

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

**Sergejs GAIDUKOVS**  
Materiālzinātnes doktora programmas doktorants

**MONTMORILONĪTA NANOLĪMEŅA  
PLĀKŠŅVEIDA DAĻIŅAS SATUROŠI  
POLIMĒRKOMPOZĪTI**

**Promocijas darba kopsavilkums**

Zinātniskie vadītāji  
Dr. habil. sc. ing., profesors  
**M.KALNIŅŠ**  
Dr. sc. ing., vad. pētn.  
**J.ZICĀNS**

**Rīga 2008**

UDK 678.5.067(043.2)

Ga 154m

Gaidukovs S. Montmorilonīta nanolīmeņa plākšņveida daļiņas saturoši polimērkompozīti. Promocijas darba kopsavilkums.-R.:RTU, 2008.-34. lpp.

Iespiests saskaņā ar 2008. gada 21. maija lēmumu, protokols Nr. 44

Šis darbs izstrādāts ar Eiropas Sociālā fonda atbalstu Nacionālās programmas “Atbalsts doktorantūras programmu īstenošanai un pēcdoktorantūras pētījumiem” projekta “Atbalsts RTU doktorantūras attīstībai” ietvaros.

ISBN

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

Promocijas darbs inženierzinātņu doktora grāda iegūšanai tiek publiski aizstāvēts 28. oktobrī Rīgas Tehniskās universitātes Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātē, Āzenes ielā 14/24, 271. auditorijā plkst. 15.00.

**OFICIĀLIE OPONENTI**

Profesors, Dr. habil. sc. ing. Juris Jansons  
Polimēru Mehānikas Institūts, Latvijas Universitāte

Laboratorijas vadītājs, Dr. habil. phys. Jānis Maniks  
Cietvielu fizikas institūts, Latvijas Universitāte

-  
Profesors, Dr. habil. chem. Valdis Kaļķis  
Neorganiskās ķīmijas katedra, Latvijas Universitāte

**APSTIPRINĀJUMS**

Es apstiprinu, ka esmu izstrādājis šo promocijas darbu, kas iesniegts izskatīšanai Rīgas Tehniskajā universitātē inženierzinātņu doktora grāda iegūšanai. Promocijas darbs nav iesniegts nevienā citā universitātē zinātniskā grāda iegūšanai.

Sergejs Gaidukovs .....

Datums: .....

Promocijas darbs ir uzrakstīts latviešu valodā, satur ievadu, literatūras apskatu (3 nodaļas), metodisko daļu, eksperimentālo daļu (6 nodaļas), secinājumus un izmantotās literatūras sarakstu. Saturs izklāstīts uz 147 lappusēm. Darbs satur 127 attēlus, 8 tabulas un izmantotās literatūras sarakstu, kas ietver 234 literatūras avotus.

## PATEICĪBA

Vēlos izteikt visdziļāko pateicību saviem darba vadītājiem, profesoram, dr.habil.sc.ing. M.Kalniņam un, vadošajam pētniekam, dr.sc.ing. J.Zicānam par izešanu zinātnē un piesaistīšanu polimērmateriāliem un materiālzinātnei. Paldies Jums par pieejamību un prasmi vienmēr atrast laiku, lai izrunātu aktuālākos jautājumus un atrisinātu svarīgākās problēmas. Paldies par objektīvu darba kritiku un vērtīgajiem padomiem.

Paldies draugiem, kolēģiem un visiem Polimērmateriālu institūta darbiniekiem par brīvu darba atmosfēru, atvērtību un gatavību dalīties savā pieredzē visdažādāko problēmu risināšanā.

Patiesā pateicība Kaseles universitātes profesoram dr.sc.ing. A.K. Bledzki par dotu iespēju izmantot zinātniski-pētnieciskās iekārtas un dr.sc.ing. R.Meri par atsevišķiem veiktajiem SEM eksperimentiem Kaselē.

Liels paldies profesoram, dr.hab.sc.ing. R.D.Maksimovam no PMI LU par vērtīgajiem padomiem, attieksmi, diskusijām un pētāmo nanokompozītu elastības īpašību mikromehānikas modeļa izstrādi. Paldies arī dr.sc.ing. E.Plūmem par atsevišķu modeļa parametru aprēķiniem.

Vēlos sirsnīgi pateikties:

dr.habil.sc.ing. V.Švinkam un dr.sc.ing. R.Švinkai no RTU SMI par palīdzību mālu paraugu sagatavošanā un vērtīgiem padomiem to izpētē,

dr.chem. A.Actiņam no LU par palīdzību nanokompozītu rentgendifrakcijas analīzes veikšanā un rezultātu interpretācijā,

dr.chem. D.Ertam un J.Andzanei no ĶFI LU par izcilām mālu daļiņu TEM mikrofotogrāfijām,

R.Krutohvosovam no CFI par SEM eksperimentiem,

G.Valkovskai, A.Cimmermanei, N.Liličenko par palīdzību eksperimentos,

G.Bakradze, P.Onufrievam par zinātniskām diskusijām,

Vēlos pateikties savai ģimenei – mammai, tēvam un brālim Oļegam, kā arī manai fiancée Gerdaī par nepārtrauktu atbalstu, ticību un iedvesmu.

Liels paldies profesoram I.Meirovicam un Latvijas Izglītības fondam, kā arī profesoram M.Kalniņam un Rīgas laku krāsu rūpnīcai par finansiālu atbalstu mērķprogrammas „Izglītībai, zinātnei un kultūrai” ietvaros.

Šis darbs izstrādāts ar Eiropas Sociālā fonda atbalstu Nacionālās programmas “Atbalsts doktorantūras programmu īstenošanai un pēcdoktorantūras pētījumiem” projekta “Atbalsts RTU doktorantūras attīstībai” un valsts pētījumu programmas „Modernu funkcionālu materiālu mikroelektronikai, nanoelektronikai, fotonikai, biomedicīnai un konstruktīvo kompozītu, kā arī atbilstošu tehnoloģiju izstrāde” 6. projekts „Funkcionālo materiālu/nanokompozītu dizains, tehnoloģiju izstrāde un to īpašības” ietvaros.

