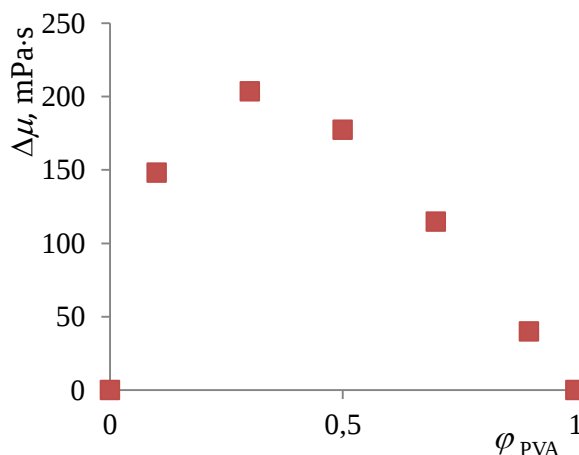
$$\mu_{\text{KOMP}}^{\text{ad}} = \mu_{\text{PVS}} - 440 \varphi_{\text{PVA}} \quad (3.2.5.)$$

Tas nozīmē, ka PVA dispersija izraisa krasu PVS šķīduma struktūras sagrūšanu.

Cik izteikti tas notiek, iespējams novērtēt ar lielumu  $\Delta\mu$  (3.2.6. vdj.):

$$\Delta\mu = \mu_{\text{KOMP}}^{\text{ad}} - \mu_{\text{KOMP}} \quad (3.2.6.)$$

Lieluma  $\Delta\mu$  atkarība no PVA koncentrācijas ūdens sistēmā parādīta 3.2.6. attēlā.



3.2.6. att. Lieluma  $\Delta\mu$  atkarība no  $\varphi_{\text{PVA}}$

Kā redzams no 3.2.6. att. datiem, lielākais PVS šķīduma struktūras sagrūšanas efekts tiek sasniegts PVA satura diapazonā 0,2–0,4 masas daļas.

PVS 10 %-īga šķīduma viskozitātes  $\mu$  vērtība bīdes ātrumu diapazonā  $\dot{\gamma} = 10\text{--}120 \text{ s}^{-1}$  vairāk kā 200 reizes pārsniedz PVA dispersijas viskozitātes vērtību. Sakarība  $\mu(\dot{\gamma})$  liecina par PVS šķīduma pseidoplastiskumu.

Ūdens sistēmas PVS/PVA viskozitāti nosaka PVS šķīduma koncentrācija. Sistēmas viskozitātes krasa samazināšanās un vides pseidoplastiskā rakstura izzušana, palielinot PVA ūdens dispersijas saturu, ir ne tikai PVS ūdens šķīduma koncentrācijas samazināšanās, bet arī PVA daļiņu ietekmes rezultāts.

### 3.3. PVS/PVA KOMPOZĪTA PLĒVJU VEIDOŠANĀS NO ŪDENS SISTĒMĀM. PLĒVJU MORFOLOĢIJA

Atsevišķas iezīmes, kas varētu raksturot plēves struktūras veidošanos, žūstot PVS un PVA ūdens sistēmu maisījumiem, šķīta iepriekš paredzamas.

Tas vispirms attiecas uz PVA komponenti.

PVA daļiņu uzbriešana, kā arī šķīšana PVS ūdens šķīdumā ir izslēgta. Tas nozīmē, ka PVA daļiņām plēves struktūras veidošanas procesā būtu jāsaglabā sākotnējā forma.

Taču, samazinoties ūdens koncentrācijai sistēmā PVS/PVA, formāli nav šķēršļu PVA daļiņu savstarpējai tuvināšanai un tālākai iespējamai koalescencei [92]. Tādējādi varētu veidoties atsevišķa PVA fāze. Gan kā PVA fāzes ieslēgumi PVS vidē (kad PVA saturs neliels), gan kā nepārtraukta PVA fāze (kad PVA komponente ir pārākumā). Bija interesanti noskaidrot, vai tas tā notiek.

Atsevišķu svarīgu, savstarpēji saistītu parametru: PVS/PVA ūdens sistēmas tilpuma ( $V$ ), ūdens satura sistēmā ( $\varphi_{H_2O}$ ) un PVS ūdens šķīduma viskozitātes ( $\mu$ ) atkarība no žūšanas laika ( $t$ ), kā arī sistēmas struktūras maiņas shematisks attēlojums dots 3.3.1. attēlā.

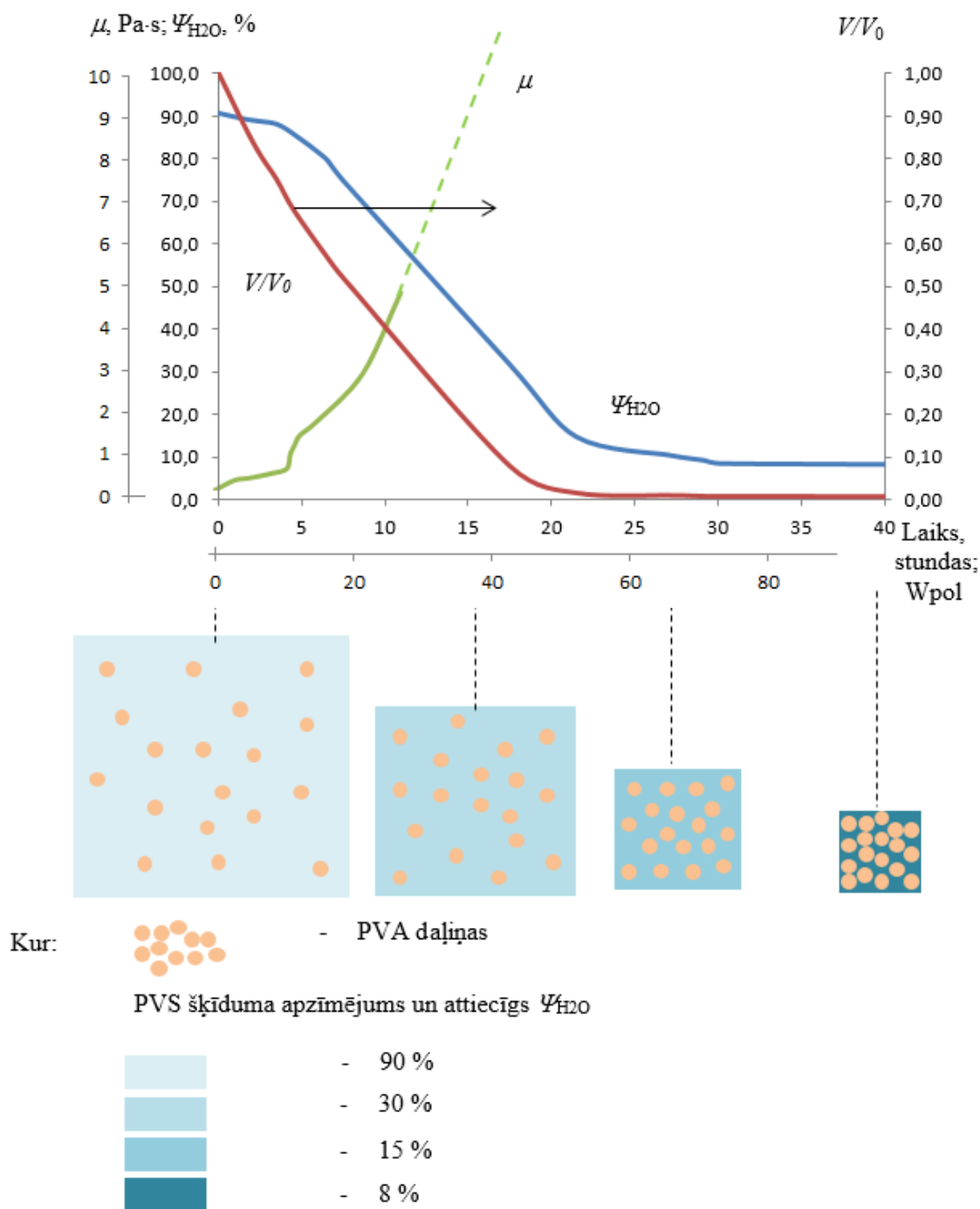
PVA daļiņu suspensijas slānis PVS ūdens šķīdumā žūst. Ūdens saturs  $\varphi_{H_2O}$  PVS šķīdumā samazinās, atbilstoši samazinās šķīduma tilpums  $V$ . PVA daļiņas savstarpēji tuvinās — attālums starp daļiņām samazinās.

Ūdens saturam samazinoties, būtiski pieaug PVS šķīduma viskozitāte  $\mu$  (skat arī 3.2.1. att.). PVA daļiņu Brauna kustības intensitāte samazinās.

Veicot žāvēšanu istabas temperatūrā, 40 stundu laikā tiek sasniegts līdzsvara ūdens saturs PVS fāzē —  $\varphi_{H_2O} = 8 \pm 1 \%$ . Izveidojas stabila galīgā sistēmas struktūra.

Vidējais attālums starp PVA daļiņām ir jo mazāks, jo lielāka ir PVA tilpuma daļa ( $\phi_{PVA}$ ) sistēmā PVA/PVS.

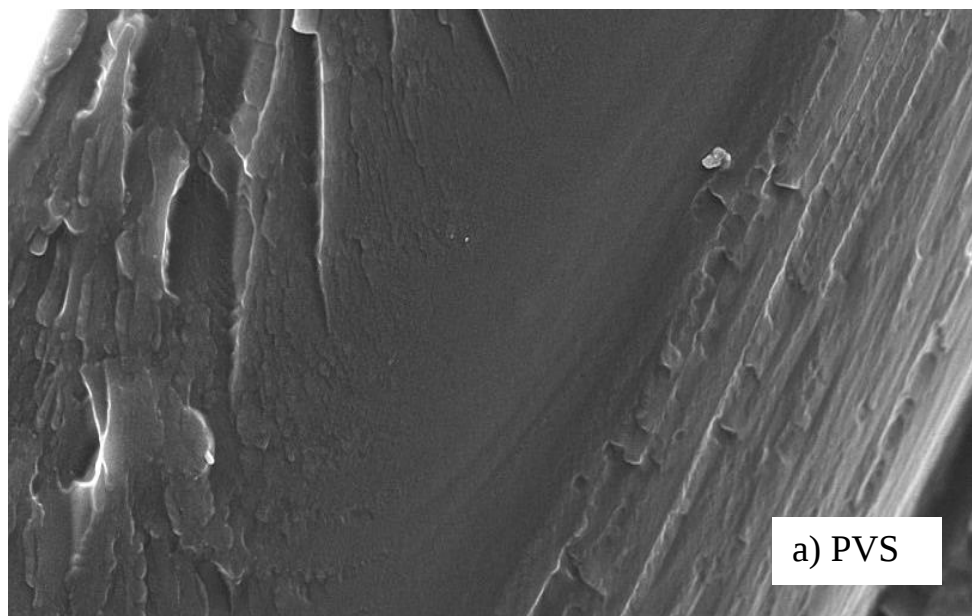
Kompozītu PVS/PVA morfoloģiju raksturo lauzumu SEM mikrofotogrāfijas (skat. 3.3.2. att.).



3.3.1. att. Ūdens saturs PVS ūdens šķīdumā  $\psi_{H_2O}$ , sistēmas PVS/PVA ( $\phi_{PVA} = 0,5$ ) tilpuma  $V$  ( $V_0$  — sistēmas sākotnējais tilpums), PVS šķīduma viskozitātes  $\mu$  atkarība no laika  $t$ , sistēmai PVS/PVA brīvi žūstot istabas temperatūrā, un sistēmas morfoloģijas shematiskais attēlojums.

Līdz PVA saturam  $\phi_{PVA} < 0,5-0,7$ , plastificētās PVA daļiņas saglabā sākotnējo formu, un galīgā sistēmas struktūra ir sākotnējās sfēriskās PVA daļiņas, kas vairāk vai mazāk vienmērīgi izkliedētas PVS matricā (skat. 3.3.2. att. a–e).

Situācija mainās, ja  $\phi_{PVA}$  vērtība ir lielāka. PVA daļiņas maksimāli tuvinās. Izšķirošu lomu sāk spēlēt tas pats starpfāžu spēku komplekss, kas nosaka PVA plēves veidošanos no PVA ūdens suspensijas (skat. 1.3.3. nodaļu). Atšķirība ir tā, ka ūdens vietā ir PVS šķīdums, kura viskozitāte un virsmas spraigums žūšanas procesa laikā mainās.

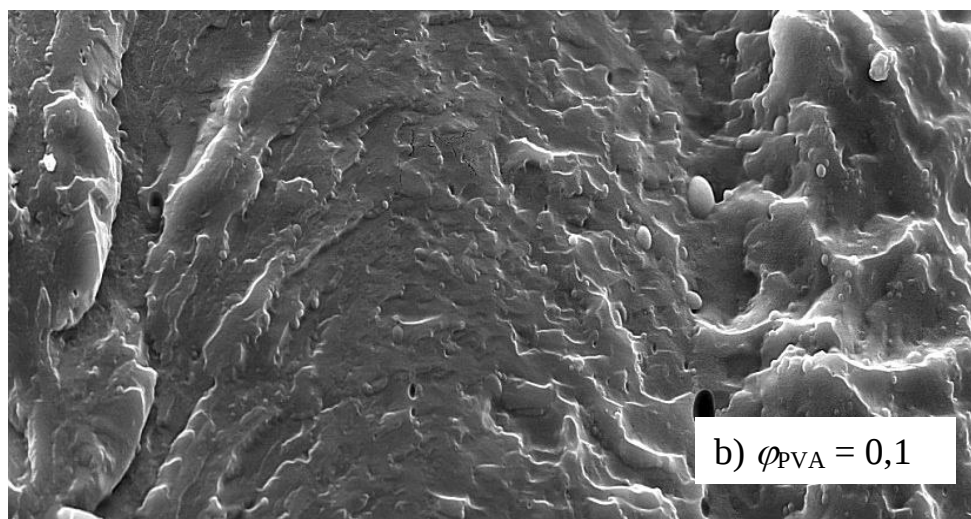


a) PVS

SEM MAG: 3.00 kx Vac: HiVac  
 SEM HV: 15.00 kV WD: 5.4571 mm  
 Date(m/d/y): 08/06/09 Det: SE Detector

20  $\mu$ m

MIRA\ TESCAN  
 Riga Technical University

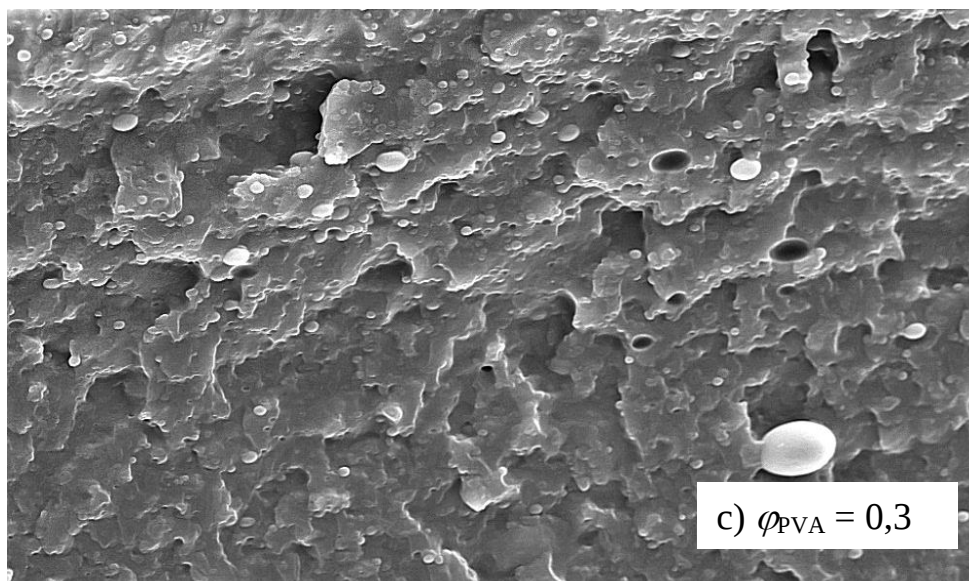


b)  $\phi_{PVA} = 0,1$

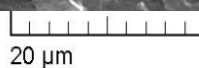
SEM MAG: 3.00 kx Vac: HiVac  
 SEM HV: 15.00 kV WD: 6.1859 mm  
 Date(m/d/y): 08/06/09 Det: SE Detector

20  $\mu$ m

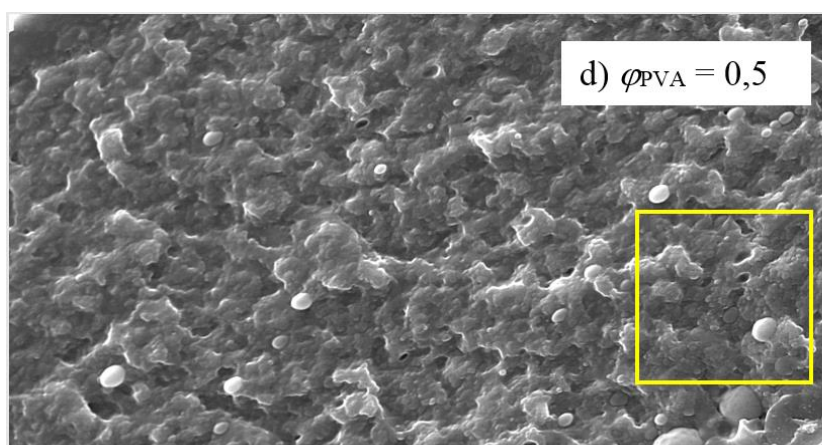
MIRA\ TESCAN  
 Riga Technical University



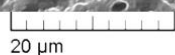
SEM MAG: 3.00 kx Vac: HiVac  
 SEM HV: 15.00 kV WD: 6.7499 mm  
 Date(m/d/y): 08/06/09 Det: SE Detector



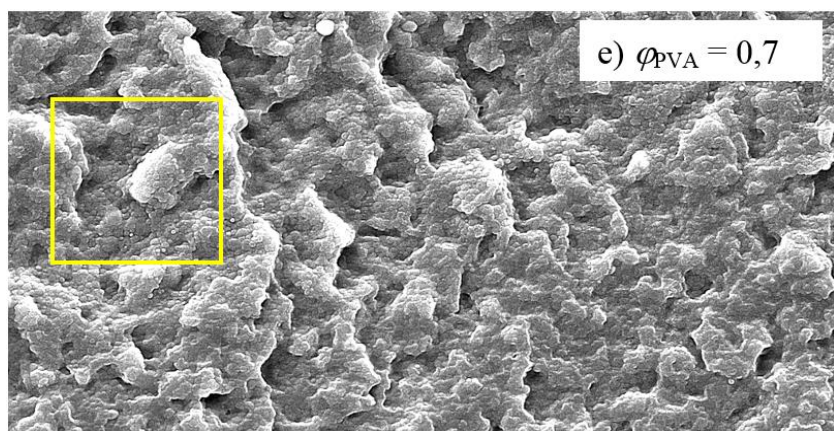
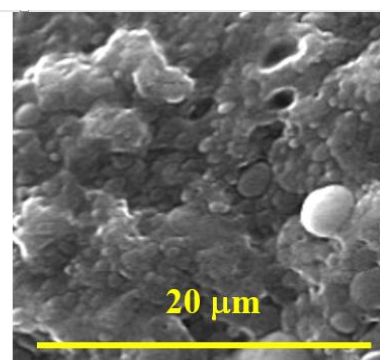
MIRA\ TESCAN  
 Riga Technical University



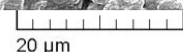
SEM MAG: 3.00 kx Vac: HiVac  
 SEM HV: 15.00 kV WD: 5.2750 mm  
 Date(m/d/y): 08/06/09 Det: SE Detector



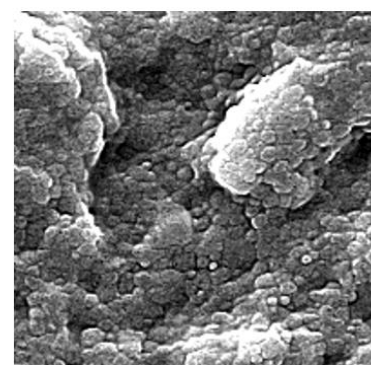
MIRA\ TESCAN  
 Riga Technical University

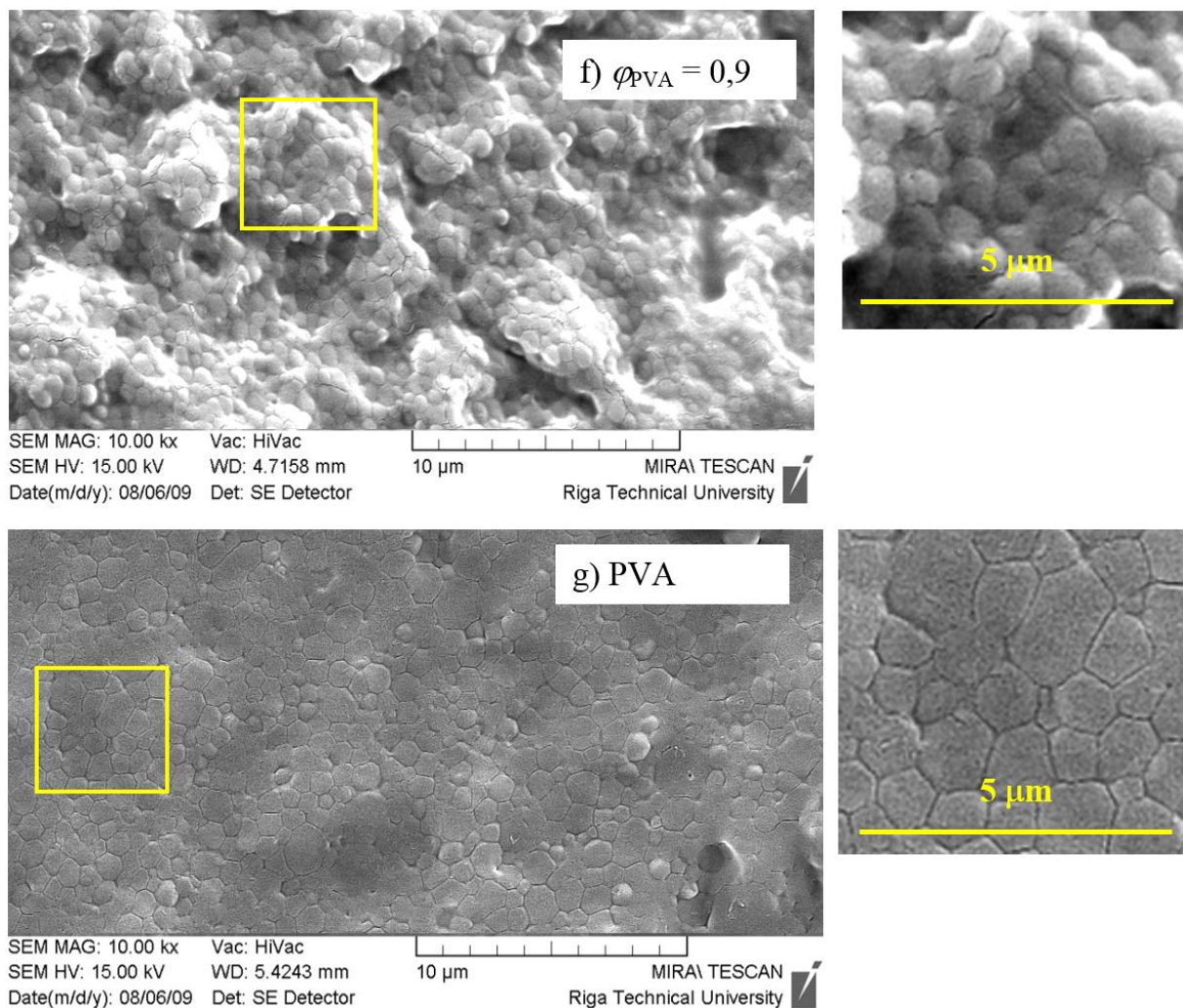


SEM MAG: 3.00 kx Vac: HiVac  
 SEM HV: 15.00 kV WD: 7.7765 mm  
 Date(m/d/y): 08/06/09 Det: SE Detector



MIRA\ TESCAN  
 Riga Technical University





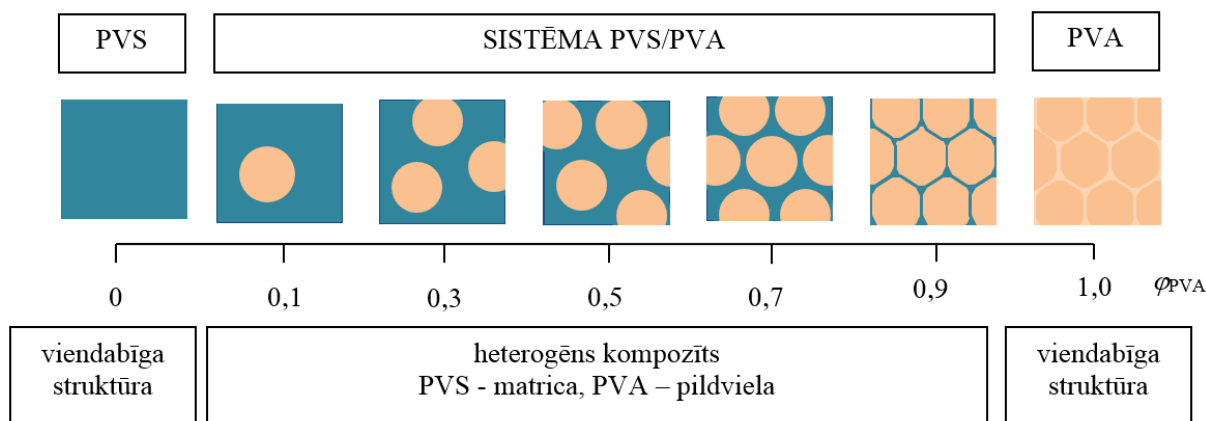
3.3.2. att. Kompozītu PVS/PVA laužumu SEM mikrofotogrāfijas

Tāpat kā tīras PVA suspensijas gadījumā, arī PVA/PVS sistēmā ar  $\phi_{PVA} > 0,7$ , plēvei veidojoties starpfāžu un kapilāro spēku ietekmē, plastificētās sfēriskās PVA daļiņas, savstarpēji tuvinoties, pakāpeniski deformējas, iegūstot formu, kas tuva poliedriem [96, 98, 100]. PVS starpslāņa biezums samazinās.

No 3.3.2. att. f attēla ir redzams, ka tieša PVA daļiņu saskare un koalescence nenotiek pat pie  $\phi_{PVA} = 0,9$  un PVS starpslānis starp PVA daļiņām saglabājas.

Tātad, no kompozītu uzbūves viedokļa, sistēma PVS/PVA ir kompozīts, kurā PVS ir matricas loma, bet PVA — savdabīgas pildvielas loma.

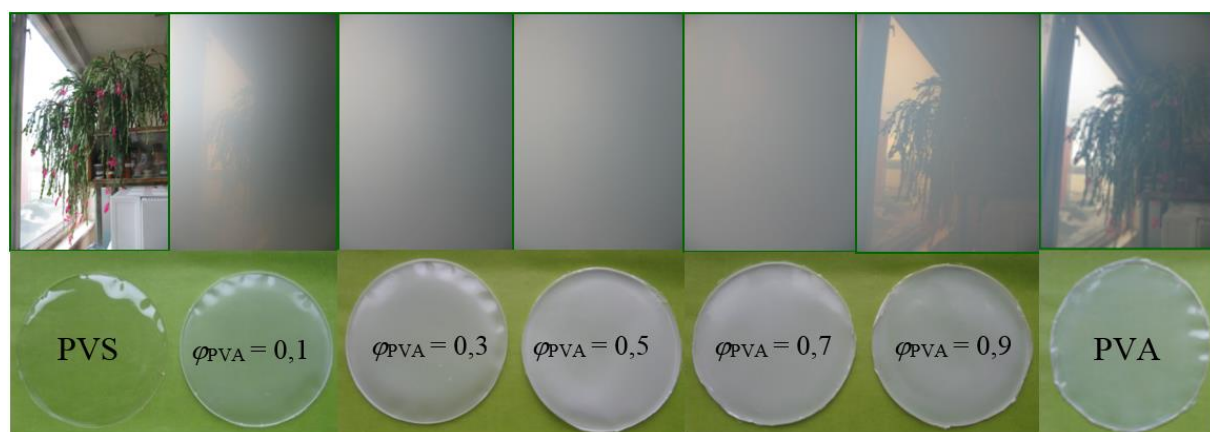
Tīra PVA SEM mikrofotogrāfija (skat. 3.3.2. att. g) liecina, ka notikusi plastificētā PVA daļiņu koalescence.



3.3.3. att. Sistēmas PVS/PVA galīgās struktūras shematisks attēlojums

No SEM mikrofotogrāfijām iespējams izveidot sekojošu sistēmas PVS/PVA morfoloģijas shematisko attēlojumu (skat. 3.3.3. att.). PVS/PVA sistēmā PVA daļiņas atsevišķu fāzi neveido visā PVS/PVA satura attiecību diapazonā.

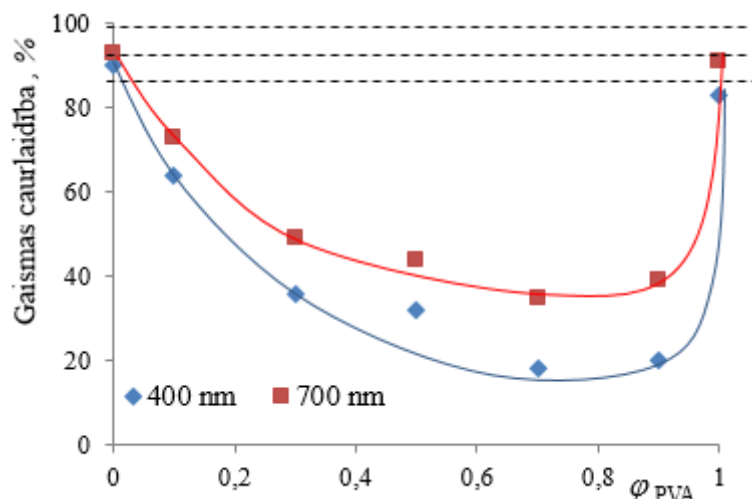
Papildus informāciju par sistēmas PVS/PVA uzbūvi var sniegt dati par kompozīta plēvju paraugu gaismas caurlaidību.



3.3.4. att. PVS, PVA un PVS/PVA plēvju vizuālais izskats un gaismas caurlaidība

Vizuāli tīra PVS plēve ir caurspīdīga un dzidra (skat. 3.3.4. att.). PVS plēves gaismas caurlaidība redzamās gaismas diapazonā (viļņa garums 400 un 700 nm) pārsniedz 90 % (skat. 3.3.5. att.). Tas liecina par viendabīgas struktūras izveidošanos.

Palielinoties PVA saturam kompozītā iegūtās plēves vizuāli kļūst arvien vairāk opalescējošas (skat. 3.3.5. att.).

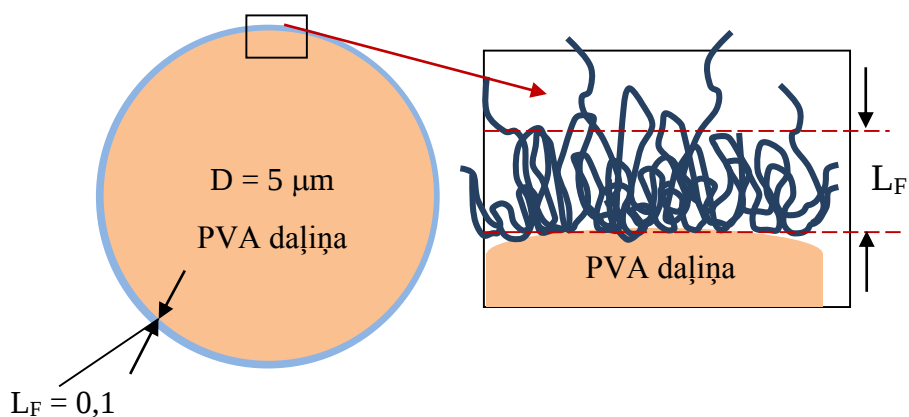


3.3.5. att. PVA/PVA plēvju gaismas caurlaidība atkarībā no PVA satura kompozītā

Paraugu gaismas caurlaidība strauji samazinās (skat. 3.3.5. att.), sasniedzot minimālo vērtību  $\approx 20\%$ , ja  $\phi_{PVA} = 0,7-0,9$ . Tas nozīmē, ka tiešs optiskais kontakts starp PVA daļiņām un PVS matricu netiek sasniegts un PVA daļiņas ir gaismas izkliedes centri.

Noskaidrosim, kāda iespējamā loma PVS/PVA kompozīta morfoloģijas veidošanā ir PVS aizsargslānim uz PVA daļiņu virsmas (skat. 1.3.2 nodaļu). Tas tiek veidots jau monomēra - vinilacetāta polimerizācijas procesā emulsijas stabilizēšanai. Tas paliek arī pēc polimerizācijas un turpmāk aizkavē PVA daļiņu koalescenci, suspensiju uzglabājot.

Stabilizēšanai izmanto PVS<sup>a1)</sup> ar lielu vinilacetāta grupu (VA) saturu ( $< 25\%$ ) un samērā lielu molekulmasu ( $\leq 10^5$ ), veidojot kustīgas „bārkstis” („cilpas” un „astes”), skat. 1.3.2 nodaļu [90].



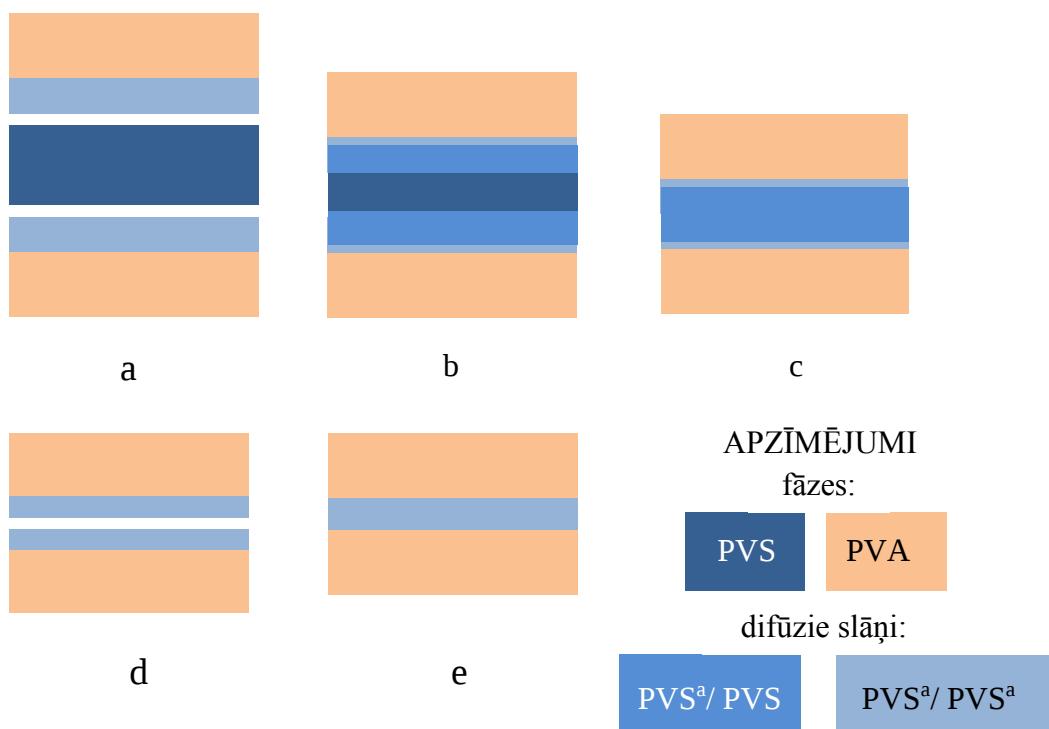
3.3.6. att. PVA daļiņas ar PVS<sup>a</sup> aizsargslāni shematisks attēls un PVS<sup>a</sup> aizsargslāņa shēma

<sup>1)</sup>Apzīmēsim polivinilspirtu, kas veido aizsargslāni ar PVS<sup>a</sup>, lai atšķirtu to no polivinilspirta PVS, kas ietilpst kompozītā.

Svarīgi ir novērtēt iespējamo PVA daļiņai piesaistīto PVS<sup>a</sup> makromolekulu slāņa „biezumu” (šādu informāciju literatūrā atrast neizdevās). Ieteicamā PVS<sup>a</sup> molekulmasa ir  $\approx 10^5$  g/mol [90]. Tai atbilstošas, pilnīgi izstieptas makromolekulas konformācijas garums ir  $L_M \approx 10^4$  nm = 10  $\mu$ m. Iespējamākais PVA virsmai piesaistīto makromolekulu fragmentu garums varētu atrasties robežās 0,01–0,1  $L_M$ ; tātad  $10^2$ – $10^3$  nm (0,1–1  $\mu$ m). Tādas pašas kārtas varētu būt arī PVA daļiņai piesaistīto PVS<sup>a</sup> makromolekulu slāņa biezums  $L_F$  (skat. 3.3.6. att.).

Attēlā 3.3.6. mērogā attēlotā PVA daļiņa ar diametru 5  $\mu$ m un piesaistītā PVS<sup>a</sup> slāņa biezumu 0,1  $\mu$ m šķiet reāla. Aizsargslāņa tilpuma daļa šajā gadījumā var būt  $\approx 0,11$  no daļiņas tilpuma.

PVA daļiņām atrodoties PVS ūdens šķīdumā, notiek PVS makromolekulu difūzija katras daļiņas aizsargslānī. Ūdenim aizejot, izveidojas difūzs slānis PVS<sup>a</sup> /PVS (skat. shēmu 3.3.7. att.).



3.3.7. att. Difūzo slāņu shematisks attēlojums, veidojoties PVS/PVA kompozītiem:  
a — sistēma: PVS daļiņa — PVS pirms kontakta, b — mazs PVA daļiņu saturs kompozītā,  
c — liels PVA daļiņu saturs, d — sistēma: PVA daļiņa — PVA daļiņa pirms kontakta,  
e — tas pats, pēc kontakta

Ja ir mazs PVA daļiņu saturs ( $\phi_{PVA} < 0,5$ ), telpu starp daļiņām aizpilda PVS fāze un difūzais slānis PVS<sup>a</sup> /PVS (skat. 3.3.7. att., b). Ja daļiņu saturs ir liels, nav izslēgts ka telpu starp

daļiņām aizpilda tikai difūzais slānis PVS<sup>a</sup>/PVS (skat. 3.3.7. att., c). Šai shēmai atbilst sistēma PVS/PVA pie  $\phi_{PVA} = 0,9$  (skat. 3.3.2. att., f), kurā saskatāms difūzais slānis.

Veidojoties tiešam kontaktam starp tīras PVA ūdens suspensijas PVA daļiņām, notiek aizsargslāņa PVS<sup>a</sup> makromolekulu savstarpēja difūzija. Rodas difūzais slānis: PVS<sup>a</sup>/ PVS<sup>a</sup>. (skat. 3.3.7. att., e). Arī šis slānis labi saskatāms uz SEM mikrofotogrāfijas (skat. 3.3.2. att., g).

Kā redzams 3.3.4. att., tīra PVA plēve nav pilnīgi gaismas caurlaidīga (gaismas caurlaidība 84–90 %), jo starp PVA daļiņām esošais PVS<sup>a</sup>/ PVS<sup>a</sup> difūzais slānis ir par iemelsu gaismas izkliedei.

---

Kompozītu PVS/PVA veido nepārtraukta PVS matrica, kurā izkliedētas PVA daļiņas. Līdz PVA saturam  $\phi_{PVA} < 0,5–0,7$ , PVA daļiņas saglabā sākotnējo sfērisko formu. Pie lielāka PVA satura daļiņas, savstarpēji tuvinoties, pakāpeniski deformējas, iegūstot formu, kas tuva poliedriem.

Notiek PVS makromolekulu un PVA daļiņu aizsargslāni veidojošo polivinilspirta makromolekulu savstarpēja difūzija. Ap katru PVA daļiņu izveidojas difūzs slānis.

### 3.4. PVS KRISTĀLISKUMS PVS/ PVA SISTĒMĀ

#### 3.4.1. PVS kristāliskums plēvēs bez PVA

PVS ir kristalizēties spējīgs polimērs un kristalizējoties sasniedz pietiekami lielu kristāliskuma pakāpi  $K_{KR}$  — kristāliskās fāzes tilpuma attiecību pret kopējo polimēra tilpumu [213].

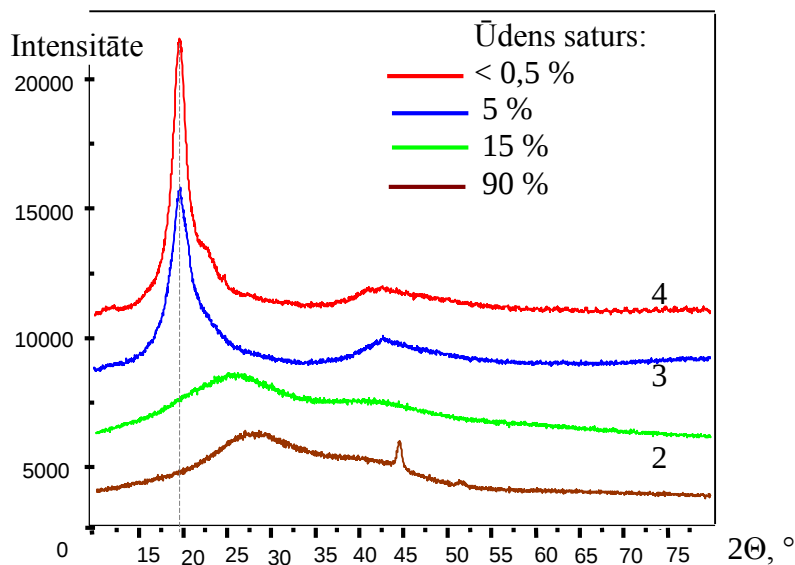
Darbā izmantotas polimēru plēves, kas veidotas no ūdens sistēmas, pakāpeniski samazinot ūdens saturu.

Vispirms nepieciešams noskaidrot kā, samazinoties ūdens koncentrācijai, notiek PVS kristalizācija un kādas  $K_{KR}$  vērtības tiek sasniegtas bez PVA daļiņu klātbūtnes.

Šim nolūkam izmantotas vairākas atšķirīgas metodes: rentgenstaru difraktometrija [214, 215], IS spektroskopija [216], blīvuma mērījumi (hidrostatiskās svēršanas metode) [217] un diferenciālā skenējošā kalorimetrija (DSC) [218, 219].

Svarīgi konstatēt, pie kāda ūdens satura PVS šķīduma žūšanas laikā sāk veidoties PVS kristāliskā fāze. Vienīgā metode, kas varētu būt piemērota kristāliskās fāzes noteikšanai PVS šķīdumā ir rentgenstaru difraktometrija.

3.4.1. attēlā ir parādītas rentgenstaru difraktogrammas PVS plēvēm ar dažādu ūdens saturu. Kā redzams, kristāliskai fāzei raksturīgais pīķis  $2\theta = 19^\circ$  [220], žāvējot istabas temperatūrā, parādās tikai pie pietiekami maza ūdens satura (ūdens saturs  $< 15\%$ ) — 3. un 4. paraugs. Žāvējot plēvi 24 st.  $105^\circ\text{C}$  temperatūrā (ūdens saturs  $< 0,5\%$ ), 4. paraugs, pīķa  $2\theta = 19^\circ$  intensitāte palielinās.