*Sergejs Gaidukovs*

*Ķīpsalā, Rīgā,*

*14.04.2008.*

## DARBA VISPĀRĪGS RAKSTUROJUMS

**Tēmas aktualitāte.** Literatūras datu analīze liek secināt, ka slāņaino silikātu nanodaļiņu saturošas polimēru sistēmas ir ne tikai perspektīvas un aktuāls kompozītmateriālu veids ar plašām pielietojuma iespējām, bet arī zinātniski ietilpīgs un īpaši interesants tādu fundamentālo pētījumu objekts, kas vērsti uz tālāku komponentu mijiedarbības mehānisma noskaidrošanu nanolīmenī.

Ir skaidrs, ka jaunu strauji attīstošos nanotehnoloģijas pieeju un principu pielietošana polimēru sistēmās, panākot būtisku šo sistēmu īpašību un ekspluatācijas raksturlielumu uzlabošanu, dos iespēju nozīmīgi paaugstināt polimērkompozītu praktiskās izmantošanas efektivitāti.

Nanolīmeņa plākšņveida daļiņas saturošu polimērkompozītu izveide pēdējos gados ir pietiekami plaši pētīta. Taču šo pētījumu analīze rāda, ka komponentu mijiedarbības mehānisms vēl nav pilnībā noskaidrots. Ir nepieciešams dziļāk izpētīt daudzus šīs mijiedarbības rezultātā notiekošo kompozīta struktūras un īpašību izmaiņas procesus.

Tāpēc **darba mērķis** bija, izmantojot kā plākšņveida nanodaļiņu avotu montmorillonīta mālus, veidot atsevišķus atšķirīgus polimēru nanokompozītu tipus, iespējami vispusīgi izpētīt to veidošanās procesus, struktūru un īpašības.

Mērķa sasniegšanai tika izvirzīti šādi **uzdevumi**.

- Izstrādāt vairāku tipu polimēru nanokompozītu iegūšanas paņēmienus, izmantojot kā matricu pēc dabas atšķirīgus polimērus (amorfus un daļēji kristāliskus) kā arī dažādas to tehnoloģiskās formas: šķīdums, emulsija un kausējums.
- Izpētīt iegūto kompozītu struktūru: slāņaino daļiņu dispersijas pakāpi, daļiņu orientāciju matricā.
- Noskaidrot nanodaļiņu klātbūtnes ietekmi uz polimēru matricas mikrostruktūru.
- Noskaidrot nanodaļiņu satura ietekmi uz iegūto kompozītu stiprības-deformācijas īpašību, barjerīpašību, termisko u.c. īpašību svarīgākajiem rādītājiem.
- Pārliecināties par iespēju izmantot atsevišķus vietējo atradņu mālus kā izejvielu plākšņveida daļiņu iegūšanai.
- Izveidot kompozītu strukturālās mikromehānikas modeļus un izmantot tos iegūto materiālu elastības raksturlielumu prognozēšanai.

Darba **zinātniskā nozīmība un novitāte** ir saistīta ar vairāku būtisku kopsakarību noskaidrošanu, kas raksturo nanokompozītu veidošanās procesu mehānismu un rezultātā nosaka iegūstamo materiālu struktūru un īpašības.

Izmantotie kompozītu iegūšanas paņēmieni nodrošina plāksņveida nanodaļiņu agregātu sagraušanu, izolētu nanodaļiņu pietiekami vienmērīgu disperģēšanu matricā polimēram atrodoties atšķirīgās tehnoloģiskās formās (šķīdums, emulsija, kausējums), vienlaicīgi panākot polimēra makromolekulu iespiešanos starpslāņu telpā - interkalāciju.

Konstatēts, ka slāņaino nanodaļiņu pilnīgu vai daļēju eksfoliācijas spēju nosaka montmorillonīta nanodaļiņu saturs kompozītā un daļiņu virsmas stāvoklis. Ja nanodaļiņu saturs nepārsniedz 1-3%, interkalācija emulsijā un šķīdumā ļauj sasniegt slāņaino pakešu pilnu eksfoliāciju. Lielākās koncentrācijās pārsvarā notiek tikai pakešu starpslāņu attālumu palielināšanās, kas ir polimēra makromolekulu interkalācijas rezultāts starpslāņu galerijās.

Lielā īpatnējā virsma nodrošina būtisku nanodaļiņu mijiedarbību ar polimēru matricu, kas izpaužas kā ievērojama segmentālā kustīguma samazināšanās starpfāžu slāņos. Makromolekulu pakojums robežslāņos ir irdenāks nekā matricas tilpumā.

Būtiska kompozīta stiprības-deformācijas īpašību uzlabošanās tiek sasniegta jau pie salīdzinoši neliela montmorillonīta nanodaļiņu satura. Stiprības robežsprieguma un elastības moduļa vērtības palielinās vairākas reizes. Tajā pašā laikā kompozīti saglabā pietiekami augstu deformējamību.

Izstrādāts elastīgo īpašību modelēšanas variants plāksņveida daļiņas saturošiem nanokompozītiem ar daudzlīmeņu struktūras hierarhiju, kas apstiprina apsvērumus par eksfoliētu struktūru pārsvaru mazās nanodaļiņu koncentrācijās.

Veiktā pētījuma **praktisko nozīmību** raksturo tas, ka atšķirībā no šobrīd plaši izmantotiem tradicionāliem pildītiem polimērkompozītiem, darbā izstrādātās nanodaļiņas saturošās sistēmas raksturojas ar ievērojami augstākiem uzlabotiem ekspluatācijas īpašību rādītājiem.