3.4.1 att. Žūstoša PVS slāņa rentgenstaru difraktogrammas pie dažāda ūdens satura

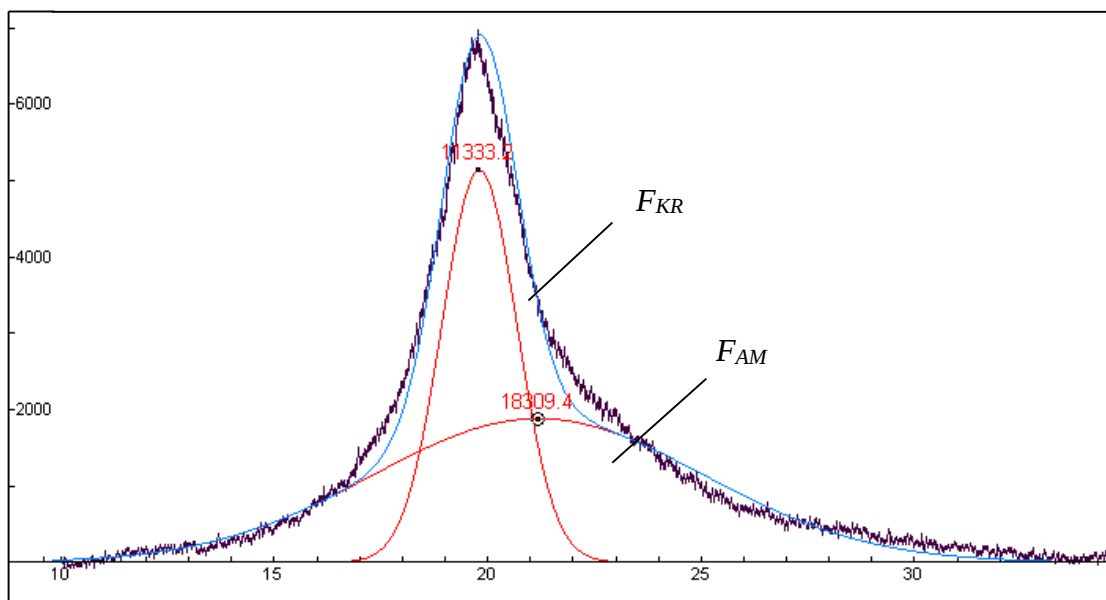
Izmantojot rentgenstaru difraktofgrammas [213, 214] (skat. 3.4.2. att.), tika aprēķināta 3. un 4. parauga kristāliskuma pakāpe  $K_{KR}$  (3.4.1. vdj.):

$$K_{KR} = \frac{F_{KR}}{F_{KR} + F_{AM}} \cdot 100\% \quad (3.4.1)$$

kur:  $F_{KR}$  — kristāliskai fāzei atbilstošais pīķa laukums;

$F_{AM}$  — amorfai fāzei atbilstošais pīķa laukums.

$F_{KR}$  un  $F_{AM}$  vērtības tika noteiktas ekstrahējot pēc speciālas programmas (*FITYK-093*) amorfai un kristāliskai fāzei atbilstošos pīķus (sarkanās līnijas, 3.4.2. att.) no kopīgā pīķa (zilā līnija, 3.4.2. att.).



3.4.2. att. PVS 3.parauga rentgenstaru difraktogramma

3.4.1. tabula

PVS 3. un 4. parauga pīķu laukumu un kristāliskuma pakāpes vērtības

| Paraugs | Mitruma saturs, % | $F_{KR}$ ,<br>nos. vienības | $F_{AM}$<br>nos. vienības | $K_{KR}$ , % |
|---------|-------------------|-----------------------------|---------------------------|--------------|
| 3       | 5                 | 11 333                      | 18 309                    | 38           |
| 4       | 0,5               | 12 480                      | 20 749                    | 38           |

Kā redzams, aizvadot ūdeni no PVS šķīduma istabas temperatūrā, pie ūdens satura 5 % tiek sasniegta ievērojama kristāliskuma pakāpe, kas tuva no kausējuma iegūtu PVS paraugu kristāliskuma pakāpei.

Žāvējot 105 °C. PVS kristāliskuma pakāpe nemainās (skat. 3.4.1. tab.).

Iegūto PVS plēvju kristāliskuma pakāpes tika noteiktas arī ar IS spektroskopijas (FTIR) metodi.

PVS svarīgāko funkcionālo grupu FTIR absorbcijas joslu viļņu garumu vērtības ir apkopotas 3.4.2. tabulā (tās labi sakrīt ar [221] darbā minētajām).

3.4.2. tabula

PVS funkcionālo grupu absorbcijas joslu viļņu garumi

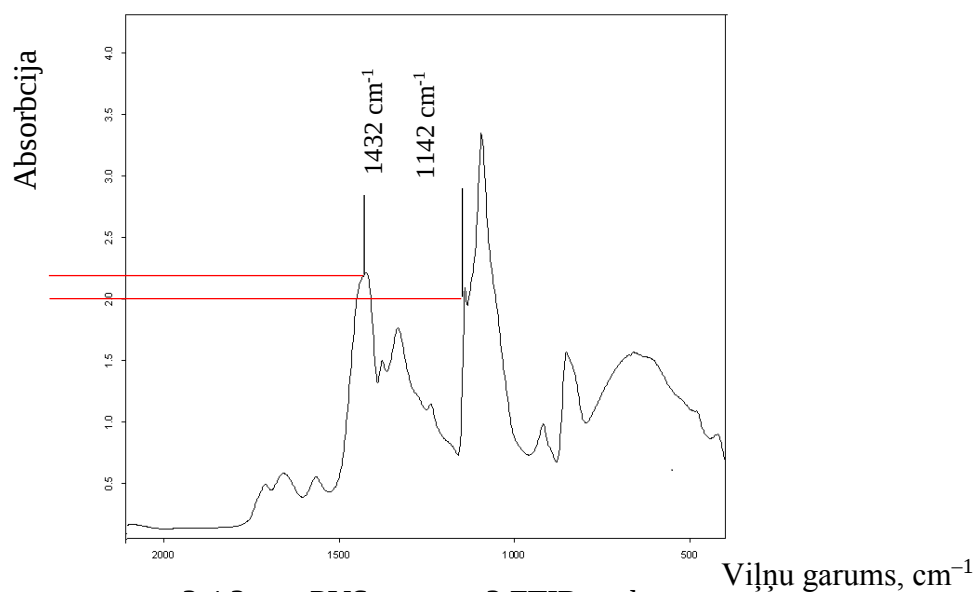
| <b>Funkcionālās grupas<br/>svārstības</b> | <b>Viļņa skaitļa vērtības no<br/>literatūras avota [221], cm<sup>-1</sup></b> | <b>Viļņa skaitļa vērtības<br/>iegūtajos spektros, cm<sup>-1</sup></b> |
|-------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| OH valences svārstības                    | 3340                                                                          | 3339                                                                  |
| CH <sub>2</sub> valences svārstības       | 2942                                                                          | 2942                                                                  |
| CH <sub>2</sub> šķērveida svārstības      | 1430                                                                          | 1432                                                                  |
| C-C un C-O-C valences<br>svārstības       | 1141                                                                          | -                                                                     |
| C=O valences svārstības                   | 1096                                                                          | 1094                                                                  |
| CH <sub>2</sub> svārstību svārstības      | 916                                                                           | 918                                                                   |
| C-C valences svārstības                   | 850                                                                           | 851                                                                   |

FTIR spektri tika izmantoti PVS plēvju kristāliskuma pakāpes noteikšanai. Kristāliskuma pakāpes aprēķiniem ir izmantota kristāliskai un amorfai fāzei atbilstošo pīķu absorbcijas intensitāšu attiecība (3.4.2. v.dj.). Kristāliskai fāzei atbilst absorbcijas josla pie 1142 cm<sup>-1</sup>, amorfai fāzei pie 1432 cm<sup>-1</sup> [220].

$$K_{KR} = \frac{A_{KR}}{A_{KR} + A_{AM}} \quad (3.4.2.)$$

kur:  $A_{KR}$  — kristāliskās fāzes absorbcija (pie 1142 cm<sup>-1</sup>);

$A_{AM}$  — amorfās fāzes absorbcija (pie 1432 cm<sup>-1</sup>).



3.4.3. att. PVS parauga 3 FTIR spektrs

3.4.3. att. ir parādīts PVS plēves 3.parauga FTIR spektrs. Joslu  $1142\text{ cm}^{-1}$  un  $1432\text{ cm}^{-1}$  absorbcijas vērtības un aprēķinātās kristāliskuma pakāpes vērtības ir dotas 3.4.3. tabulā. Pīķu absorbcijas intensitāšu iegūšanai tika izmantota datorprogramma *OPUS*.

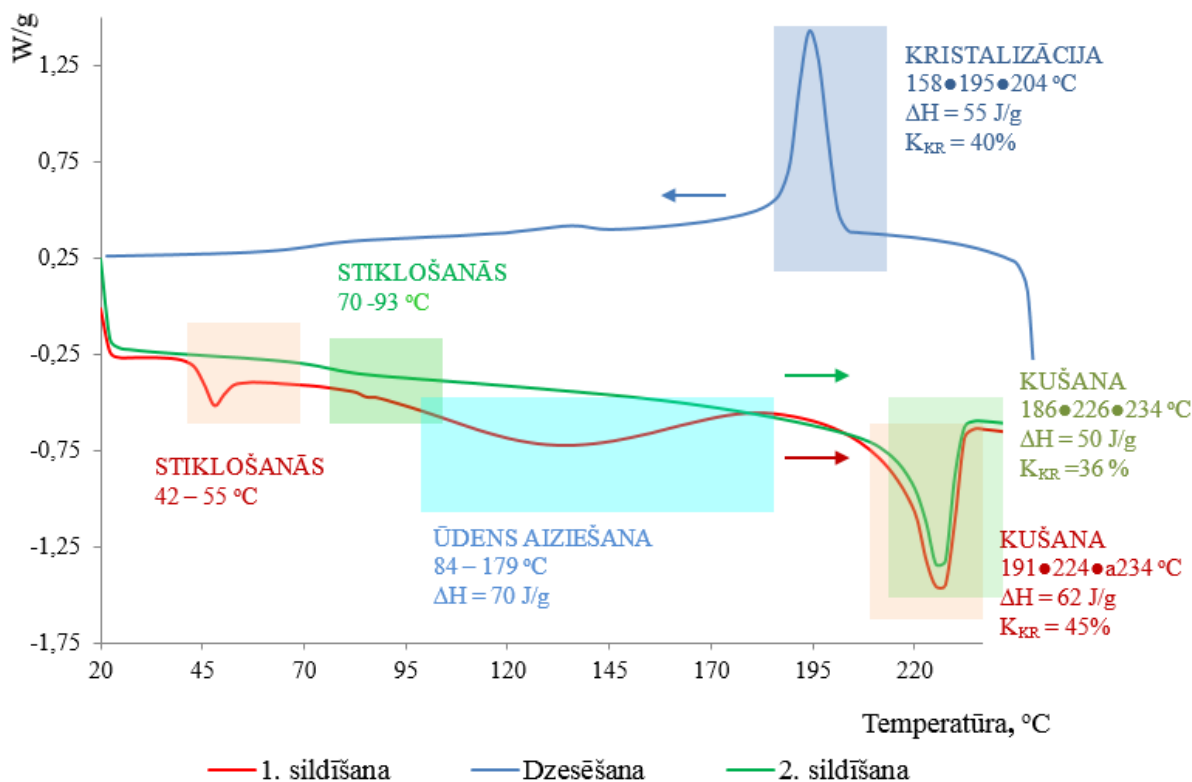
3.4.3. tabula

PVS plēves (3.paraugs) absorbcijas un kristāliskuma pakāpes vērtības

| Absorbance, units     |                       | $K_{KR}, \%$ |
|-----------------------|-----------------------|--------------|
| $1142\text{ cm}^{-1}$ | $1432\text{ cm}^{-1}$ |              |
| 2,089                 | 2,204                 | 49           |

PVS kristāliskuma novērtēšanai izmantojām arī blīvuma mērījumus.

Kristāliskuma pakāpes aprēķināšanai izmantojām pilnīgi kristāliska ( $\rho_{PVS\ c}$ ) un pilnīgi amorfa ( $\rho_{PVS\ a}$ ) PVS blīvumu vērtības. Darbā [217] dotas sekojošas blīvumu vērtības: 100 % kristāliskam PVS  $\rho_{PVS\ c} = 1,345\text{ g/cm}^3$  un 100 % amorfam PVS  $\rho_{PVS\ a} = 1,269\text{ g/cm}^3$ .



3.4.4. att. PVS plēves parauga DSC termogrammas sildīšanas un dzesēšanas režīmos  
( $dT/dt = 10^\circ\text{C}/\text{min}$ )

Iegūtā kristāliskuma pakāpes vērtība — 32 %

PVS kristāliskuma pakāpi aprēķinājām arī izmantojot DSC metodi.

PVS plēves parauga DSC termogrammas parādītas 3.4.4. attēlā.

PVS paraugs sildīšanas režīmā uzrāda plašu izplūdušu endotermisku pīķi temperatūru intervālā 84–179 °C, kas raksturo saistītā ūdens aizvadišanas procesu. Izejot no šī procesa siltuma efekta (70 J/g) un ūdens iztvaikošanas siltuma vērtības (2270 J/g, [2]) aprēķinātais aizejošā saistītā ūdens daudzums ir ~ 3 %.

Sildot PVS paraugu, tālāk vērojams izteikts endotermisks kušanas pīķis temperatūru intervālā 191–234°C, ar maksimumu 224 °C (skat. 3.4.4. att.).

Sekojošā dzesēšanas ciklā vērojams eksotermisks PVS kristāliskuma pīķis, kas, salīdzinot ar kušanas pīķi, nobīdīts zemāku temperatūru intervālā (158–204 °C, maksimums pie 195 °C).

Otrajā sildīšanas ciklā notiek atkārtota kušana tajā pašā temperatūru intervālā kā pirmā.

Minēto procesu siltuma efekta  $\Delta H$  vērtības maz atšķiras un ir atbilstoši 62, 55 un 50 J/g; pēc tām aprēķinātās kristāliskuma pakāpes (3.4.3. vdj.) vērtības atbilstoši: 45, 40 un 36 %.

$$K_{KR} = \frac{\Delta H}{\Delta H_{PVS}} 100 \% \quad (3.4.3.)$$

kur  $\Delta H_{\text{PVS}}$  — pilnīgi kristāliska PVS siltuma efekts, J/g.

PVS kristāliskuma pakāpes  $K_{\text{KR}}$  vērtības, kas noteiktas ar atšķirīgām metodēm, apkopotas 3.4.4. tabulā.

3.4.4. tabula

Ar dažādām metodēm noteiktu PVS kristāliskuma pakāpju vērtību  
salīdzinājums

| Metode                       | $K_{\text{KR}}$ , % | Termiskā priekšvēsture                                 |
|------------------------------|---------------------|--------------------------------------------------------|
| DSC                          | 45                  | Paraugs atrodas 17 min temperatūru intervālā 20–190 °C |
| IS spektroskopija            | 49                  | Paraugs atrodas 20°C temperatūrā                       |
| Rentgenstaru difraktometrija | 38                  |                                                        |
| Blīvuma mērījumi             | 32                  |                                                        |

Izmantojot kristāliskuma noteikšanai DSC metodi, pētāmā parauga termiskā priekšvēsture principiāli atšķiras. Līdz kušanas temperatūras intervālam paraugs, pretēji pārējiem, pietiekami ilgi atrodas paaugstinātā temperatūrā (< 190 °C, 17 minūtes). Šajā laikā varētu notikt makromolekulu sakārtošanās un būtiska kristāliskuma pakāpes palielināšanās. Taču, kā redzams, tas nenotiek.

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

Tā kā PVS kristāliskuma pakāpe nepārsniedz 50 %, uz PVS termogrammām labi saskatāma polimēra amorfās fāzes stiklošanas pāreja. Pirmajā sildīšanas ciklā tā notiek temperatūru intervālā: 42–55 °C, ar pārliekumu 48 °C, otrajā sildīšanas ciklā 70–93 °C, ar pārliekumu 82 °C, kas ir tipiski PVS.

Pazeminātais PVS stiklošanās temperatūras intervāls, kuru konstatē pirmajā sildīšanas ciklā, izskaidrojams ar ūdens plastificējošo ietekmi.

### 3.4.2. PVS kristāliskums PVS/PVA sistēmā

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

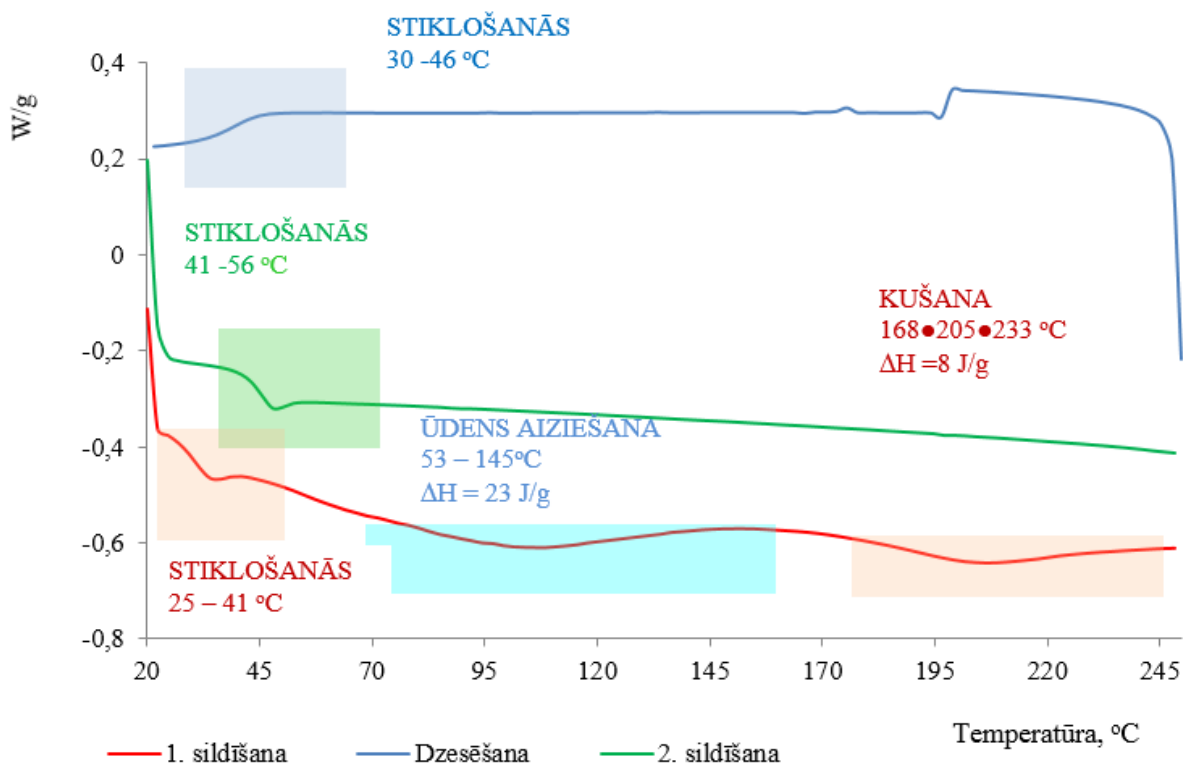
Tīra PVS DSC termogrammas un no tām noteiktās kristāliskuma pakāpes vērtības jau aprakstītas (skat. 3.4.1. nodaļu.).

Ir iegūtas un analizētas arī tīra PVA termogrammas.

Amorfā PVA termogramma sildīšanas režīmā (skat. 3.4.5. att.), uzrāda stiklošanās pāreju intervālā: 25–41 °C, ar pārliekumu pie 32 °C.

Sekojošā dzesēšanas režīmā PVA stiklošanās pāreja novērojama nedaudz augstāku temperatūru intervālā: 30–46 °C, ar pārliekumu pie 39 °C, un, atkārtoti sildot, temperatūru intervālā: 41–56 °C, ar pārliekumu pie 48 °C.

Arī PVA satur saistīto ūdeni (skat. endotermisko pīķi). Tā kā PVA nesatur hidroksilgrupas, salīdzinot ar PVS, saistītā ūdens daudzums ir mazāks ~ 1 % ( $\Delta H = 23 \text{ J/g}$ ), un tas tiek aizvadīts ievērojami zemāku temperatūru intervālā (53–145 °C);.



3.4.5. att. PVA plēves parauga DSC termogrammas sildīšanas un dzesēšanas režīmos  
( $dT/dt = 10^\circ\text{C/min}$ )

PVA termogrammā vērojams vēl viens endotermisks pīķis temperatūru intervālā 168–233 °C. Visticamāk tas saistīts ar PVA suspensiju veidojošo piedevu iztvaikošanu vai termisko sadalīšanos.

Novērotais nelielais stiklošanās temperatūras pieaugums atkārtotā sildīšanas ciklā, liecina, ka PVA struktūra, kas izveidojusies ietvaicējot PVA ūdens suspensiju, paaugstinātā temperatūrā nedaudz sakārtojas, gan aizejot saistītajam ūdenim, gan, iespējams, notiekot suspensijas daļiņu pilnīgākai koalescencei.

PVS/PVA maisījumu termogrammās komponentu stiklošanās pārejas atsevišķi neparādās (skat. 3.4.6. att.). Maisījumiem ar lielu PVS saturu vērojama polivinilspirtam raksturīgā stiklošanās pāreja. Savukārt, maisījumiem ar palielinātu PVA saturu — polivinilacetāta stiklošanās pāreja.

Kā redzams no iegūtajām, termogrammām, PVA daļiņu klātbūtne ietekmē PVS kristāliskumu. Palielinoties PVA saturam maisījumā, būtiski samazinās PVS kušanas sākuma temperatūra  $T_{\text{kuš S}}$ , kušanas maksimuma temperatūra  $T_{\text{kuš max}}$  un kristāliskuma pakāpe  $K_{\text{KR}}$  (skat. 3.4.5. tabulu).

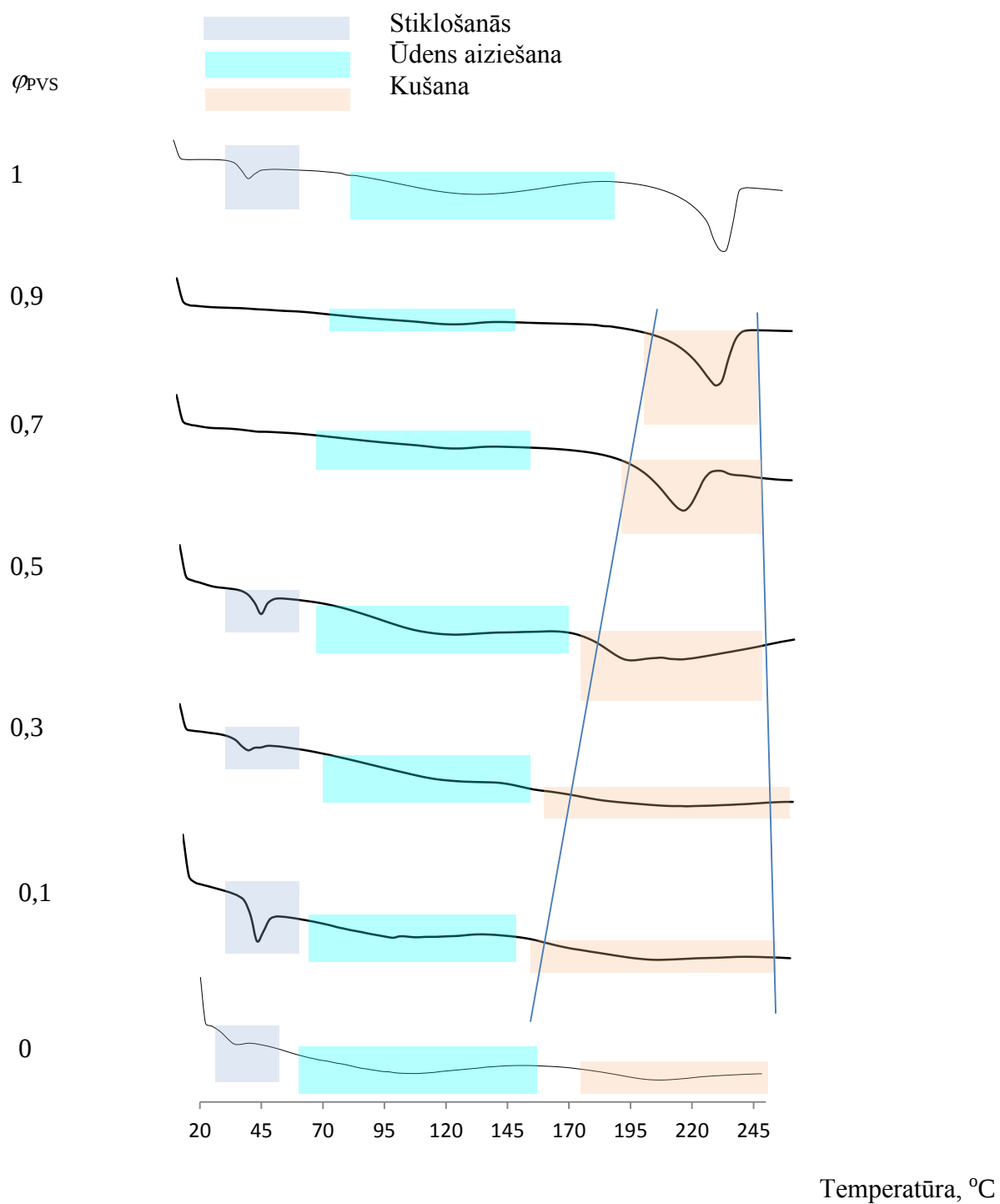
3.4.5. tabula

PVS kušanas raksturlielumi PVS/PVA maisījumos

| $\phi$ PVA | Kušanas temperatūra, °C |                      |                    | Kušanas<br>siltums, $\Delta H$<br>J/g | $K_{\text{KR}}$ , % |
|------------|-------------------------|----------------------|--------------------|---------------------------------------|---------------------|
|            | $T_{\text{kuš S}}$      | $T_{\text{kuš max}}$ | $T_{\text{kuš B}}$ |                                       |                     |
| 0          | 191                     | 224                  | 234                | 62                                    | 45                  |
| 0,1        | 180                     | 222                  | 232                | 46                                    | 33                  |
| 0,3        | 172                     | 209                  | 220                | 39                                    | 28                  |
| 0,5        | 160                     | 187                  | 248                | 30                                    | 22                  |

$T_{\text{kuš S}}$ ,  $T_{\text{kuš max}}$ ,  $T_{\text{kuš B}}$  — attiecīgi sākuma, maksimālās un beigu kušanas temperatūras vērtības;

$\Delta H$  — kušanas īpatnējais siltums ;  $\Delta H^*$  — PVS kušanas īpatnējais siltums

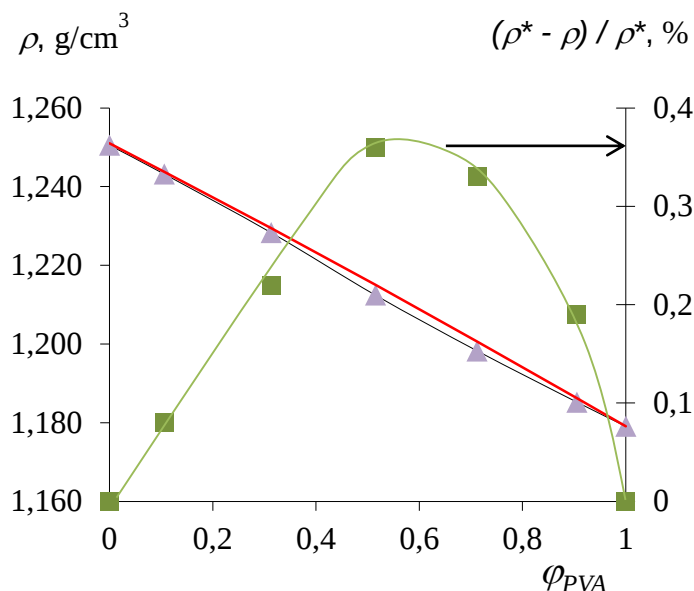


3.4.6. att. PVS, PVA un PVS/PVA kompozītu plēvju DSC termogrammas

1. sildīšanas režīmā ( $dT/dt = 10\text{ °C/min}$ )

PVS kristāliskuma novērtēšanai izmantojām arī PVS/PVA sistēmu blīvuma noteikšanu ar hidrostatiskās svēršanas metodi (skat. 2.3.11. nodaļu).

Eksperimentāli noteiktās blīvuma  $\rho$  vērtības atkarībā no sistēmas sastāva ( $\phi_{PVA}$ ) ir parādītas 3.4.7. attēlā.



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

Eksperimentāli noteiktās  $\rho$  vērtības ir nedaudz mazākas par atbilstošajām blīvuma vērtībām, kas aprēķinātas, izejot no aditivitātes sakarības (3.4.4. vdj.):

$$\rho^* = \rho_{PVS} \cdot \phi_{PVS} + \rho_{PVA} \cdot \phi_{PVA} \quad (3.4.4.)$$

Lielāko relatīvo, eksperimentāli noteikto blīvuma vērtības novirzi no aditīvās  $(\rho^* - \rho) / \rho^*$  uzrāda maisījumi ar PVS saturu  $\phi_{PVS} = 0,3 - 0,5$ . Šī novirze nepārsniedz 0,4 %.

Visticamāk nevienādības  $\rho < \rho^*$  cēlonis ir tas, ka PVA daļiņu virsmas ietekmē samazinās PVS kristāliskuma pakāpe. Tā rezultātā samazinās  $\rho_{PVS}$  vērtība:

No eksperimentāli iegūtajām blīvuma vērtībām tika aprēķināta PVS kristāliskuma pakāpe kompozītā [217, 222, 223].

Kristāliskuma pakāpes aprēķināšanai izmanto pilnīgi kristāliska ( $\rho_{PVS c}$ ) un pilnīgi amorfa ( $\rho_{PVS a}$ ) PVS blīvumu vērtības (skat. 3.4.1. nodaļu).

Tā kā kompozīta paraugi satur ūdeni, tad sākumā tika aprēķināts kompozīta blīvums bez ūdens [217] (3.4.5. vdj.):

$$\rho_{KOMP s} = \frac{W_{POL} \cdot \rho_{KOMP} \cdot \rho_{H_2O}}{\rho_{H_2O} - \rho_{KOMP} + W_{POL} \cdot \rho_{KOMP}} \quad (3.4.5.)$$

kur  $\rho_{KOMP\ s}$  — kompozīta blīvums bez ūdens, g/cm<sup>3</sup>;

$\rho_{KOMP}$  — ūdeni saturoša kompozīta blīvums, g/cm<sup>3</sup>;

$W_{POL}$  — polimēra daudzums kompozītā, masas procentos;

$\rho_{H_2O}$  — ūdens blīvums, g/cm<sup>3</sup>.

PVS blīvumu  $\rho_{PVS}$  kompozītā aprēķina no aditivitātes (3.4.6. vdj.):

$$\rho_{PVS} = \frac{\rho_{KOMP\ s} - \varphi_{PVA} \cdot \rho_{PVA}}{\varphi_{PVS}} \quad (3.4.6.)$$

kur  $\rho_{PVA}$  — PVA blīvums, g/cm<sup>3</sup>;

PVS kristāliskuma pakāpe  $K_{KR}$  kompozītā ir vienāda ar [217] (3.4.7. vdj.):

$$K_{KR} = \frac{\rho_{PVS} \cdot \rho_{PVS\ c} - \rho_{PVS\ a} \cdot \rho_{PVS\ c}}{\rho_{PVS} \cdot \rho_{PVS\ c} - \rho_{PVS\ a} \cdot \rho_{PVS\ a}} \quad (3.4.7.)$$

Aprēķinātās kompozīta blīvuma, PVS blīvuma un kristāliskuma pakāpes vērtības ir apkopotas 3.4.6. tabulā.

3.4.6. tabula

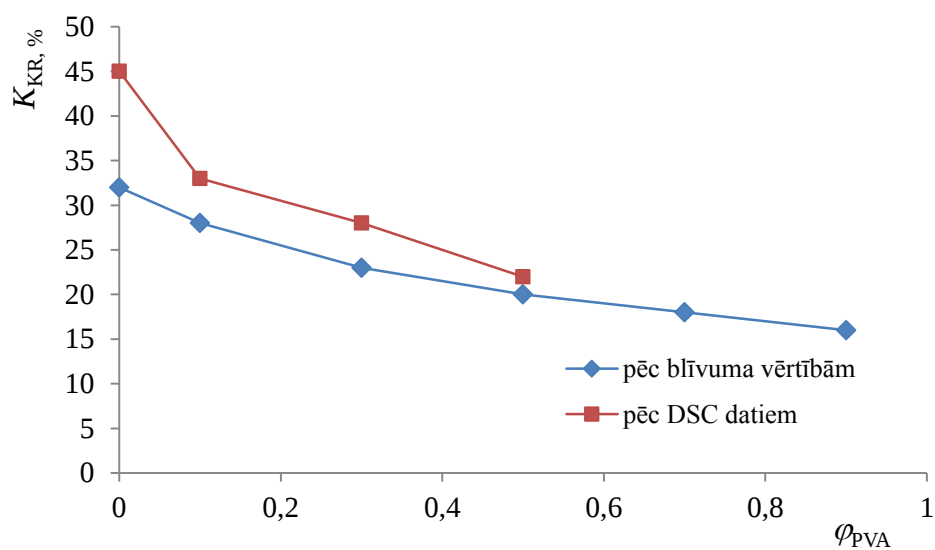
Kompozīta blīvuma, PVS blīvuma un kristāliskuma pakāpes vērtības

|                                                   | $\varphi_{PVA}$ |      |      |      |      |      |
|---------------------------------------------------|-----------------|------|------|------|------|------|
|                                                   | 0               | 0,1  | 0,3  | 0,5  | 0,7  | 0,9  |
| Kompozīta blīvums, g/cm <sup>3</sup>              | 1,25            | 1,24 | 1,23 | 1,21 | 1,20 | 1,19 |
| Kompozīta blīvums, bez ūdens, g/cm <sup>3</sup>   | 1,29            | 1,28 | 1,26 | 1,24 | 1,22 | 1,20 |
| PVS komponentes blīvums, g/cm <sup>3</sup>        | 1,29            | 1,29 | 1,29 | 1,28 | 1,28 | 1,28 |
| PVS komponentes kristāliskuma pakāpe $K_{KR}$ , % | 32              | 28   | 23   | 20   | 18   | 16   |

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

Visticamāk, PVS kristāliskuma pakāpi kompozītā ietekmē nesakārtotais PVS<sup>a</sup> makromolekulu aizsargslānis uz PVA daļiņu virsmas (skat. 1.3.2. nodaļu).

Tā PVS makromolekulu daļa, kas veido difūzo slāni PVS<sup>a</sup>/PVS nekristalizējas. Palielinoties  $\varphi_{PVA}$  vērtībai, pieaug difūzā slāņa tilpuma daļa, un tā rezultātā samazinās atlikusī, kristalizēties spējīgā PVS daļa (skat. 3.4.8. att.).



3.4.8. att. PVS kristāliskuma pakāpes  $K_{KR}$  ( $\phi_{PVS}$ ) PVS/PVA kompozītos atkarība no PVA tilpuma daļas kompozītā  $\phi_{PVA}$ .

Tīrs PVS, kristalizējoties no ūdens šķīduma (ūdenim iztvaikojot istabas temperatūrā) un kristalizējoties no kausējuma, sasniedz praktiski vienādu kristāliskuma pakāpi.

PVS/PVA kompozītos PVS kristāliskuma pakāpe samazinās ar PVA satura palielināšanos, jo pieaug PVS makromolekulu daļa, kas veido nesakārtotu difūzo slāni.

### 3.5. PVS/PVA SISTĒMU PLĒVJU STIPRĪBAS-DEFORMĀCIJAS ĪPAŠĪBAS. PVS UN PVA ADHĒZIJAS MIJEDARBĪBAS NOVĒRTĒJUMS

#### 3.5.1. PVS/PVA sistēmu plēvju stiprības-deformācijas īpašības

PVS/PVA sistēmu plēvju stiprības-deformācijas īpašības tika pētītas stiepes režīmā (skat. 2.3.2. nodaļu).

Plēves veida komponentu (PVS un PVA), kā arī maisījumu raksturīgas stiepes sprieguma-deformācijas ( $\sigma(\varepsilon)$ ) līknes dotas 3.5.1. attēlā.

Kā redzams, komponentu  $\sigma(\varepsilon)$  līkņu raksturs (skat. 3.5.1. att.) un atbilstošie raksturlielumi (3.5.1. tabula) būtiski atšķiras.

3.5.1. tabula

PVS un PVA stiprības-deformācijas raksturlielumi stiepes režīmā

| Raksturlielums                                              | PVS  | PVA* |
|-------------------------------------------------------------|------|------|
| Elastības modulis $E$ , GPa                                 | 2,3  | 0,30 |
| Stiepes robežspriegums $\sigma_B$ , MPa                     | 42   | 11   |
| Relatīvais trūkšanas pagarinājums brīdī $\varepsilon_B$ , % | 0,32 | 3,48 |

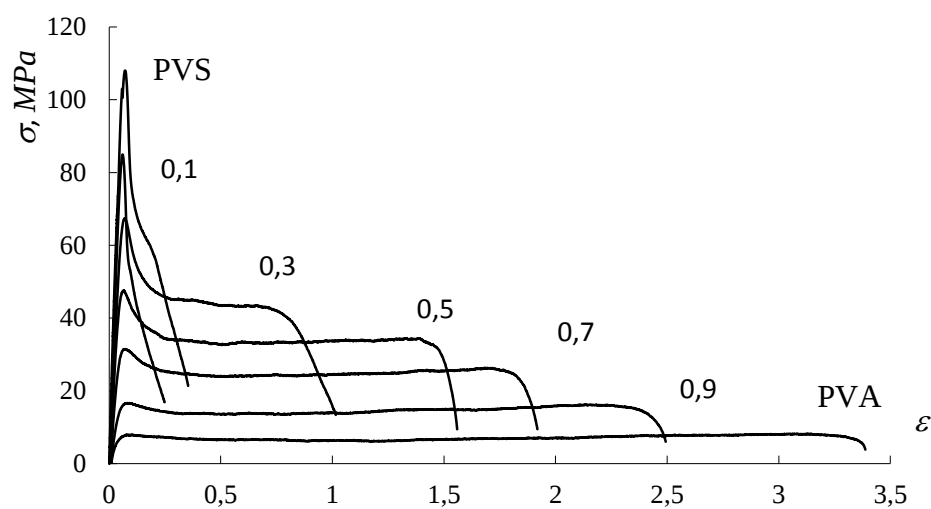
\*— Plastifikators butilbenzilftalāts, 10 %.

PVS plēves, stiepjot eksperimenta temperatūrā (25°C), deformējas kā tipisks daļēji kristālisks stiklveida polimērs (pietiekami liela PVS amorfā daļa atrodas stiklveida stāvoklī, starp stiklošanās temperatūru  $T_{ST} = 85^\circ\text{C}$  un trausluma temperatūru  $T_{TR} = 10^\circ\text{C}$  [224]). Uz  $\sigma(\varepsilon)$  līknes saskatāms  $\sigma$  vērtības maksimums, kuram seko stiklveida polimēriem raksturīgais piespiedu elastības apgabals [225].

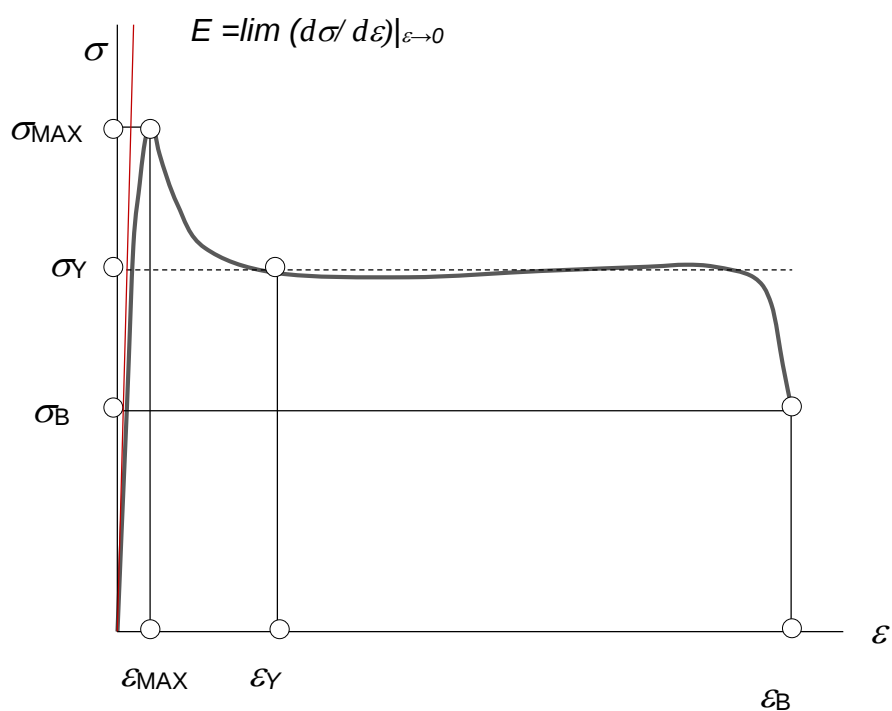
Plastificēta PVA plēves deformējas kā superelastīgs polimērs (plastificēta PVA stiklošanās temperatūra ir 32°C, noteikta, izmantojot DSC metodi) ar izteiktu tecēšanas sprieguma plato un salīdzinoši zemu tecēšanas sprieguma vērtību, kā arī lielu trūkšanas pagarinājumu.

---

\*Īpaši jāatzīmē, ka PVA stiprības-deformācija rādītāji (tātad arī sakarības  $\sigma(\varepsilon)$  raksturs) ir būtiski atkarīgi no izvēlēta plastifikatora un tā satura, bet PVS — no ūdens satura polimērā, kas darbojas kā plastifikators skat. 1.2.3. nodaļu.



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



3.5.2. att. Raksturīga PVS/PVA sistēmas plēves  $\sigma(\varepsilon)$  līkne stiepē un iegūstamie stiprības-deformācijas raksturlielumi

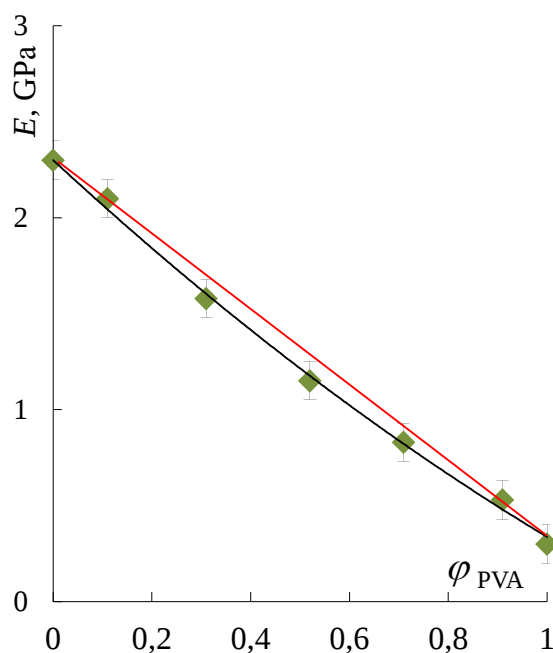
PVS elastības moduļa  $E$  vērtība gandrīz 7 reizes pārsniedz darbā izmantotā plastificētā pilnīgi amorfā PVA elastības moduli. Var pamatoti uzskatīt, ka PVS ir stings, bet plastificēts PVA — izteikti padevīgs.

Stiprības-deformācijas raksturlielumi, kas iegūti no  $\sigma(\varepsilon)$  līknēm, apkopoti 3.5.2. tabulā un shematiski parādīti 3.5.2. attēlā.

3.5.2. tabula

Raksturlielumi, kuri iegūstami no  $\sigma(\varepsilon)$  līknēm stiepē

| Raksturlielums                                                                           | Apzīmējums          | Mērvienība |
|------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|------------|
| Sākuma elastības modulis: $E = \lim (d\sigma/d\varepsilon) _{\varepsilon \rightarrow 0}$ | $E$                 | GPa        |
| Maksimālais spriegums                                                                    | $\sigma_{MAX}$      | MPa        |
| Tecēšanas spriegums                                                                      | $\sigma_Y$          | MPa        |
| Stiprības robežspriegums                                                                 | $\sigma_B$          | MPa        |
| Relatīvā deformācija, kas atbilst $\sigma_{MAX}$                                         | $\varepsilon_{MAX}$ | —          |
| Relatīvā deformācija, kas atbilst tecēšanas sākumam                                      | $\varepsilon_Y$     | —          |
| Relatīvā deformācija sagraušanas brīdī                                                   | $\varepsilon_B$     | —          |



3.5.3. att. PVS/PVA kompozītu sākotnējā moduļa  $E$  atkarība no PVA tilpuma daļas kompozītā  $\phi_{PVA}$ .

Stiepes sākuma elastības modulis  $E = \lim (d\sigma/d\varepsilon)|_{\varepsilon \rightarrow 0}$  raksturo kompozīta sākotnējo pretestību deformācijai apstākļos, kad būtiskas sistēmas struktūras pārvērtības vēl nav notikušas.

Kā varēja gaidīt, kompozīta  $E$  vērtība atrodas starp stingā (PVS) un padevīgā (PVA)  $E$  vērtībām.  $E$  vērtība samazinās ar PVA satura palielināšanos kompozītā: palielinās padevīgākā

komponenta tilpuma daļa stingākā matricā, samazinās stingās matricas tilpuma daļa (skat. 3.5.3. att.).

Iespējams salīdzināt eksperimentālās moduļa  $E$  vērtības ar aditīvām moduļa  $E_{AD}$  vērtībām, kuru atkarību no  $\varphi_{PVA}$  apraksta izteiksme (taisne 3.5.3. attēlā) (3.5.1. vdj.):

$$E_{AD} = E_{PVS} - \Delta E \varphi_{PVA} \quad (3.5.1)$$

kur:  $\Delta E = E_{PVS} - E_{PVA}$ ;

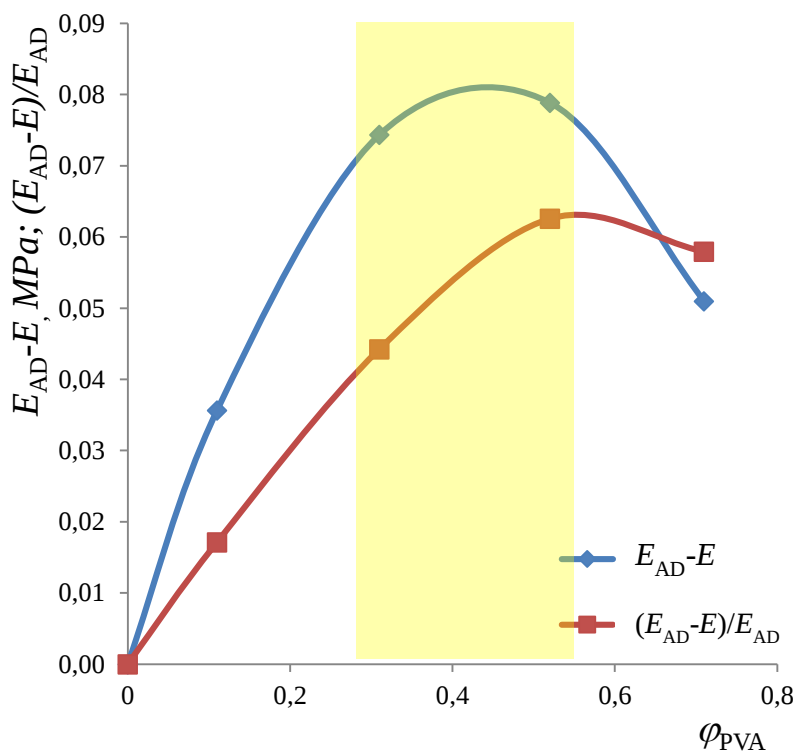
$E_{PVS}$  un  $E_{PVA}$  atbilstoši PVS un PVA komponentu elastības moduļa vērtības.

Atkarību  $E(\varphi_{PVA})$  (ja  $\varphi_{PVA} > 0,1$ ) iespējams apmierinoši aproksimēt ar otrās pakāpes polinoma izteiksmi ( $R^2 = 0,998$ ) (3.5.2. vdj.):

$$E = E_{PVS} - 1,2 \Delta E \varphi_{PVA} + 0,21 \Delta E \varphi_{PVA}^2 \quad (3.5.2.)$$

Eksperimentālās  $E$  vērtības ir mazākas par aditīvajām, taču tuvas.

Starpība  $E_{AD} - E$ , kas aprēķināta, izmantojot 3.5.1. un 3.5.2. vdj., nepārsniedz 7 % (skat. 3.5.4. att.).



3.5.4. att. Starpības  $E_{AD} - E$  un relatīvās starpības  $(E_{AD} - E)/E_{AD}$  atkarība no  $\varphi_{PVA}$

Par iemeslu palielinātai  $E_{AD} - E$  vērtībai visdrīzāk ir nesakārtotie difūzie slāņi ap PVA daļiņām (skat. 1.3.2. nodaļu.), kuru stingums ir mazāks, salīdzinot ar pārējo PVS matricu, un  $E_{AD}$  aprēķināšanā grūti izvērtējams.

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

Izotropisku divkomponentu polimērkompozītu, kura morfoloģija atbilst izolētu daļiņu dispersijai nepārtrauktā matricā (pie minētā, kā redzējām, pieder arī pētāmie PVS/PVA kompozīti, skat. 3.3. nodaļu), deformatīvo elastisko konstanšu aprēķināšanai piedāvāti vairāki modeļi [226-229]. Mēs izmantojām vispāratzīto un plaši lietoto *Kernera* pieeju [230].

Risinot atbilstošās kompozīta elasticitātes robežproblēmas un pielietojot efektīvā viendabīguma enerģētisko kritēriju, *Kerners* [230] ieguva izteiksmes, kas ļauj aprēķināt kompozīta tilpuma moduli  $K$ , kas raksturo materiāla pretestību vienmērīgai trīsasu saspiešanai, kā arī bīdes elastības moduli  $G$ , ja zināmas atbilstošās kompozītā ietilpstošo komponentu  $K$  un  $G$  vērtības un komponentu tilpuma daļa. Savukārt kompozīta stiepes elastības moduļa  $E^*$  vērtību aprēķina kā kompozīta  $K$  un  $G$  vērtību funkciju. Kļūst iespējams salīdzināt aprēķinātās  $E^*$  vērtības ar eksperimentālajām.

Saskaņā ar *Kernera* modeli  $K, G$  un  $E^*$  vērtības iespējams aprēķināt atšķirīgi: vai nu pieņemot, ka viena no komponentēm ir matrica (indekss —  $m$ ), bet otra “pildviela” (iekļauta kompozīta matricā, indekss  $f$ ) vai otrādi (komponenti savstarpēji maina statusu) (3.5.3. un 3.5.4. vdj.):

$$K = K_m + \frac{(K_f - K_m)\phi_f}{1 + (1 - \phi_f) * \frac{K_f - K_m}{K_m + \frac{4}{3} * G_m}} \quad (3.5.3.)$$

$$G = G_m + \frac{(G_f - G_m)\phi_f}{1 + (1 - \phi_f) * (G_f - G_m) \frac{6(K_m + 2G_m)}{5G_m(3K_m + 4G_m)}} \quad (3.5.4.)$$

kur:

$K_m, G_m$  — atbilstoši, matricas komponenta (PVS vai PVA)  $K$  un  $G$  vērtība;

$K_f, G_f$  — atbilstoši, “pildvielas”komponenta (PVA vai PVS)  $K$  un  $G$  vērtība;

$\phi_f$  — “pildvielas” tilpuma daļa.

$K$  un  $G$  vērtības komponentiem aprēķina pēc izteiksmēm (3.5.5.–3.5.8. vdj.):

$$K_{PVA} = E_{PVA}/3(1 - 2 \nu_{PVA}) \quad (3.5.5.)$$

$$K_{PVS} = E_{PVS}/3(1 - 2 \nu_{PVS}) \quad (3.5.6.)$$

$$G_{PVA} = E_{PVA}/2(1 + \nu_{PVA}) \quad (3.5.7.)$$

$$G_{PVS} = E_{PVS}/2(1 + \nu_{PVS}) \quad (3.5.8.)$$

kur:

$E_{PVA}$  un  $E_{PVS}$  — atbilstoši eksperimentālās PVA un PVS stiepes elastības moduļa vērtības:  $E_{PVA} = 0,3 \text{ GPa}$ ,  $E_{PVS} = 2,3 \text{ GPa}$ ;

$\nu_{PVA}$  un  $\nu_{PVS}$  — atbilstoši PVA un PVS Puasona koeficienta vērtības:  $\nu_{PVA} = 0,16$  [231], un  $\nu_{PVS} = 0,44$  [232].

Kompozīta stiepes elastības moduļa  $E^*$  vērtību saskaņā ar *Kernera* modeli aprēķina sekojoši (3.5.9. vdj.):

$$E^* = \frac{9KG}{3K + G} \quad (3.5.9.)$$

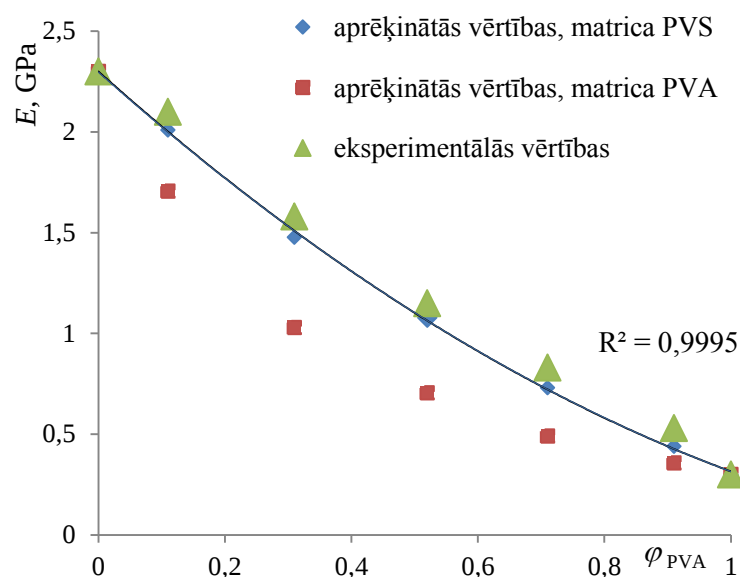
Aprēķinātās moduļu  $G$ ,  $K$  un  $E^*$  vērtības dotas 3.5.3. tabulā:

3.5.3. tabula

Moduļu vērtības

| PVS/PVA<br>tūluma daļas | G, GPa         |                | K, GPa         |                | E*, GPa        |                |
|-------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|                         | matrica<br>PVS | matrica<br>PVA | matrica<br>PVS | matrica<br>PVA | matrica<br>PVS | matrica<br>PVA |
| 1,0/0                   | 0,80           | 0,80           | 6,39           | 6,39           | 2,30           | 2,30           |
| 0,9/0,1                 | 0,71           | 0,62           | 4,03           | 2,21           | 2,01           | 1,71           |
| 0,7/0,3                 | 0,54           | 0,40           | 1,92           | 0,81           | 1,48           | 1,03           |
| 0,5/0,5                 | 0,40           | 0,28           | 1,08           | 0,46           | 1,08           | 0,70           |
| 0,3/0,7                 | 0,32           | 0,20           | 0,57           | 0,28           | 0,80           | 0,49           |
| 0,1/0,9                 | 0,18           | 0,15           | 0,27           | 0,18           | 0,44           | 0,36           |
| 0/1,0                   | 0,13           | 0,13           | 0,15           | 0,15           | 0,30           | 0,30           |

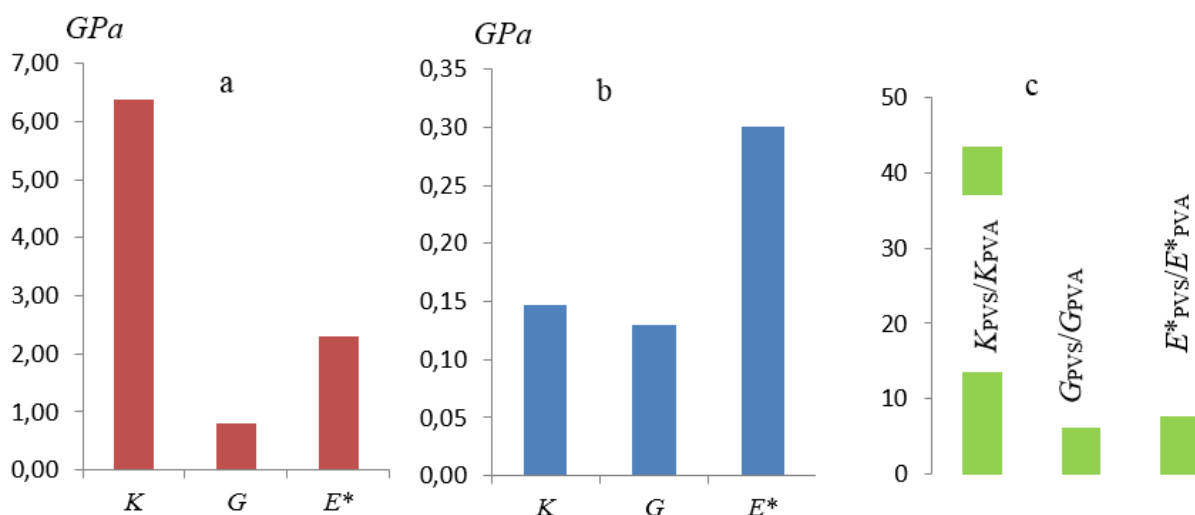
$E^*$  un  $E$  vērtības salīdzinātas 3.5.5. attēlā:



3.5.5. att. Aprēķinātās (*Kernera* modelis) kompozīta stiepes elastības moduļa  $E^*$  vērtības salīdzinājumā ar eksperimentāli noteiktajām elastības moduļa  $E$  vērtībām pie dažāda PVA satura kompozītā ( $\phi_{PVA}$ )

Kā redzams no 3.5.5. attēla, eksperimentālās stiepes elastības moduļa vērtības ir ļoti tuvas aprēķinātajam variantam, ja kompozīta matrica ir PVS. Sakarība  $E^*(\phi_{PVA})$  labi aproksimējama ar otrās pakāpes polinoma izteiksmi ( $R^2 = 0,999$ ) (3.5.9. vdj.).

$$E^* = E_{PVS} - 1,39 \Delta E \phi_{PVA} + 0,41 \Delta E \phi_{PVA}^2 \quad (3.5.9.)$$



3.5.6. att. Komponentu  $K$ ,  $G$  un  $E^*$  vērtības (a — PVS, b — PVA) un relatīvas  $K$ ,  $G$  un  $E^*$  vērtības (c)

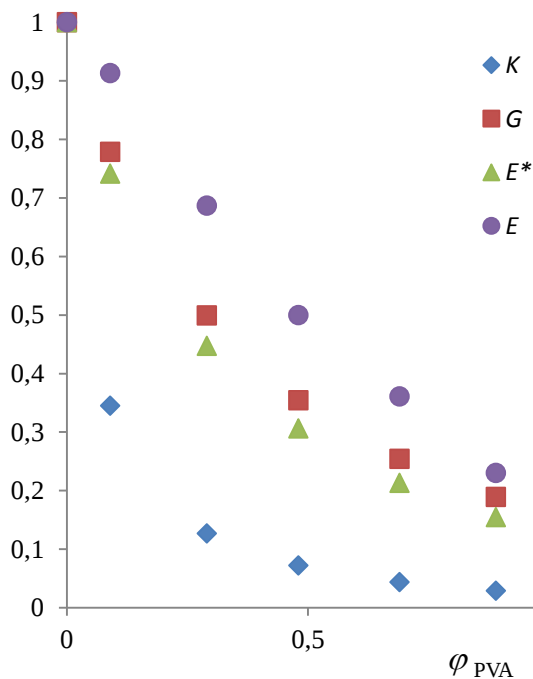
Izteiksmes koeficientu vērtības maz atšķiras no izteiksmes (3.5.2.) koeficientu vērtībām.

Tas ir būtisks neatkarīgs apstiprinājums secinājumam, kas iegūts no sistēmas PVS/PVA morfoloģijas pētījumiem (skat. 3.3. nodaļu), ka PVS kā kompozīta matrica saglabājas visā PVA satura diapazonā.

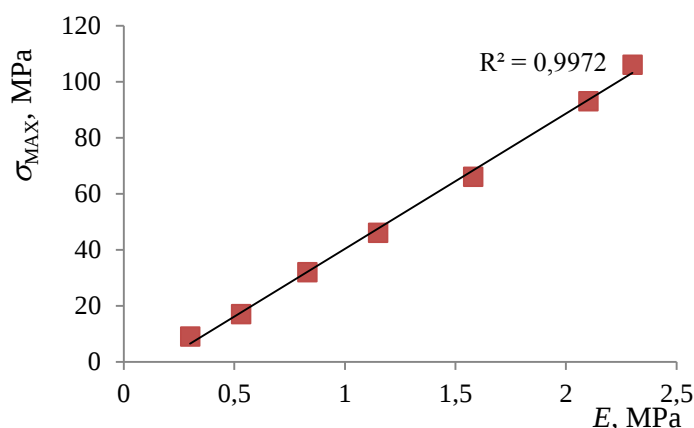
Lietderīgi īpaši pasvītrot kompozīta komponentu atbilstošo elastības moduļu kraso atšķirību (skat. 3.5.3. tab. un 3.5.6. att.).

PVS tilpuma moduļa  $K$  vērtība salīdzinoši ir liela un vairāk kā 40 reizes pārsniedz plastificētā PVS moduļa  $K$  vērtību. Daudzkārt lielākas, salīdzinot ar PVA, ir arī PVS moduļu  $E^*$  un  $G$  vērtības.

Padevīgākā komponenta satura palielināšana kompozītā izraisa būtisku visu moduļu vērtību samazināšanos (skat. 3.5.7. att).  $E^*$  un  $G$  relatīvo vērtību maiņa ir tuva eksperimentāli noteiktā elastības moduļa maiņai. Moduļa  $K$  samazināšanās, pieaugot  $\varphi_{\text{PVA}}$  vērtībai, ir izteiktāka.



3.5.7. att. Kompozīta moduļu relatīvo vērtību ( $K_{\text{KOMP}}/K_{\text{PVS}}$ ,  $G_{\text{KOMP}}/G_{\text{PVS}}$ ,  $E^*_{\text{KOMP}}/E^*_{\text{PVS}}$  un  $E_{\text{KOMP}}/E_{\text{PVS}}$ ) atkarība no PVA komponenta satura kompozītā  $\varphi_{\text{PVA}}$



3.5.8. att.  $\sigma_{\text{MAX}}$  un  $E$  vērtību korelācija

Visu pētīto kompozītu, kā arī izejas komponenta PVS,  $\sigma(\varepsilon)$  līkņu sākuma daļā tiek sasniegts maksimums  $\sigma_{\text{MAX}}$  (skat. 3.5.3. att.), pēc kura seko vairāk vai mazāk straujš sprieguma kritums. Tad, atkarībā no kompozīta sastāva, spriegums samazinās mazāk strauji ( $\varphi_{\text{PVA}} < 0,3$ ), nemainās ( $\varphi_{\text{PVA}} = 0,3\text{--}0,5$ ) vai pat nedaudz pieaug ( $\varphi_{\text{PVA}} > 0,7$ ). Šim  $\sigma(\varepsilon)$  līknes posmam atbilstošo spriegumu nosacīti saucim par tecēšanas spriegumu  $\sigma_Y$ . Pēc šī posma spriegums strauji krīt, paraugs zaudē viengabalainību un sabrūk. Tiek sasniegts stiepes robežspriegums  $\sigma_B$ .

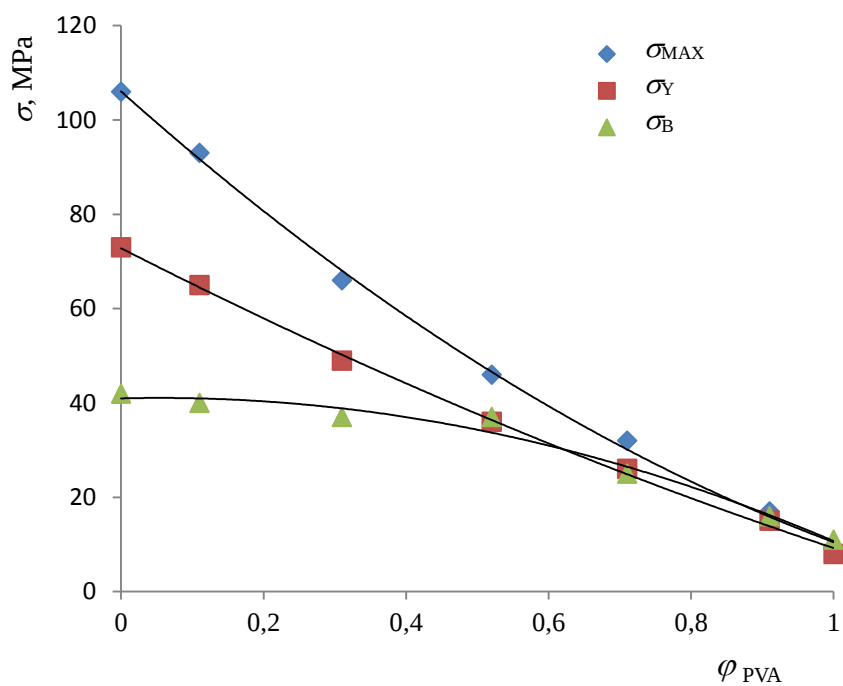
Minēto spriegumu atkarība no kompozīta sastāva parādīta 3.5.9. attēlā.

Sprieguma  $\sigma_{\text{MAX}}$  vērtību nosaka PVS matricas karkass. Tāpēc  $\sigma_{\text{MAX}}$  vērtības praktiski lineāri korelē ar stiepes elastības moduļa  $E$  vērtībām (skat. 3.5.8. att.).

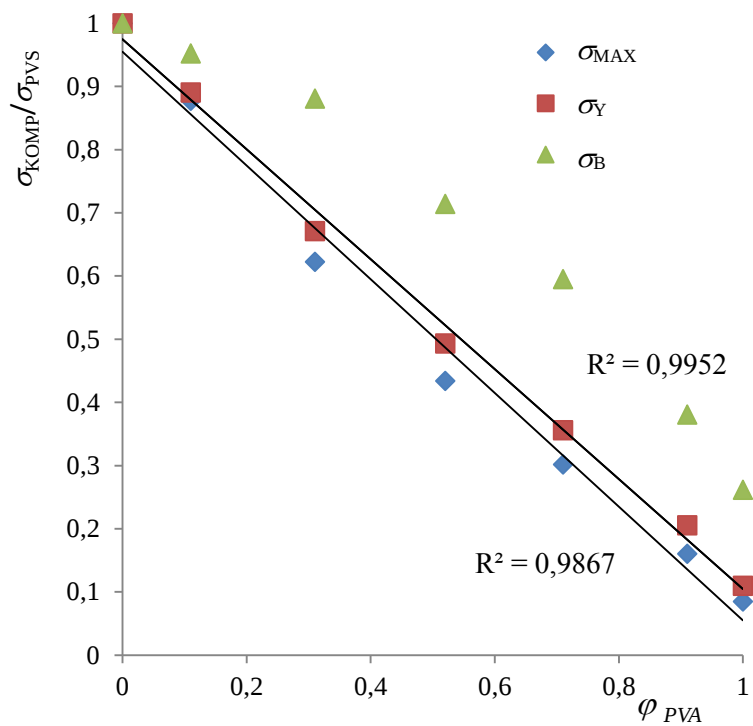
Sasniedzot  $\sigma_{\text{MAX}}$  sākas PVS matricas piespiedu elastības deformācija. Tam atbilstošā relatīvās deformācijas vērtība  $\varepsilon_{\text{MAX}}$  nepārsniedz 0,08 un nav atkarīga no kompozīta sastāva.

Sprieguma kritums līdz  $\sigma_Y$  vērtībām visdrīzāk saistīts ar sprieguma izraisīto PVS makromolekulu „iesaldēto”, saspriego konformāciju atbrīvošanos. Atbilstošā relatīvās deformācijas vērtība  $\varepsilon_Y$  nedaudz aug, palielinoties  $\varphi_{\text{PVA}}$ , un nepārsniedz 0,4 (skat. 3.5.11. att.).

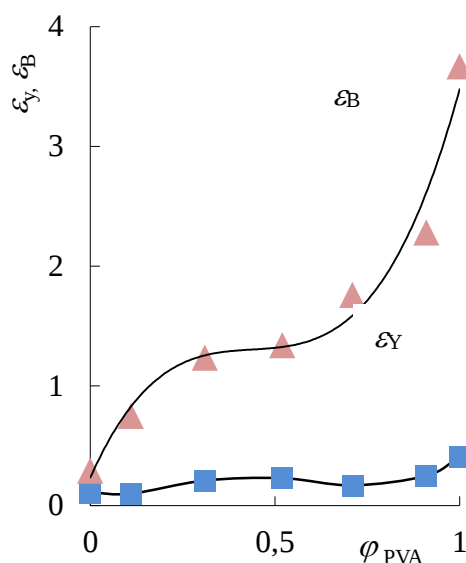
Jo mazāka PVS matricas tilpuma daļa kompozītā, mazāka karkasa efektīvā slodzi nesošā daļa, jo zemākai jābūt  $\sigma_{\text{MAX}}$  un  $\sigma_Y$  vērtībām. Kā redzams (skat. 3.5.10. att.), relatīvās  $\sigma_{\text{MAX}}$  un  $\sigma_Y(\sigma_{\text{KOMP}}/\sigma_{\text{PVS}})$  vērtības pieaugot ar  $\varphi_{\text{PVA}}$  samazinās praktiski lineāri.



3.5.9. att.  $\sigma_{MAX}$ ,  $\sigma_Y$  un  $\sigma_B$  atkarība no PVA tilpuma daļas kompozītā  $\varphi_{PVA}$



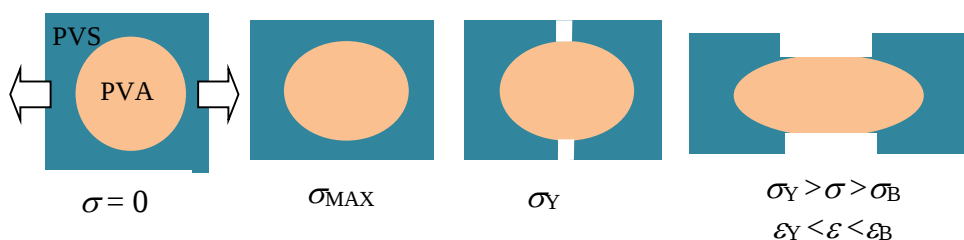
3.5.10. att. Relatīvo sprieguma vērtību ( $\sigma_{KOMP}/\sigma_{PVS}$ ) atkarība no PVA tilpuma daļas kompozītā  $\varphi_{PVA}$



3.5.11. att. Relatīvās deformācijas vērtību atkarība no kompozīta sastāva

Deformējot kompozītu virs  $\varepsilon_Y$  PVS karkass pakāpeniski lokāli sabrūk (vietās, kur tā deformācijas vērtība pārsniedz PVS relatīvo trūkšanas pagarinājumu  $\varepsilon_{BPVS} = 0,29$ ) un deformācijā iesaistās PVA daļiņas, kuru relatīvais trūkšanas pagarinājums ir vairāk kā desmit reizes lielāks,  $\varepsilon_{BPVA} = 3,6$ ). Jo lielāks PVA saturs kompozītā, jo lielāka ir tecēšanas zona uz līknēm  $\sigma(\varepsilon)$ . Kompozīta relatīvais trūkšanas pagarinājums  $\varepsilon_B$  aug (skat. 3.5.11. att).

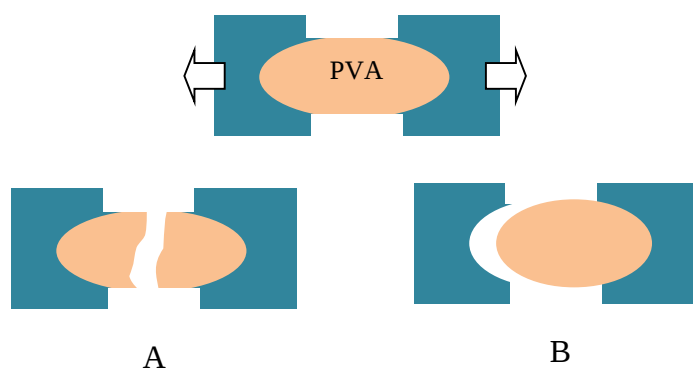
Varam stādīties priekšā vienkāršotu kompozīta deformācijas shēmu (skat. 3.5.12. att).



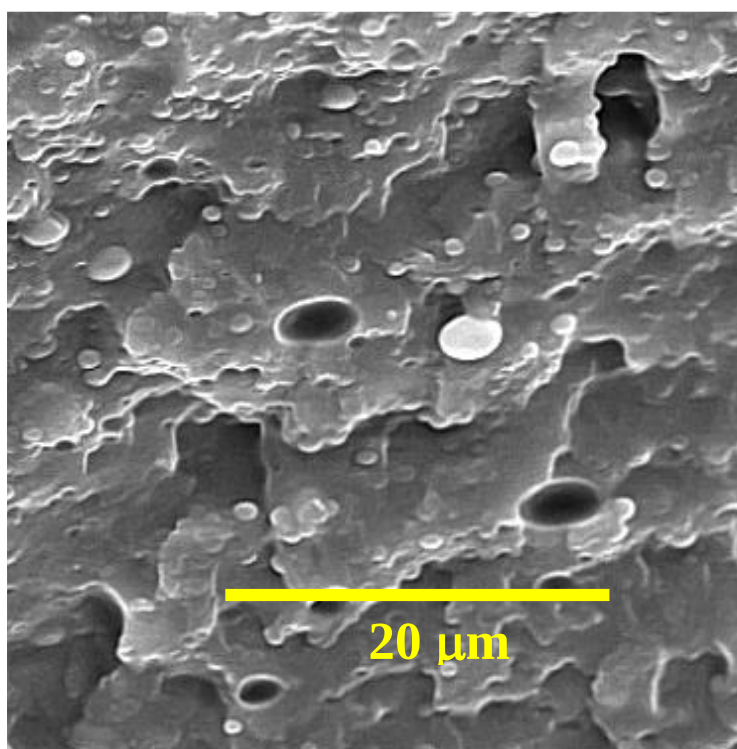
3.5.12. att. Kompozīta deformācijas shēma.

Kompozīts zaudē viengabalainību un sabrūk divējādi (skat. shēmu 3.5.13. att):

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



3.5.13. att. Kompozīta PVS/PVA sabrukuma shēma.



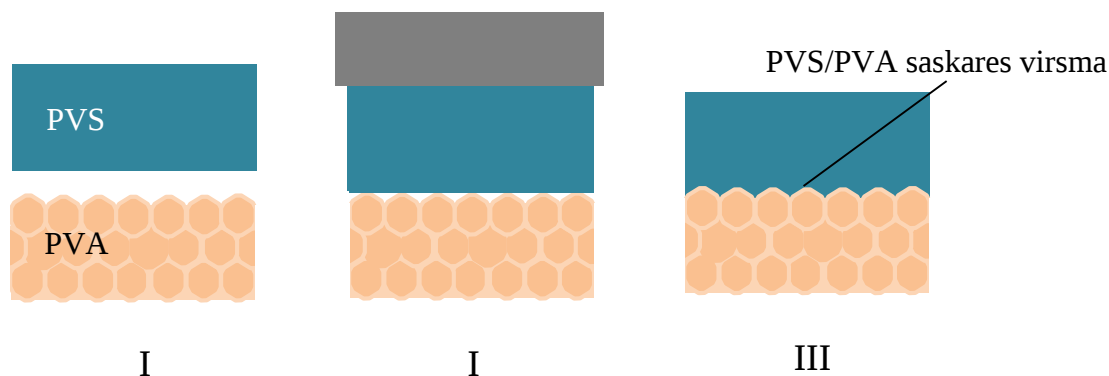
3.5.14. att. Kompozīta PVS/PVA ( $\phi_{PVA} = 0,3$ ) laužuma SEM mikrofotogrāfija (fragments no 3.3.2. att. c)

Lauzuma SEM mikrofotogrāfijā (skat. 3.5.14. att.) skaidri saskatāmas B tipa sabrukuma pēdas. A tipa sabrukumu pietiekami droši saskatīt neizdevās. Šķiet, ka šis sabrukuma tips ir dominējošais. Šajā gadījumā svarīga loma varētu būt PVA daļiņas un PVS matricas adhēzijas mijiedarbībai. Šķita lietderīgi mēģināt kvantitatīvi novērtēt sistēmas PVA/PVS adhēzijas mijiedarbību.

### 3.5.2. PVS un PVA adhēzijas mijiedarbības novērtējums

Izejot no 3.5.1 nodaļā minētiem apsvērumiem, bija svarīgi gūt priekšstatu par PVS matricas un PVA daļiņu savstarpējo adhēzijas saistību. Tā var ietekmēt kompozīta stiprības-deformācijas un sistēmas integritātes (veseluma) zudumu gan kompozīta deformēšanas, gan arī bioloģiskās noārdīšanās procesā.

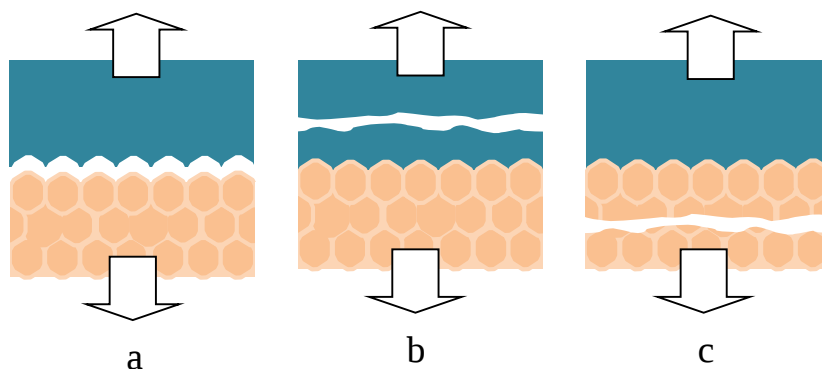
Adhēzijas mijiedarbības PVS/PVA novērtēšanai tika veidoti adhēzijas modeļsavienojumi (skat shēmu 3.5.15. attēlā).



3.5.15. att. Sistēmas PVS/PVA adhēzijas savienojuma veidošanās shēma  
(apzīmējumi — tekstā)

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

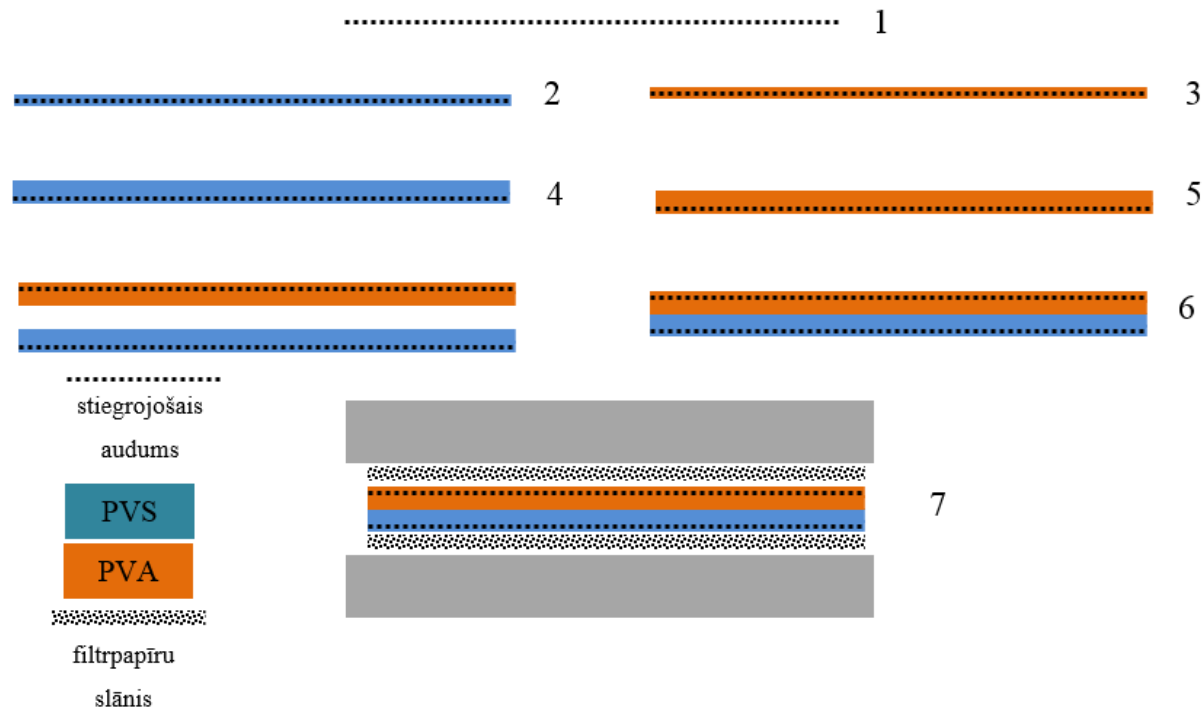
Iegūto adhēzijas savienojumu (AS) slogojot līdz tā sabrukumam (skat. 3.5.16. att.), iespējams noskaidrot tā sagraušanas spēku (vai darbu). Ja AS sagrūst pa saskares virsmu (a) tiek iegūta informācija par adhēzijas saišu PVS/PVA izturību. Ja AS sagrūst kohezīvi pa PVS (b) vai PVA (c) slāni, tas liecina, ka adhēzijas saišu izturība pārsniedz slāņu kohezīvo stiprību.



3.5.16. att. Adhēzijas savienojuma PVS/PVA sabrukuma shēma: a — adhēzīvi, pa PVS/PVA saskares virsmu, b — kohezīvi pa PVS slāni, c — kohezīvi pa PVA slāni

AS stiprības novērtēšanai izvēlējamies atslāņošanas metodi [233, 234], kas paredz pakāpenisku adhēzijas savienojuma sagraušanu. Metodes īstenošanai nepieciešams veidot plānus, lokanus un pietiekami izturīgus abu adhēzijas saiti veidojošo polimēru slāņus. Polimēru slāņu mehāniskās izturības palielināšanai tos stiegro ar audumu.

Darbā izmantotajam atslāņošanas testam piemērota adhēzijas parauga iegūšanas shēma parādīta 3.5.17. attēlā.



3.5.17. att. Adhēzijas parauga iegūšanas shēma (apzīmējumi tekstā)

Audumu (1) (300 x 110 mm) piesūcina ar PVS šķīdumu (2) un PVA dispersiju (3) un žāvē līdz ūdens saturam 20 %. Uz izžāvētā, piesūcinātā auduma uzklāj PVS šķīduma slāni (4)

un PVA suspensijas slāni (5) un žāvē līdz ūdens saturs PVS slānī sasniedz  $5 \pm 2 \%$ , bet PVA slānī  $20 \pm 4 \%$ . Katra polimēra slāņa biezums — 0,2 mm. Stiegtos PVA un PVS slāņus sakļauj (6).

Palielinātais ūdens saturs PVA komponentē kontakta brīdī nodrošina to, ka PVA komponente ir tā, kas piemērojas komponentes PVS slāņa virsmai un slapē to.

Īpašā slapēšanas testā (skat. 2.3.12. nodaļu) tika noskaidrots, ka gan ūdens, gan PVA ūdens suspensija pietiekami labi slapē PVS slāņa virsmu (3.5.4. tabula).

3.5.4. tabula

PVS virsmas slapēšanas rezultāti

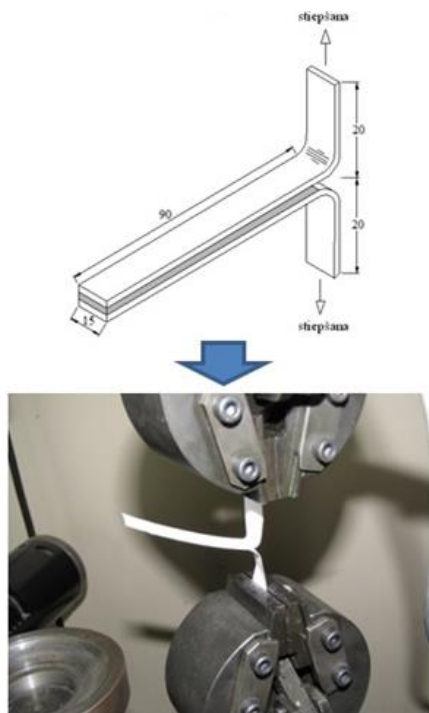
| Pētāmā virsma | Slapēšanas līdzsvara leņķa $\theta$ vērtība, grad |                                            |
|---------------|---------------------------------------------------|--------------------------------------------|
|               | slapēšanas aģents:<br>ūdens                       | slapēšanas aģents:<br>PVA ūdens suspensija |
| PVS slānis    | 34                                                | 35                                         |

Sakļautos slāņus ievieto starp filtrpapīra slāņiem (lai nodrošinātu tālāku ūdens aizvākšanu no abiem polimēra slāņiem), saspiež ( $0,033 \text{ kg/cm}^2$ ) un iztur noteiktu laiku (24 stundas) (7). Iegūto paraugu (8) sagriež 15 x 110 mm strēmelēs (3.5.18. att.), kuras izmanto testēšanai atslāņojot.

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

Atslāņošanas testu veic UTS — 100 iekārtā ar atslāņošanas ātrumu 50 mm/min (atslāņošanas garums — 10 mm) (skat. 3.5.18. att.).

Adhēzijas savienojuma parauga atslāņošanas procesā fiksē adheziogrammu: atslāņošanas spēka  $P$  maiņu atslāņošanas ceļā  $L$ . No adheziogrammas nosaka  $P_{VID}$  — vidējo statistisko spēka vērtību visā atslāņošanas ceļā  $L$  ( $L$  — parauga garums).