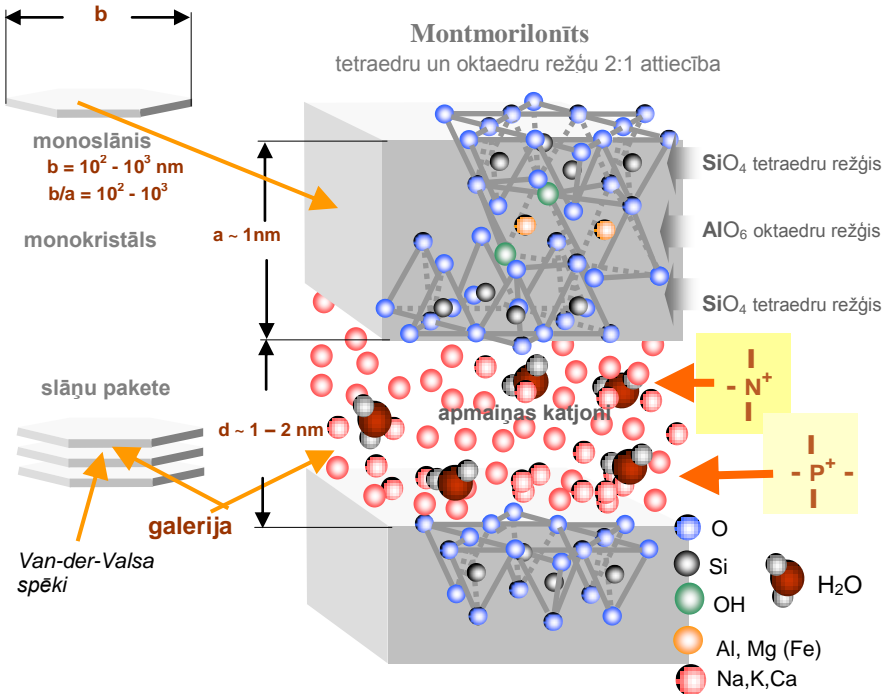
Praktisko lietderību nosaka arī darbā parādītā iespēja iegūt nanolīmeņa dispersijas no vietējo atradņu (Vadakstes) montmorillonīta māliem, kas izmantojamas polimēru nanokompozītu iegūšanai.

**Darba rezultātu apspriešana.** Par darba svarīgākajiem rezultātiem ziņots 25 starptautiskā mēroga konferencēs un zinātniskos semināros Šveicē (Lozannā), Beļģijā (Bruggē), Ungārijā (Zalakaros), Lietuvā (Kauņā), Krievijā (Sankt-Pēterburgā) un Latvijā (Rīgā, Jūrmalā).

**Publikācijas.** Svarīgākie darba zinātniskie rezultāti izklāstīti vairāk nekā 10 publikācijās; svarīgākās minētas kopsavilkumā.

## LITERATŪRAS APSKATS

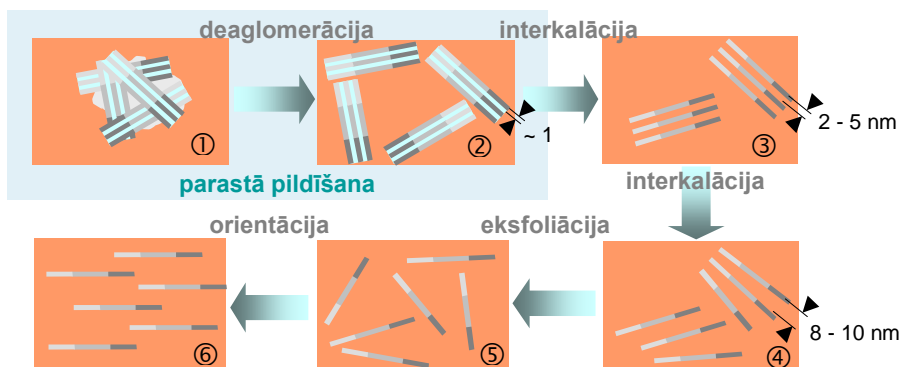
Uz slāņaino silikātu pamata veidoto polimēru nanokompozītu perspektivitāti nosaka iespēja būtiski uzlabot kompozīta stiprības-deformācijas īpašības, termiskās un barjerīpašības (salīdzinot ar tīru polimēru un tradicionālajiem pildījumiem kompozītiem), ievadot salīdzinoši nelielu pildvielas daudzumu (ne vairāk kā 15%), t.i., būtiski nepalielinot kompozīta tilpummasu un nepasliktinot materiāla pārstrādes iespējas. Taču, lai pilnībā īstenotu tādu uzlabošanu, jāpanāk nanodaļiņu vienmērīgs sadalījums polimēra matricā. Tādu materiālu veidošanai izmanto slāņaino silikātu spēju interkalēt daudzus monomērus un polimērus starpslāņu telpā, ar sekojošu pildvielas daļiņu eksfoliāciju.



No visiem dabā esošajiem daudzveidīgajiem slāņainajiem silikātiem kā nanopildviela visperspektīvākais ir montmorilonīts (*MMT*) jeb montmorilonīta māli. To kristāliskajā struktūrā atrodas divi silīcija dioksīda tetraedriskie slāņi, kas satur metāla atomus un oktaedriskais slānis, ko veido atbilstošā metāla

oksid (skat. 1. att.). Tāda elementāra monoslāņa biezums ir  $\sim 1$  nm bet šķērsizmēri atrodas robežās 20-500 nm.

Polimēru nanokompozītu īpašības ir tiešā veidā atkarīgas no slāņaino nanodaļiņu disperģēšanas pakāpes. Nemodificētajiem māliem ir slikta saderība ar nepolāriem polimēriem. Tāpēc pildviela labākā gadījumā paliek sākotnējo mikrodaļiņu veidā, un iegūtais materiāls ir tradicionāls mikrokompozīts (2. att.). Visbiežāk tādas daļiņas ir apvienotas aglomerātos un polimēru matricā darbojas kā parasta neorganiska pildviela un, ja tās saturs ir mazs, materiāla īpašības ievērojami neuzlabojas.