3.5.18. att. Paraugu testēšanas metodika

Nosaka atslāņošanas darbu (3.5.11. v.dj.):

$$A^* = P_{VID} \quad (3.5.11.)$$

Aprēķina īpatnējo (uz parauga atslāņotās virsmas  $F$  vienību attiecināto) atslāņošanas darbu (3.5.12. v.dj.):

$$A = A^*/F \quad (3.5.12.)$$

kur:  $F = Lb$ ;

$L$  — atslāņošanas joslas garums;

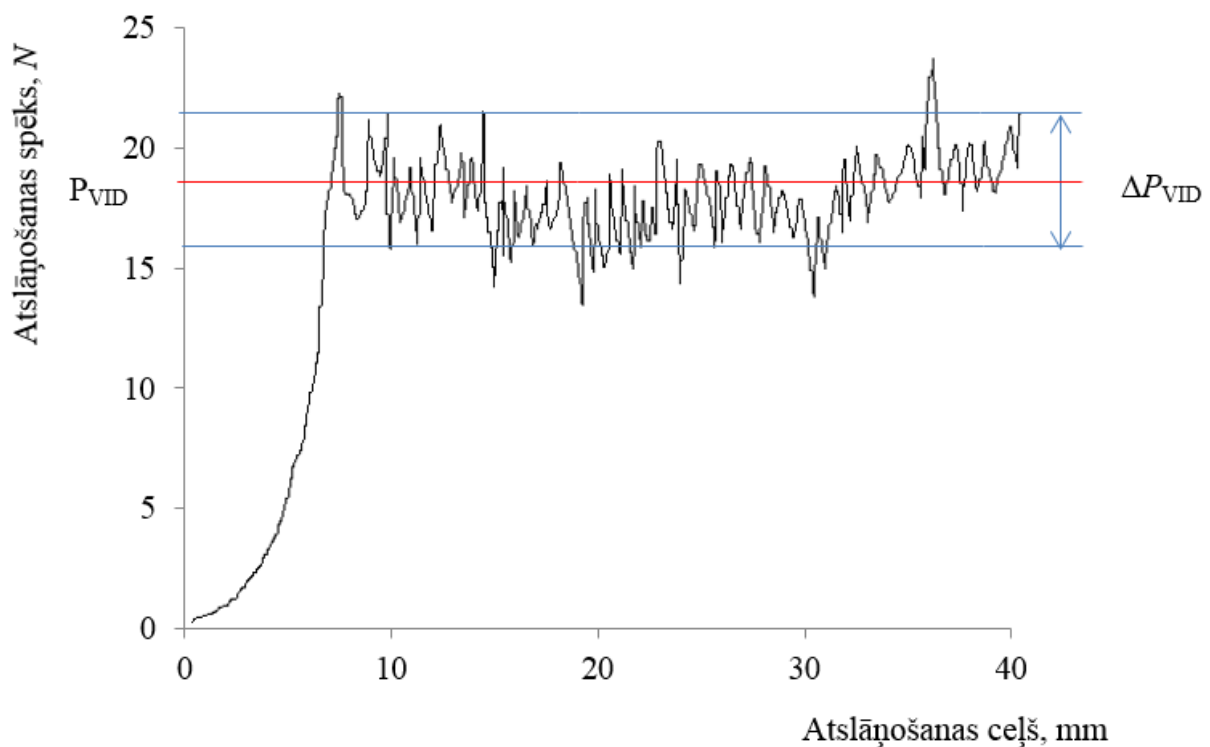
$b$  — atslāņošanas joslas platums.

Kā redzams (3.5.13. v.dj.):

$$A = A^*/F = P_{VID} L / Lb = P_{VID} / b \quad (3.5.13.)$$

$A$  vērtība ( $J/m^2$ ) ir skaitliski vienāda ar (3.5.14. v.dj.):

$$A = P_{VID} / b \quad (3.5.14.)$$



3.5.19. att. Adheziogrammas piemērs

Atslāņošanas īpatnējā darba vērtība  $A$  raksturo darbu, kas patērēts adhēzijas saišu sagraušanai  $A_{ADH}$  (sagrūšana notiek pa komponentu saskares virsmu) vai kohēzijas saišu sagraušanai  $A_{KOH}$  (sagrūšana notiek kāda adhēzijas savienojuma komponenta tilpumā) [233–235].

Tāču  $A$  vērtība ietver sevī arī darbu, kas tiek patērēts adhēzijas savienojuma deformēšanai atslāņojot  $A_{DEF}$  [233] (3.5.15. vdj.).

$$A = A_{ADH} + A_{KOH} + A_{DEF} \quad (3.5.15.)$$

$A_{DEF}$  vērtība ir atkarīga no deformējamo slāņu ģeometriskiem raksturlielumiem un elastiskajām īpašībām un ir grūti izvērtējama [233].

Mūsu gadījumā PVS komponentes elastiskās īpašības ir atkarīgas arī no mitruma satura. Veicot adhēzijas savienojumu atslāņošanas testus, tika konstatēts, ka adhēzijas mijiedarbība starp komponentēm PVS un PVA ir pietiekami liela un pietiekami droši eksperimentāli novērtējama.

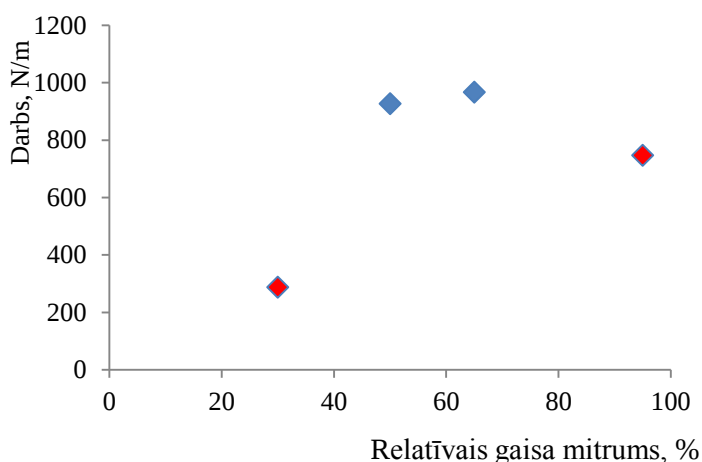
Analizējot sagrauto adhēzijas savienojumu sagrūšanas virsmu (mikroskopiski, palielinājums x50), konstatēts, ka vairums paraugu sagrūst pa PVS/PVA robežvirsmu (šīs vērtējums ir visai nosacīts, jo adhēzijas savienojumu sagrūšanas veida novērtēšanai izmantotās metodes neļauj pārliecinoši noteikt sabrukuma lokalizāciju. Visdrīzāk tā notiek difūzā slāņa rajonā).

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

Iegūta  $A$  vērtības atkarība no mitruma satura apkārtējā vidē (skat. 3.5.20. att.), žāvēšanas temperatūras (skat. 3.5.21. att.) un kontakta laika (skat. 3.5.22. att.). Tā kā  $A_{DEF}$  vērtības daļa  $A$  vērtībā ir mainīga, objektīvi spriest par  $A_{ADH}$  ir grūti.

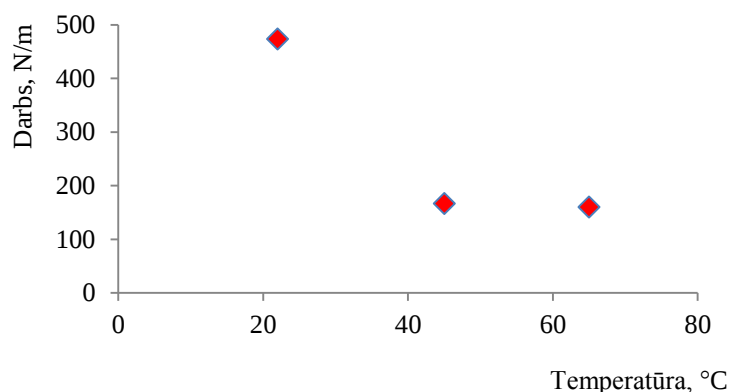
Atslāņojot dažādos apstākļos izgatavotos paraugus, iegūtā  $A$  vērtība atrodas robežās 160–970 J/m<sup>2</sup>.

Pārliecinošu priekšstatu par  $A$  vērtības atkarību no AS veidošanās apstākļiem iegūt neizdevās.

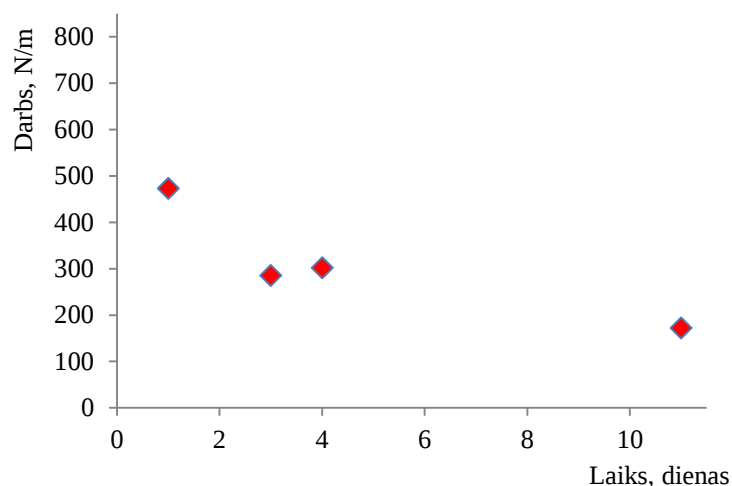


3.5.20. att.  $A$  vērtības atkarībā no relatīvā **gaisa mitruma**:

◆ sagrūšana pa robežvirsmu, ◆ kohezīvā sagrūšana pa audumu un PVA slāni



3.5.21. att.  $A$  vērtības atkarībā no **žāvēšanas temperatūras**,  
sagrūšana pa robežvirsmu



3.5.22. att.  $A$  vērtības atkarībā no **kontaktlaika**,  
sagrūšana pa robežvirsmu

Kompozīta stiepes elastības moduļa  $E$  vērtība atrodas starp stingā (PVS) un padevīgā (PVA)  $E$  vērtībām.  $E$  vērtība samazinās ar PVA satura palielināšanos kompozītā: palielinās padevīgākā komponenta tilpuma daļa stingākā matricā, samazinās stingās matricas tilpuma daļa.

Eksperimentālās  $E$  vērtības ir mazākas par aditīvajām ( $E_{AD}$ ), taču tuvas. Starpība  $E_{AD} - E$  nepārsniedz 7 %.

Stiepes elastības moduļa  $E$  vērtības atkarības no kompozīta sastāva analītisks apraksts saskaņā ar *Kernera* pieeju, rāda ka eksperimentālās  $E$  ļoti tuvas aprēķinātajam variantam, ja kompozīta matrica ir PVS. Tas ir būtisks, neatkarīgs apstiprinājums secinājumam, kas iegūts no sistēmas PVS/PVA morfoloģijas pētījumiem, ka PVS kā nepārtraukta kompozīta matrica saglabājas visā PVA satura diapazonā.

Kompozīta slodzi nesošā komponente ir PVS matrica, kuras tilpuma daļa nosaka kompozīta stiepes sprieguma-deformācijas sakarības raksturu.

Kompozīts zaudē viengabalainību un sabrūk divējādi: PVA daļiņām deformējoties un trūkstot, nezaudējot saistību ar PVS matricu, un PVA daļiņai atraujoties no PVS matricas.

Informācija par adhēzijas mijiedarbību PVS-PVA, kā arī dati par kompozīta sabrukuma virsmas morfoloģiju (SEM) liecina par otrā sabrukuma veida dominējošo lomu.

### 3.6. PVS/PVA SISTĒMU PLĒVJU LIECES ELASTĪBAS MODULIS

Polivinilspirts, kā arī kompozīti uz PVS bāzes ir higroskopiski. Šo sistēmu deformācijas rādītāji, galvenokārt elastības modulis  $E$ , ir būtiski atkarīgi no ūdens satura paraugā.

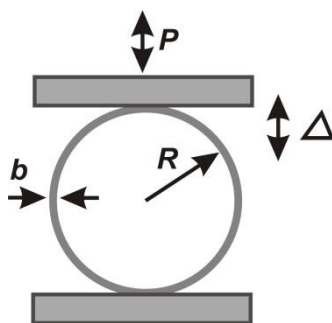
Vairums tradicionālo eksperimentālo elastības moduļa noteikšanas metožu neļauj noteikt  $E$  vērtības maiņu vienam un tam pašam paraugam atkarībā no mitruma satura, paraugam sorbējot ūdeni vai žūstot. Šādas metodes izstrādāšana un izmantošana ievērojami samazinātu eksperimenta laiku un darba ietilpību.

#### 3.6.1. Plānsienu cilindriskā parauga elastības moduļa noteikšanas metode

*Metodes teorētiskā bāze*

Lieces elastības moduļa noteikšana pamatojas uz plānsienu cilindriskas čaulas ģeometriski nelineāras šķērsvirziena deformācijas uzdevuma risinājumu [236-238].

Aplūkosim cilindrisku viendabīgu, plānsienu čaulu ar rādiusu  $R$ , biezumu  $b$  un garumu  $L$ , kas tiek uz slogota, saspiežot perpendikulāri čaulas ģeometriskai asij ar spēku  $P$ . Spiedes spēks  $P$  uz paraugu tiek pārnests ar nedeformējamās plaknes palīdzību (skat. 3.6.1. att.).



3.6.1. att. Parauga slogošanas shēma spiežot.

Eksperimentā iegūst slogošanas diagrammu: spēka  $P$  atkarību no pārvietojuma  $\Delta$ . Tiek izmantoti bezdimensionāli parametri: pārvietojumam  $\alpha$  un slodzei  $\beta$  (3.6.1. un 3.6.2. vdj.):

$$\alpha = \Delta / 2R \quad (3.6.1.)$$

$$\beta = PR^2 / EJ \quad (3.6.2.)$$

kur:  $E$  — materiāla elastības modulis;

$J = Lb^3 / 12$  — parauga taisnstūra šķērsgriezuma inerces moments;

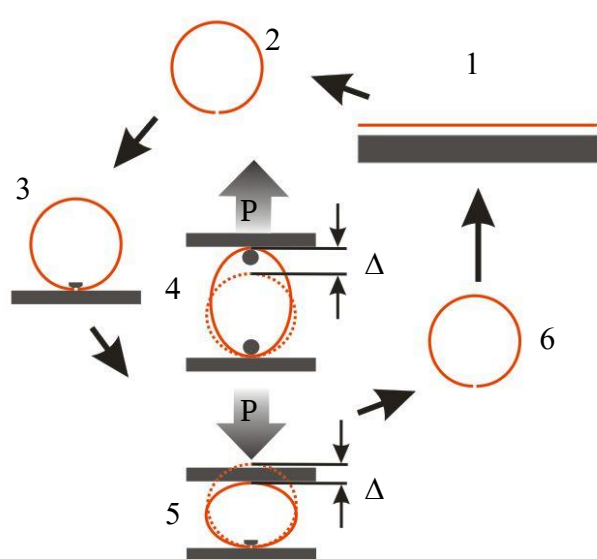
$L$  — parauga platums, mm;

$b$  — parauga biezums, mm.

Galīgo elementu modelis, kas simetrijas apstākļos attiecināms uz gredzena ceturto daļu, tika veidots, izmantojot programmas ANSYS čaulas elementu *SHELL181*. Kontakta uzdevuma

atrisināšanai izmantots kontakta elements *CONTA174*. Materiāla elastības īpašības tika modelētas Huka likuma ietvaros. Aprēķini tika veikti, ievērojot berzi kontakta zonā. Risinājums tika veikts, izmantojot atsevišķu soļu principu pēc pārvietojuma  $\Delta$ , veicot iteratīvu precizējumu uz katra soļa. Visiem uzdevumiem izveidotas makros — programmas ar izvēlnēm izejas datu ievadišanai.

#### *Testēšanas principiālā shēma*



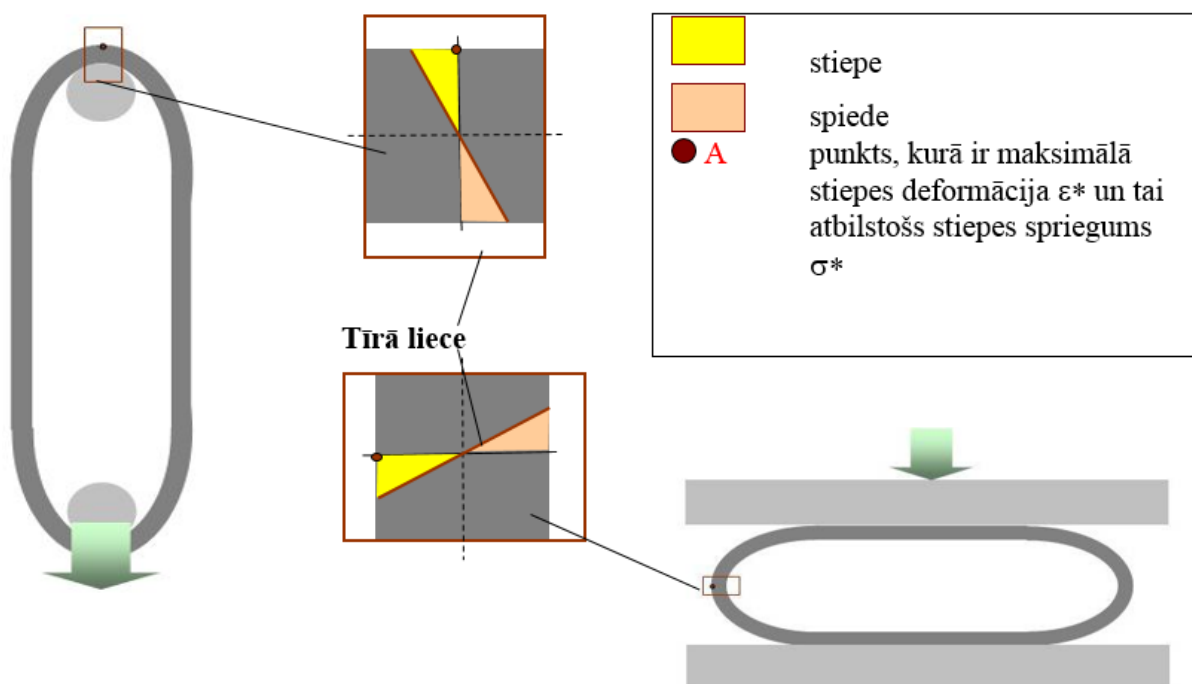
1. paraugs plakanā formā
2. parauga sarullēšana
3. parauga iestiprināšana turētājā
4. testēšana stiepē
5. testēšana spiedē
6. parauga izņemšana no turētāja un atgriešana plakanā formā

3.6.2. att. Plakana plēves parauga testēšanas principiālā shēma

Plakanu testējamās plēves paraugu saliec cilindriskas čaulas (gredzena) formā un iestiprina testēšanas ierīcē (skat. 3.6.2. att.). Veic testēšanu, gredzena spiežot vai stiepjot perpendikulāri tā ģeometriskai asij, nosakot deformējošā spēka  $P$  un pārvietojuma  $\Delta$  savstarpējo sakarību:  $P(\Delta)$  [236, 237]. Pēc testēšanas paraugu atgriež sākotnējā plakanā formā.

#### *Spriegumu sadalījums, paraugu deformējot*

Neatkarīgi no gredzena deformēšanas veida (spiežot vai stiepjot) notiek parauga liece. Maksimālie lieces spriegumi lokalizējas parauga rajonā, kuram atbilst vismazākais izlieces rādiuss. Spriegumu sadalījuma shēma parādīta 3.6.3. attēlā.

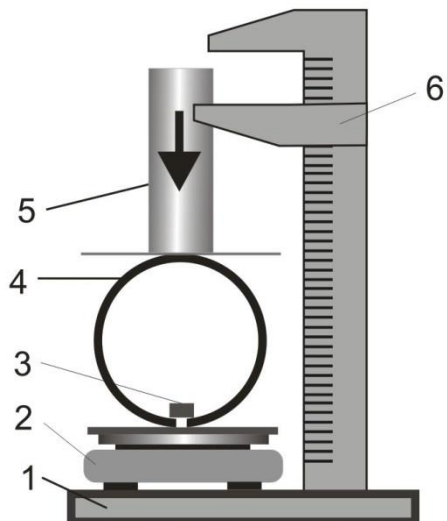


3.6.3. att. Spriegumu sadalījums maksimālo lieces spriegumu zonā deformējot plānsienu gredzenveida paraugu

#### *Testēšanas iekārta*

Tika izveidoti un testēti vairāki iekārtu veidi. Taču lielākajā daļā eksperimentu pēc vairākām iekārtu modifikācijām un uzlabojumiem izmanto 3.6.4. un 3.6.5. attēlā parādīto iekārtu.

Iekārta sastāv no plakanas platformas, kas piestiprināta speciāli eksperimentam pielāgota mikroskopa mobilajai daļai. Šāds pielāgojums ļauj daudz precīzāk fiksēt platformas pārvietojumu. Uz statīva statiskās daļas novietots digitālais bīdmērs, ar kura palīdzību mēra mobilās daļas pārvietojumu ( $\Delta$ ). Paraugu iestiprina speciālā, šim nolūkam izgatavotā, turētājā un novieto zem platformas uz svāriem. Svāri kalpo par spēka  $P$  devēju.



1. Pamatne
2. Svari
3. Parauga turētājs
4. Gredzenveida paraugs
5. Pārvietojama platforma
6. Digitālais bīdmērs

3.6.4. att. Testēšanas iekārta



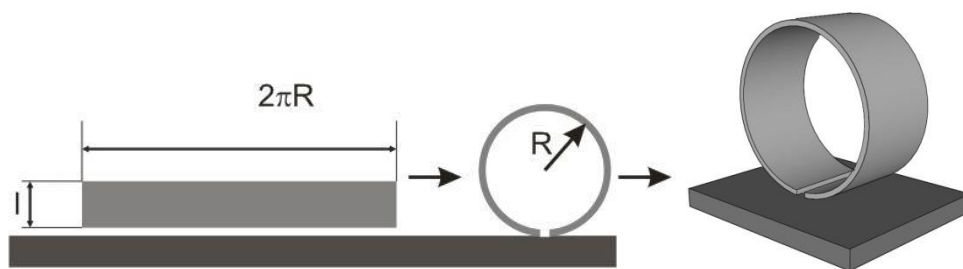
3.6.5. att. Testēšanas iekārta

- $\Delta$  mērīšanas precizitāte  $\pm 0,01\text{mm}$
- $P$  mērīšanas precizitāte  $\pm 0,01\text{g}$

#### *Parauga izgatavošana un fiksēšana*

##### *Parauga izgatavošana*

Paraugu izgatavo no polimēra vai polimērkompozīta plēves ar biezumu 0,01–0,3 mm. Izgatavo taisnstūra paraugu ar noteiktu platumu  $L$  un tādu garumu, lai, to saliecot, iegūtu gredzenu ar vēlamu rādiusu  $R$  (skat. 3.6.6. att.).



3.6.6. att. Gredzenveida parauga izgatavošana

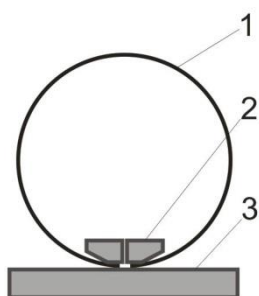
Paraugu izgatavo no eksperimentam pieejamā materiāla. Ja ir pieejama pietiekoši liela parauga plēve, tad vēlams paraugu izgatavot, ievērojot optimālās ģeometrijas prasības. Ja parauga izmēri un daudzums ir ierobežoti, tad vēlams paraugu izgatavot maksimāli tuvu optimālajai ģeometrijai. Speciālu prasību paraugiem, kurus paredz testēt ar doto metodi, nav.

Taču jāmin prasības, kuras uzstādāmas testējamiem polimēra paraugiem vispār:

- plēvei jābūt homogēnai;
- parauga biezumam jābūt pēc iespējas nemainīgam;
- izgriežot paraugu, tas nedrīkst tikt bojāts, malas nedrīkst ieplaisāt vai citādi tikt bojātas;
- higroskopiski paraugi jākondicionē.

#### *Parauga fiksēšana*

Parauga fiksēšanai ir ērti izmantot speciālu paraugu turētāju (skat. 3.6.7. att.).

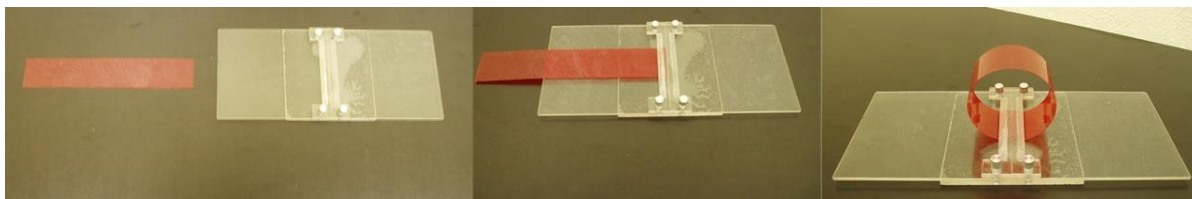


1. Gredzenveida paraugs turētājā
2. Parauga piespiedējs
3. Turētāja pamatne

3.6.7. att. Parauga fiksēšanas shēma

Parauga fiksēšanas secība (skat.3.6.8. att.):

1. Atbrīvo visas četras parauga turētāja skrūves.
2. Ievieto parauga vienu galu turētājā līdz vidum un fiksē pievelkot turētāja skrūves, kas notur vienu parauga fiksētāju.
3. Pārlec paraugu, veidojot gredzenu, un nofiksē otru galu turētājā, ievietojot to līdz atdurei un pievelkot pārējās divas skrūves.

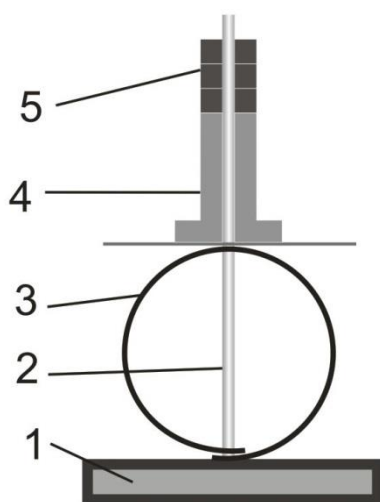


3.6.8. att. Parauga fiksēšanas gaita

Vel viens parauga fiksēšanas veids ir tā galu salīmēšana ar līmlenti. Tādā gadījumā paraugu var novietot starp testa plaknēm bez speciāla stiprinājuma. Taču šādam fiksēšanas veidam ir vairāki trūkumi:

- lai atgrieztu paraugu sākuma stāvoklī, grūti atdalīt līmlenti nesabojājot paraugu;
- lai paraugs veidotu gredzenveida formu, galiem ir nedaudz jāpārklājas, pretējā gadījumā savienojuma vietā veidojas laužums.

Iespējams izmantot arī šādu parauga fiksēšanas veidu. Tiek izgatavots gredzenveida paraugs, kura gali nedaudz pārklājas viens ar otru. Gredzena pretējās pusēs tiek izcirsti caurumi, lai to varētu novietot uz vadīklas. Vienam caurumam noteikti jābūt izcirstam vietā, kur pārklājas plēvītes gali (skat. 3.6.9. att.).



1. Turētāja pamatne
2. Vadīkla
3. Gredzenveida paraugs
4. Pārvietojama platforma
5. Atsvāri

3.6.9. att. Šļūdes testa principiālā shēma

*Spēka  $P$  un pārvietojuma  $\Delta$  mērīšanas*

Mērīšanas shēma:  $\Delta \rightarrow P$

Parauga deformēšanu veic ar mikrometriskās skrūves palīdzību, soli pa solim pārvietojot platformu, kas saspiež vai izstiepj gredzenveida paraugu, tādējādi palielinot  $\Delta$  vērtību.  $\Delta$  lielumu mēra ar digitālo bīdmēru. Pēc katra platformas pārvietojuma ar svaru palīdzību nolasa

$P$  vērtību. Katru kārtējo deformāciju  $\Delta$  uzliek aptuveni 3 s laikā,  $P$  mērījumu veic pēc 1–2 s. Nākamo  $\Delta$  lielumu uzliek pēc 5 s.

#### *Elastības moduļa eksperimentāla noteikšana*

Gan spiedes, gan stiepes eksperimenta aprēķinu secība un shēma ir viena un tā pati. Atšķirība ir izmantotajās aprēķinu formulās. Testētajam paraugam nosakāmie parauga ģeometriskie parametri ir parādīti 3.6.1. tabulā.

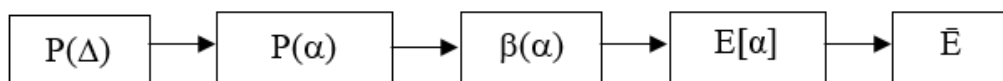
3.6.1. tabula

Testētajam paraugam nosakāmie parauga ģeometriskie parametri

| <b>Paraugam pirms locīšanas cilindveida čaulā:</b> |              |
|----------------------------------------------------|--------------|
| Garums                                             | $G = 2\pi R$ |
| Platums                                            | $L$          |
| Biezums                                            | $b$          |
| <b>Cilindrveida čaula</b>                          |              |
| Rādiuss                                            | $R = G/2\pi$ |
| Garums                                             | $L$          |
| Biezums                                            | $b$          |

Veic sekojošas darbības (skat. 3.6.10. attēlu):

- Eksperimentāli nosaka vairākas  $P$  vērtības un tām atbilstošās  $\Delta$  vērtības (minimāli 7–8) diapazonā  $\alpha = 0,2\text{--}0,8$  ( $\alpha = \Delta / 2R$ ).
- Viss mērījumu cikls ilgst 2 minūtes, kas atbilst kvazistatiskiem apstākļiem.
- Iegūto sakarību  $P(\alpha)$  pārrēķina bezdimensionālu parametru sakarībā  $\beta(\alpha)$ .
- Izmantojot Excel aprēķinu programmu, nosaka moduļa  $E$  vērtības, kas atbilst katrai eksperimentāli noteiktajai  $\alpha$ :  $E[\alpha]$ .
- Aprēķina vidējo  $E$  vērtību  $\bar{E}$ .



3.6.10. att. Aprēķinu secība

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

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

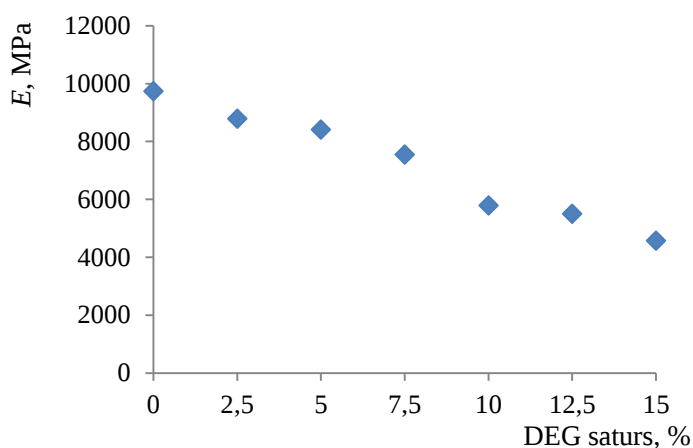
---

Izstrādāta metode plānu plēvju sprieguma-deformācijas rādītāju noteikšanai, veicot mērījumus mazu deformācijas vērtību diapazonā, kurā jūtamas neatgriezeniskas polimēra struktūras pārvērtības vēl nav notikušas. Metode dod iespēju veikt eksperimentu atkārtoti un daudzkārt, izmantojot vienu un to pašu paraugu.

### 3.6.2. PVS plēves lieces elastības moduļa atkarība no mitruma satura

Bija nepieciešams pārbaudīt vai izstrādātā metodika ļauj šim nolūkam izmantot vienu paraugu. Paraugu tad varētu noteiktu laiku pakļaut izvēlēta faktora iedarbībai, eksperimentāli noteikt tā  $E$  vērtību, tad atkārtoti pakļaut noteiktai iedarbībai un atkal noteikt  $E$  vērtību. Šādus ciklus varētu atkārtot daudzkārt.

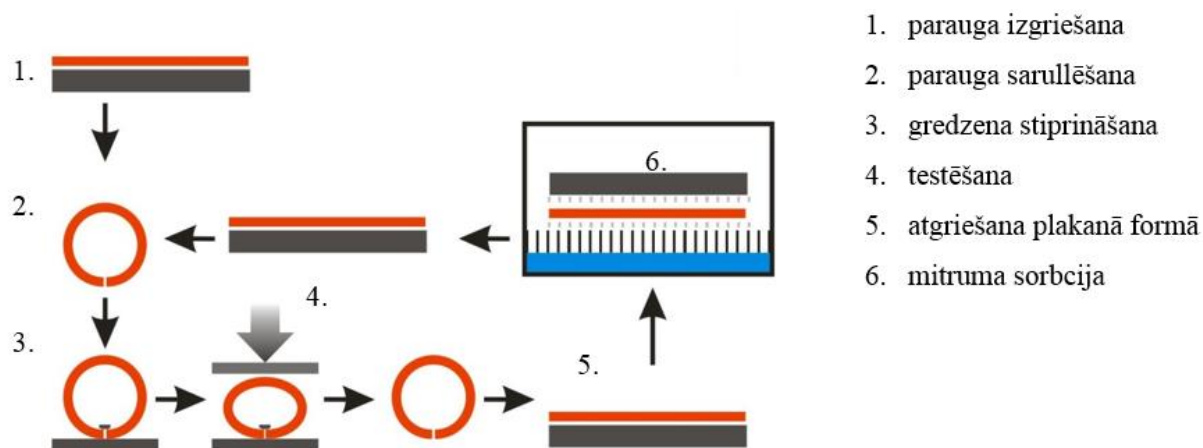
Mērījumiem tika izmantoti PVS paraugi ar dažādu plastifikatora dietilēnglikola (DEG) saturu. Paraugus žāvē vakuumā 60°C līdz pastāvīgam svaram, nosver un testē.



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

Kā redzams (skat. 3.6.11. att.), sausu paraugu  $E$  vērtības, pieaugot plastifikatora saturam, samazinās.

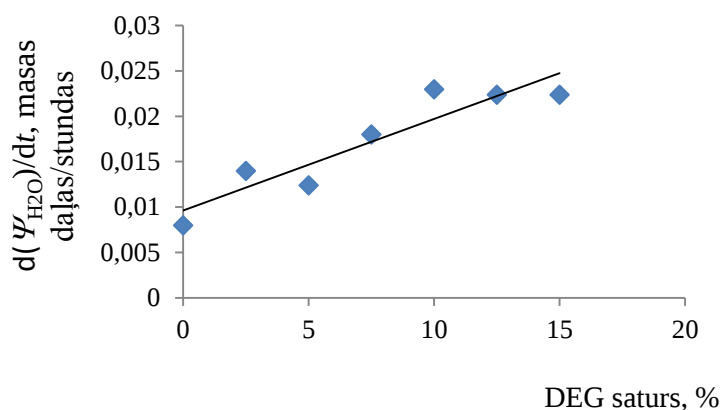
Pēc testēšanas paraugus plakanā formā uzglabā eksikatorā ar relatīvo gaisa mitrumu ~ 55 % un testē ik pēc noteikta laika (skat. 3.6.12. att.). Pirms katra testa paraugus sver, lai noteiktu mitruma saturu paraugā. Eksperimentu veic līdz paraugi sasniedz mitruma līdzsvaru (nosaka pēc masas izmaiņas līknes). Turpmākajiem spiedes testiem izmanto tikai vienu paralēlo paraugu. Pēdējā testa reizē atkal testē visus paraugus un salīdzina moduļu vērtības paraugiem ar vienādu plastifikatora saturu, kuri testēti regulāri un kuri testēti tikai sākumā un beigās.



3.6.12. att. Parauga testēšanas cikls

Tika iegūtas paraugu mitruma sorbcijas līknes (skat. 3.6.14. att.)

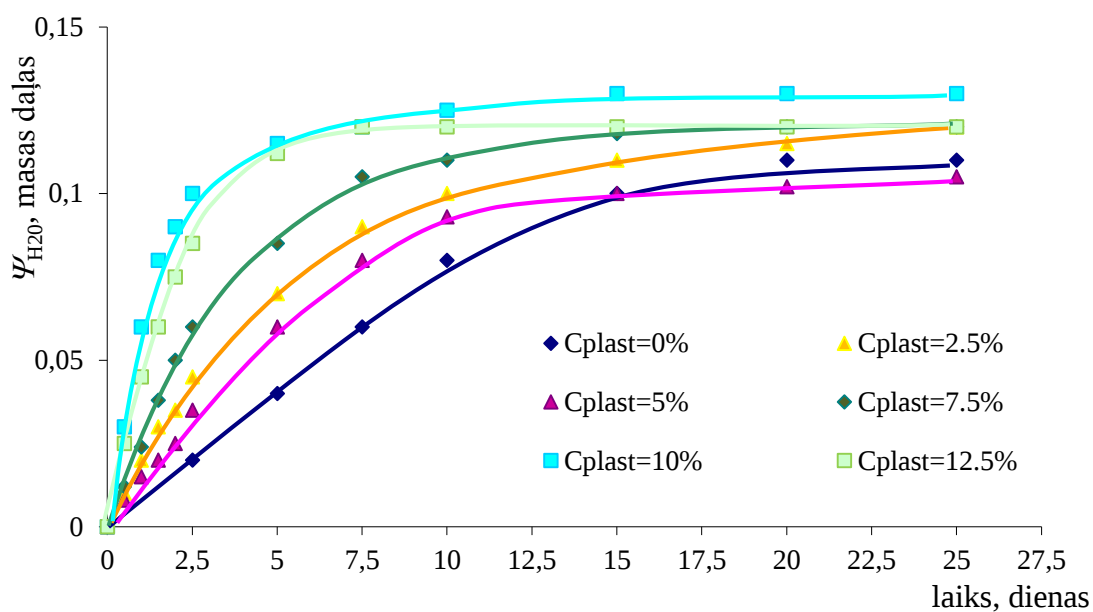
Sorbcijas sākuma ātrums:  $\lim_{t \rightarrow 0} d(\psi_{H_2O})/dt$  pieaug, palielinoties plastifikatora saturam (skat. 3.6.13. att).



3.6.13. att.  $d(\psi_{H_2O})/dt$  atkarībā no plastifikatora satura (pēc 5 stundām)

Uzņemtais līdzsvara mitruma daudzums no plastifikatora satura atšķiras maz un atrodas 0,10–0,13 masas daļu robežās.

3.6.2. tabulā parādītas  $E$  vērtības visiem paraugiem pirmajā (sausss paraugs) un pēdējā (līdzsvara mitruma saturs) testēšanas reizē. Nepāra numura paraugi tika testēti regulāri; bet pāra numuri — pirmajā un pēdējā testā. Kā redzams  $E$  vērtības paraugiem ar vienādu plastifikatora saturu pirmajā un pēdējā testa reizē ir ļoti tuvas. Pēc šiem rezultātiem var secināt, ka paraugiem, kuri testēti atkārtoti, testēšanas rezultātā neuzkrājas būtiskas struktūras izmaiņas, kurām par iemeslu varētu būt testēšanas mehāniskā iedarbība un kas var ietekmēt moduļa vērtību. Tas nozīmē, ka metodi var izmantot viena un tā paša parauga testa īstenošanai.



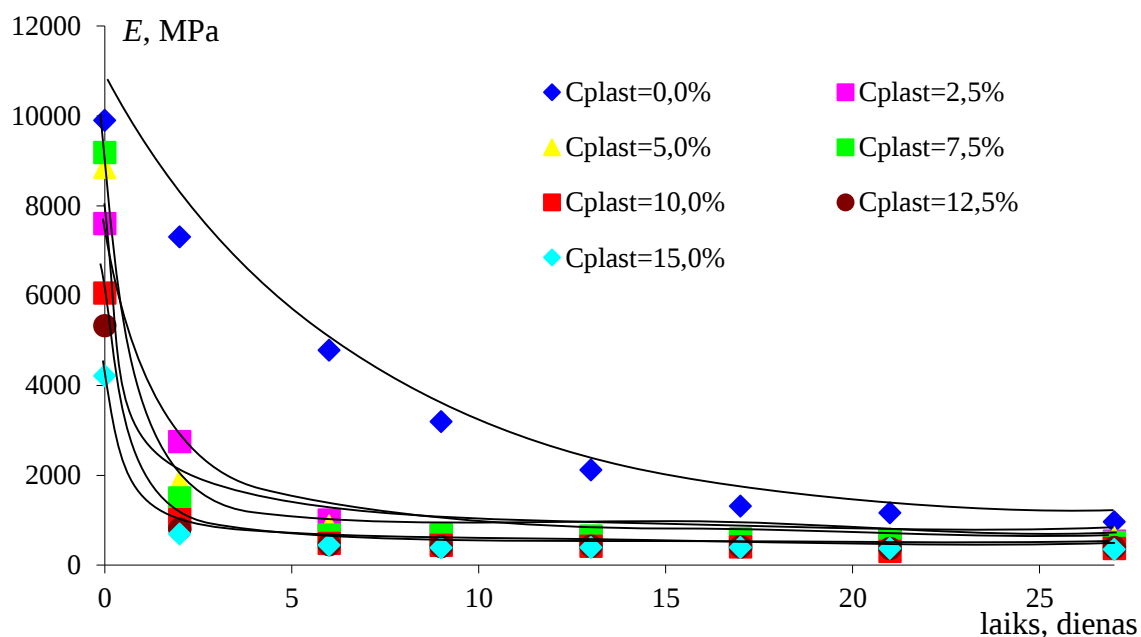
3.6.14. att. PVS paraugu mitruma satura izmaiņa laikā

3.6.2. tabula

Paraugu  $E$  vērtību salīdzinājums

| Parauga numurs | DEG saturs, % | $E$ , MPa     |                                     |
|----------------|---------------|---------------|-------------------------------------|
|                |               | sauss paraugs | paraugs ar līdzsvara mitruma saturu |
| 1              | 0             | 9901          | 965                                 |
| 2              | 0             | 9592          | 1083                                |
| 3              | 2,5           | 7605          | 538                                 |
| 4              | 2,5           | 7486          | 587                                 |
| 5              | 5             | 8849          | 605                                 |
| 6              | 5             | 8726          | 539                                 |
| 7              | 7,5           | 9184          | 505                                 |
| 8              | 7,5           | 7651          | 439                                 |
| 9              | 10            | 6056          | 375                                 |
| 10             | 10            | 5518          | 407                                 |
| 11             | 12,5          | 5334          | 396                                 |
| 12             | 12,5          | 5681          | 394                                 |
| 13             | 15            | 4212          | 350                                 |
| 14             | 15            | 4941          | 381                                 |

3.6.15. att. parādīta plastificētu PVS paraugu elastības moduļa vērtības maiņa atkarībā no izturēšanas laika mitruma apstākļos.



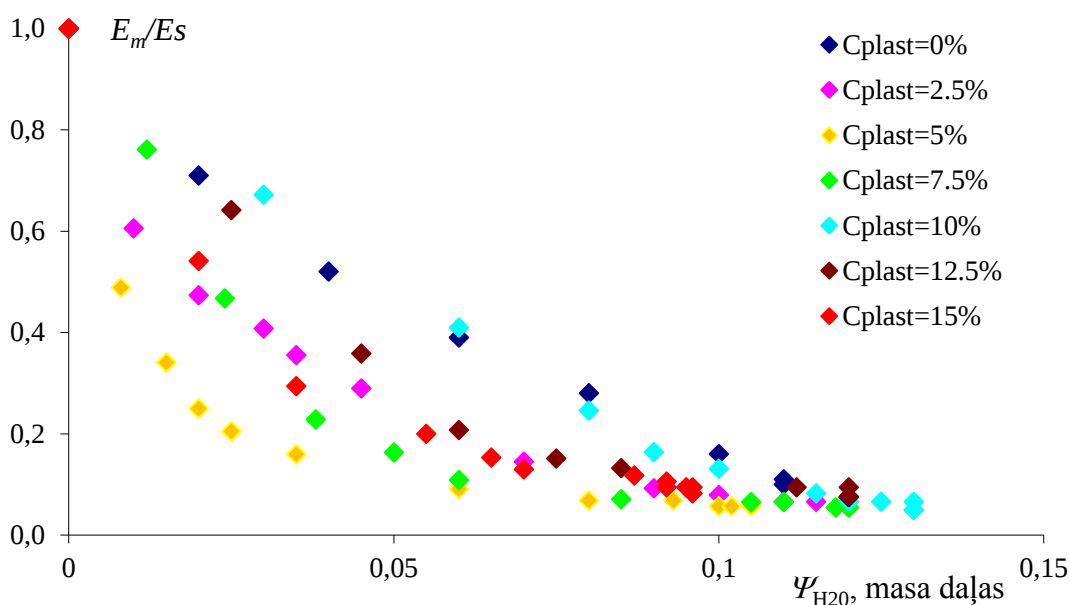
3.6.15. att. Parauga elastības moduļa izmaiņas laikā

Pieaugot parauga mitruma saturam  $E$ , vērtības ievērojami krītas. Sasniedzot mitruma līdzsvara saturu,  $E$  vērtība samazinās vairāk kā desmitkārtīgi.

Apvienojot  $\Psi_{H_2O}(t)$  (skat. 3.6.14. att.) un  $E(t)$  (skat. 3.6.15. att.) līknes, tika iegūtas  $E(\Psi_{H_2O})$  līknes (skat. 3.6.16. att.).

3.6.16. att. PVS paraugu elastības moduļa  $E$  vērtības atkarība no mitruma satura  $\psi_{H_2O}$ .

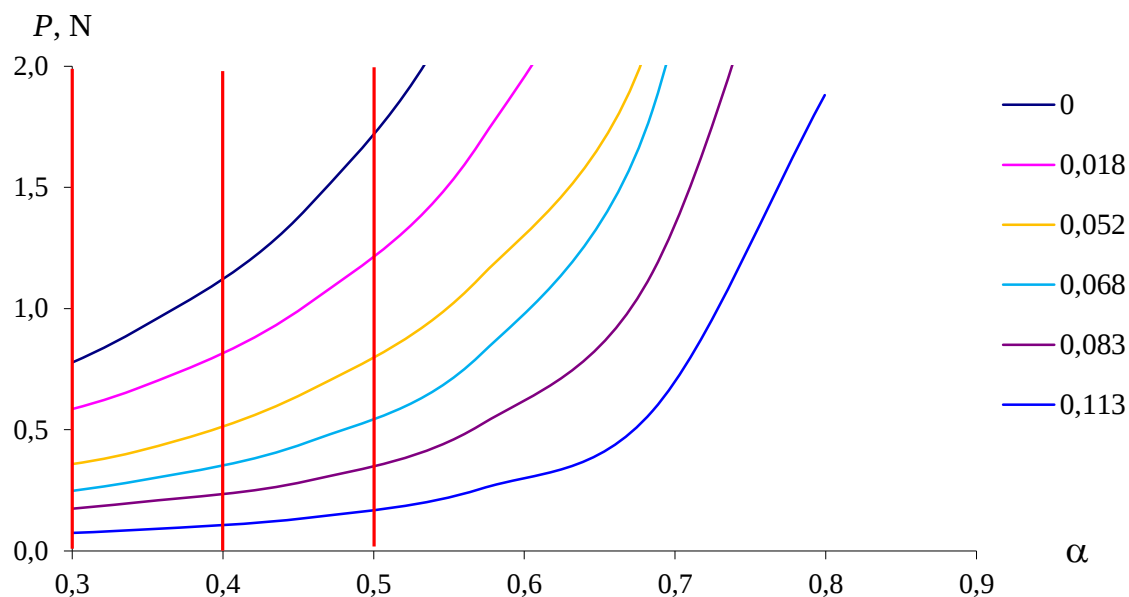
Ja mērījumi tiek izdarīti vienam un tam pašam paraugam, kas secīgi tiek pakļauts kādu noteiktu faktoru iedarbībai, kuri izraisa struktūras izmaiņas materiālā un kā sekas tiem atbilstošas  $E$  vērtības izmaiņas, interesi izraisa iespēja novērtēt *relatīvās* moduļa izmaiņas, neveicot pietiekami darbietilpīgu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



3.6.17. att. PVS paraugu relatīvās elastības moduļa vērtības  $E_m/Es$  ( $E_m$  — mitra parauga  $E$  vērtība,  $Es$  — sausa parauga  $E$  vērtība) atkarība no mitruma satura  $\Psi_{H_2O}$

Lai šo iespēju pārbaudītu, izmantoti dati par PVS elastības moduļa  $E$  vērtību maiņu atkarībā no mitruma satura  $\Psi_{H_2O}$  paraugā (skat. 3.6.17. att.).

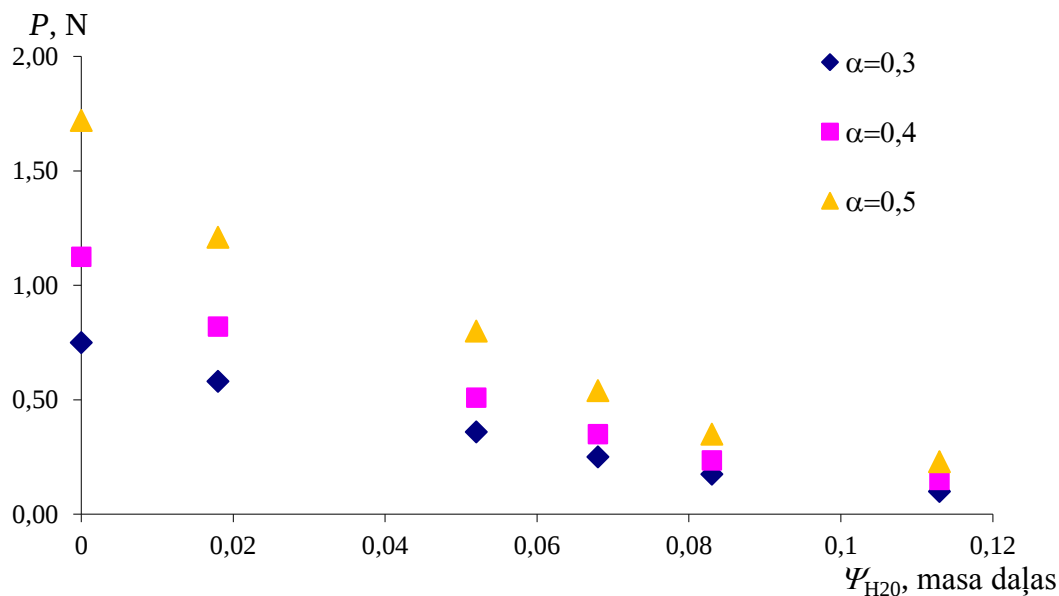
$P(\alpha)$  mērījumi paraugiem ar dažādu mitruma saturu parādīti 3.6.18. attēlā.



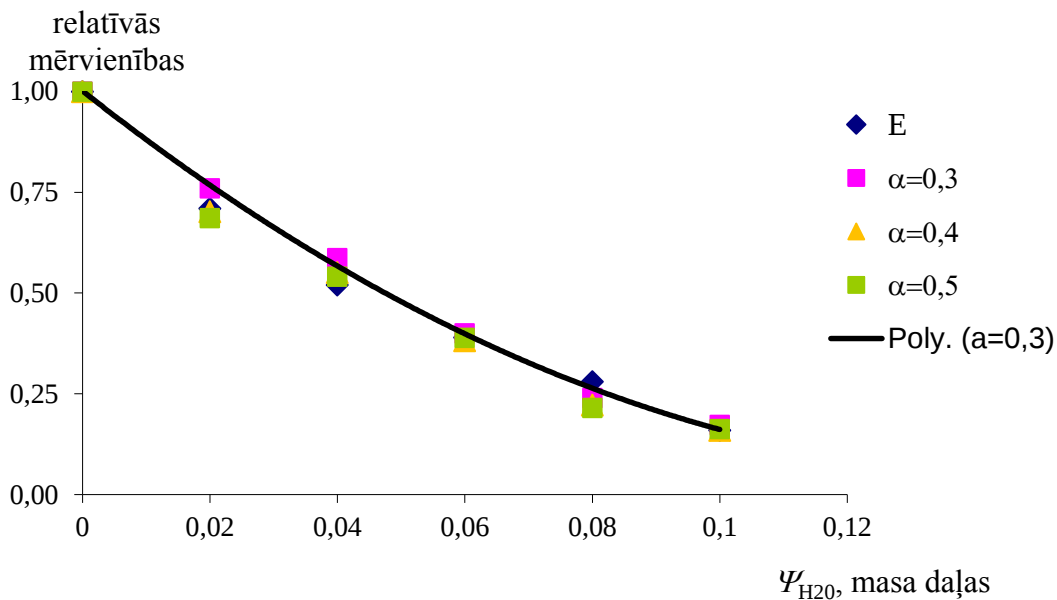
3.6.18. att.  $P(\alpha)$  sakarības atkarībā no parauga mitruma satura

No 3.6.18. attēla datiem iespējams noteikt  $P$  vērtību, kas atbilst noteiktai  $\alpha$  vērtībai ( $P_{\alpha = \text{const}}$ ). Izvēlētas  $\alpha$  vērtības 0,3; 0,4 un 0,5.

$P_{\alpha = \text{const}}$  vērtību atkarība no mitruma satura parādīta 3.6.19. attēlā.



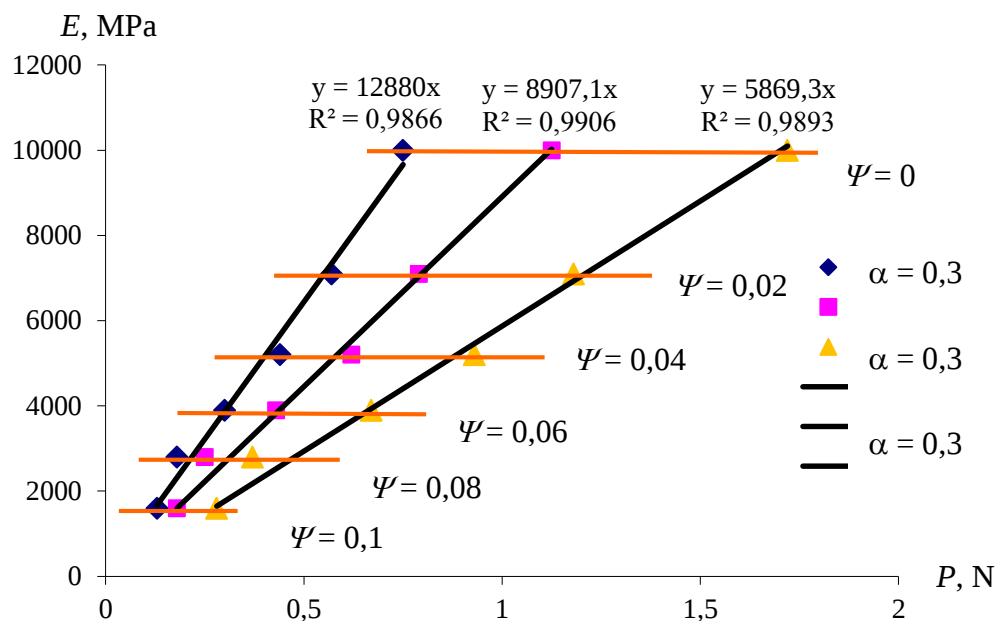
3.6.19. att.  $P_{\alpha = \text{const}}$  vērtību atkarība no mitruma satura



3.6.20. att. Neplastificētās PVS plēves relatīvā elastības moduļa  $E_m/E_s$  un relatīvo  $\alpha$  vērtību atkarība no mitruma satura

Attēlojot  $E(\Psi)$  datus (skat. 3.6.16. att.) un  $P_{\alpha = \text{const}}(\Psi)$  datus (skat. 3.6.19. att.) relatīvajās koordinātēs (atbilstoši  $E_m/E_s$  un  $P_{\alpha = \text{const } m}/P_{\alpha = \text{const } s}$ ), (skat. 3.6.20. att.) redzams, ka visas relatīvo vērtību atkarības no mitruma satura praktiski sakrīt.

Pastāv praktiski lineāra, vienādam mitruma saturam atbilstošu,  $E$  un  $P_{\alpha = const}$  lielumu korelācija (skat. 3.6.21. att.):



3.6.21. att.  $E(P_{\alpha = const})$  pie dažādiem mitruma saturiem

Moduļu  $E$  attiecība ir vienāda ar atbilstošo  $P_{\alpha = const}$  vērtību attiecību (3.6.3. vdj.):

$$E_1 / E_2 = P_{\alpha = const 1} / P_{\alpha = const 2} \quad (3.6.3.)$$

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

Noskaidrota dažādu plastifikatora daudzumu saturoša polivinilspirta elastības moduļa  $E$  vērtības atkarība no absorbētā mitruma satura. Sasniedzot līdzsvara mitruma saturu ( $\approx 0,1$  masas daļas),  $E$  vērtība samazinās vairāk kā desmitkārtīgi.

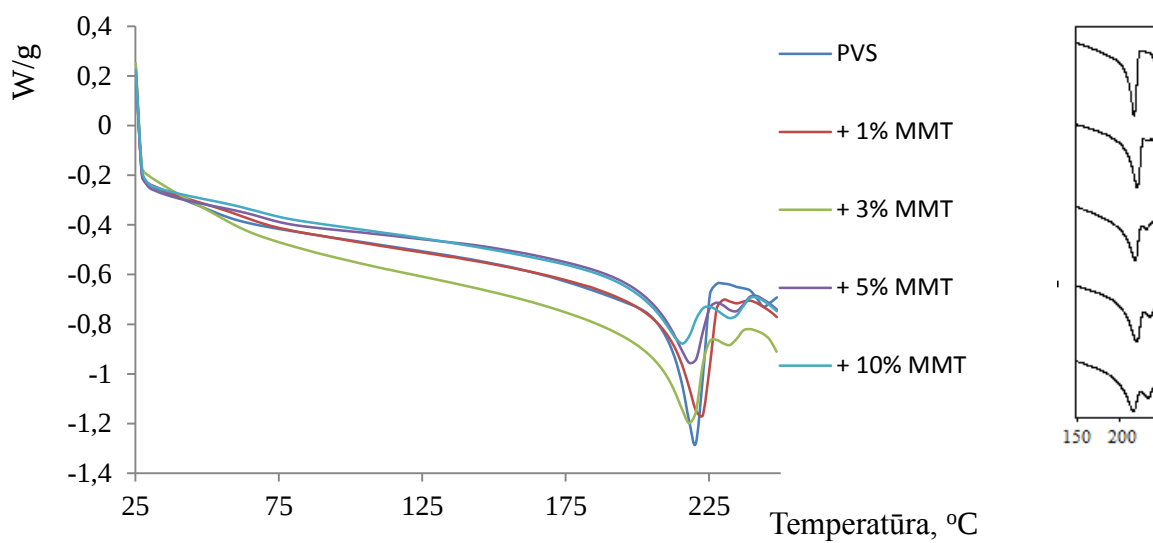
### 3.7. PILDĪTI PVS/PVA KOMPOZĪTI

#### 3.7.1. Pildvielu ietekme uz tīra PVS kristāliskumu

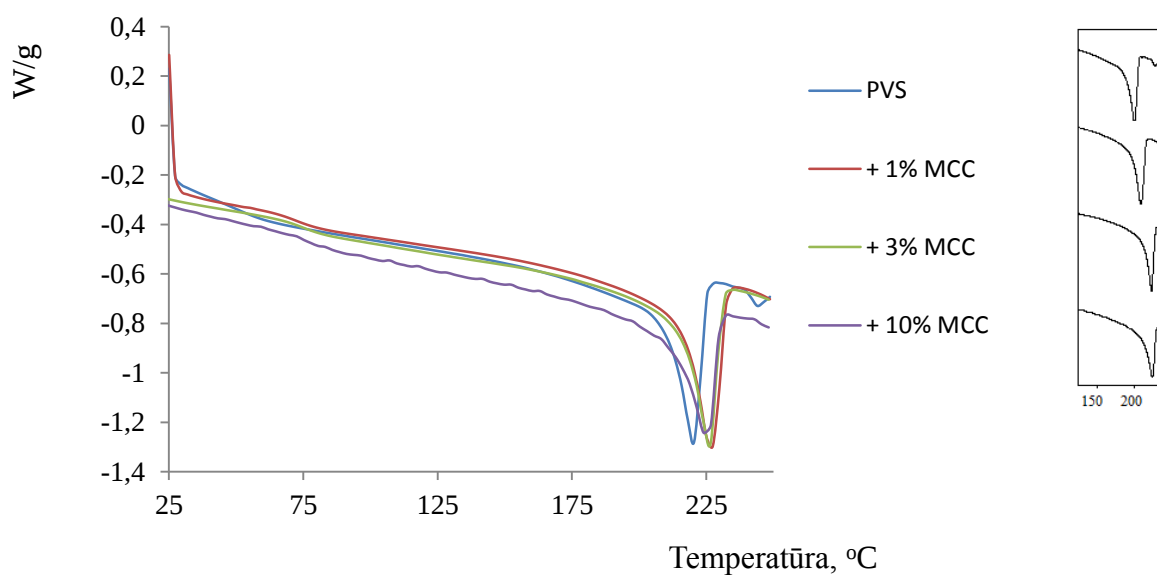
PVS kristāliskums pildvielu klātbūtnē tika pētīts, izmantojot DSC metodi.

DSC termogrammas MMT un MCC saturošiem PVS paraugiem parādītas 3.7.1. un 3.7.2.

att.



3.7.1. att. Ar MMT pildītu PVS paraugu DCS termogrammas



3.7.2. att. Ar MCC pildītu PVS paraugu DCS termogrammas

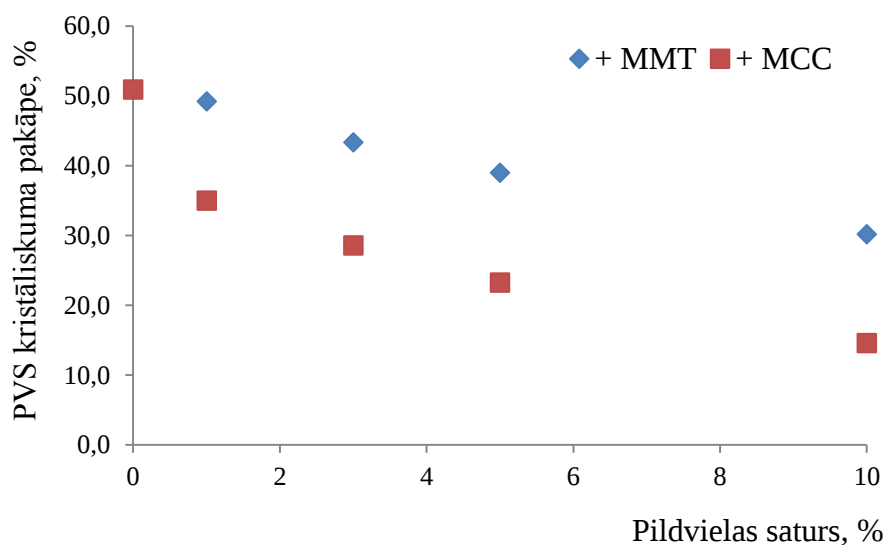
Pildvielu klātbūtne praktiski neietekmē PVS kušanas procesa temperatūras diapazonu (3.7.1. tabula). PVS kristāliskuma pakāpe  $K_{KR}$  palielinoties abu pildvielu saturam samazinās (skat. 3.7.1. tabulu un 3.7.3. attēlu).

3.7.1. tabula

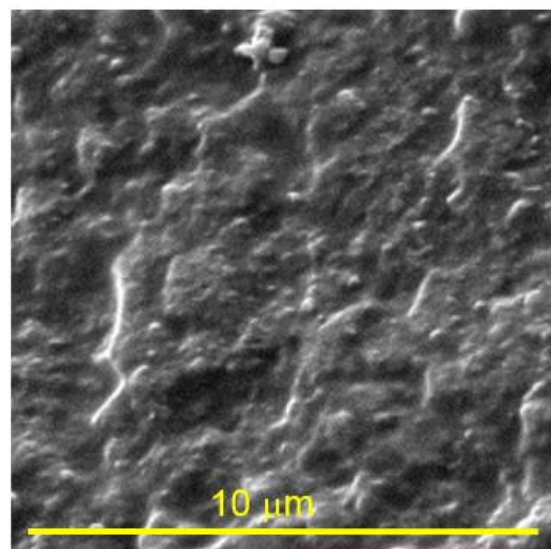
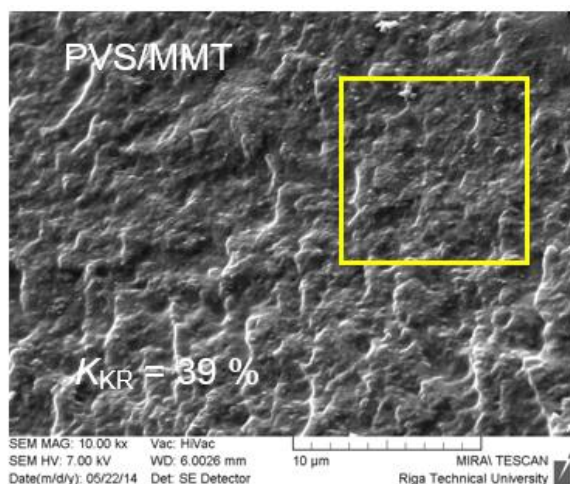
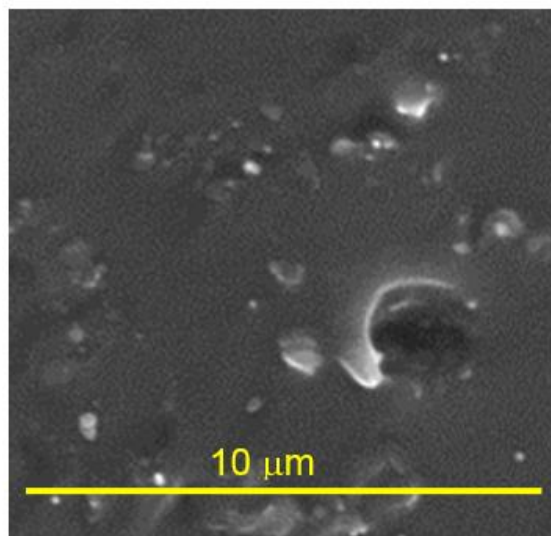
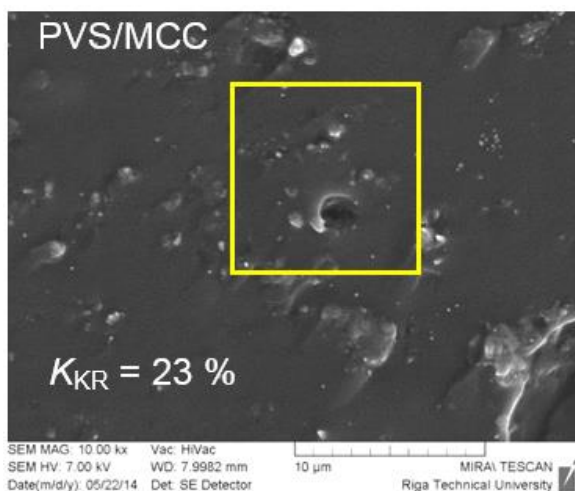
MMT un MCC saturošu PVS plēvju kristāliskās fāzes  
raksturojums pēc DSC datiem

| Pildvielas<br>saturš, % | DSC kušanas pīķis                    |                                    |                        |              |
|-------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|------------------------|--------------|
|                         | $T_{\text{kuš max}}, ^\circ\text{C}$ | $T_{\text{kuš B}}, ^\circ\text{C}$ | $\Delta H, \text{J/g}$ | $K_{KR}, \%$ |
| PVS + MMT               |                                      |                                    |                        |              |
| 0                       | 224                                  | 233                                | 70                     | 51           |
| 1                       | 220                                  | 232                                | 68                     | 49           |
| 3                       | 222                                  | 242                                | 60                     | 43           |
| 5                       | 218                                  | 238                                | 55                     | 39           |
| 10                      | 216                                  | 240                                | 40                     | 30           |
| PVS + MCC               |                                      |                                    |                        |              |
| 0                       | 224                                  | 233                                | 70                     | 51           |
| 1                       | 227                                  | 236                                | 42                     | 30           |
| 3                       | 220                                  | 234                                | 39                     | 29           |
| 5                       | 219                                  | 233                                | 31                     | 23           |
| 10                      | 218                                  | 232                                | 18                     | 15           |

$T_{\text{kuš max}}$  — kušanas maksimuma temperatūra,  $T_{\text{kuš B}}$  — kušanas beigu temperatūra,  $\Delta H$  — kušanas īpatnējais  
siltums



3.7.3. att. MMT un MCC ietekme uz PVS kristāliskuma pakāpi



3.7.4. att. Kompozītu PVS/MCC un PVS/MMT (pildvielas saturs 5 %) laužumu SEM mikrofotogrāfijas

Lielāks  $K_{KR}$  vērtības samazinājums vērojams PVS/MCC sistēmām. Visticamāk, veidojoties sistēmas struktūrai, daļa PVS makromolekulu difundē uzbriedušo MCC gēla daļiņu ārējā daļā<sup>1)</sup> un nekristalizējas (krasa robežvirsmā PVS-MCC nav saskatāma). Palielinoties MCC saturam, šīs daļas īpatsvars palielinās, kā rezultātā kopējā PVS kristāliskuma pakāpe samazinās (3.7.3. att.).

MMT daļiņu klātbūtnē PVS kristāliskums samazinās mazāk. Lauzumu SEM mikrofotogrāfijā saskatāmas MMT daļiņas ( $\approx 0,1 \mu\text{m}$ ) (skat. 3.7.4. att.). Vērojams attīstīts laužuma virsmas reljefs, kas atbilst kristāliskam polimēram.

1) Sevišķa loma šeit varētu būt nanoizmēru MCC daļiņām (skat. 2.1. nodaļu.).

Dažādu polimēru kristāliskuma samazināšanās, palielinoties MMT saturam kompozītā, tika novērota vairākkārt [147, 149, 239, 240].

Pildvielas praktiski neietekmē PVA stiklošanas temperatūru (skat. 3.7.2. tabulu).

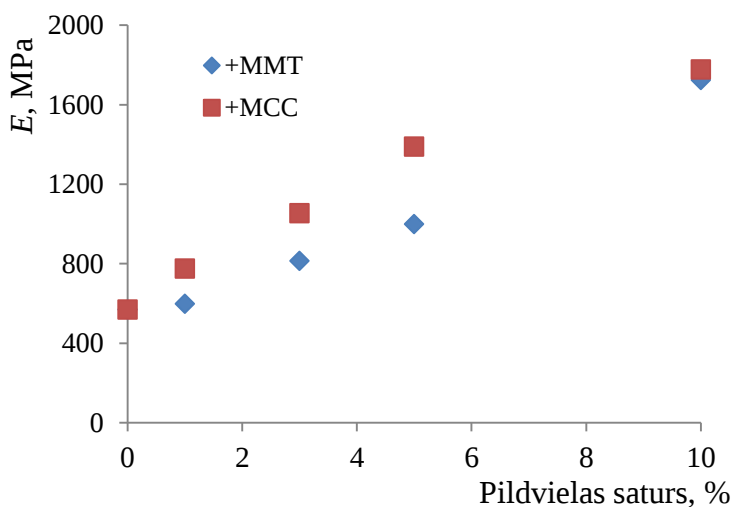
3.7.2. tabula

Ar MMT un MCC pildītu PVA plēvju stiklošanās temperatūras pēc DSC datiem

|                    |    |    |    |    |    |
|--------------------|----|----|----|----|----|
| MMT saturs         | 0  | 1  | 3  | 5  | 10 |
| $T_{ST}, ^\circ C$ | 36 | 36 | 37 | 37 | 36 |
| MCC saturs         | 0  | 1  | 3  | 5  | 10 |
| $T_{ST}, ^\circ C$ | 36 | 35 | 34 | 34 | 36 |

### 3.7.2. Pildvielas saturošu PVS, PVA un PVS/PVA plēvju lieces elastības modulis

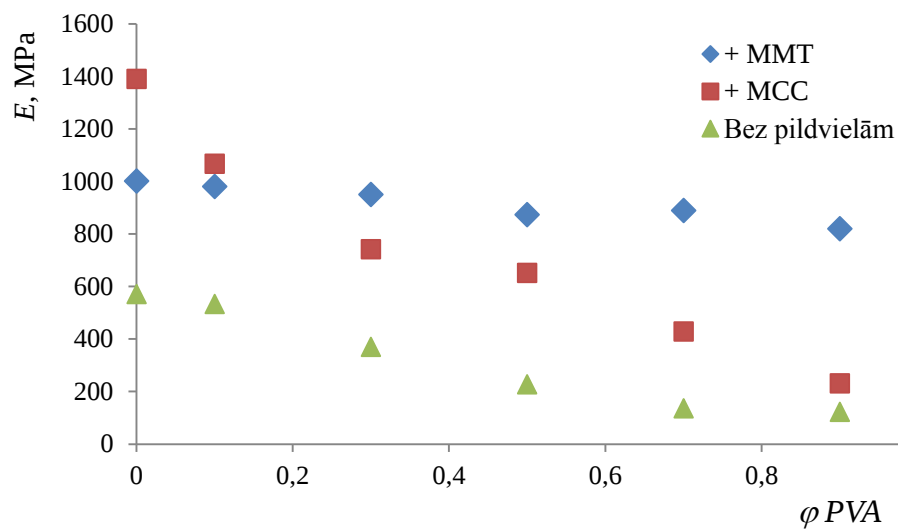
Vispirms tika noteikta tīra PVS elastības moduļa  $E$  vērtības atkarība no pildvielu satura.



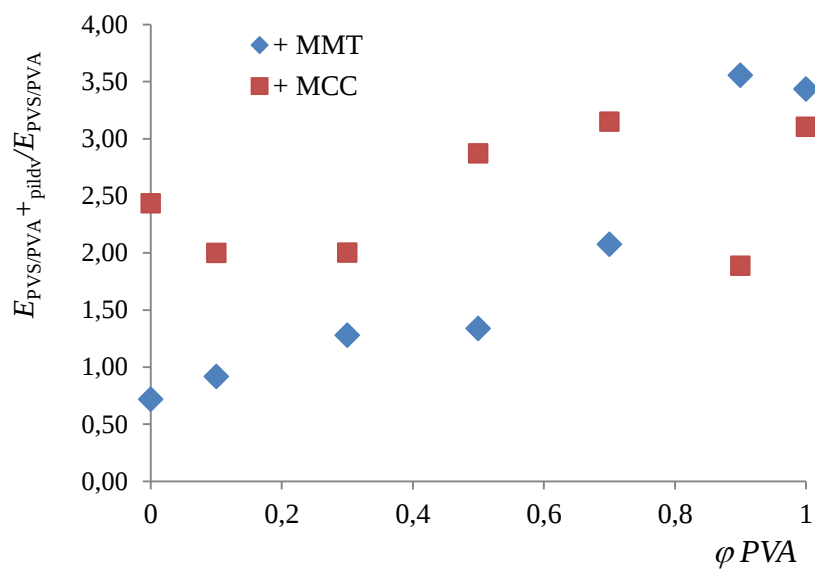
3.7.5. att. PVS elastības moduļa  $E$  atkarība no pildvielu satura

PVS elastības modulis pieaug abu pildvielu gadījumā (skat. 3.7.5. att.). MCC gadījumā  $E$  vērtības ir lielākas. Kā redzams, polivinilspirta (kā pildīta kompozīta matricas) kristāliskums nav  $E$  vērtību noteicošais faktors (MCC kā pildvielas gadījumā PVS kristāliskuma pakāpe ir zemāka (skat. 3.7.3. att.)). Visdrīzāk sistēmas PVS/MCC moduli galvenokārt nosaka MCC gēla daļiņu un PVS matricas ciešā saistība.

Pildītu PVS/PVA sistēmu elastības moduļa vērtības ir ievērojami augstākas, salīdzinot ar pildvielas nesaturošu PVS/PVA sistēmu pie visām PVA satura  $\phi_{PVA}$  vērtībām (skat. 3.7.6. att.). MCC „stiprinošais” efekts saglabājas (skat. 3.7.7. att.).



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

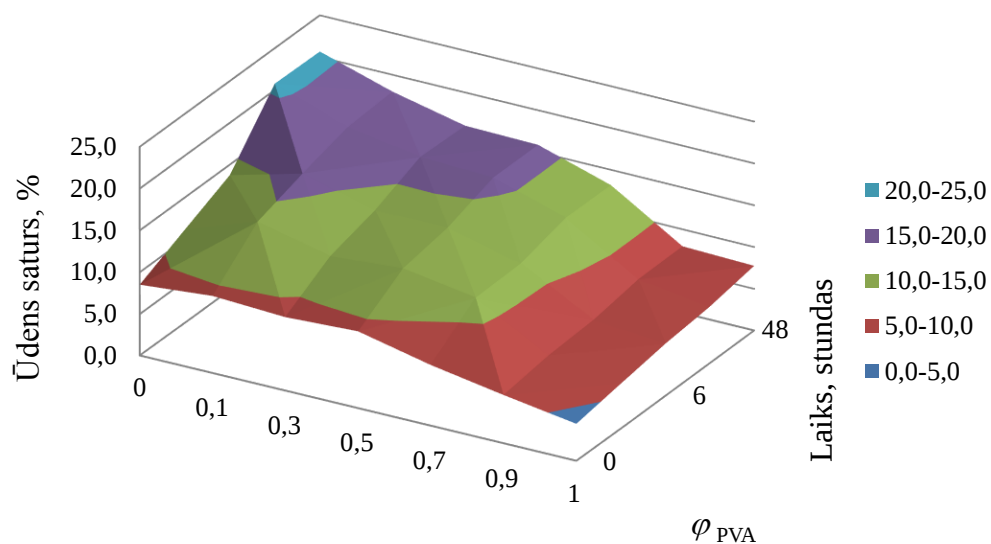


3.7.7 .att. Attiecības  $E_{\text{PVS/PVA} + \text{pildv}} / E_{\text{PVS/PVA}}$  no PVA satura ( $E_{\text{PVS/PVA} + \text{pildv}}$  un  $E_{\text{PVS/PVA}}$  — atbilstoši pildītas un nepildītas PVS/PVA sistēmas  $E$  vērtība)

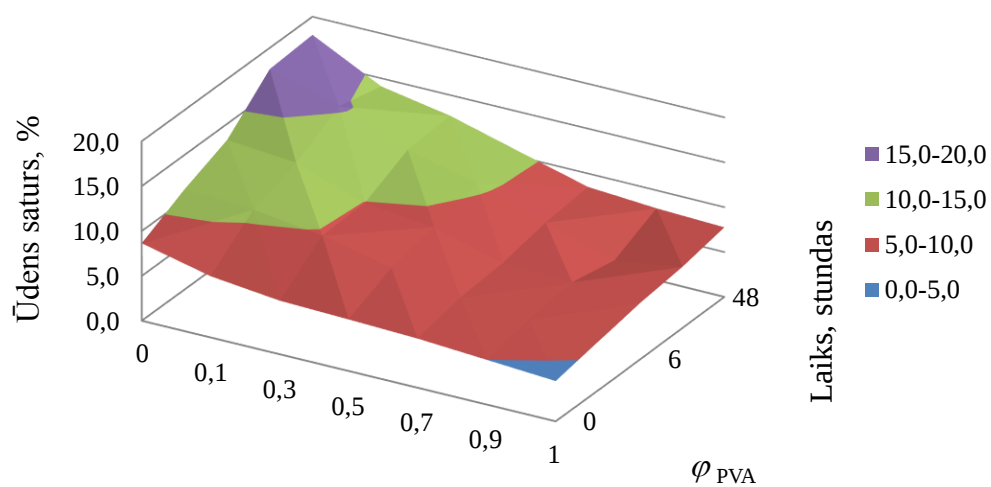
### 3.7.3. Pildītu PVS/PVA kompozītmateriālu plēvju ūdens absorbcijas spēja un lieces elastības moduļa atkarība no mitruma satura

Vispirms tika noteikta PVS/PVA kompozītmateriālu spēja absorbēt mitrumu. (skat. 3.7.8. un 3.7.9.att.).

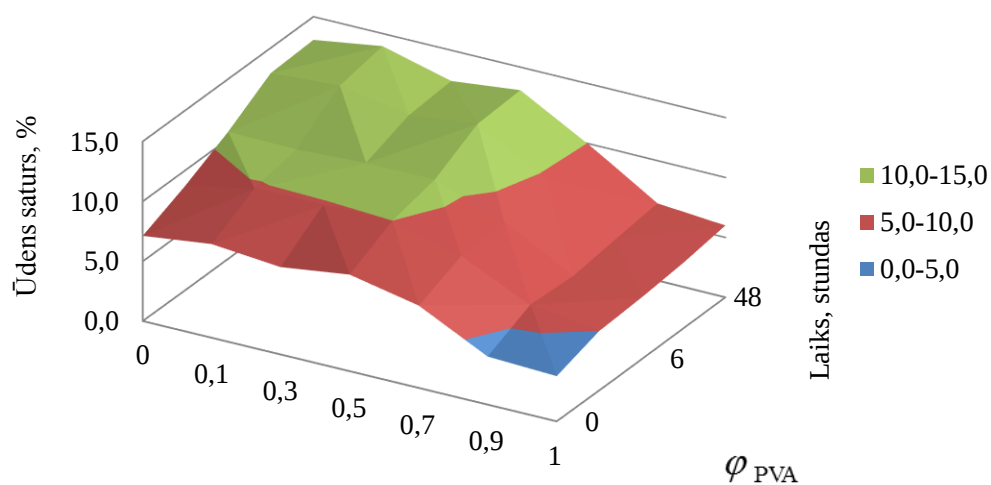
a)



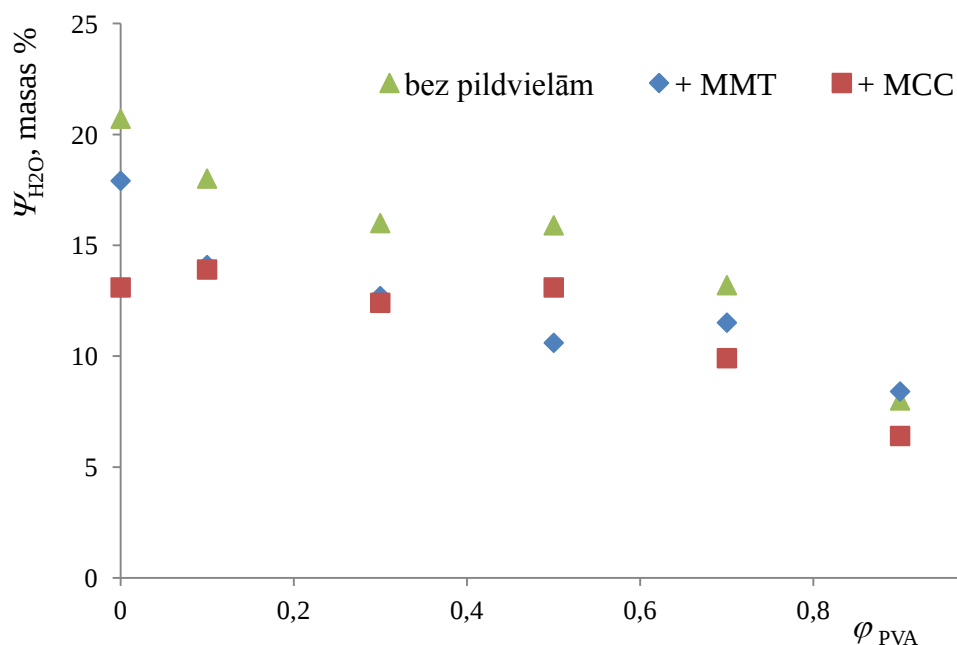
b)



c)

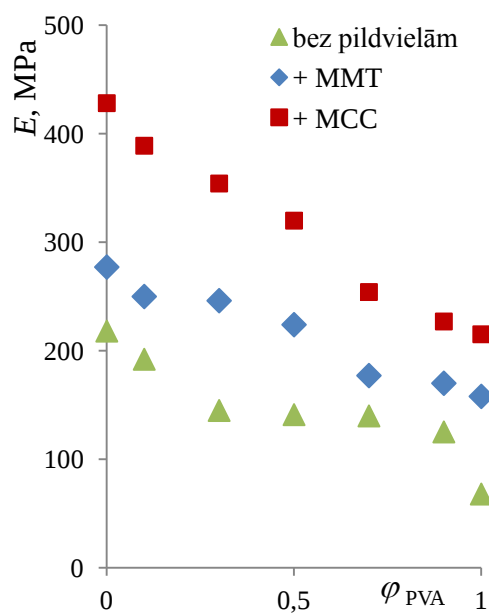


3.7.8. att. PVS/PVA kompozītmateriālu absorbētā ūdens daudzuma atkarība no laika (apkārtējās vides relatīvais mitrums 75 %): a — bez pildvielas, b — 5 % MMT, c — 5 % MMC

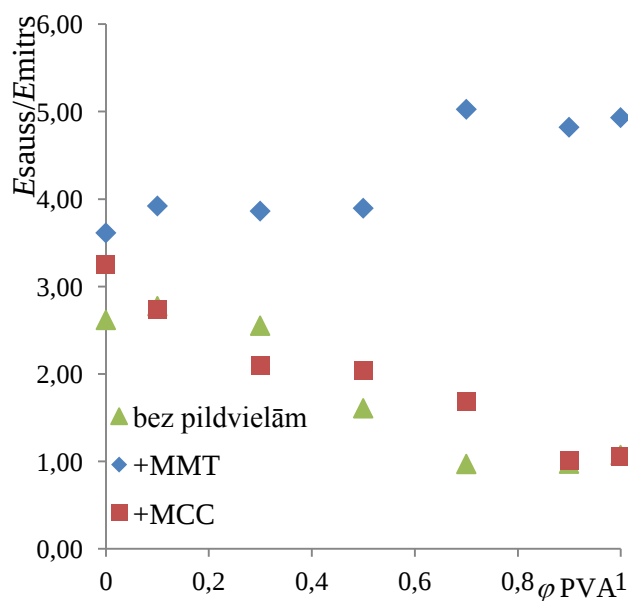


3.7.9. att. PVS/PVA kompozītmateriālu ūdens daudzums 48 stundu laikā pie apkārtējās vides relatīvā mitruma satura 75 %

Kā redzams (skat. 3.7.8., 3.7.9., 3.7.10. un 3.7.11. att.), pildvielas saturoši kompozīti absorbē mazāku ūdens daudzumu un saglabā lielāku elastības moduļa vērtību.



3.7.10. att. PVS/PVA kompozītmateriālu elastības moduļa vērtības pēc 48 stundu izturēšanas vidē ar relatīvo mitrumu 75 %



3.7.11.att Attiecības  $E_s/E_m$  no PVA satura ( $E_s/E_m$  — atbilstoši sausa un mitra kompozīta lieces elastības moduļa vērtība)

Palielinoties pildvielu (mikrokristāliskā celuloze, MCC un montmorillonita māli, MMT) saturam PVS un PVS/PVA sistēmās, PVS kristāliskuma pakāpe  $K_{KR}$  samazinās.

Lieces elastības moduļa vērtības abas pildvielas saturošiem kompozītiem ir lielākas, salīdzinot ar kompozītiem bez pildvielām pie visām PVA satura  $\phi_{PVA}$  vērtībām

Pildvielas saturoši kompozīti absorbē mazāku ūdens daudzumu un saglabā lielāku elastības moduļa vērtību.

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

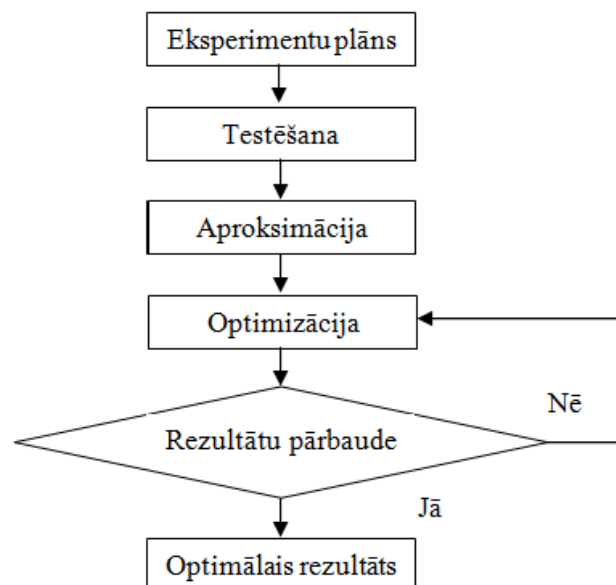
Atbildes virsmas metode (AVM) (Response surface methodology, RSM), dod iespēju noskaidrot sakarību starp kompozīta komponentu satura proporcijām un materiāla īpašībām (piemēram, stiprības-deformācijas īpašībām), ievērojami samazinot eksperimentu skaitu. Atbildes virsmas metode ir matemātisko un statistisko metožu kombinācija, kuras izmanto, lai modelētu un analizētu uzdevumus, kuros atbildes funkcija ir atkarīga no dažiem mainīgiem lielumiem un kuri ir sniegti regresijas vienādojuma veidā [241].