2.att. Polimēru–slāņaino silikātu nanokompozītu struktūras veidi (1,2) mikrokompozīts, (3,4) interkalētais nanokompozīts, (5,6) eksfoliētais nanokompozīts

Izšķir divas galvenās polimēru nanokompozīta veidošanās stadijas. Pirmajā stadijā polimēra makromolekulas iespiežas galerijās, neizjaucot paketes laminaritāti, un elementārie slāņi paketē atbīdās līdz 2-5 nm. Šo procesu sauc par interkalāciju, bet iegūto materiālu par interkalētu nanokompozītu (2.att.). Tālāk palielinoties starpslāņu attālumam līdz 8-10 nm, paketes sāk atslāņoties (otrā stadija), un elementārslāņi brīvi vai noteiktā veidā izkļiedžas polimēru matricā (2.att.). Tādus atslāņojušos kompozītus sauc arī par eksfoliētiem jeb delaminētiem, tā uzsverot, ka tajos sasniegta silikātu plākšņveida pakešu lobīšanās elementāros slāņos. Atzīmēsim, ka reāli iegūstamajos nanokompozītos var būt atrodamas visas šeit minētās struktūras. Tās vai citas struktūras pārsvars tajos atkarīgs no kompozīta iegūšanas veida, no interkalācijas procesa termodinamiskajiem un kinētiskajiem aspektiem, un citiem faktoriem.

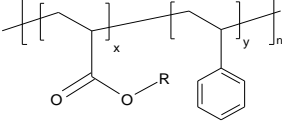
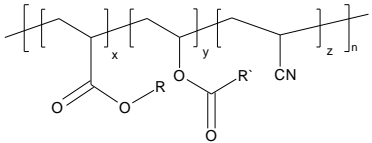
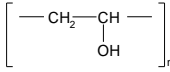
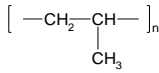
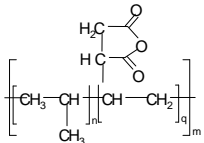


## PĒTĪJUMU METODIKA

Izveidotajos nanokompozītos par matricas materiālu izmantoti atšķirīgas ķīmiskās struktūras polimēri – stīrola-akrilāta kopolimērs, akrilāta-akrilonitrila-vinilacetāta kopolimērs, polivinilspirts un polipropilēns (*PP*) (skat. 1.tab.). *PP* un silikātu savstarpējās savietojamības uzlabošanai izmantots kompatibilizators Clariant Licomont AR504, kas ir polipropilēna un maleīnskābes anhidrīda kopolimērs *MAPP*.

Par pildvielām ņemti pēc savas dabas un īpašībām atšķirīgi montmorilonīta nanomāli (skat. 2.tab.).

1.tab. Polimēru raksturojums

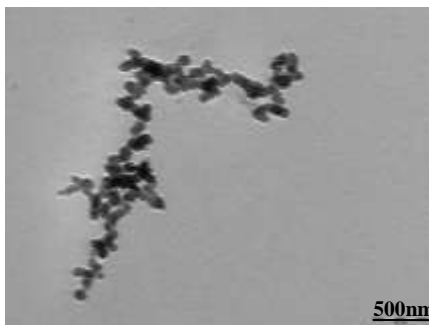
Apzīmējums	Ražotājs, tirdzniecības marka	Sajaukšanas stāvoklis	Ķīmiskā struktūra
<i>SAC</i>	Stīrola-akrilāta kopolimērs <i>Acronal 290D</i> BASF, Vācija	Ūdens emulsija, <i>DMF</i> šķīdums	
<i>NAC</i>	Akrilāta-akrilonitrila-vinilacetāta kopolimērs <i>Acronal V271</i> BASF, Vācija	Ūdens emulsija	
<i>PVA</i>	Polivinilspirts <i>FOCT-10779-78</i> , Krievija	Ūdens šķīdums	
<i>PP</i>	Polipropilēns <i>PP 571P</i> <i>SABIC</i> , Nīderlande	Kausējums	
<i>MAPP</i>	Polipropilēna-maleīnskābes anhidrīda kopolimērs <i>Clariant Licomont AR504</i> , ASV	Kausējums	

Montmorilonīta māli no Vadakstes atradnes  $MMT_V$  vispirms tika disperģēti destilētā ūdenī. Destilētā ūdenī izšķīdinātais nātrija pirofosfāts  $Na_2P_2O_7$  tika sajaukts ar montmorilonīta mālu dispersiju. Pēc piemaisījumu un smago frakciju nogulsnešanās atlikusī māla dispersija atdalīta un izžāvēta. Pēc tam māls sasmalcināts un atkārtoti disperģēts destilētā ūdenī, pielietojot

ultraskaņu. Tādā veidā iegūtā 4%-īgā montmorilonīta mālu ūdens dispersija tika izmantota nanokompozītu pagatavošanai, to samaisot ar atbilstošu polimēra emulsijas vai šķīduma daudzumu. Ar lāzera granulometrijas un transmisijas elektronu mikroskopijas (TEM) (skat. 3.att.) metodi veiktie pētījumi atklāja, ka, attīrot vietējo (Vadakstes) atradņu mālus no dažādām piemaisījumu daļiņām un smagajām frakcijām, var iegūt nanodispersijas ar māla daļiņu vidējo izmēru zem 100 nm. Jāatzīmē, ka mālu nanodaļiņas tiecas veidot mikroagregātus, par ko liecina arī iegūtās TEM mikrofotogrāfijas (skat. 3.att.).

2.tab. Pildvielu raksturojums

Apzīmējums	Polimērs, tirdzniecības marka	$d_{001}$ , nm	Masas zudumi izdedzinot, %	Organiskais modifikators
$MMT_V$	Vadakstes atradnes montmorilonīta māli, Latvija	1,17	11-12	–
$MMT_B$	Askanas atradnes montmorilonīta māli	1,25	11-13	–
$OMMT_1$	Organomāli Nanosyn 02, Synpo	1,84	25-26	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{N}^+-\text{CH}_3}}$
$OMMT_2$	Organomāli Dellite 72T, Laviosa Ch. M.	2,90	37-41	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-\overset{\text{CH}_3}{\underset{(\text{CH}_2)_n \text{CH}_3}{\text{N}^+-\text{CH}_3}}$
$OMMT_3$	Organomāli Dellite 67G, Laviosa Ch. M.	3,50	43-48	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-\overset{\text{CH}_3}{\underset{(\text{CH}_2)_n \text{CH}_3}{\text{N}^+-\text{CH}_3}}$
$OMMT_4$	Organomāli Dellite 43B, Laviosa Ch. M.	1,90	32-35	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{(\text{CH}_2)_n \text{CH}_3}{\text{N}^+-\text{CH}_3}}$
$OMMT_5$	Organomāli Vadakstes atradne, Latvija	1,92	43-45	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-\overset{\text{CH}_3}{\underset{(\text{CH}_2)_n \text{CH}_3}{\text{N}^+-\text{CH}_3}}$