Uz AVM lietderību daudzu un dažādu kompozītu attīstīšanā un optimizēšanā ir norādījuši vairāki autori [242-246].

Kā optimizēšanas objektu izvēlamies kompozīta stiepes elastības moduļa vērtību.

##### *Optimizācijas procedūra*

Optimizācijas procedūras vispārīgā blokshēma ir parādīta 3.7.12. attēlā. Optimizācijas process sastāv no sešiem etapiem. Pirmajā etapā (eksperimentu plāns) tiek izveidots eksperimentu plāns atkarībā no plānoto mainīgo lielumu un eksperimentu skaita. Otrajā etapā (testēšana) tiek radīti paraugi, lai modelētu struktūras atbildi, un veikta eksperimentu plāna testēšana kontrolpunktos. Trešajā etapā (aproksimācija) tiek izmantoti skaitliskie dati, kas iegūti testējot paraugus kontrolpunktos, lai izveidotu aproksimācijas funkcijas, pielietojot atbildes virsmas metodi.



3.7.12. att. Optimizācijas procedūras blokshēma.

Šie vienkāršie matemātiskie modeļi, kas iegūti no eksperimentu datiem, tiek izmantoti kā objektīvas funkcijas. Nelineārās optimizācijas problēma tiek risināta ar gadījuma meklējumu metodi, iegūtās atbildes virsmas izmantojot nākamajā etapā (optimizācija). Nelineārās optimizācijas optimālais rezultāts tiek pārbaudīts ar testēšanu piektajā etapā (rezultātu pārbaude). Optimālā plāna mainīgās vērtības tiek izmantotas, lai sagatavotu paraugu atšķirības salīdzināšanai starp optimizācijas rezultātu un eksperimentālo risinājumu. Ja atšķirība starp optimālo rezultātu un eksperimentālo risinājumu ir lielāka par 5 %, tad ir nepieciešamas uzlabot aproksimācijas funkciju korelācijas. Šīs procedūras tiek veiktas pirms optimālā risinājuma sasniegšanas.

### *Eksperimentu plāns*

Eksperimenti tika plānoti saskaņā ar Pilnu Faktoriālo Dizainu (PFD). Eksperimenta PFD ir populārākais dizains, pateicoties tā vienkāršībai. Tas ļoti noder, gatavojoties veikt pētījumus vai optimizācijas sākuma stadijā. PFD satur visu plānoto mainīgo lielumu dažādu līmeņu visas kombinācijas.

Eksperimentu plāns tiek formulēts 3 plānotajām mainīgajām vērtībām, proti, montmorilonīta MMT nanodaļiņu saturam, mas. % ( $X_1$ ), mikrokristāliskās celulozes MCC nanodaļiņu saturam, mas. % ( $X_2$ ), PVS tilpuma saturam PVS/PVA maisījumā, % ( $X_3$ ) un 27 eksperimenta punktiem. Eksperimentu plāns ar kodētiem un nekodētiem dizaina faktoru līmeņiem un eksperimentu rezultātiem ir parādīts 3.7.3. tabulā.

Nākamajā stadijā, testēšanu izdarot eksperimentu plāna punktus, tika iegūti skaitliskie dati, kurus izmantoja, lai veidotu aproksimācijas funkcijas.

Eglais [247] piedāvāja algoritmu nepolinomiālas regresijas funkcijas noteikumu izvēlei. Viņa darbā tika piedāvāta arī “korelācijas” metode noteikta skaita noteikumu optimālai izvēlei. Aproksimācijas metode, kuru ieteicis Eglais, tiek izmantota, lai risinātu šeit aplūkoto optimizācijas problēmu. Pašreizējā veidā regresijas vienādojuma forma līdz šim nebija zināma. Regresijas vienādojumam tiek izvirzītas divas prasības: precizitāte un drošums. Precizitāte tiek raksturota kā tabulas datu minimāla standartnovirze no vērtībām, kuras uzrāda regresijas vienādojums. Ir iespējas panākt pilnīgu saskaņu starp tabulas datiem un vērtībām, kuras uzrāda regresijas vienādojums, palielinot regresijas vienādojuma noteikumu skaitu. Tomēr ir nepieciešams atzīmēt, ka intervālu prognozēšana starp tabulā norādītajiem punktiem var būt neprecīza.

Pilns faktoriālā dizaina plāns un eksperimentu rezultāti

| Eksperiments<br>nr. | Kodētās mainīgās<br>vērtības |       |       | Faktiskās mainīgās<br>vērtības |       |       | Atbilde<br>(Elastības modulis,<br>MPa) |
|---------------------|------------------------------|-------|-------|--------------------------------|-------|-------|----------------------------------------|
|                     | $X_1$                        | $X_2$ | $X_3$ | $x_1$                          | $x_2$ | $x_3$ | $Y$                                    |
| 1                   | 1                            | 1     | 1     | 5                              | 5     | 90    | 434                                    |
| 2                   | 1                            | 1     | 0     | 5                              | 5     | 50    | 453                                    |
| 3                   | 1                            | 1     | -1    | 5                              | 5     | 10    | 407                                    |
| 4                   | 1                            | 0     | 1     | 5                              | 2.5   | 90    | 401                                    |
| 5                   | 1                            | 0     | 0     | 5                              | 2.5   | 50    | 418                                    |
| 6                   | 1                            | 0     | -1    | 5                              | 2.5   | 10    | 366                                    |
| 7                   | 1                            | -1    | 1     | 5                              | 0     | 90    | 362                                    |
| 8                   | 1                            | -1    | 0     | 5                              | 0     | 50    | 370                                    |
| 9                   | 1                            | -1    | -1    | 5                              | 0     | 10    | 320                                    |
| 10                  | 0                            | 1     | 1     | 2.5                            | 5     | 90    | 406                                    |
| 11                  | 0                            | 1     | 0     | 2.5                            | 5     | 50    | 421                                    |
| 12                  | 0                            | 1     | -1    | 2.5                            | 5     | 10    | 369                                    |
| 13                  | 0                            | 0     | 1     | 2.5                            | 2.5   | 90    | 412                                    |
| 14                  | 0                            | 0     | 0     | 2.5                            | 2.5   | 50    | 441                                    |
| 15                  | 0                            | 0     | -1    | 2.5                            | 2.5   | 10    | 376                                    |
| 16                  | 0                            | -1    | 1     | 2.5                            | 0     | 90    | 356                                    |
| 17                  | 0                            | -1    | 0     | 2.5                            | 0     | 50    | 368                                    |
| 18                  | 0                            | -1    | -1    | 2.5                            | 0     | 10    | 316                                    |
| 19                  | -1                           | 1     | 1     | 0                              | 5     | 90    | 348                                    |
| 20                  | -1                           | 1     | 0     | 0                              | 5     | 50    | 366                                    |
| 21                  | -1                           | 1     | -1    | 0                              | 5     | 10    | 310                                    |
| 22                  | -1                           | 0     | 1     | 0                              | 2.5   | 90    | 337                                    |
| 23                  | -1                           | 0     | 0     | 0                              | 2.5   | 50    | 363                                    |
| 24                  | -1                           | 0     | -1    | 0                              | 2.5   | 10    | 307                                    |
| 25                  | -1                           | -1    | 1     | 0                              | 0     | 90    | 313                                    |
| 26                  | -1                           | -1    | 0     | 0                              | 0     | 50    | 344                                    |
| 27                  | -1                           | -1    | -1    | 0                              | 0     | 10    | 288                                    |

Lai prognozēšanu uzlabotu, ir nepieciešams samazināt distanci starp eksperimentu punktiem, palielinot eksperimentu skaitu vai samazinot faktoru darbības sfēru. Regresijas vienādojuma drošumu var raksturot, apstiprinot, ka standartnovirzes tabulā norādītajiem punktiem un jebkuriem citiem punktiem ir aptuveni tādas pašas. Acīmredzot drošuma pakāpe ir lielāka mazākam regresijas vienādojuma noteikumu skaitam.

Regresijas vienādojumu var uzrakstīt šādā formā (3.7.1. vdj.):

$$y = \sum_{i=1}^p A_i f_i(x_j) \quad (3.7.1.)$$

kur:  $A_j$  — regresijas vienādojuma koeficientu kopa;

$f_i(x_j)$  — elementāru funkciju kopa no vienkāršu funkciju  $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_K$  bankas, kas tiek pieņemtas kā (3.7.2. vdj.):

$$\varphi_k(x_j) = \prod_{i=1}^n x_j^{\alpha_{ki}} \quad (3.7.2.)$$

kur:  $n$  — objekta parametru skaits;

$\alpha_{ki}$  — pozitīvs vai negatīvs vesels skaitlis, ieskaitot nulli.

Vienādojuma no vienkāršu funkciju bankas sintēze tiek veikta divos etapos: perspektīvu funkciju izvēle no bankas un pēc tam - pakāpeniska izraudzīto funkciju izslēgšana.

Pirmajā etapā tiek testēti visi varianti ar vismazāko kvadrātu metodi, un katram variantam izvēlas funkciju, kura noved pie minimālas noviržu summas. Otrajā etapā tiek veikta izslēgšana, izmantojot standartnovirzi (3.7.3. vdj.):

$$\sigma_0 = \sqrt{\frac{S}{k-p+1}},$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{k-1} \sum_{i=1}^k \left( y_i - \frac{1}{k} \sum_{j=1}^k y_j \right)^2} \quad (3.7.3.)$$

vai korelācijas koeficientu (3.7.4. vdj.):

$$c = \left( 1 - \frac{\sigma}{\sigma_0} \right) * 100\% \quad (3.7.4.)$$

kur:  $k$  — ir eksperimenta punktu skaits;

$p$  — ir izraudzīto perspektīvo funkciju skaits;

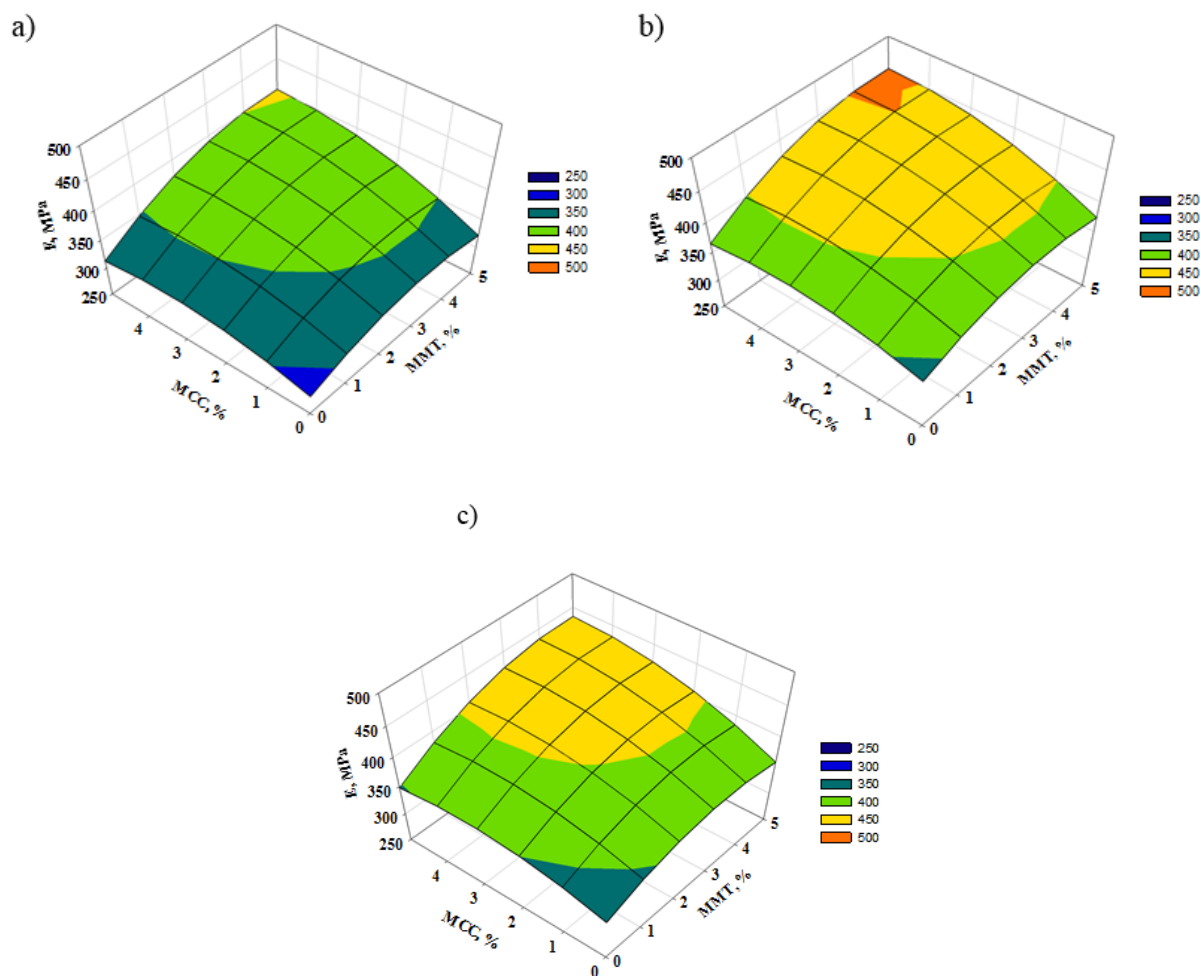
$S$  — noviržu minimālā summa. Regresijas vienādojuma precizitāti ērtāk ir raksturot ar korelācijas koeficientu.

### Rezultāti

Iegūta sekojoša sakarība starp plānotajiem mainīgajiem lielumiem  $x$  un attiecīgajām funkcijām  $Y$  (korelācija  $c = 93.4 \%$ ) (3.7.5. vdj.):

$$Y = 262.7 + 27.74x_1 + 20.94x_2 + 2.499x_3 + 2.093x_1x_2 - 4.124x_1^2 - 3.11x_2^2 - 0.02x_3^2 \quad (3.7.5.)$$

Pēc tam tika veikti parametriskie pētījumi, lai pārbaudītu projekta parametru ietekmi uz funkciju. Tas tika izdarīts, attēlojot aproksimācijas funkcijas 3D grafiku veidā. Atbildes virsmu skats ir parādīts 3.8.13. attēlā. Šis attēls rāda iespējamo atbildes funkciju dažādam pildvielu daudzumam un dažādām PVS tilpuma frakcijas kombinācijām.



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

Var redzēt, ka elastības moduļa vērtības palielinās proporcionāli nanodaļiņu daudzuma pieaugumam. Atkarībā no plānoto mainīgo lielumu individuālajām īpašībām visefektīvākais iedarbības faktors uz elastības moduli ir montmorilonīta mālu nanodaļiņas. 3.7.13. b. attēlā parādīts, ka elastības moduļa maksimālo vērtību var sasniegt, kad PVS un PVA daudzums ir vienāds.

#### Optimizācija

Pēdējais etaps bija optimālas PVS/PVA maisījuma plēvju kompozīcijas noskaidrošana uz matemātiskā modeļa bāzes. Nelineārās optimizācijas problēma tika risināta ar gadījuma meklējumu metodi, izmantojot atbildes virsmu, kas iegūta attiecīgā programmā *EdaOpt* [248]. PVS/PVA maisījuma plēvē iegūtais optimizācijas rezultāts ir attēlots 3.7.4. tabulā. Maksimālais elastības modulis sasniedz 454 MPa, kad montmorilonīta mālu saturs ir 4,5 %, mikrokristāliskās celulozes saturs ir 5,0 % un PVS tilpuma frakcija PVS/PVA maisījumā ir

60 %. Optimālais rezultāts, kas iegūts ar atbildes virsmas metodi, tika salīdzināts ar eksperimenta rezultātu optimāla risinājuma punktā. Ir redzams, ka atšķirības starp optimālo un eksperimenta rezultātu, optimizācijas ceļā iegūtajās PVS/PVA kompozīcijās, izmantojot nanodaļiņas, ir ļoti mazas. Starpība lielākoties nepārsniedz 2,5 %, kas parāda labu aproksimācijas funkciju korelāciju.

3.7.4. tabula

Optimizācijas rezultāts

| Nosaukums               | Mainīgas vērtības |       |       | Objektīva funkcija |
|-------------------------|-------------------|-------|-------|--------------------|
|                         | $x_1$             | $x_2$ | $x_3$ | $Y$                |
| Optimizācija            | 4,5               | 5,0   | 60    | 454                |
| Eksperimentāla pārbaude | 4,5               | 5,0   | 60    | 443                |

Noskaidrota sistēmas PVS/PVA/pildviela komponentu attiecības ietekme uz kompozīta elastības moduli, izmantojot atbildes virsmas metodi.

Neatkarīgi no pildvielas veida elastības moduļa augstākās vērtības uzrāda sistēmas ar vienādu polimēru daudzumu maisījumā. Lielākas moduļa vērtības ir sistēmām, kuras satur abas pildvielas.

Noteikts un eksperimentāli pārbaudīts kompozīta sastāvs, kura elastības modulim ir vislielākā vērtība.

### 3.8. PVS/PVA KOMPOZĪTU BIODESTRUKCIJA

Izvērtēta PVS/PVA kompozītmateriālu bioloģiskā sadalīšanās augsnē kontrolētos apstākļos (skat. 2.3.14. nodaļu) 500 dienu laikā.

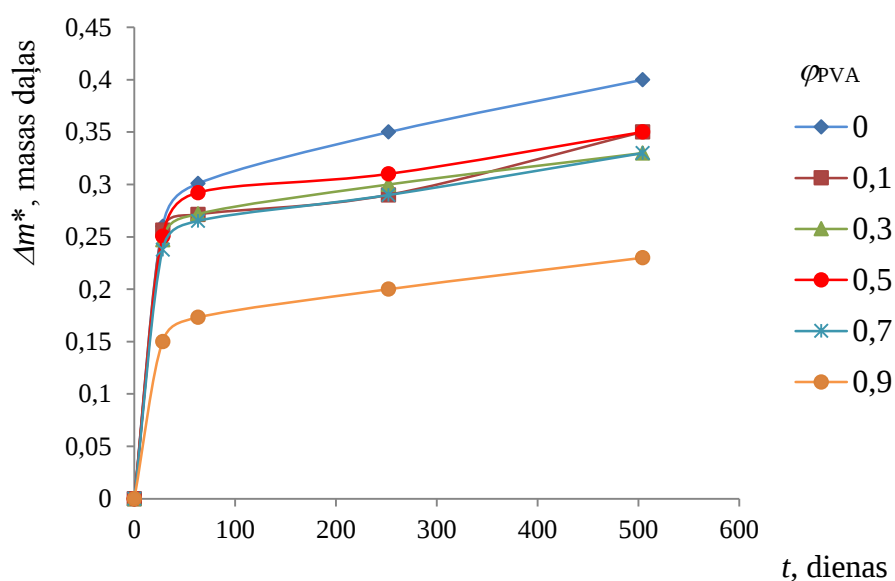
Kā biosadalīšanās procesa kvantitatīvu rādītāju izmantojām paraugu relatīvā masas samazinājuma vērtību  $\Delta m^*$  (3.8.1. vdj.):

$$\Delta m^* = (m_0 - m_t)/m_0 \quad (3.8.1.)$$

Kur:  $m_0$  — parauga sākotnējā masa;

$m_t$  — parauga masa pēc izturēšanas laika  $t$ .

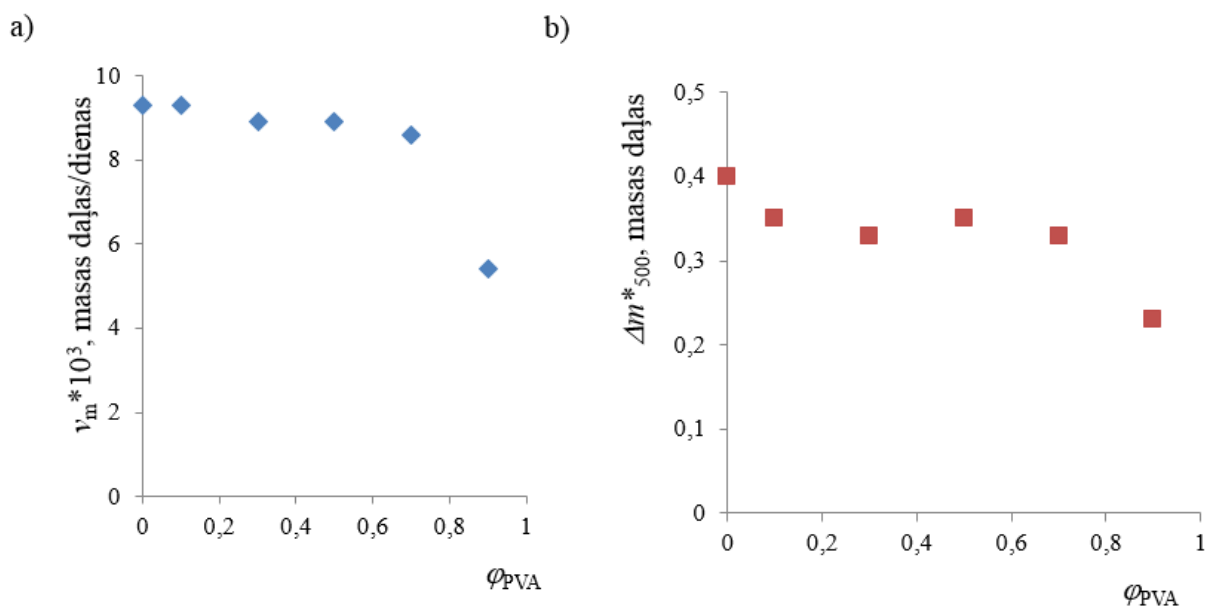
Kompozītu PVS/PVA  $\Delta m^*$  vērtības atkarība no izturēšanas laika dota 3.8.1. attēlā



3.8.1. att. PVS/PVA kompozītmateriālu  $\Delta m^*$  maiņa laikā  $t$

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

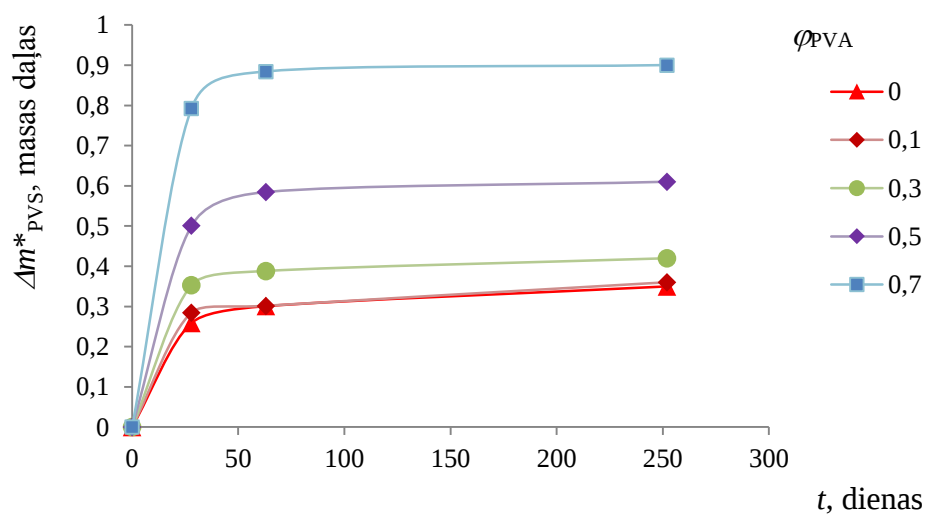
Paraugu masas samazināšanas sākotnējā ātruma  $v_m = \lim(\Delta m^*/dt)_{t \rightarrow 0}$  vērtība (skat. 3.8.2. att., a) un 500 stundu laikā sasniegtā  $\Delta m^*_{500}$  vērtība (skat. 3.8.2. att., b) samazinās ar PVS satura palielināšanos kompozītā.



3.8.2. att.  $v_m$  (a) un  $\Delta m^*_{500}$  (b) vērtību atkarība no PVA satura  $\phi_{PVA}$

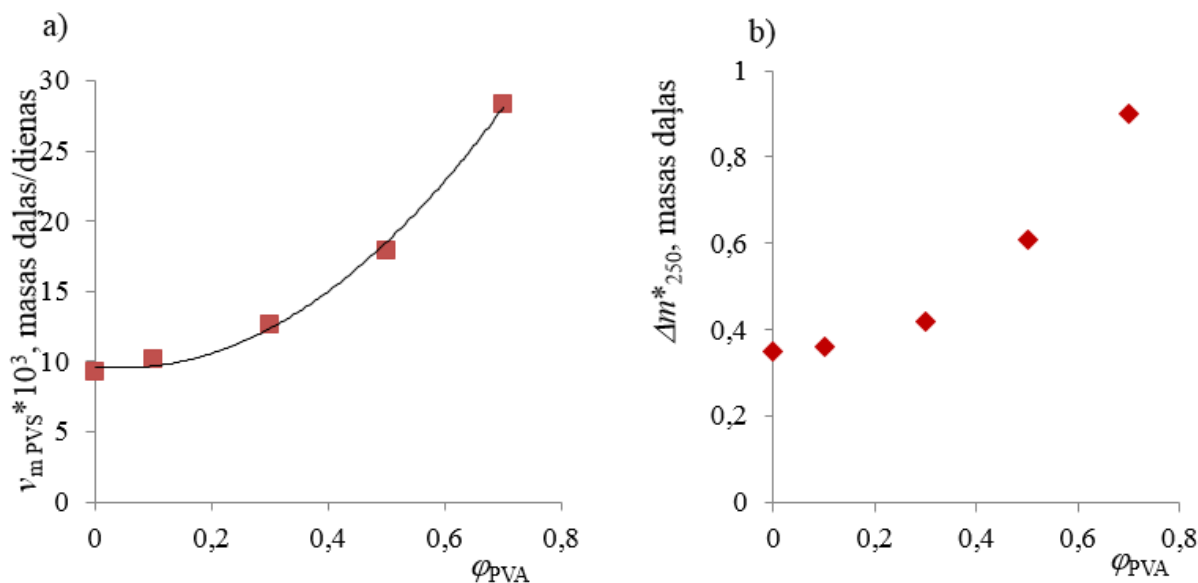
$\Delta m^*$  vērtība, kas ir masas samazināšanās attiecīgā pret visu kompozītu, kā arī no  $\Delta m^*$  atvasinātie lielumi ( $v_m$  un  $\Delta m^*_{500}$ ), objektīvi neraksturo biodestruktācijas procesu. PVA komponentes masa pētītajā kompozītā biodestruktācijas laika intervālā praktiski nesamazinās. Notiek tikai PVS komponentes destrukcija. Zinot PVS saturu kompozīcijā, no  $\Delta m^*(t)$  sakarībām tika aprēķināta relatīvā masas samazināšanās, attiecīgā pret PVS komponentes masu —  $\Delta m^*_{PVS}$

Sakarības  $\Delta m^*_{PVS}(t)$  dotas 3.8.3. att.



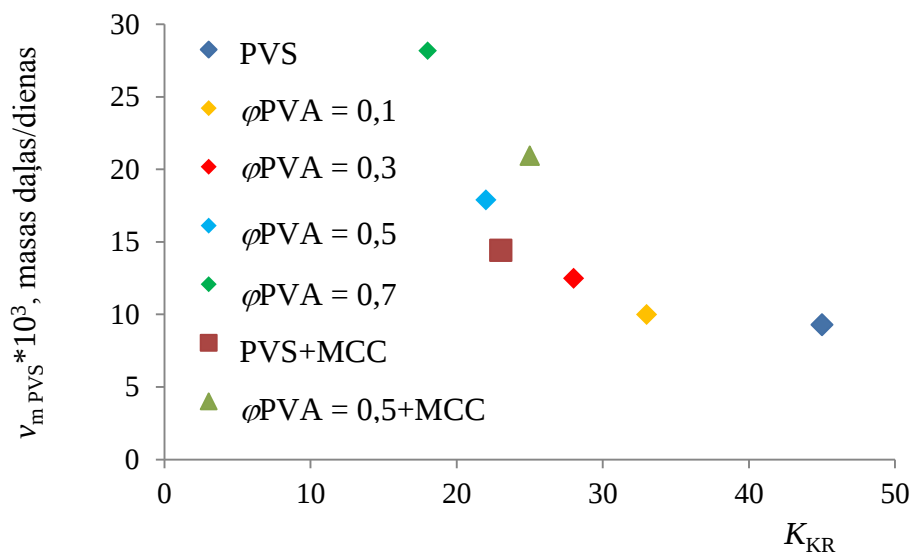
3.8.3. att.  $\Delta m^*_{PVS}$  atkarība no biodestruktācijas laika  $t$

Kā redzams no 3.8.3. attēla, PVS biodestrukcija kompozītā būtiski paātrinās, pieaugot PVA saturam kompozītā.

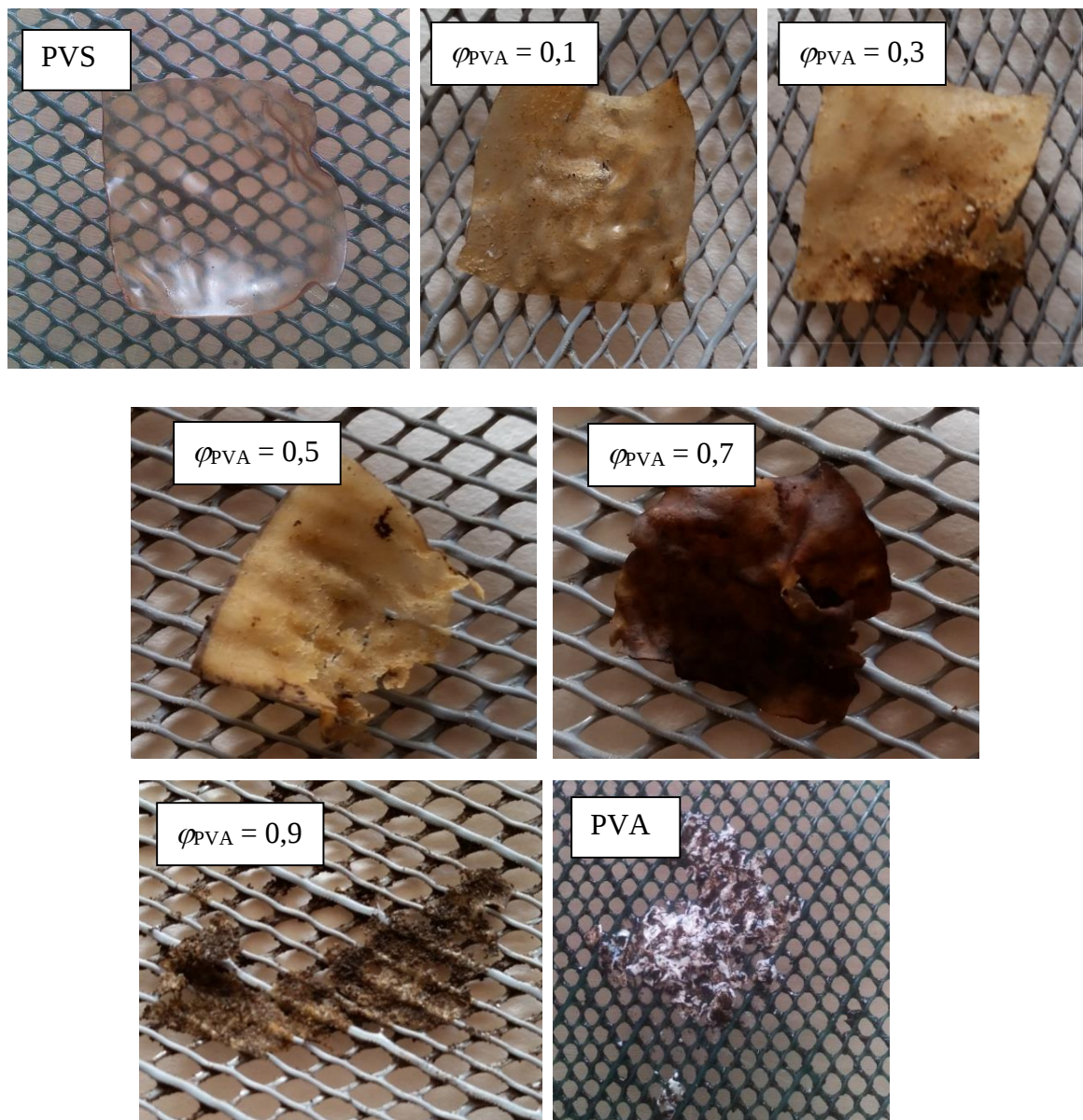


3.8.4. att.  $v_{mPVS}$  (a) un  $\Delta m^*_{PVS}$  (b) vērtību atkarība no PVA satura  $\phi_{PVA}$

Pieaug paraugu masas samazināšanas sākotnējā ātruma  $v_{mPVS} = \lim(\Delta m^*_{PVS}/dt)_{t \rightarrow 0}$  vērtība (skat. 3.8.4. att., a) un 250 stundu laikā sasniegtā  $\Delta m^*_{250}$  vērtība (skat. 3.8.4. att., b).



3.8.5. att. PVS biodestrukcijas sākuma ātrums  $v_{mPVS}$  atkarībā no PVS kristāliskuma pakāpes  $K_{KR}$  dažādās sistēmās



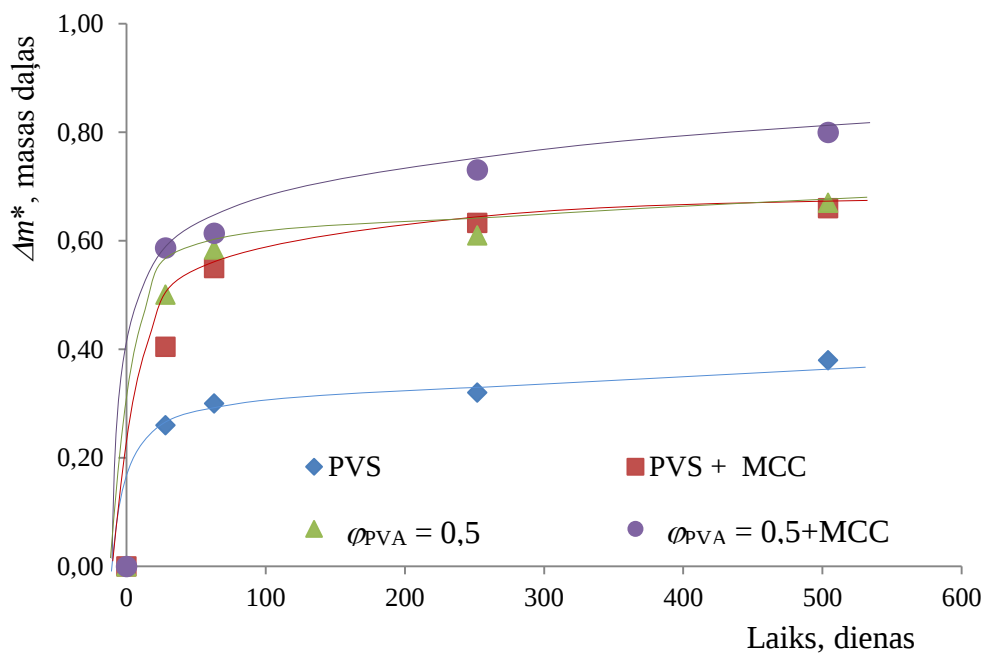
3.8.6. att. PVS, PVA un PVS/PVA kompozītmateriālu plēvju vizuālais izskats pēc bioloģiskās sadalīšanās augsnē (pēc 500 dienām)

Viennozīmīgi PVS biodestrukcija PVA daļiņu klātbūtnē būtiski paātrinās. To apstiprina arī PVS, PVA un PVS/PVA kompozītmateriālu plēvju vizuālais izskats pēc bioloģiskās sadalīšanās augsnē (pēc 500 dienām) (skat. 3.8.6. att.)

Ir pamats uzskatīt, ka PVS biodestrukcija visintensīvāk norit nesakārtotajā difūzajā slānī (skat. 1.3.2. nodaļu), salīdzinot ar pārējo sakārtoto PVS matricu. Palielinoties  $\varphi_{\text{PVA}}$  vērtībai, pieaug difūzā slāņa tilpuma daļa, un atbilstoši samazinās PVS matricas kopīgā kristāliskuma pakāpe.

Izmantojot sakarības: PVS kristāliskuma pakāpe  $K_{KR}$  atkarībā no  $\phi_{PVA}$  kompozītā (3.4. nodaļu) un PVS biodestrukcijas sākuma ātrums  $v_{mPVS}$  atkarībā no  $\phi_{PVA}$ , (3.8.4. att.), iegūta sakarība  $v_{mPVS}(K_{KR})$  (skat. 3.8.5. att.).

Kā redzams, pastāv pārliecinoša korelācija starp kompozīta PVS/PVA polivinilspirta komponentes kopējo kristāliskuma pakāpi  $K_{KR}$  un PVS biodestrukcijas tempa mēru  $v_{mPVS}$ . (3.8.5. att.). Mazākām  $K_{KR}$  vērtībām atbilst lielākas  $v_{mPVS}$  vērtības.



3.8.7. att. PVS masas zudumi biodestrukcijas laikā

Pievienojot PVS vai PVS/PVA kompozītmateriāliem dabas pildvielu MCC, PVS masas zudumi bioloģiskās sadalīšanās laikā palielinās (skat. 3.8.7. att.). Pieaug PVS biodestrukcijas sākuma ātrums  $v_{mPVS}$  (3.8.1. tabula). Arī MCC saturošām sistēmām vērojams, ka mazākām PVS kristāliskuma pakāpes vērtībām atbilst lielākas  $v_{mPVS}$  vērtības. Eksperimentālie punkti labi iekļaujas vienotajā sakarībā  $v_{mPVS}(K_{KR})$  (skat. 3.8.5. att.).

PVS biodestrukcijas sākuma ātruma  $v_{mPVS}$  vērtības MCC saturošām sistēmām un atbilstošā PVS kristāliskuma pakāpe.

|                                       | <b>PVS</b> | <b>PVS+MCC</b> | <b><math>\phi_{PVA}=0,5</math></b> | <b><math>\phi_{PVA}=0,5 + MCC</math></b> |
|---------------------------------------|------------|----------------|------------------------------------|------------------------------------------|
| $v_m \cdot 10^3$ , masas daļas/dienas | 9,3        | 14,4           | 17,9                               | 21                                       |
| $K_{KR}$                              | 45         | 23             | 22                                 | 25                                       |

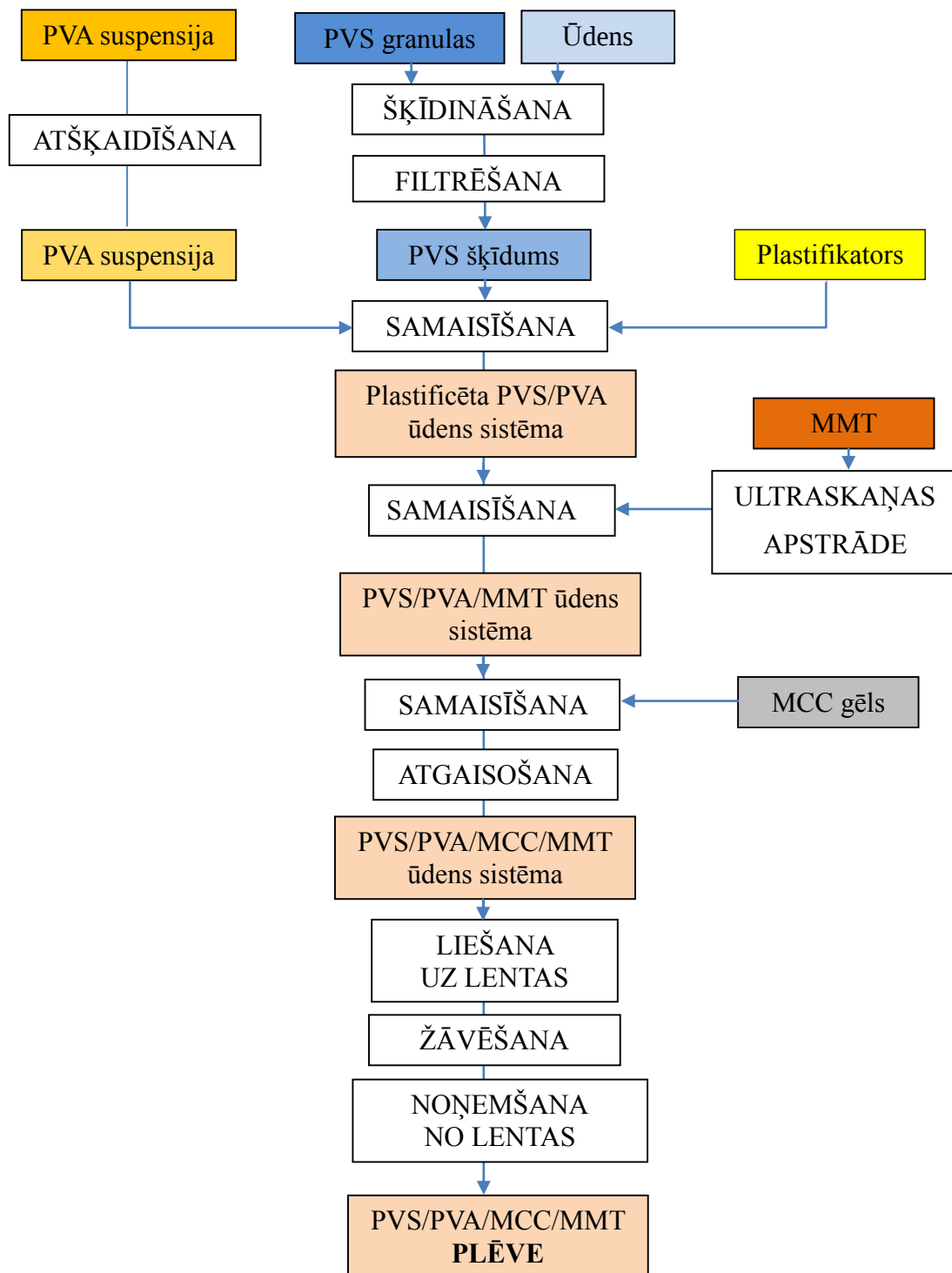
---

Visu pētīto PVS/PVA sistēmu gadījumā nesakārtotais difūzais slānis starp PVA daļiņu un PVS matricu ir tā kompozīta PVS/PVA struktūras daļa, kurā notiek paātrināta PVS komponenta bioloģiskā sadalīšanās un kompozīta dezintegrēšanās.

Šī daļas esamība neietekmē kompozītas struktūras integritāti kopumā, nodrošinot vēlamos kompozīta ekspluatācijas īpašību rādītājus (stiprības-deformācijas rādītājus, barjerīpašības). Kompozīta PVS/PVA bioloģiskās sadalīšanās spēju, kā arī svarīgākos ekspluatācijas īpašību rādītājus, noteiktās robežās iespējams regulēt.