3.att. Montmorillonīta nanomālu daļiņu ūdens dispersiju TEM mikrofotogrāfija

### *Polimēru nanokompozītu pagatavošana*

Nanokompozīti pagatavoti, izmantojot trīs principiāli atšķirīgas pildvielu un polimēru sajaukšanas metodes – iejaukšana (interkalācija) polimēru *emulsijā* (1), polimēru *šķīdumā* (2) un iejaukšana polimēru *kausējumā* (3). Pagatavošanas metodes izvēli noteica polimēra sākuma stāvoklis un pildvielas daļiņu virsmas raksturs (hidrofīla, organofīla).

*Iejaukšana polimēru emulsijā.* Montmorilonīta nanomālu  $MMT_V$ ,  $MMT_B$  4%-īgā ūdens dispersija tika atbilstošā daudzumā sajaukta ar polimēru *SAC* un *NAC* ūdens emulsiju. Iegūtie maisījumi tika atlieti uz sagatavota paliktņa un žāvēti termoskapī. Pēc tam iegūtie plēves paraugi 3 stundas tika turēti vakuuma skapī 90°C temperatūrā pie  $10^{-1}$  Pa spiediena. Iegūti paraugi ar dažādu nanomālu saturu (pieci paraugu varianti ar *MMT* saturu no 0 līdz 15 masas %).

*Iejaukšana polimēru šķīdumā.* Pagatavošana līdzīga iejaukšanas metodei polimēru emulsijā. Montmorilonīta nanomālu  $MMT_V$ ,  $MMT_B$  4% dispersija tika sajaukta ar atbilstošu 2%-īga *PVA* polimēra šķīduma daudzumu. Iegūtie maisījumi atlieti uz paliktņa un izžāvēti termoskapī. Pēc tam iegūtie plēves paraugi 24 stundas tika turēti termoskapī 105°C temperatūrā. Iegūto *PVA* nanokompozīta paraugu pildvielas saturs bija no 1 līdz 20 masas %.

Nanokompozītu pagatavošana uz *SAC* pamata, izmantojot organiski modificētus montmorilonīta nanomālus, notika šādi. Vispirms, atsevišķi tika gatavots 5% *SAC* šķīdums dimetilformamīdā (*DMF*) un 4%  $OMMT_1$  dispersija *DMF*. Turklāt montmorilonīta nanodaļiņu disperģēšana notika, pielietojot ultraskaņu. Ultraskaņa tika izmantota arī *SAC* šķīdumu mehāniski samaisot ar *DMF* disperģēto nanomālu. Tādā veidā pagatavotais šķīdums tika atliets *Petri* trauciņos un žāvēts vakuuma termoskapī. No iegūtajām aptuveni 0,5 mm biezajām plēvjveida sagatavēm tika izgatavoti septiņi paraugu varianti ar  $OMMT_1$  saturu. 0,5, 1, 2, 3, 5 un 7 masas %.

*Iejaukšana polimēru kausējumā.* *PP* sajaukšana ar organomāliem kausējumā notika *Bunbary* maisītājā un divšņeku ekstruderī *Haake Rheomex PTW 25/32*. Iegūtie nanokompozīti saturēja 1, 5, 10 masas % organiski modificētu nanomālu  $OMMT_2$ ,  $OMMT_3$ ,  $OMMT_4$  un 0,5; 2,5 masas % nanomālu  $OMMT_5$ . Visām kompozīcijām tika pievienots 3 masas % kompatibilizatora *MAPP*.

No iepriekš sagatavotām nanokompozītu plēvēm tika izcirsti dubultlāpstiņu formas paraugi atbilstoši standartam LVS EN ISO 527, kā arī izgriezti citi paraugi attiecīgo īpašību pētījumiem. Pārbaudēm nepieciešamie *PP* nanokompozītu stienīšu un dubultlāpstiņu formas paraugi iegūti ar vertikālo laboratorijas *spiedliešanas mašīnu LM* pie cilindra darba temperatūras 190°C. Pārbaudēm nepieciešamie paraugi tika presēti plēvju formā ar hidraulisko presi *PHM* pie 10 MPa spiediena 190°C temperatūrā,

variējot izturēšanas laiku no 6 līdz 15 minūtēm. No izgatavotajām plēvēm tika izcirsti paraugi attiecīgo īpašību pētījumiem. Difūzijas un sorbcijas pētījumiem plēve tika papildus presētas paaugstinātā temperatūrā līdz 90-120 μm biezumam.

### *Pētīšanas metodes*

Paraugu SAC/MMT<sub>v</sub> mehāniskās pārbaudes izdarītas vienass stiepes režīmā ar iekārtu IIV-7 19±0,5<sup>0</sup>C temperatūrā. Paraugi divpusīgu lāpstiņu formā ar darba daļas garumu 20 mm un platumu 5 mm tika slogoti ar pastāvīgu stiepes ātrumu (4 mm/min), kas atbilst deformēšanas starta ātrumam 20% minūtē.

*Kvazistatiskā elastības moduļa* vērtības noteiktas pēc stiepes diagrammu pieskares leņķa koordinātu sākuma punktā. Katrai paraugu sērijai veiktas piecas paralēlas pārbaudes. Nanokompozītu PP/OMMT<sub>2</sub> – PP/OMMT<sub>5</sub>, SAC/OMMT<sub>1</sub> stiepes pārbaudēm izmantota iekārta ZWICK BDO-FB 020TN 24 <sup>0</sup>C temperatūrā. Paraugi divpusīgu lāpstiņu formā ar darba daļas garumu 40 mm slogoti ar ātrumu 50 mm/min. PVA nanokompozītu īslaicīgās stiepes pārbaudes veiktas ar UTS-100 universālo testēšanas iekārtu, saskaņā ar ASTM D882-91. Paraugu lieces īpašības noteiktas saskaņā ar LVS EN ISO 178, izmantojot universālo materiālu pārbaudzi iekārtu UTS 100. Deformēšanas ātrums - 1 mm/min.

Paraugu *šļūde* stiepē un liecē novērtēta uz šļūdes stendiem. Paraugi slogoti konstantā temperatūrā 25±0,5<sup>0</sup>C ar pastāvīgu spriegumu 2,5 MPa. Piekārto atsvaru masa izvēlēta ar tādu aprēķinu, lai lineāro izmēru izmaiņas notiktu ideāli elastīgās deformācijas apgabalā.

*Triecienizturība pēc Šarpī* noteikta 25<sup>0</sup>C temperatūrā ar ZWICK 24 materiālu pārbaudes iekārtu saskaņā ar EN ISO 179. Paraugu sagraušanai izmantots 2 J āmurs ar darba daļas noapaļojuma rādiusu 2 mm un 30<sup>0</sup> ass leņķi.

PP nanokompozītu *mikrocietība* noteikta uz iekārtas VICKERS M41, kas aprīkota ar indentoru dimanta piramīdas formā. Indentoram 30 sek laikā tika pielikta 200g slodze.

Sorbcijas pētījumi izdarīti ar *vakuuma trīssekciju sorbcijas iekārtu*, kas aprīkota ar kvarca svāriem – *Mak-Bena spirālēm*. Tvaika spiediens mērīts ar U-veida manometru. Sorbcija pārbaudīta dažādos relatīvajos mitrumos 25<sup>0</sup>C temperatūrā. Temperatūra tika uzturēta nemainīga ar gaisa un ūdens termostātēšanas palīdzību. Pētāmo paraugu biezums bija 90-120 μm.

Materiālu blīvums ρ noteikts ar *hidrostatiskās svēršanas paņēmieni* etanolā saskaņā ar LVS EN 1183A, izmantojot ar *Sartorius YDK01* blīvuma noteikšanas iekārtu aprīkotus *Sartorius KB BA 100* elektroniskos svarus ar precizitāti līdz piektajai zīmei aiz komata.

Izejas komponentu (montmorilonīta, polimēru) un nanokompozītu kalorimetriskās īpašības (kušanas sākuma temperatūra  $T_{m2}$ , kušanas maksimālā temperatūra  $T_{m1}$ , kušanas beigu temperatūra  $T_{m2}$ , kristalizācijas temperatūra  $T_c$ , polimēra kristāliskās fāzes veidošanās sākuma  $T_{c1}$  un tās beigu temperatūra  $T_{c2}$ , stiklošanās temperatūra  $T_g$ , stiklošanās sākuma temperatūra  $T_{g1}$  un beigu temperatūra  $T_{g2}$ , kristāliskuma pakāpe  $\chi^{AH}$ ) noteikta, izmantojot *Mettler Toledo DSC30 diferenciālo skanējošo kalorimetru*. Testēšanas parametri mērķtiecīgi mainīti atkarībā no pētītās sistēmas; piemēram, *PP* nanokompozītiem ir šāds testēšanas režīms: - sildīšana-dzesēšana-sildīšana; pirmās sildīšanas intervāls – +25<sup>0</sup>C – +250<sup>0</sup>C; dzesēšanas intervāls – +250<sup>0</sup>C – 25<sup>0</sup>C; otrās sildīšanas intervāls – 25<sup>0</sup>C – +250<sup>0</sup>C; sildīšanas ātrums – 10<sup>0</sup>C/min.; dzesēšanas ātrumi – 1, 5, 20, 50<sup>0</sup>C/min. *PVA* nanokompozītiem testēšanas režīms: sildīšanas intervāls – +25 °C – +300 °C; sildīšanas ātrums – 10<sup>0</sup>C/min.; dzesēšanas ātrumi – 10<sup>0</sup>C/min. Savukārt, *SAC* un *NAC* nanokompozītus sildīja no -50<sup>0</sup>C temperatūras līdz +200<sup>0</sup>C temperatūrai.

Termogravimetriskie pētījumi ar TGA metodi izdarīti uz iekārtas *Mettler TG50*. Paraugi ar masu aptuveni 10 mg tika sildīti gaisā līdz 800<sup>0</sup>C. Materiālu termostabilitāte izvērtēta pēc paraugu masas zudumiem. Par termiskās destrukcijas temperatūru pieņemta temperatūra, kurā materiāla sadalīšanās ātrums bija maksimālais. Masas zudumi novērtēti saskaņā ar ASTM D3850, izmantojot oriģinālo *Mettler* datu apstrādes programmu *Mettler Graphware*.

Rentgendifrakcijas analīze. Izejas slāņaino silikātu bazālā attāluma un nanokompozītu struktūras pētījumi veikti ar *platleņķa pulvera rentgendifrakcijas analīzi (WAXD)* uz *Дрон-3 rentgendifraktometra* 25<sup>0</sup>C temperatūrā. Izmantots monohromātisks starojums  $CuK_{\alpha}$  ar viļņa garumu  $\lambda=0,154\text{nm}$ . Difrakcijas leņķu diapazons –  $2\theta$  no 2 līdz 30<sup>0</sup>. Skenēšanas ātrums 1 grāds/min.

Nanokompozītu kristāliskā struktūra pētīta, izmantojot *Leica Wild M420* digitālo caurejošās gaismas *optisko mikroskopu* polarizētā gaismā pie  $\times 100$ -kārtīga palielinājuma. Šķidrā slāpekļa temperatūrā sagrautu ar zelta-palādijs kārtni pārklātu nanokompozītu paraugu sagraušanas virsmu morfoloģija pētīta, izmantojot *skanējošos elektronu mikroskopus CamScan MV2300* un *Carl Zeiss EVO 50 XVP*. Montmorilonīta daļiņas pētītas ar *transmisijas elektronu mikroskopu TEM Phillips 301*, operējot ar 80 kV un izšķiršanas spēju 1nm.