### 3.9. PRINCIPIĀLĀ TEHNOLOĢISKĀ SHĒMA PLĒVES IEGŪŠANAI NO PVS/PVA/PILDVIELA ŪDENS SISTĒMAS AR LIEŠANAS PAŅĒMIENU

Attēlā 3.9.1. parādīta vienkārša PVS/PVA/MCC/MMT plēves iegūšanas procesa shēma, kas pēc būtības maz atšķiras no pētījumā izmantotās plēvju iegūšanas shēmas laboratorijas apstākļos.



3.9.1. att. PVS/PVA/MCC/MMT plēves principiālā iegūšanas shēma

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

Slāņa žūšanas gaitu (slānī esošā ūdens satura atkarība no žūšanas laika) vispirms nosaka izvēlētie žūstošās sistēmas izejas rādītāji:

- sākotnējais ūdens sistēmas slāņa biezums —  $b_0$ ;
- PVS, PVA, MCC un MMT saturs ūdens sistēmā —  $c_{pol}$ ;

Lielumu  $b_0$  un  $c_{pol}$  un žūstošā gala produkta — plēves biezuma  $b$  vērtības ir savstarpēji atkarīgas (3.9.1. vdj.):

$$b = b_0 \cdot c_{pol} \quad (3.9.1)$$

Kā redzams,  $b_0$  vērtību iespējams samazināt palielinot  $c_{pol}$  vērtību. Taču tas saistīts ar ūdens sistēmas viskozitātes palielināšanos, un ar to saistītām ūdens sistēmas iegūšanas un liešanas tehnoloģiskām grūtībām.

Pētījumos noskaidrojām, ka maksimālā pieļaujamā  $c_{pol}$  vērtība ir 10–15 %.

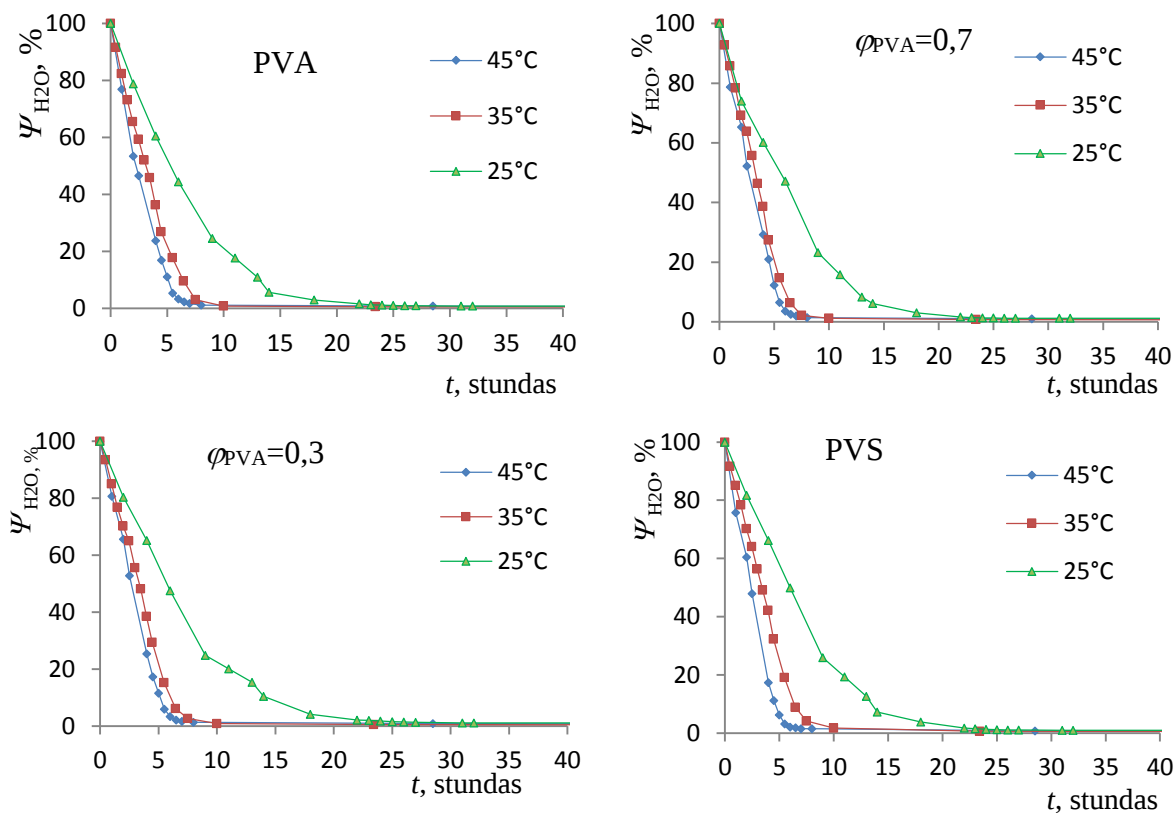
Žūšanas tempu nosaka šādi svarīgākie žāvēšanas procesa tehnoloģiskie parametri:

- siltumnesēja (gaisa) temperatūra;
- siltumnesēja plūsmas ātrums.

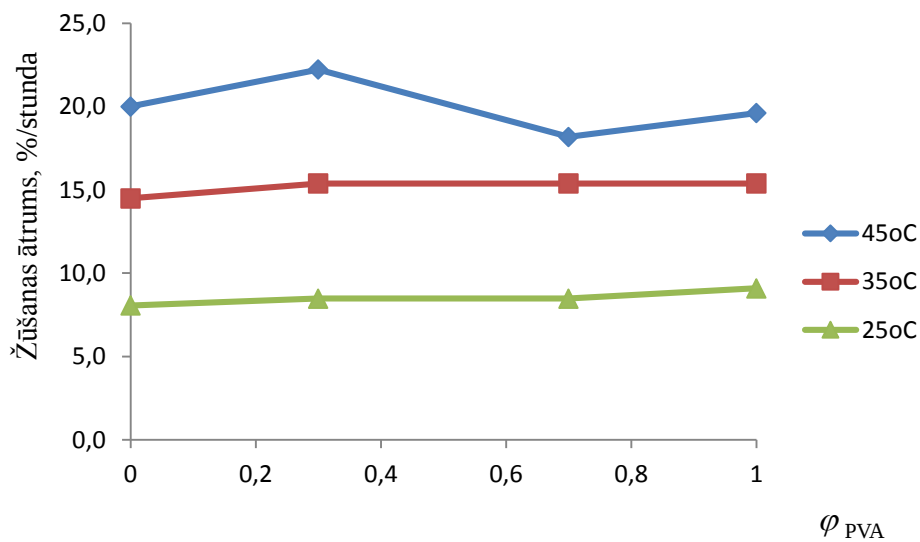
Jo lielāka temperatūra un lielāks gaisa plūsmas ātrums, jo īsāks žūšanas laiks.

Žūšanas procesa gaita tika novērtēta eksperimentāli, nosakot aizejošā ūdens satura sistēmā  $\psi_{H_2O}$  atkarību no žāvēšanas laika  $t$  PVS, PVA un PVS/PVA sistēmām ar  $\phi_{PVA}=0,3$  un 0,7 temperatūrās 25, 35 un 45°C.

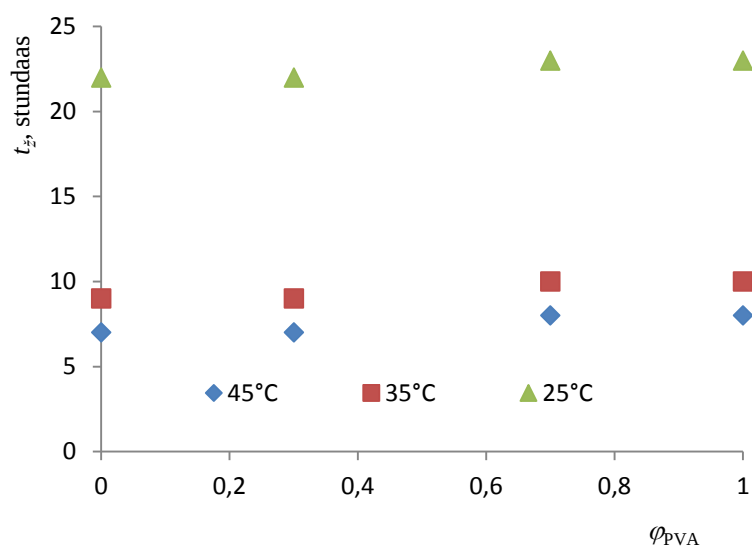
No sakarībām  $\psi_{H_2O}(t)$  noteicām žūšanas sākotnējo ātrumu  $v_z = \lim (d\psi_{H_2O}/dt)|_{t \rightarrow 0}$  (skat. 3.9.3. att.) un žūšanas laiku  $t_z$  (skat. 3.9.4. att.) līdz  $\psi_{H_2O} \approx 3$  %.



3.9.2. att. PVS, PVA un PVS/PVA kompozītmateriālu plēvju žūšanas kinētikas līknes  $\psi_{H_2O}(t)$  dažādās temperatūrās (slāņa sākotnējais biezums 1,5 mm)



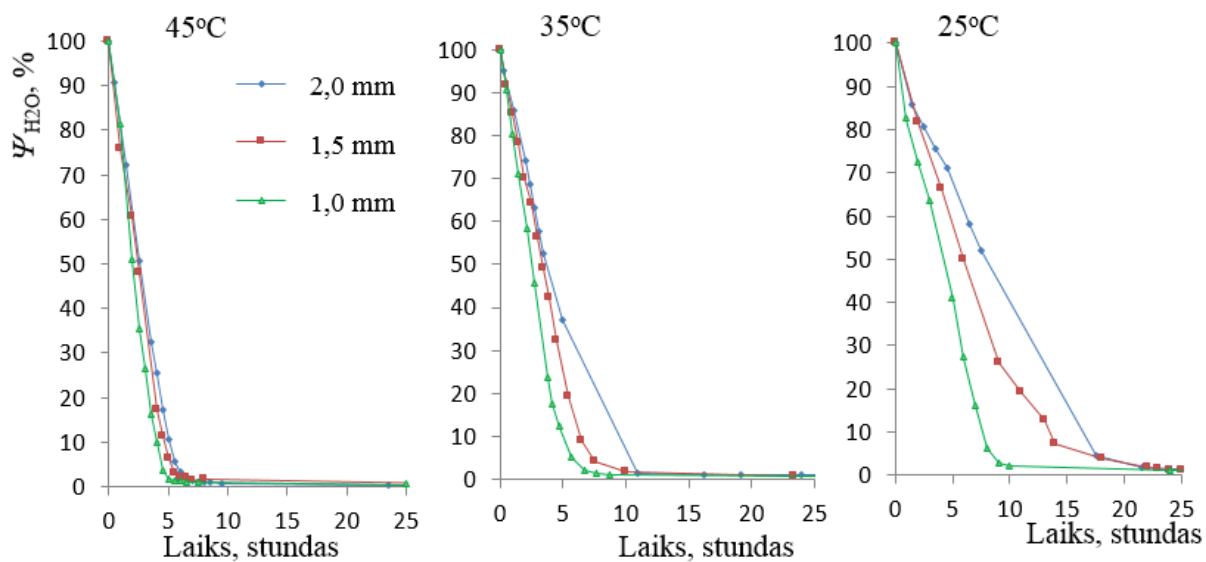
3.9.3. att. vž vērtību atkarībā no žūšanas temperatūras un  $\phi_{PVA}$



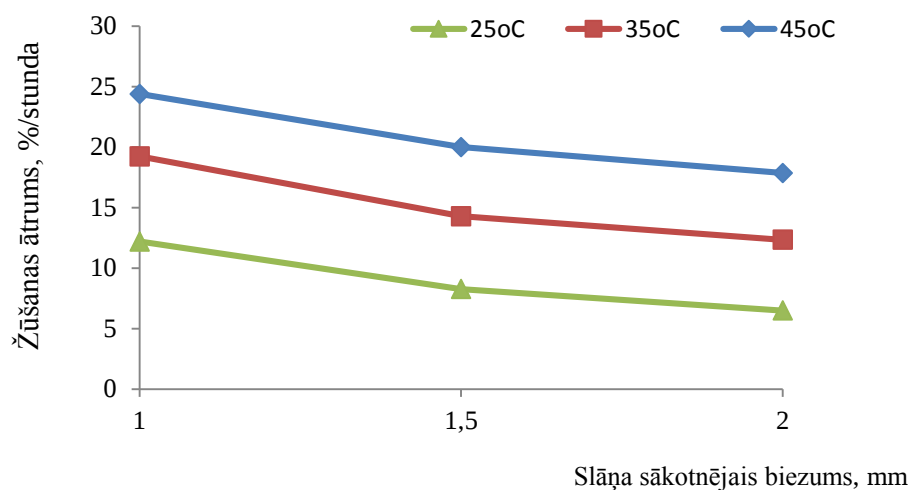
3.9.4. att.  $t_z$  vērtību atkarībā no žāvēšanas temperatūras un  $\phi_{PVA}$

Kā redzams, PVA saturs kompozītā maz ietekmē gan  $v_z$  gan  $t_z$  vērtības.

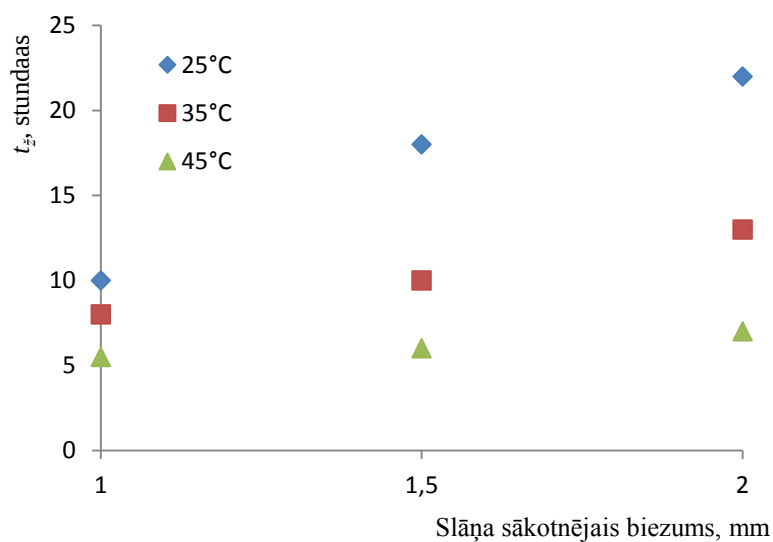
Tika noteiktas arī  $\psi_{H_2O}(t)$  sakarības (skat. 3.9.5. att.) un atbilstošās  $v_z$  un  $t_z$  vērtības (3.9.6. att. un 3.9.7. att.) dažādiem sākotnējā slāņa biezumiem.



3.9.5. att. PVS plēvju žūšanas kinētikas līknes pie dažādām temperatūrām atkarībā no sākotnējā slāņa biezuma



3.9.6. att. vž vērtību atkarība no žāvēšanas temperatūras un slāņa sākotnējā biezuma

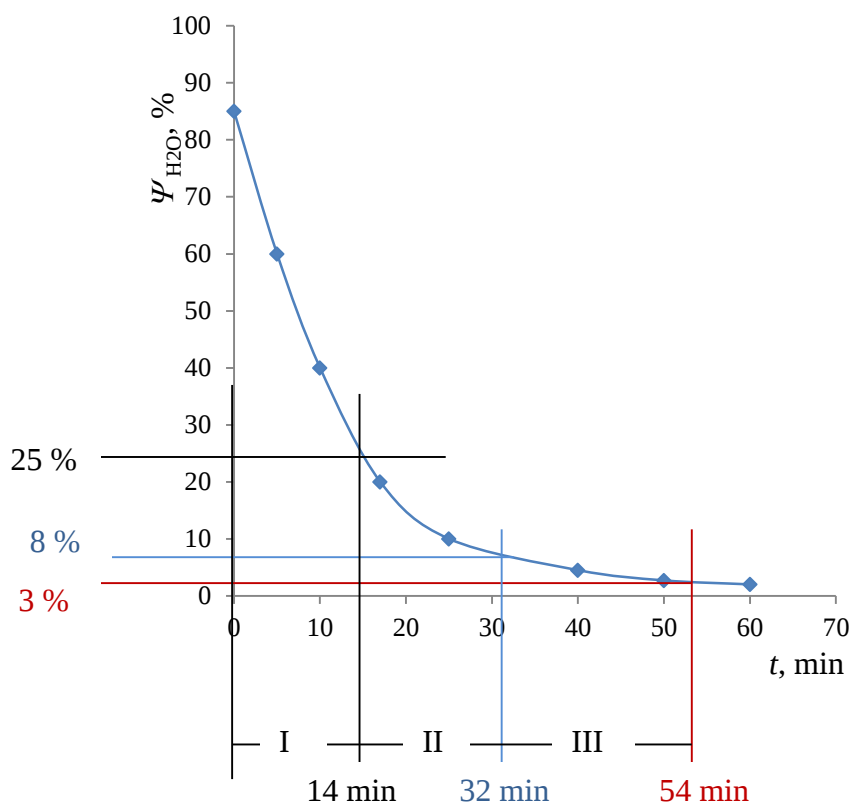


3.9.7. att.  $t_z$  vērtību atkarība no žāvēšanas temperatūras un slāņa sākotnējā biezuma

Kā redzams, vž vērtība pieaug, bet  $t_z$  vērtība būtiski samazinās samazinoties žūstošā slāņa biezumam.

Visi minētie eksperimenti tika veikti žāvējot minimālas siltuma nesēja plūsmas apstākļos (konvekcija žāvēšanas kamerā). Kā redzams,  $t_z$  vērtības (diapazonā 6–23 stundas) nav tehnoloģiski pieņemamas.

Veicot žāvēšanas eksperimentu 35 °C temperatūrā tika iegūta  $\psi_{H_2O}(t)$  sakarība (skat. 3.9.8. att.).



3.9.8. att. PVS/PVA/MCC/MMT ūdens sistēmas žūšanas līkne intensīvas gaisa plūsmas apstākļos 35 °C (sākotnējais ūdens saturs sistēmā  $\psi_{H_2O} = 85$  %, slāņa sākotnējais biezums 1,5 mm), I, II un III žūšanas procesa stadijas

Šajos žāvēšanas apstākļos  $v_z$  vērtība sasniedz 4,7 %/min un  $t_z$  — 54 min pie  $\psi_{H_2O} = 3$  %.

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

Liešanas — žāvēšanas procesa īstenošanai izvēlējamies iekārtas principiālo shēmu (skat. 3.9.9. att.), kas ir tradicionāla plēvju iegūšanai no polimēru šķīduma [249], tajā skaitā polivinilspirta plēves iegūšanai no ūdens šķīduma.

Iekārtas shēma parādīta 3.9.9. attēlā. Slāņa žūšanas procesa un žāvēšanas iekārtas raksturojums dots 3.9.1. tabulā.

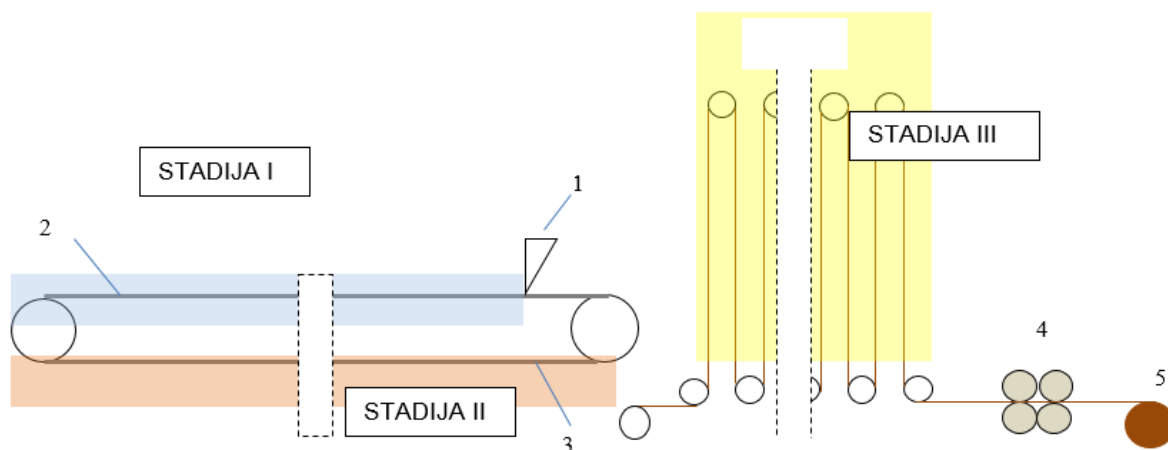
PVS/PVA/MCC/MMT ūdens sistēmas slāņa žūšanas procesa un žāvēšanas iekārtas raksturojums.

| Rādītājs                                       | PVS/PVA/MCC/MMT<br>ūdens sistēmas slāņa žūšanas procesa stadijas |      |     |
|------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|------|-----|
|                                                | I                                                                | II   | III |
| Mitruma saturs, $\psi_{H_2O}$ , %              | 85–25                                                            | 25–8 | 8–3 |
| Stadijas ilgums, min                           | 14                                                               | 18   | 22  |
| Stadijai atbilstošais žāvējamā slāņa garums, m | 70                                                               | 90   | 110 |

- Sākotnējais ūdens saturs sistēmā  $\psi_{H_2O} = 85$  %;
- Slāņa sākotnējais biezums  $b_0 = 1,5$  mm;
- Slāņa virzīšanās ātrums 5 m/min;
- Slāņa platums 2 m;
- Pilns žāvēšanas laiks: 54 min;
- Kopīgais žāvējamā slāņa garums 270 m;
- Iekārtas ražīgums: 10 m<sup>2</sup>/min jeb 600 m<sup>2</sup>/st;
- Iegūtas plēves biezums: 150 μm;

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

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



3.9.9. att. Iekārtas shēma plēves iegūšanai no PVS/PVA/MCC/MMT ūdens sistēmas:

- 1 — rakle; 2 — tērauda transportlente; 3 — žūstošais slānis; 4 — velkošā ierīce;  
5 — gatavās plēves rullis

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

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

Tie var būt:

- Plēvju veida materiāli iesaiņojumam (maisi, plēves vakuuma iepakojums). Ir iespēja tādas procedūras kā līmēšana, metināšana un apdrukāšana.
- Slāņainas plēves.
- Pārklājumi (uz dažādiem nesējiem: auduma vai papīra).
- Sēklu un augu aizsardzība — sēklu inkrustācijas lentas.

## SECINĀJUMI

1. Ūdens sistēmas PVS/PVA viskozitātes krasa samazināšanās bīdes ātrumu diapazonā  $\dot{\gamma} = 10\text{--}120 \text{ s}^{-1}$  un vides pseidoplastiskā rakstura izzušana, palielinot PVA ūdens dispersijas saturu, ir ne tikai PVS ūdens šķīduma koncentrācijas samazināšanās, bet arī pašu PVA daļiņu ietekmes rezultāts.
2. Kompozītu PVS/PVA veido nepārtraukta PVS matrica, kurā izkliedētas PVA daļiņas. Līdz PVA saturam  $\phi_{\text{PVA}} < 0,5\text{--}0,7$ , PVA daļiņas saglabā sākotnējo sfērisko formu. Pie lielāka PVA satura daļiņas, savstarpēji tuvinoties, pakāpeniski deformējas, iegūstot formu, kas tuva poliedriem.  
Notiek PVS makromolekulu un PVA daļiņu aizsargslāni veidojošo polivinilspirta makromolekulu savstarpēja difūzija. Ap katru PVA daļiņu izveidojas difūzs slānis.
3. Tīrs PVS, kristalizējoties no ūdens šķīduma (ūdenim iztvaikojot istabas temperatūrā) un kristalizējoties no kausējuma, sasniedz praktiski vienādu kristāliskuma pakāpi. PVS/PVA kompozītos PVS kristāliskuma pakāpe samazinās ar PVA satura palielināšanos, jo pieaug PVS makromolekulu daļa, kas veido nesakārtotu difūzo slāni.
4. Kompozīta stiepes elastības moduļa  $E$  vērtība atrodas starp stingā (PVS) un padevīgā (PVA)  $E$  vērtībām.  $E$  vērtība samazinās ar PVA satura palielināšanos kompozītā.  
Kompozīta slodzi nesošā komponente ir PVS matrica, kuras tilpuma daļa nosaka kompozīta stiepes sprieguma-deformācijas sakarības raksturu.  
Kompozīts zaudē viengabalainību un sabrūk divējādi: PVA daļiņām deformējoties un trūkstot (nezaudējot saistību ar PVS matricu), un PVA daļiņai atraujoties no PVS matricas.
5. Izstrādāta metode plānu plēvju sprieguma-deformācijas rādītāju noteikšanai. Metode dod iespēju veikt eksperimentu atkārtoti un daudzkārt, izmantojot vienu un to pašu paraugu.  
Noskaidrota dažādu plastifikatora daudzumu saturoša polivinilspirta elastības moduļa  $E$  vērtības atkarība no absorbētā mitruma satura.

6. Nanopildvielas (mikrokristaliskā celuloze, MCC un montmorilonita māli, MMT) saturošu PVS un PVS/PVA sistēmu PVS kristāliskuma pakāpe ir mazāka, bet lieces elastības moduļa vērtības lielākas, salīdzinot ar sistēmām bez pildvielām pie visām PVA satura  $\phi_{PVA}$  vērtībām.

Pildvielas saturoši kompozīti absorbē mazāku ūdens daudzumu un saglabā lielāku elastības moduļa vērtību.

Noskaidrota sistēmas PVS/PVA/pildviela komponentu attiecības ietekme uz kompozīta elastības moduli, izmantojot atbildes virsmas metodi.

Noteikts un eksperimentāli pārbaudīts kompozīta sastāvs, kura elastības modulim ir vislielākā vērtība.

7. Visu pētīto PVS/PVA sistēmu gadījumā nesakārtotais difūzais slānis starp PVA daļiņu un PVS matricu ir tā kompozīta PVS/PVA struktūras daļa, kurā notiek paātrināta PVS komponenta bioloģiskā sadalīšanās un kompozīta dezintegrēšanās.

Kompozīta PVS/PVA bioloģiskās sadalīšanās spēju kā arī svarīgākos ekspluatācijas īpašību rādītājus noteiktās robežās iespējams regulēt.

8. Izstrādāta plēves veida PVS/PVA kompozīta iegūšanas principiālā tehnoloģiskā shēma.

## CONCLUSIONS

1. A sharp decrease in the viscosity of the water system PVA/PVAc within the shear rate range  $\dot{\gamma} = 10\text{--}120\text{ s}^{-1}$  and disappearance of the pseudoplastic character of the medium, when the PVAc water dispersion content is increased, is not only the result of diminished concentration of the PVA water solution but also the impact of the PVAc particles themselves.
2. Composite PVA/PVAc is made of a continuous PVA matrix, in which PVAc particles are dispersed. Below the PVAc content  $\phi_{\text{PVAc}} < 0.5\text{--}0.7$ , PVAc particles keep their initial spherical shape. At higher PVAc content, the particles get close to each other, gradually deform and obtain the shape that is close to polyhedrons. Interdiffusion of polyvinyl alcohol macromolecules creating the protective layer of PVAc and of PVA macromolecules takes place. A diffuse layer is created around each PVAc particle.
3. When a pure PVA crystallises from an aqueous solution (when water evaporates at ambient temperature) and crystallises from the melt, it achieves a practically equal crystallinity. The crystallinity of PVA in PVA/PVAc composites reduces with the increase of the PVAc content, because the share of PVA macromolecules forming a disorderly diffuse layer increases.
4. The value of the tensile elasticity modulus  $E$  of the composite is between  $E$  values of rigid (PVA) and compliant (PVAc) components. The  $E$  value reduces as the PVAc content in the composite increases.  
  
The load-bearing component of the composite is a PVA matrix, the volume part of which determines the nature of tensile strength-deformation relationships of the composite.  
  
The composite loses integrity and fractures in two ways: by deformation and fracture of PVAc particles (without losing cohesion with the PVA matrix), and by tearing off of the PVAc particle from the PVA matrix.
5. A method for determination of stress-deformation parameters of thin films has been developed. The method provides the possibility to perform the experiment repeatedly and several times using one and the same sample.

The dependence of the E value of the modulus of elasticity of polyvinyl alcohol containing different amount of plasticizers on the absorbed moisture content has been ascertained.

6. PVA crystallinity in PVA and PVA/PVAc composites containing nanofillers (microcrystalline cellulose, MCC, and montmorillonite, MMT) is smaller, but values of the bending modulus of elasticity are higher in comparison with systems without fillers at all values of PVAc content. Composites containing fillers absorb less water and retain higher value of the modulus of elasticity.

The impact of the component's proportion of the composites PVA/PVAc/filler on the modulus of elasticity using the response surface method has been ascertained.

The composition of the composite, in which the modulus of elasticity has the highest value, has been determined and experimentally tested.

7. In case of all studied PVA/PVAc systems, the disordered diffuse layer between PVAc particles and the PVA matrix is that part of PVA/PVAc structure of the composite, in which accelerated biodegradability of the PVA component and disintegration of the composite takes place.

It is possible to control the biodegradability, as well as some most important operational properties of composite PVA/PVAc within certain limits.

8. A principal technological scheme has been developed for the production a film-type PVA/PVAc composite.

## LITERATŪRAS SARAKSTS

1. J. Pritchard. Poly(vinyl alcohol): basic properties and uses. *Polym. Monogr.*, 1970, 4.
2. С.Н. Ушаков. Поливиниловый спирт и его производные. Москва, Академия наук СССР, 1960, 866 с.
3. М.Э. Розенберг. Полимеры на основе винилацетата. Ленинград, Химия, 1983, 103–115 с.
4. R.M. Hodge, Graham H. Edward, George P. Simon. Water absorption and states of water in semicrystalline poly(vinyl alcohol) films. *Polymer*, 1996, 37 (8), 1371–1376.
5. A.Higuchi, T. Iijima. D.s.c. investigation of the states of water in poly(vinyl alcohol) membranes. *Polymer*, 1985, 26 (8), 1207–1211.
6. Z.H Ping, Q.T Nguyen, S.M Chen, J.Q Zhou, Y.D Ding. States of water in different hydrophilic polymers — DSC and FTIR studies. *Polymer*, 2001, 42 (20), 8461–8467.
7. N. A. Peppas and D. Tennenhouse. Semicrystalline poly(vinyl alcohol) films and their blends with poly(acrylic acid) and poly(ethylene glycol) for drug delivery applications. *J. Drug Del. Sci. Tech.*, 2004, 14 (4), 291-297.
8. C. Vasile and A. K. Kulshreshtha, Handbook of Polymer Blends and Composites. Vol. 4, Rapra Technology, 2003.
9. S. Patachia, C. Vasile, and E. Mavru. Study of the compatibility in the poly(vinyl-chloride)/poly(vinyl-alcohol) system. *Polym. Bull.*, 1985, 13 (4), 301-306.
10. Y. Chun-Chen, J. M. Yang, and W. Cheng-Yeou. Poly(vinyl alcohol)/poly(vinyl chloride) composite polymer mem-branes for secondary zinc electrodes. *J. Power Sources*, 2009, 191 (2), 669-677.
11. T. Bocok, J. Zicans, M. Kalnins. Cross-linked thermoplastic blends of polyethylene with an elastomer. 1. Deformation and strength characteristics. *Mech. Compos. Mater.*, 2005, 41 (2), 161–170.
12. T. Bocok, J. Zicans, M. Kalnins. Cross-linked thermoplastic blends of polyethylene with an elastomer. 2. Some structural characteristics and their relationship with mechanical properties. *Mech. Compos. Mater.*, 2005, 41 (4), 371-382.
13. R. Merijs Meri, T. Bocoka, J. Zicans, M. Kalnins, V. Kalkis, A. K. Bledzki. Strength and deformation characteristics of poly(ethylene terephthalate)/elastomer blends. *Mech. Compos. Mater.*, 2008, 44 (4), 361-370.
14. W. J. Priest. Partice Growth in the Aqueous Polymerization of Vinyl Acetate. *J. Phys.*

*Chem.*, 1952, 56 (9), pp 1077–1082.

15. C. H. Michael, M. G. Osman. Stable polyvinyl acetate emulsions and method of making same. US 2444396 A, 1944.
16. [http://zn.ua/WORLD/proizvodstvo-musora-v-mire-k-2100-godu-velichitsya-vtroe-131972\\_.html](http://zn.ua/WORLD/proizvodstvo-musora-v-mire-k-2100-godu-velichitsya-vtroe-131972_.html)
17. <http://vegafood.com.ua/neudobnaya-pravda/skolko-musora-ostaetsya-posle-cheloveka-za-7-dnej#sthash.kjoDMJpc.dpuf>
18. <http://vegafood.com.ua/neudobnaya-pravda/skolko-musora-ostaetsya-posle-cheloveka-za-7-dnej#sthash.kjoDMJpc.dpuf>
19. D. Pahare. Biodegrādējāmie materiāli: kursa darbs. Latvijas Lauksaimniecības universitāte, Pārtikas tehnoloģijas fakultāte, 2007.
20. Biedrība "Latvijas Zaļā Josta". Informatīvais materiāls "no dabas sev...", 2008–[atsauce: 07.04.2010].Pieejams  
internetā: [http://www.lzj.lv/tools/download.php?file=images/files//biopol\\_infobiletens2.pdf](http://www.lzj.lv/tools/download.php?file=images/files//biopol_infobiletens2.pdf)
21. <http://www.environments.land-ecology.com.ua/component/content/article/136-povsednevnyaya-zhizn/1542-biodegradiruyushhaya-upakovka-tendenczii-i-perspektivy.html>
22. <http://ruzoo.ru/%D1%81%D0%BE%D0%B2%D1%80%D0%B5%D0%BC%D0%B5%D0%BD%D0%BD%D0%BE%D0%B5-%D1%81%D0%BE%D1%81%D1%82%D0%BE%D1%8F%D0%BD%D0%B8%D0%B5-%D0%B8-%D0%BF%D1%80%D0%BE%D0%B1%D0%BB%D0%B5%D0%BC%D1%8B-%D1%82%D0%B0%D1%80/>
23. <http://rccnews.ru/Rus/Plastics/?ID=50738>
24. <http://www.polymerindustry.ru/science/section1734/article1738.html>
25. <http://article.unipack.ru/15932/>
26. K.A.Rosentrater, A.W.Otieno. Consideration for Manufacturing Bio-Based Plastic Products. *J. Polym. Environ.*, 2006, 14, 335-346.
27. A.N.Netravali, S.Chabba. Composites get greener. *Materials Today*, 2003, 22-29.
28. W.O. Herrmann, W. Haehnel, Germany Patents, No. 480866, 1924.
29. В.М.Катаев, В.А.Полова, Б.Н.Сажина. Справочник по пластическим массам. Москва, Химия, 1975, 233-246.
30. А.Ф.Николаев. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. Ленинград, Химия, 1966, 768 с.

31. J.M. Hay, D. Lyon. Vinyl alcohol: a stable gas phase species. *Nature*, 1967, 216, 790–791.
32. W.Y. Chuang, T.H. Young, W.Y. Chiu, C.Y. Lin. The effect of polymeric additives on the structure and permeability of poly(vinyl alcohol) asymmetric membranes. *Polymer*, 2000, 41, 5633-5641.
33. C.S. Brazel, N.A. Peppas. Mechanisms of solute and drug transport in relaxing, swellable, hydrophilic glassy polymers. *Polymer*, 1999, 40, 3383-3398.
34. M. Kobayashi, J. Toguchida, M. Oka. Preliminary study of polyvinyl alcohol-hydrogel (PVA-H) artificial meniscus. *Biomaterials*, 2003, 24, 639-647.
35. J.I. Kroschwitz. Concise Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. Wiley, New York, Chichester, etc., 1990, 1233–1236.
36. M. Tanihara, Y. Fukunishi. Polyvinyl alcohol. Pat. USA 6162864, 2000.
37. Y. Gribov, A. Izmailov, A. Abronin. Modeling of the reaction of polyvinyl alcohol with water using semiempirical quantum chemical methods of computer chemistry. *Fibre chem.*, 2001, 33 (3), 238-241.
38. А.Ф. Николаев, Г.И. Охрименко. Водорастворимые полимеры. Ленинград; Химия, 1979, 61 с.
39. J. Jang, D.K. Lee. Plasticizer effect on the melting and crystallization behavior of polyvinyl alcohol. *Polymer*, 2003, 44, 8139-8146.
40. M.H. Huang, Y.P. Shih, S.M. Liu. Biodegradation of polyvinyl alcohol by *Phanerochaete chrysosporium* after pretreatment with Fenton`s reagent. *J.Environ.Aci.Health*, 2002, 37, 29-41.
41. M. Flieger, M. Kantorova, A. Prell, T/ Rezanka, J. Votruba. Biodegradable Plastics from Renewable Sources. *Folia Microbiol.*, 2003, 48 (1), 27-44.
42. J. Chen, Y. Zhang, G.C. Du, Z.Z. Hua, Y. Zhu. Biodegradation of polyvinyl alcohol by a mixed microbial culture. *Enzyme Microb. Technol.*, 2007, 40 (7), 1686–1691.
43. В.А. Фомин, В.В. Гузеев. Биоразлагаемые полимеры, состояние и перспективы использования. *Пластические массы*, 2001, 2, 42–46.
44. B.L. Lopez, A.I. Mejia, L. Sierra. Biodegradability of poly(vinyl alcohol). *Polym. Eng. Sci.*, 1999, 39 (8), 1346–1352.
45. F. Cataldo, G. Angelini. Some aspects of the ozone degradation of poly(vinyl alcohol). *Polym. Degrad. Stabil.*, 2006, 91 (11), 2793–2800.

46. E. Chiellini, A. Corti, G.D. Sarto, S.D`Antone. Oxo-biodegradable polymers – Effect of hydrolysis degree on biodegradation behaviour of poly(vinyl alcohol). *Polym. Degrad. Stabil.*, 2006, 91 (12), 3397-3406.
47. R. Solaro, A. Corti, E. Chiellini. Biodegradation of poly(vinyl alcohol) with different molecular weights and degree of hydrolysis. *Polym Advan.Technol.*, 11 (8–12), 873–878.
48. <http://www.environment.gov.au/settlements/publications/waste/degradables/biodegradable/chapter4.html>
49. R. Solaro, A. Corti, E. Chiellini. Biodegradation of poly(vinyl alcohol) in selected mixed microbial culture and relevant culture filtrate. *Polym. Degrad. Stabil.*, 2002, 75 (3), 447-458.
50. P. Alexy, I. Lacik, B. Šímková, D. Bakoš, N. Pronayova, T. Liptaj, S. Hanzelova, M. Varošova. Effect of melt processing on thermo-mechanical degradation of poly(vinyl alcohol)s. *Polym. Degrad. Stabil.*, 2004, 85, 823-830.
51. J. Pseja, H. Charvatova, P. Hruzik, J. Hrnčirik, J. Kupec. Anaerobic Biodegradation of Blends Based on Polyvinyl Alcohol. *J. Polym. Environ.* 2006, 14, 185–190.
52. A. Corti, P. Cinelli, S.D. Antone, E.R. Kenawy, R. Solaro. Biodegradation of poly(vinyl alcohol) in soil environment: Influence of natural organic fillers and structural parameters. *Macromol. Chem. Physic.*, 2002, 203 (10–11), 1526–1531.
53. S.K. Ozaki, M.B.B. Monteiro, H. Yano, Y. Imamura, M.F. Souza. Biodegradable composites from waste wood and poly(vinyl alcohol). *Polym. Degrad. Stabil.*, 2005, 87, (2), 293–299.
54. V. Sedlarik, N. Saha, I. Kuritka, P. Saha. Environmentally friendly biocomposites based on waste of the dairy industry and poly(vinyl alcohol). *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007, 106, (3), 1869–1879.
55. Y. Nakano, Y. Bin, M. Bando, T. Nakashima, T. Okuno, H. Kurosu, M. Matsuo. Structure and Mechanical Properties of Chitosan/Poly(Vinyl Alcohol) Blend Films. *Macromol. Symp.*, 2007, 258, 63–81.
56. S.D. Yoon, S.H. Chough, H.R. Park. Preparation of Resistant Starch/Poly(vinyl alcohol) Blend Films with Added Plasticizer and Crosslinking Agents. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007, 106, 2485–2493.
57. L. Chen, S.H. Imam, S.H. Gordon, R.V. Greene. Starch-Polyvinyl Alcohol Crosslinked Film Performance and Biodegradation. *J. Environ. Polym. Degr.*, 1997, 5 (2), 111–117.

58. B. Ramaraj. Crosslinked Poly(vinyl alcohol) and Starch Composite Films. II. Physicomechanical, Thermal Properties and Swelling Studies. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007, 103, 909–916.
59. R. Jayasekara, I. Harding, I. Bowater, G.B.Y. Christie, G.T. Lonergan. Biodegradation by Composting of Surface Modified Starch and PVA Blended Films. *J. Polym. Environ.*, 2003, 11 (2), 49–55.
60. R. Jayasekara, I. Harding, I. Bowater, G.B.Y. Christie, G.T. Lonergan. Preparation, surface modification and characterization of solution cast starch PVA blended films. *Polym. Test.*, 2004, 23, 17–27.
61. P. Cinelli, E. Chiellini, J.W. Laeton, S.H. Imam. Foamed articles based on potato starch, corn fibers and poly(vinyl alcohol). *Polym. Degrad. Stabil.*, 2006, 91 (5), 1147–1155.
62. S.H. Imam, P. Cinelli, S.H. Gordon, E. Chiellini. Characterization of Biodegradable Composite Films Prepared from Blends of Poly(vinyl alcohol), Cornstarch, and Lignocellulosic Fiber. *J. Polym. Environ.*, 2005, 13 (1), 47–55.
63. I. Spiridon, M.C. Popescu, R. Bodarlan, C. Vasile. Enzymatic degradation of some nanocomposites of poly(vinyl alcohol) with starch. *Polym. Degrad. Stabil.*, 2008, 93 (10), 1884–1890.
64. Z. Guohua, L. Ya, F. Cuilan, Z. Min, Z. Caiqiong, C. Zongdao. Water resistance, mechanical properties and biodegradability of methylated-cornstarch/poly(vinyl alcohol) blend film. *Polym. Degrad. Stabil.*, 2006, 91 (4), 703–711.
65. N. Follain, C. Joly, P. Dole, C. Bliard. Properties of starch based blends. Part 2. Influence of poly (vinyl alcohol) addition and photocrosslinking on starch based materials mechanical properties. *Carbohydr. Polym.*, 2005, 60 (2), 185–192.
66. K.Pal, A.K. Banthia, D. K. Majumdar. Preparation and characterization of polyvinyl alcohol-gelatin hydrogel membranes for biomedical applications. *AAPS PharmSciTech.*, 2007, 8 (1), 142–146.
67. M. I. Baker, S.P. Walsh, Z.Schwartz, B.D. Boyan. A review of polyvinyl alcohol and its uses in cartilage and orthopedic applications. *J.Biomed. Mater. Res. – A.*, 2012, 100B (5), 1451–1457.
68. R.H. Schmedlen, K.S. Masters, J. L. West. Photocrosslinkable polyvinyl alcohol hydrogels that can be modified with cell adhesion peptides for use in tissue engineering. *Biomaterials.*, 2002, 23 (22), 4325–4332.