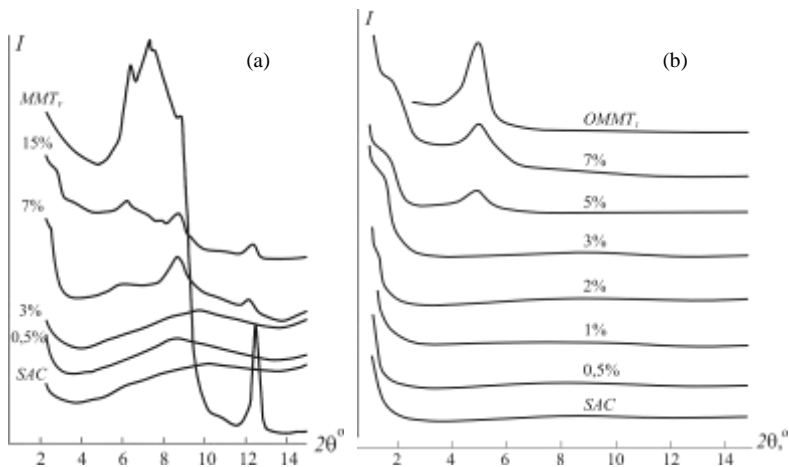
## REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

### Rentgena difrakcijas īpašības

$SAC/MMT_V$  nanokompozītu rentgena difrakcijas analīzes rezultāti parādīti 4.(a) att. Redzams, ka tīru montmorilonīta nanomālu  $MMT_V$  difraktogrammās parādās tā slāņu periodiskumam atbilstošs pamata jeb bazālais reflekss pie  $2\theta=7,54^\circ$ , kas atbilst bazālajam attālumam  $d_{001}=1,17\text{nm}$ . Kopolimēra  $SAC$  paraugi ir amorfi un to difraktogrammā refleksu nav. Izteikti refleksi nav reģistrēti arī nanokompozītu difrakcijas līknēs, kur  $MMT_V$  saturs ir 0,5, 1 un 3 masas %. To nosaka pildvielas slāņaino pakešu pilnīga eksfoliēšanās. Augot  $MMT_V$  saturam, parādās uz mazāko difrakcijas leņķu pusi nobīdīti refleksi, kas liecina par lielāku starpslāņu attālumu  $MMT_V$  slāņainajās paketēs. Paketes ir uzbriedušas. To izraisa polimēru makromolekulu interkalācija starpslāņu galerijā. Leņķu  $2\theta$  vērtības paraugiem ar  $MMT_V$  saturu 7 un 15 masas % vienādas ar  $2,8$  un  $3,0^\circ$ , kas atbilst bazālajiem attālumiem 3,15 un 2,94 nm.

Dati liecina, ka daļiņu pilnīga eksfoliācija izgatavotajos paraugos iespējama pie  $MMT_V$  satura, kas nepārsniedz 3 masas %, t.i., tikai 1,3 tilpuma %. Augot  $MMT_V$  koncentrācijai, vismaz daļa tā daļiņu paliek interkalētu slāņainu pakešu veidā.

Pārbaužu rezultāti  $SAC$  nanokompozītiem ar  $OMMT_I$  parādīti 4.(b) att. rentgena izkliedes difraktogrammu veidā  $SAC$ ,  $OMMT_I$  un sešiem nanokompozīta paraugiem ar pildvielas saturu diapazonā no 0,5 līdz 7 masas %.



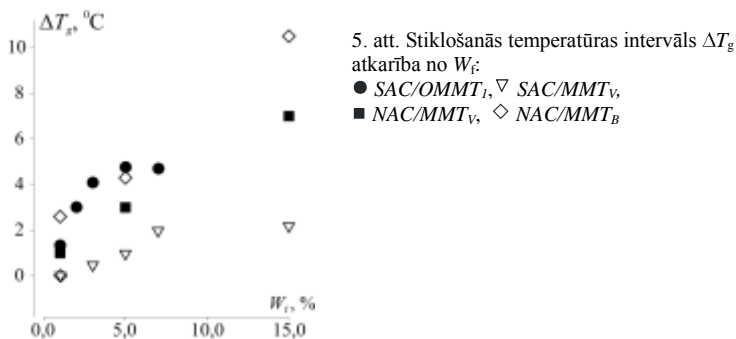
4.att.  $SAC$ ,  $MMT_V$ , nanokompozītu  $SAC/MMT_V$ , (a) un  $SAC$ ,  $OMMT_I$ , nanokompozītu  $SAC/OMMT_I$ , (b) rentgendifrakcijas līknes

$OMMT_1$  difraktogrammā tā slāņu periodiskumam atbilstošs bazālais reflekss novērojams pie  $2\theta=4,9^\circ$ , kas atbilst starpslāņu bāzes attālumam  $d_{001}=1,8\text{nm}$  (nemodificētiem dabiskiem māliem, piemēram,  $MMT_V$ ,  $d_{001}$  vērtība ir  $1,17\text{ nm}$ ). Tas nozīmē, ka montmorilonīta modifikācija, lai piešķirtu organofīlās īpašības, izraisa arī ievērojamu starpplakšņu attāluma palielināšanos.

Pētītājā  $2\theta$  vērtību diapazonā skaidri refleksi nav novēroti arī nanokompozītiem ar  $OMMT_1$  saturu līdz 1 masas %. Augstākai pildvielas koncentrācijai apgabalā  $2\theta=1,96^\circ$  parādās pakāpjveida refleksi, kas atbilst  $d_{001}=4,5\text{nm}$ . Turklāt nanokompozītu difraktogrammās ar  $OMMT_1$  saturu 5 un 7% saglabājas bazālie maksimumi, kas raksturīgi tīram  $OMMT_1$ . Samazinoties pildvielas koncentrācijai, maksimumu intensitāte strauji pazeminās. Līdzīgi rentgena difrakcijas rezultāti iegūti arī pārējām nanokompozītu sistēmām.