69. L. E. Millon W. K. Wan. The polyvinyl alcohol–bacterial cellulose system as a new nanocomposite for biomedical applications. *J.Biomed. Mater. Res.–A.*, 2006, 79B (2), 2, 245–253.
70. В.Б. Амигуд, Т.А. Васильева, А.В. Кухтин, А.В. Фадеева. Водорастворимые плёнки из поливинилового спирта. *Пластические массы*, 1970, 6, 64–65.
71. Г. Таханага. Полимерные плёнки. Ленинград, Химия, 1976, 65–71.
72. А.Я. Сорокин, Н.В. Мейя, Т.П. Толмачёва, М.Э. Розенберг, А.Я. Бройтман. Получение поливинилового спирта в среде этанола. *Пластические массы*, 1970, 11, 11–13.
73. Y. Lu, S.C. Chen. Micro and nano-fabrication of biodegradable polymers for drug delivery. *Adv. Drug. Deliver. Rev.*, 2004, 56, 1621–1633.
74. Н.В. Мейя. Полимеры для медицины. *Пластические массы*, 1988, 4, 61–62.
75. З.К. Бойкова, Л.И. Петрова, В.Я. Богомольный, М.Н. Киселёва. Санитарно-химические свойства ПВС-плёнки медицинского назначения. *Пластические массы*, 1985, 5, 19–20.
76. P. Suppakul, J. Miltz, K. Sonneveld, S.W. Bigger. Active Packaging Tehnologies with an Emphasis on Antimicrobial Packaging and its Applications. *J.Food Sci.*, 2003, 68 (2), 408–419.
77. P. Dutta, S. Tripathi, G. Mehrotra, J. Dutta. Physicochemical and bioactivity of cross-linked chitosan – PVA film for food packaging applications. *Food Chem.*, 2009, 114, 1173–1182.
78. [www.proudly.com.cn/en/cp\\_sd.htm](http://www.proudly.com.cn/en/cp_sd.htm)
79. Энциклопедия Полимеров. Ред.коллегия: В.А.Каргин. Т.1-(А-К). М., «Советская Энциклопедия», 1972, 1224.
80. И.П. Лосев, Е.Б. Тростянская. Химия синтетических полимеров. Москва, Химия, 1971, 614 с.
81. М.И. Гарбара, М.С. Акутина, М.Е. Егорова. Справочник по пластическим массам. Москва, Химия, 1967, 462 с.
82. Д.А. Кардашов. Синтетические клеи. Изд.3-е. Издательство: Химия, 1976, 504.
83. L. Qiao, A.F. Easteal, C. F.Bolt. Improvement of the water resistance of polyvinyl acetate emulsion wood adhesive. *Pigment and Resin Technology*, 2000, 29 (3), 152–8.
84. I. Ludwig. Drying, Film Formation and Open Time of Aqueous Polymer Dispersions. An Investigataion of Different Aspects by Rheometry and Inverse-Micro-Raman-

- Spectroscopy (IMRS). Dissertation, Universität Karlsruhe (TH). Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik, 2008, 1–242.
85. C.D. Anderson, E.S. Daniels. Emulsion Polymerisation and Latex Applications. *Rapra Review Reports*, 2003, 14 (4), 1–158.
  86. C. Anderson, E. Daniels. Emulsion Polymerisation and Latex Applications. *Rapra Review Reports*, 2003, 4(14), 22–25.
  87. S. Toxqui-Lopez, A. Olivares-Perez, I. Fuentes-Tapia. Polyvinyl acetate with cellulose dinitrate holograms. *Opt. Mater.*, 2006, 4 (28), 342–349.
  88. S. Ebnesajjad. Chapter 4 – Classification of Adhesives and Compounds. *Adhesives Technology Handbook*, 2009, 47–62.
  89. В.Елисеева. Полимерные дисперсии. Москва, Химия, 1980, 200–215.
  90. C.M. Gilmore, G.W. Poehlein, F. J. Schork. Modeling poly(vinyl alcohol)-stabilized vinyl acetate emulsion polymerization. I. Theory. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1993, 48 (8), 1449–1460.
  91. Y. Wang, M.A. Winnik. Polymer diffusion across interfaces in latex films. *J. Phys. Chem.*, 1993, 97, 2507–2515.
  92. Y. Wang, M.A. Winnik. Latex film formation. 3. Effect of coalescing aid on polymer diffusion in latex films. *Macromolecules*, 1990, 23, 4731–4732.
  93. Al.F. Routh, W.B. Zimmerman. Distribution of particles during solvent evaporation from films. *Chem. Eng. Sc.*, 2004, 59, 2961–2968.
  94. G. Perfetti, K. Jansen, W. Wildeboer, P.van Hee, G. Meesters. Characterization of physical and viscoelastic properties of polymer films for coating applications under different temperature of drying and storage. *Int. J. Pharm.*, 2010, 384 (1-2), 109–119.
  95. E. Ardaa, S. Karaa, A. Sarac, O. Pekcan. Vapor-induced film formation from low-Tg particles for different solvent compositions. *J. Colloid. Interf. Sci.*, 2006, 297, 520–524.
  96. M. Winnik. Latex film formation. *Curr.Opin.Colloid Interface Sci.*, 1997, 2, 192–199.
  97. P. Lovell. Emulsion polymerization and emulsion polymers. England. John Wiley & Sons Ltd, 1997, 564–580.
  98. J. Vanderhoff. Mechanism of film formation of latices. *Br.Polym.J.*, 1970, 2, 161–172.
  99. J.W. Vanderhoff, H.L. Tarkowski, M.C. Jenkins, E.B. Bradford, Theoretical consideration of the interfacial forces involved in the coalescence of latex particles, *J. Macromol. Chem.* 1 2 1966. 361–397.
  100. J.W. Vanderhoff, Mechanism of latex film formation, *Paint Varnish Prod.* 1970 25 –37.

101. J. L. Keddie, P. Meredith, R. A. L. Jones, A. M. Donald. Film formation in waterborne coatings. ACS symposium series 648, Provder, T., Winnik, M. A. and Urban, M. W., Eds. ACS, 332, 1996.
102. E. Gonzalez, M. Paulis, M.J. Barandiaran, J.L. Keddie. Use of a Routh-Russel deformation map to achieve film formation of a latex with a high glass transition temperature. *Langmuir.*, 2013, 29 (6), 2044–2053.
103. A.D. Chesne, A. Bojkova, E. Stockelmann, S. Krieger, C. Heldmann. Determining the compacting of latex films upon drying by interference measurements – an approach for the investigation of film formation. *Acta Polym.*, 1998, 49, 346–355.
104. P.A. Steward, J. Hearn, M.C. Wilkinson. An overview of polymer latex film formation and properties. *Adv. Colloid Interfac.*, 2000, 86, 195–267.
105. R.M. Pashley, M.E. Karaman. The role of the meniscus in the drying of latex films. *Colloid. Surface A.*, 2001, 191, 253–262.
106. R.E. Dillon, L.A. Matheson, E.B. Bradford, Sintering of synthetic latex particles, *J. Colloid Sci.*, 6 – 1951 108–117
107. J. Frenkel, Viscous flow of crystalline bodies under the action of surface tension, *J. Phys. USSR* - 9 1943 385 - ]1338.
108. G.L. Brown, Formation of films from polymer dispersions, *J. Polym. Sci.* 22 1956 423–434.
109. D.P. Sheetz, Fomation of films by drying of latex, *J. Appl. Polym. Sci.* 9 1965 3759–3773.
110. V.V. Verkholtantsev. Colloid chemistry, part I: Definitions and concepts. *European Coatings Journal.*, 1997, 4.
111. V.V. Verkholtantsev. Colloid chemistry, part II: Film forming dispersions. *European Coatings Journal.*, 1997, 5.
112. V.V. Verkholtantsev. Colloid Chemistry, Part III. *European Coatings Journal.*, 1997, 6.
113. V.V. Verkholtantsev. Colloid chemistry, Part IV: Pigment suspension. *European Coatings Journal.*, 1997, 7–8.
114. V.V. Verkholtantsev. Colloid chemistry, part IX: film formation of dispersions. *European Coatings Journal.*, 1998, 1–2.
115. V.V. Verkholtantsev. Colloid chemistry, part VIII: film forming processes. *European Coatings Journal.*, 1997, 12.
116. V.V. Verkholtantsev. Coatings additives, part 3 : Emulsification processes and emulsifiers. *European Coatings Journal.*, 1999, 3.

117. L.M. Robeson, R.A. Berner. Mechanical properties of emulsion polymer blends. *J. of Polymer Sc.: Polymer Physics Edition*, 2001, 39 (11), 1093–106.
118. L. Qiao, A. J. Easteal, C.J. Bolt, P.K. Coveny, R.A. Franich. Improvement of the water resistance of poly(vinyl acetate) emulsion wood adhesive. *Pigment and Resin Technology*. 2000, 29 (3), 152–158.
119. Aqueous polyvinyl acetate emulsion paints and method of preparing same, US 2567678 A.
120. Polyvinyl acetate -cement compositions US 2733995 A.
121. Use of selected polyvinyl acetate dispersions for the surface stabilization of sand and/or soil US 5846601.
122. T. Okaya, T.Tanaka, K.Yuki. Studu on physical properties of poly(vinyl acetate) emulsion films obtained in batchwise and in semicontinuous systems. *Journal of Applied Polymer Science*, 1993, 50 (5), 745–751.
123. S. Syngellakis. *Natural Filler and Fibre Composites: Development and Characterisation*. WIT Press, 2015, 225 p.
124. <http://www.polymerindustry.ru/science/section1734/article1737.html>
125. M. Laka, S. Chernyavskaya. Obtaining and properties of microcrystalline cellulose from hardwood pulp. *RTU Zinātniskie raksti, Materiālzinātne un lietišķā ķīmija*, 2007, 14, 7–14.
126. M.Laka, S. Chernyavskaya, A. Treimanis, L. Faitelfon. Preparation and properties of microcrystalline cellulose gels. *Cell. Chem. Technol.*, 2000, 34 (3–4), 217–227.
127. M.Laka, S. Chernyavskaya. Obtainig of microcrystlline cellulose from softwood and hardwood pulp. *BioResources*, 2007, 2 (4), 583–589.
128. M. El-Sakhawy, M.L. Hassan. Physical and mechanical properties of microcrystalline cellulose prepared from agricultural residues. *Carbohydr. Polym.*, 2007, 67 (1), 1–10.
129. S.H. Kothari, V. Kumar, G.S. Banker. Comparative evaluations of powder and mechanical properties of low crystallinity celluloses, microcrystalline celluloses, and powdered celluloses. *Int. J. Pharm.*, 2002, 232 (1–2), 69–80.
130. S.R. Levis, P.B. Deasy. Production and evaluation of size reduced grades of microcrystalline cellulose. *Int. J. Pharm.*, 2001, 213 (1–2), 13–24.
131. M.Laka, S. Chernyavskaya, A. Treimanis, L. Faitelfon. Composites based on microcrystalline cellulose gels and other substances. *Cell. Chem. Technol.*, 2003, 37 (1–2), 69–77.

132. S.L. Rough, D.I. Wilson. The production of homogeneous extrudates of microcrystalline cellulose pastes. *Int. J. Pharm.*, 2004, 276 (1–2), 185–189.
133. S. Ardizzzone, F.S. Dioguardi, P. Quagliotto, B. Vercelli, G. Viscardi. Microcrystalline cellulose suspensions: effects on the surface tension at the air-water boundary. *Colloid. Surface A.*, 2001, 176 (2–3), 239–244.
134. A. Watanabe, S. Morita, S. Kokot, M. Matsubara, K. Fukai, Y. Ozaki. Drying process of microcrystalline cellulose studied by attenuated total reflection IR spectroscopy with two-dimensional correlation spectroscopy and principal component analysis. *J. Mol. Struct.*, 2006, 799 (1–3), 102–110.
135. J.F. Matthews, C.E. Skopec, P.E. Mason, P. Zuccato, R.W. Torget, J. Sugiyama, M.E. Himmel, J.W. Brady. Computer simulation studies of microcrystalline cellulose. *Carbohydr. Res.*, 2006, 341 (1), 138–152.
136. W. Gindl, J. Keckes. All-cellulose nanocomposite. *Polymer.*, 2005, 46 (23), 10221–10225.
137. M. Laka, S. Chernyavskaya, L. Faitelson. Composites on the basis of microcrystalline cellulose gel. *Latvijas ķīmijas žurnāls*, 2005, 2, 187–195.
138. M. Laka, S. Chernyavskaya. Effect of Cations on the Properties of Microcrystalline Cellulose Gels and Composites on Their Basis. *Chemine Technologia*, 2005, 2 (36), 11–15.
139. X. Sun, C. Lu, Y. Liu, W. Zhang, X. Zhang. Melt-processed poly(vinyl alcohol) composites filled with microcrystalline cellulose from waste cotton fabrics. *Carbohydr. Polym.*, 2014, 101 (30), 642–649.
140. E. Mao, W. Tian. Preparation and Properties of Corn Stalk Cellulose Microcrystal Reinforced Poly(Vinyl Alcohol) Composite Film. *Adv. Mater. Res.*, 2012, 487, 781–784.
141. M.M. Rahman, S. Afrin, P. Haque. Characterization of crystalline cellulose of jute reinforced poly (vinyl alcohol) (PVA) biocomposite film for potential biomedical applications. *Progress in Biomaterials.*, 2014, 3 (1), 1–9.
142. K. Yuwawech, J. Wootthikanokkhan, S. Tanpichai. Effects of Two Different Cellulose Nanofiber Types on Properties of Poly(vinyl alcohol) Composite Films. *Journal of Nanomaterials.*, 2015, Article ID 908689, 10 pages.
143. Y. M. Zhou<sup>1</sup>, S. Y. Fu, L. M. Zheng, H. Y. Zhan. Effect of nanocellulose isolation techniques on the formation of reinforced poly(vinyl alcohol) nanocomposite films. *Express Polymer Letters.*, 2012, 6 (10), 794–804.
144. Dr. Brahim. Advanced in Composite Materials – Ecodesign and Analysis. InTech, 2011, 642. p

145. T.J.Pinnavaia, G.W. Beall. Polymer-Clay Nanocomposites. John Wiley, 2000, 349 p.
146. G. Cao. Nanostructures and Nanocomposites. Synthesis, Properties and Applications. Imperial College Press, 2004.
147. M. Alexandre, P. Dubois. Polymer-Layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class materials. *Mater. Sci. Eng.*, 2000, 28, 1–63.
148. H mineral-polymer nanocomposites. *Appl. Clay Sci.*, 1999, 15, 1–9.
149. E.P. Giannelis, R. Krishnamoorti, E. Manias. Polymer-Silicate Nanocomposites: Model Systems for Confined Polymers and Polymer Brushes. *Adv. Polym. Sci.*, 1999, 138, 107–147.
150. J.W. Gilman. Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites. *Appl. Clay Sci.*, 1999, 15, 31–49.
151. E.P. Giannelis. Polymer Layered Silicate Nanocomposite. *Adv. Mater.*, 1996, 8, 29–35.
152. J.W. Gilman, C.L. Jackson, A.B. Morgan, R. Harris, E. Manias, E.P. Giannelis, M. Wuthenow, D. Hilton, H. Phillips. Flammability Properties of Polymer-Layered- Silicate Nanocomposites. Polypropylene and Polystyrene Nanocomposites. *Chem. Mater.*, 2000, 12, 1866–1873.
153. A.B. Morgan. Flame retarded polymer layered silicate nanocomposites: a review of commercial and open literature system. *Polym. Advan. Technol.*, 2006, 17, 206–217.
154. R.A Vaia, G. Price, P.N. Ruth, H.T. Nguyen, J. Lichtenhan. Polymer/layered silicate nanocomposites as high performance ablative materials. *Appl. Clay Sci.*, 1999, 15, 67–92.
155. P.C. LeBaron, Z. Wang, T.J. Pinnavaia. Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. *Appl. Clay Sci.*, 1999, 15, 11–29.
156. E.P. Giannelis. Polymer-Layered Silicate Nanocomposites: Synthesis, Properties and Applications. *Appl. Organomet. Chem.*, 1998, 12, 675–680.
157. R. Xu, E. Manias, A.J. Snyder, J. Runt. New Biomedical Poly(urethaneurea)-Layered Silicate Nanocomposites. *Macromolecules*, 2001, 34, 337–339.
158. S. Sinha-Ray, K. Yamada, M. Okamoto, K. Ueda. Polylactide-Layered Silicate Nanocomposite: A Novel Biodegradable Material. *Nano Letters*, 2002. 2, 1093–1096.
159. S.S. Ray, M. Bousmina. Biodegradable polymer/layered silicate nanocomposites, In: *Polymer nanocomposite*, Y-W. Mai & Z-Z. Yu (Ed.), Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC, 2006, 57–129.
160. T. McNally, W.R. Murphy, C.Y. Lew, R.J. Turner, G.P. Brennan. Polyamide- 12 layered silicate nanocomposites by melt compounding. *Polymer*, 2003, 44, 2761–2772.
161. S. Pavlidou, C.D. Papaspyrides. A review on polymer-layered silicate nanocomposites.

- Prog. Polym. Sci.*, 2008, 33, 1119–1198.
162. T. Pinnavaia, G. Beall. Polymer-Clay Nanocomposites. Wiley: New York, 2000.
  163. R. Krishnamoorti, R.A. Vaia, E.P. Giannelis. Structure and dynamics of polymer-layered silicate nanocomposites. *Chem. Mater.*, 1996, 8, 1728–1734.
  164. P. Aranda, E. Ruiz-Hitzky. Poly(ethylene oxide)-silicate intercalation materials. *Chem. Mater.*, 1992, 4, 1395–1403.
  165. K.E. Strawhecker, E. Manias. Structure and Properties of Poly(vinyl alcohol)/Na+Montmorillonite Nanocomposites. *Chem. Mater.*, 2000, 12, 2943–2949.
  166. Y.H. Yu, C.Y. Lin, J.M. Yeh, W.H. Li. Preparation and properties of poly(vinyl alcohol)-clay nanocomposite material. *Polymer*, 2003, 44, 3553–3560.
  167. Fischer. Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications. *Mater. Sci. Eng. C.*, 2003, 23, 763–772.
  168. G.Lagaly. Introduction: from clay mineral-polymer interactions to clay mineral-polymer nanocomposites. *Appl. Clay Sci.*, 1999, 15, 1–9.
  169. E.P. Giannelis. Polymer Layered Silicate Nanocomposites. *Adv. Mater.*, 1996, 8, 29–35.
  170. K. Varlot, E. Reynaud, M.H. Kloppfer, G. Vigier, J. Varlet. Clay–reinforced polyamide: preferential orientation of the montmorillonite sheets and the polyamide crystalline lamellae. *J. Polym. Sci. B.*, 2001, 39, 1360–1370.
  171. I.-J. Chin, T. Thurn-Albrecht, H.-C. Kim, T.P. Russell, J. Wang. On exfoliation of montmorillonite in epoxy. *Polymer*, 2001, 42, 5947–5952.
  172. A.A. Sapalidis, F.K. Katsaros, G.E. Romanos, N.K. Kakizis, N.K. Kanellopoulos. Preparation and characterization of novel poly-(vinyl alcohol)–Zostera flakes composites for packaging applications. *Composites Part B: Engineering.*, 2007, 38, 398–404.
  173. J.H. Chang, T.G. Jang, K.J. Ihn, G.S. Sur. Poly(vinyl alcohol) nanocomposites with different clays: pristine clays and organoclays. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2003, 90, 3204–3214.
  174. P. Podsiadlo, A.K. Kaushik, E.M. Arruda, A.M. Waas, B.S. Shim, J. Xu, H. Nandivada, B.G. Pumplin, J. Lahann, A. Ramamoorthy, N.A. Kotov. Ultrastrong and Stiff Layered Polymer Nanocomposites. *Science*, 2007, 318, 80–83.
  175. C. Silvestre, D. Duraccio, S. Cimmino. Food packaging based on polymer nanomaterials. *Prog. Polym. Sci.*, 2011, 36, 1766–1782.
  176. J.M. Lagaron, M.D Sanchez-Garcia, E. Gimenez. Novel PET nanocomposites of interest in food packaging applications and comparative barrier performance with biopolyester nanocomposites. *J. Plast. Film. Sheet.*, 2007, 23, 133–148.

177. D. Cava, E. Gemenez, R. Gavara, J.M. Lagaron. Comparative performance and barrier properties of biodegradable thermoplastics and nanocomposites versus PET for food packaging applications. *J. Plas. Film. Sheet.*, 2006, 22, 265–274.
178. D.J. Greenland. Adsorption of poly(vinyl alcohols) by montmorillonite. *J. Colloid. Interf. Sci.*, 1963, 18, 647–664.
179. S.S. Lee, M.H. Hur, H. Yang, S. Lim, J. Kim. Effect of interfacial attraction on intercalation in polymer/clay nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2006, 101, 2749–2753.
180. C.C. Yang, Y.J. Lee, J.M. Yang. Direct methanol fuel cell (DMFC) based on PVA/MMT composite polymer membranes. *J. Power Sources.*, 2009, 188, 30–37.
181. K.H. Ip, B.H. Stuart, P.S. Thomas, A. Ray. Characterisation of poly(vinyl alcohol)-montmorillonite composites with higher clay contents. *Polym. Testing.*, 2011, 30, 732–736.
182. A.G. A.Alla, H.M. N. El-Din, A.W.M. El-Naggar. Electron Beam Synthesis and Characterization of Poly(vinyl alcohol)/Montmorillonite Nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2006, 102, 1129–1138.
183. Y.H. Yu, C.Y. Lin, J.M. Yeh, W.H. Li. Preparation and properties of poly(vinyl alcohol)-clay nanocomposite material. *Polymer*, 2003, 44, 3553–3560.
184. J.C. Grunlan, A.G. Grigorian, C.B. Hamilton, A.R. Mehrabi. Effect of Clay Concentration on the Oxygen Permeability and Optical Properties of a Modified Poly(vinyl alcohol). *J. Appl. Polym. Sci.*, 2004, 93, 1102–1109.
185. T.T. Tee, L.T. Sin, R. Gibinath, S.T. Bee, D. Hui, A.R. Rahmat, I. Kong. Investigation of nano-size montmorillonite on enhancing polyvinyl alcohol-starch blends prepared via solution cast approach. *Composites: Part B*, 2013, 47, 238–247.
186. J.H. Chang, T.G. Jang, K.J. Ihn, G.S. Sur. Poly(vinyl alcohol) nanocomposites with different clays: pristine clays and organoclays. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2003, 90, 3204–3214.
187. S.S. Ray, M. Bousmina. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21<sup>st</sup> century materials world. *Prog. Mater. Sci.*, 2005, 50, 962–1079.
188. H. Kaczmarek, A. Podgorski. The effect of UV-irradiation on poly(vinyl alcohol) composites with montmorillonite. *J. Photoch. Photobiol. A.*, 2007, 191, 209–215.
189. K.M. Dean, M.D. Do, E. Petinakis, L. Yu. Key interactions in biodegradable thermoplastic starch/poly(vinyl alcohol)/montmorillonite micro- and nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.*, 2008, 68, 1453–1462.

190. W. Cui, G.B. Du. Preparation and characterization of exfoliated nanocomposite of polyvinyl acetate and montmorillonite. *J. Chem. Eng. Mater. Sci.*, 2011, 2 (8), 122–128.
191. H.W. Cui, G.B. Du. Preparation and characterization of exfoliated nanocomposite of polyvinyl acetate and organic montmorillonite. *Adv. Polym. Tech.*, 2012, 31 (2), 130–140.
192. A.T. Chien, Y.H. Lee, K.F. Lin. Crosslinkable Poly(vinyl acetate)/Clay Nanocomposite Films Cast from Soap-Free Emulsion-Polymerized Latexes. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2008, 109, 355–362.
193. M.C. Corobea, V. Uricanu, D. Donescu, C. Radovici, S. Serban, S. Garea, H. Iovu. Poly(vinyl acetate)-montmorillonite composites prepared via emulsion polymerization with nonionic surfactant. *Revue Roumaine de Chimie*, 2006, 51 (9), 915–922.
194. U. Jayasekara, T. Hirabayashi. Preparation and Biodegradation of Sugar-Containing Poly(vinyl acetate) Emulsions. *Macromolecular Bioscience.*, 2008, 8, 193–198.
195. J.H. Yeum, J.H. Park, J.Y. Choi, J.W. Kim, S.K. Han, W. Oh. Polymer/Montmorillonite/Silver Nanocomposite Micro- and Nanoparticles Prepared by In-Situ Polymerization and Electrospraying Technique. *Nanotechnology and Nanomaterials*, M.M.Rahman, 2011.
196. A.T. Chien, K.F. Lin. Morphology and Permeability of Exfoliated PVAc-MMT Nanocomposite Films Cast From Soap-Free Emulsion-Polymerized Latexes. *J. Polym. Sci. A.*, 2007, 45 5583–5589.
197. LVS EN ISO 527-3:2000. Plastmasas. Īpašību noteikšana stiepē. 3 daļa: Plēvju un lokšņu testēšanas noteikumi.
198. M. Gong, L. Zhang, Y. Zuo, Q. Zou, Y. Wang, L. Wang, Y. Li. Investigation on the interpenetrating polymer networks (ipns) of polyvinyl alcohol and poly(N-vinylpyrrolidone) hydrogel and its in vitro bioassessment. *J. App. Polym. Sci.*, 2012, doi: 10.1002/app.36247
199. S.K.Mallapragada, N.A.Peppas, P.Colombo. Crystal dissolution – controlled release systems. II Metronidazole release from semicrystalline poly(vinyl alcohol) systems. *J. Biomed. Mater. Res.*, 1997, 36, 125–130.
200. A.Dufrense, M.Virgnon. Improvement of Starch Film Performances Using Cellulose Mikrofibrills. *Macromolecules*, 1998, 31, 2693–2696.
201. ASTM D 4442-93. Standard Test Methods for Direct Moisture Content Measurement of Wood and Wood-Base Materials.

202. V.Bībers, V.Tupureina, A.Dzene, L.Savenkova, M.kalniņš. Biodegradabli materiāli no plastificētas PHB biomasas. RTU zinātniski raksti, 1.sērija, *Materiālzinātne un lietišķā ķīmija*, 1999, 1, 39–49.
203. P. Sakellariou , A. Hassan , R.C. Rowe . Plasticization of aqueous poly(vinyl alcohol) and hydroxypropyl methylcellulose with polyethylene glycols and glycerol. *European Polymer Journal.*, 1993, 29 (7), 937–943.
204. P. Sakellariou, A. Hassan, R. C. Rowe. Interactions and partitioning of diluents/plasticizers in hydroxypropyl methylcellulose and polyvinyl alcohol homopolymers and blends. Part III: Polyethylene glycol 400. *Colloid and Polymer Science.*, 1994, 271 (11), 1083–1090.
205. G.Wypych, G. Wypych, W.Andrew. Handbook of Plasticizers, 2013, 800 p.
206. W.S.Lyoo, I.S.Seo, J.H.Yeum, W.S.Yoon, B.C.Ji, B.S.Kim, S-S.Lee, B.C.Kim. Effect of Degree of Saponification on the Rheological Properties of Syndiotactic Poly(vinyl alcohol)/Water Solution. *J. Appl Polym. Sci.*, 2002, 86, 463–467.
207. H-W.Gao, R-J.Yang, J-Y.He, L.Yang. Rheological Behaviors of PVA/H<sub>2</sub>O Solutions of High-Polymer Concentration. *J. Appl Polym. Sci.*, Vol.116, 1459–1466 (2010).
208. W.S.Lyoo, J.H.Yeum, O.W.Kwon, D.S.Shin, S.S.Han, B.C.Kim, H.Y.Jeon, S.K.Noh. Rheological Properties of High Molecular Weight (HMW) Syndiotactic Poly(vinyl alcohol) (PVA)/HMW Atactic PVA Blend Solutions. *J. Appl Polym. Sci.*, 2006, 102, 3934–3939.
209. S.S.Kim, I.S.Seo, J.H.Yeum, B.C.Ji, J.H.Kim, J.W.Kwak, W.S.Yoon, S.K.Noh, W.S.Lyoo. Rheological Properties of Water Solutions of Syndiotactic Poly(vinyl alcohol) of Different Molecular Weights. *J. Appl Polym. Sci.*, 2004, 92, 1426–1431.
210. M.Kalnins Polimēru fizikālā ķīmija. Rīga, Zvaigzne, 1988, 242 lpp.
211. Hongbin Li , Wenke Zhang , Weiqing Xu , and Xi Zhang. Hydrogen Bonding Governs the Elastic Properties of Poly(vinyl alcohol) in Water: Single-Molecule Force Spectroscopic Studies of PVA by AFM. *Macromolecules*, 2000, 33 (2), 465–469.
212. B.Briscoe, P.F.Luckham, S.Zhu .The effects of hydrogen bonding upon the viscosity of aqueous poly(vinyl alcohol) solutions. *Polymer*, 2000, 41(10), 3851–3860.
213. T. R. Crompton. Degree of Crystallinity and Melting Temperature. *Practical Polymer Analysis*, 2012, 1, 630–647.
214. H. E. Assender , A. H. Windle. Crystallinity in poly(vinyl alcohol). 1. An X-ray diffraction study of atactic PVOH. *Polymer.*, 1998, 39 (18), 4295–4302.
215. C. W. Bunn. Crystal Structure of Polyvinyl Alcohol. *Nature*, 1948, 161, 929–930.

216. O. N. Tretinnikov, S. A. Zagorskaya. Determination of the degree of crystallinity of poly(vinyl alcohol) by FTIR spectroscopy. *Journal of Applied Spectroscopy.*, 2012, 79 (4), 521–526.
217. C.M. Hassan, N.A. Peppas. Structure and Applications of Poly(vinyl alcohol) Hydrogels Produced by Conventional Crosslinking or by Freezing/Thawing Methods. *Advances in Polymer Science.*, 153, 37–65.
218. Y. Kong, J.N. Hay The measurement of the crystallinity of polymers by DSC. *Polymer.*, 2002, 43 (14), 3873–3878.
219. S.Jessie Lue, J. Chen, J. M. Yang. Crystallinity and Stability of Poly(vinyl alcohol)-Fumed Silica Mixed Matrix Membranes. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics.*, 2007, 47 (1), 39–51.
220. N.V.Bhat, M.M.Nate, M.B.Kurup, V.A.Bambole, S.Sabharwal. Effect of  $\gamma$ -radiation on the structure and morphology of polyvinyl alcohol films *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, 2005, 237, 585–592.
221. J. F. Kenney, G. W. Willcockson. Structure-Property relationships of poly(vinyl alcohol). III. Relationships between stereo-regularity, crystallinity, and water resistance in poly(vinyl alcohol). *Journal of polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*, 1966, 4 (3), 679–698.
222. C.M. Hassan, J.E. Stewart, N.A. Peppas. Diffusional characteristics off reeze/thawed PVA hydrogels: applications to protein controlled release from multilaminate devices. *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, 2000, 49, 161–166.
223. S.K. Mallapragada, N.A. Peppas. Dissolution mechanism of semicrystalline PVA in water. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 1996, 34, 1339–1346.
224. Packet of water-soluble film of polyvinyl alcohol filled with detergent composition, US 3198740 A.
225. Material Science and Engineering, 1, 346 p.
226. R.D. Maksimov, J. Zicans, T. Ivanova, S.N. Negreeva, E. Plume. Elastic and thermophysical properties of poly(vinylchloride) and chlorinated polyethylene blends. *Mech. Compos. Mater.*, 2002, 38 (2), 141–148.
227. I. Jasiuk, M.W. Kouider. The effect of an inhomogeneous interphase on the elastic constants of transversely isotropic composites. *Mechanics of Materials.*, 1993, 15, 53–63.
228. J. Venetis, E. Sideridis. Elastic constants of fibrous polymer composite materials reinforced with transversely isotropic fibers. *Aip Advances*, 2015, 5.

229. G. Bourkas, I. Prassianakis, V. Kyropoulos, E. Sideridis, C. Younis. Estimation of Elastic Moduli of Particulate Composites by New Models and Comparison with Moduli Measured by Tension, Dynamic, and Ultrasonic Tests. *Advances in Materials Science and Engineering.*, 2010, 2010, 13 p.
230. E.H. Kerner. The elastic and thermoelastic properties of composite media. *Phys. Soc.*, 1956, 69B, 808–813.
231. H-W. Cui, G-B. Du. Preparation and characterization of exfoliated nano-composite of polyvinylacetate and montmorillonite. *Journal of Chemical Engineering and Materials.*, 2011, 2 (8), 122–128.
232. [http://en.wikipedia.org/wiki/Polyvinyl\\_alcohol](http://en.wikipedia.org/wiki/Polyvinyl_alcohol)
233. M.Kalniņš. Sintētiskās līmes un līmēšanas process; Liesma: Rīga, 1973.
234. E.M.Petrie. Handbook of Adhesives and Sealants; 2<sup>nd</sup> Ed.; McGraw-Hill: New York, 2007, 59–80, 170–201 p.
235. S.Y.Elliot. Techniques for Evalution of Adhesives. Chap. 31 in Handbook of Adhesive Bonding; C.V.Cagle, Ed.; McGraw-Hill: New York, 1973.
236. S. Gluhih, A. Kovalov, A. Tishkunov, P. Akishin, A. Chate, E. Auzins, M. Kalnins. The elastic modulus of polymermaterials identification by using thin-walle cylindrical specimens. *Mech. Compos. Mater.*, 2012, 48 (1), 57–64.
237. S.Gluhihs, A.Kovalovs, A.Tishkunovs, D.Cerpakovska, M.Kalnins. Method for identification the elastic properties of polymermaterials by using thin-walle dcylindricals pecimens (TWCS method). *Scientific Journal of Riga Technical University, Material science and applied chemistry*, 2010, 1 (21), 84–89.
238. E. Lavendel, D. Dirba, Problems of Dynamics and strength, 1970, 20, Zvaigzne, 1970,195–200.
239. L.A.Utracki, M.R.Kamal. Clay-containing polymeric nanocomposites. *Arab.J.Sci.Eng.* 2002, 27 (1).
240. S.S. Ray, M.Okamoto. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Prog.Polym.Sci.* 2003 (28), 1538–1641.
241. Montgomery DC. Solutions. Design and Analysis of Experiments. Wiley; NY, 2012, 752 p.
242. PA. McCarron, AD. Woolfson, SM Keating. Response surface methodology as a predictive tool for determining the effects of preparation conditions on the physicochemical properties of poly(isobutylcyanoacrylate) nanoparticles. *International Journal of Pharmaceutics*, 1999, 193, 37–47.

243. F.L. Hong, J. Peng, W.B. Lui. Optimization of the process variables for the synthesis of starch based biodegradable resin using response surface methodology. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2011, 119 (3), 1797–1804.
244. V. Sridhar, K. Prasad, S. Choe, P. P. Kundu. Optimization of physical and mechanical properties of rubber compounds by a response surface methodological approach. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2001, 82 (4), 997–1005.
245. R. Rikards, A. Chate. Optimal design of sandwich and laminated composite plates based on the planning of experiments. *Structural Optimization*, 1995, 10 (1), 46–53.
246. R. Rikards, A.K. Bledzki, V. Eglajs, A. Cate, K. Kurek. Elaboration of optimal design models for composite materials from data of experiments. *Mech. Compos. Mater.*, 1992, 28 (4), 435–445.
247. V. Eglajs. Approximation of Data by the Multi-dimensional Equation of Regression. *Problems of Dynamics and Strength*, 1981, 39, 120–125.
248. J. Auzins, A. Janushevskis, J. Janushevskis, E. Skukis. 2014 Software EdaOpt for experimental design, analysis and multiobjective robust optimization *Proc. OPT-i Int. Conf. Engineering and Applied Science Optimization*, 2014, 101–123.
249. U. Siemann. Solvent cast technology – a versatile tool for thin film production. *Progr. Colloid. Polym. Sci.*, 2005, 130, 1–14.

## DARBA APROBĀCIJA

Promocijas darba galvenie zinātniskie sasniegumi un rezultāti ir prezentēti 14 starptautiskās zinātniskās konferencēs. Par promocijas darba tematu ir publicēti 10 pilna teksta zinātniskie raksti un 14 zinātniskās konferenču tēzes.

### Galvenie pētījuma rezultāti atspoguļoti pilna teksta rakstos:

1. Geisari N., Kalniņš, M. Poly(vinyl alcohol) – poly(vinyl acetate) composite films from water systems: formation, strength-deformation characteristics, fracture. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 2015, Vol. 111 No. 1. **(IOP Science)**
2. Jeļinska, N., Kalniņš, M., Kovaļovs, A., Čate, A. Design of the Elastic Modulus of Nanoparticles-Containing PVA/PVAc Films by the Response Surface Method. *Mechanics of Composite Materials*, 2015, Vol.51, No.5, 669.–676.lpp. **(SCOPUS)**

3. Елинска Н., Калниньш М., Ковалев А., Чате А. Проектирование значений модуля упругости пвс/пва пленок содержащих нанодобавки. *Механика композитных материалов*, 2015, Т.51, N 5, 945.–954.lpp.
4. Auziņš, E., Gluhih, S., Jeļinska, N., Kalniņš, M. Determination of Stress-Strain Characteristics of Thin Polymer Films on Cylindrical Specimens. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences*, 2012, Vol.61, Iss.3, 166.–171.lpp. **(SCOPUS)**
5. Jeļinska, N., Kalniņš, M. Деформационно-прочностные характеристики смесевых полимерных пленок полученных из водных систем. *Механика композитных материалов*, 2011, Т.47, N 5, 821.–830.lpp.
6. Jeļinska, N., Kalniņš, M. Strength and Deformation Characteristics of Polymer Blend Films Obtained From Water Systems. *Mechanics of Composite Materials*, 2011, Vol.47, No.5, 588.–588.lpp. **(SCOPUS)**
7. Елинска Н., Калниньш М. Гетерогенные системы на основе поливинилового спирта. Пластмассы со специальными свойствами. Но: *Пластмассы со специальными свойствами: Сб. науч. тр.*. Санкт-Петербург: изд-во "Профессия", 2011, 155.–159.lpp.
8. Jeļinska, N., Kalniņš, M., Tupureina, V., Dzene, A. Poly (Vinyl Alcohol)/Poly (Vinyl Acetate). *Materiālzinātne un lietišķā ķīmija* . Nr.21, 2010, 55.–61.lpp.
9. Jeļinska, N., Kalniņš, M., Tupureina, V., Dzene, A. Investigation of Structure and Mechanical Prperties of Poly(vinyl alcohol) and Poly(vinyl acetate) Blend Films. 14 th European Conference on Composite Materials, 7–10 June, 2010, Budapest, ungary, Paper ID: 767-ECCM14.
10. Jeļinska, N., Tupureina, V., Dzene, A., Laka, M. Blends of PVA with Natural Fillers. *Materiālzinātne un lietišķā ķīmija* . Nr.16, 2008, 27.–32.lpp.

**Galvenie pētījumu rezultāti atspoguļoti sekojošās konferenču tēzēs:**

1. Kovaļovs, A., Geisari, N., Čate, A., Kalniņš, M. Effects of Nanoparticles on the Elastic Modulus in the Poly (Vinyl Alcohol)/Poly (Vinyl Acetate) Blends by the Response Surface Methodology. No: *Baltic Polymer Symposium 2015: Programme and Proceedings*, Latvija, Sigulda, 16.–18. septembris, 2015. Riga: RTU Press, 2015, 104.–104.lpp.
2. Geisari (Jelinska), N., Kalniņš, M. Polyvinyl Alcohol – Polyvinylacetate Composite Films from Water Systems: Formation, Strength-Deformation Characteristics, Fracture. No: *Baltic Polymer Symposium 2015: Programme and Proceedings*, Latvija, Sigulda, 16.–18. septembris, 2015. Riga: RTU Press, 2015, 115.–115.lpp.

3. Kovaļovs, A., Čate, A., Jeļinska, N., Kalniņš, M. Analysis of Poly (Vinyl Alcohol)/Poly (Vinyl Acetate) Blends Films by the Responce Surface Method. No: *XVIII International Conference "Mechanics of Composite Materials (MCM-2014): Book of Abstracts*, Latvija, Rīga, 2.–6. jūnijs, 2014. Rīga: University of Latvia, 2014, 104.–104.lpp.
4. Jeļinska, N., Kalniņš, M., Auziņš, E., Kovaļovs, A. Mechanical Properties of Filled Poly (Vinyl Alcohol) and Poly (Vinyl Acetate) Blends Depending on Moisture Content. No: *XVIII International Conference "Mechanics of Composite Materials (MCM-2014)": Book of Abstracts*, Latvija, Rīga, 2.–6. jūnijs, 2014. Rīga: University of Latvia, 2014, 94.–94.lpp.
5. Kovaļovs, A., Čate, A., Jeļinska, N. Optimal Design of Poly (Vinyl Alcohol)/Poly (Vinyl Acetate) Blends Films Based on the Planning of Experiments. No: *Baltic Polymer Symposium 2013: Pogramme and Abstracts: Baltic Polymer Symposium 2013*, Lietuva, Trakai, 18.–21. septembris, 2013. Vilnius: Vilnius University Publishing House, 2013, 140.–140.lpp.
6. Jeļinska, N., Kalniņš, M., Auziņš, E., Kovaļovs, A. Studies of Blends of Poly (Vinyl Alcohol) and Poly (Vinyl Acetate). No: *Baltic Polymer Symposium 2013: Pogramme and Abstracts*, Lietuva, Trakai, 18.–21. septembris, 2013. Vlnius: Vilnius University Publishing House, 2013, 137.–137.lpp.
7. Jeļinska, N., Kalniņš, M., Gluhih, S., Kovaļovs, A. Structure and Properties of PVA/PVAc Blends Containing Nanofillers. No: *Baltic Polymer Symposium 2012*, Latvija, Liepāja, 19.–22. septembris, 2012. Rīga: RTU. Institute of Polymer Materials, 2012, 147.–147.lpp.
8. Jeļinska, N., Doze, M., Kalniņš, M. Modeling of Adhesion Interaction between Components in PVA-PVAc Blends. No: *Abstracts of the 52<sup>nd</sup> International Scientific Conference of Riga Technical University: Section: Material Science and Applied Chemistry*, Latvija, Rīga, 13.–14. oktobris, 2011. Rīga: RTU Publishing House, 2011, 65.–65.lpp.
9. Jeļinska, N., Kalniņš, M., Tupureina, V. Biodegradable Composites Based on Poly(Vinyl Alcohol). No: *2<sup>nd</sup> Workshop Green Chemistry and Nanotechnology in Polymer Chemistry*. Latvija, Rīga, 5–6 maijs, 2011, 20.–20. lpp.
10. Jeļinska, N., Kalniņš, M., Tupureina, V., Dzene, A. Effect of Molecular Weight of PVA on the Formation and Properties of PVA / PVA Blend Films. No: *Baltic Polymer Symposium 2010 : Programme and Abstracts*, Lietuva, Palanga , 8.–11. septembris, 2010. Kaunas: Kaunas University of Technology, 2010, 65.–65. lpp.

11. Jeļinska, N., Kalniņš, M., Tupureina, V., Dzene, A. Investigation of Structure and Mechanical Properties of Poly(Vinyl Alcohol) and Poly(vinyl acetate) Blend Films. No: *14<sup>th</sup> European Conference on Composite Materials*, Ungārija, Budapest, 7.–10. jūnijs, 2010. Budapest: Budapest University of Technology and Economics, 2010, 8.–8.lpp.
12. Jeļinska, N., Kalniņš, M. Strength-Deformation Characteristics of Polyvinyl Alcohol/Polyvinyl Acetate Composite Films. No: *Sixteenth International Conference "Mechanics of Composite Materials" (MCM - 2010): Book of Abstracts*, Latvija, Rīga, 24.–28. maijs, 2010. Rīga: Institute of Polymer Mechanics. University of Latvia, 2010, 92.–92. lpp.
13. Jeļinska, N., Kalniņš, M., Tupureina, V., Dzene, A. Poly (Vinyl Alcohol)/Poly (Vinyl Acetate) Blend Films. No: *Baltic Polymer Symposium 2009: Programme and Proceedings*, Latvija, Ventspils, 22.–26. septembris, 2009. Rīga: RTU, 2009, 66.–66.lpp.
14. Dzene, A., Jeļinska, N., Laka, M., Tupureina, V. PVA Based Composites with Natural Fillers. No: *Baltic Polymer Symposium 2008: Programme and Abstracts*, Igaunija, Otepää, 13.–16. maijs, 2008. Otepää: Tallinna Tehnikauulikool, 2008, 44.–44.lpp.