### Stiklošanās temperatūra

Dažādu kompozītu stiklošanās temperatūras pieauguma  $\Delta T_g$  vērtības atkarībā no pildvielas koncentrācijas ( $W_f$ ) parādītas 5.att. Konstatētā nanokompozītu stiklošanās temperatūras  $T_g$  palielināšanās saistīta ar polimēru struktūras izmaiņām robežslāņos, kuru rezultātā makromolekulu kustīgums samazinās. Nanodaļiņu eksfoliācijas pakāpes palielināšanās un ar to saistītais pildvielas īpatnējās virsmas pieaugums palielina polimēra robežslāņa matricas tilpuma daļu robežslānī.



Nanokompozītus, kas satur organiski modificētus mālus, raksturo lielāks stiklošanās temperatūras pieaugums  $\Delta T_g$ , salīdzinot ar nanokompozītiem ar nemodificētiem māliem. Piemēram, salīdzinot, nanokompozītu  $SAC/OMMT_1$  un  $SAC/MMT_V$  gadījumā, iegūtos datus, tikai  $W_f=5\%$  ievadīšana izraisa  $T_g$  pieaugumu atbilstoši par  $5^\circ\text{C}$  un  $1^\circ\text{C}$ . Novērotās atšķirības iespējams izskaidrot ar dažādu makromolekulu adsorbcijas mijiedarbības raksturu ar hidrofilām un organofīlām montmorilonītiem, montmorilonīta nanoslāņu

delaminēšanās pakāpi (atšķirīgs  $d_{001}$ ), kā arī atšķirīgu montmorilonīta un modificētā montmorilonīta nanoslāņu ietekmi uz polimēra virkņu kustīgumu. Tas attiecas ne tikai uz tām makromolekulām, kas tieši adsorbētas uz nanodaļiņu virsmas, bet arī uz tālākām.

### Blīvums

Konstatēts, ka kompozīta aditīvā blīvuma vērtība  $\rho^{ad}$  (skat. formulu (1)) pildītām sistēmām ir lielāka par atbilstošām eksperimentāli noteiktām vērtībām  $\rho_m$ .

$$\rho^{ad} = \rho_m \left( 1 - V_f \right) + \rho_f \cdot V_f, \quad (1)$$

kur  $\rho^{ad}$  – nanokompozīta blīvuma aditīvā vērtība,  $\rho_f$  – pildvielas blīvums,  $\rho_m$  – polimēra eksperimentāli noteiktais blīvums,  $W_f$  – pildvielas masas daļa,  $V_f$  – pildvielas tilpuma daļa,

Maza pildvielas satura diapazonā ( $V_f < 2\%$ ) tas galvenokārt saistīts ar polimēra matricas blīvuma samazināšanos (mazāk organizētas matricas struktūras robežslāņos, un interkalētās spraugās). Pie lielāka pildvielas satura (pārsniedzot  $V_f=2-4\%$ ), novērojamas lielas nanokompozīta eksperimentāli noteikto blīvumu  $\rho$  vērtību novirzes no aditīvā blīvuma  $\rho^{ad}$  vērtībām. Noteicoša loma ir struktūras tukšumiem. Tas saistīts ar neinterkalētu pakešu un pakešu agregātu satura palielināšanos.

3.tab. Nanokompozītu PP/OMMT<sub>2</sub> kristāliskuma pakāpe  $\chi^{AH}$  pie dažādiem dzesēšanas ātrumiem

$W_f$	0		1,0	5,0		10,0	
$V_f$	0		0,36	1,83		3,78	
Dzesēšanas ātrums	$\chi^{\Delta H}$	$\chi^{\Delta H}$	$\frac{\chi^{\Delta H}_{W_f=1\%}}{\chi^{\Delta H}_{W_f=0\%}}$	$\chi^{\Delta H}$	$\frac{\chi^{\Delta H}_{W_f=5\%}}{\chi^{\Delta H}_{W_f=0\%}}$	$\chi^{\Delta H}$	$\frac{\chi^{\Delta H}_{W_f=10\%}}{\chi^{\Delta H}_{W_f=0\%}}$
1 °C/min	54,2	48,1	0,89	47,0	0,87	42,1	0,78
5 °C/min	50,2	46,5	0,93	45,0	0,90	40,5	0,81
20 °C/min	48,1	46,0	0,96	44,7	0,93	40,3	0,84
50 °C/min	42,6	42,9	0,99	42,0	0,99	35,9	0,84

### Kristāliskums

Iegūtie rezultāti rāda, ka, augot nanodaļiņu saturam, PP nanokompozītu kristāliskuma pakāpe  $\chi^{AH}$  samazinās (skat. 3.tab.). Šāda kristāliskuma pakāpes samazināšanās, ievadot pildvielu, diez vai varētu būt saistīta ar nanodaļiņu tiešo nukliējošo ietekmi. Varbūtīgāks ir pieņēmums, ka tā polimēra daļa, kas pildvielas tuvumā pārgājusi robežslānī, kristalizācijas procesā nepiedalās.

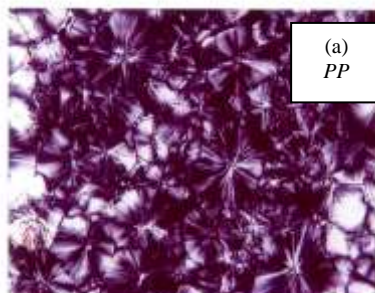


Pildvielas ietekmē arī kristalītu (sferolītu) kvalitāti un to sadalījumu pēc izmēriem. Pildvielas nukliējošā iedarbība īstenojas tikai tad, ja disperso nanodaļiņu saturs ir mazs (mazāks par 3 masas %). 6.att. parādītas *PP* un nanokompozītu kristāliskās struktūras mikrofotogrāfijas polarizētā gaismā. Nelielu montmorilonīta daudzumu ievadīšana veicina pilnīgāku struktūru veidošanos. Konstatētas sferolītu izmēru izmaiņas no 100 μm tīram polimēram līdz 1-10 μm nanokompozītiem, kuri satur 0,5 un 1 masas % nanodaļiņu (skat.6. att.).

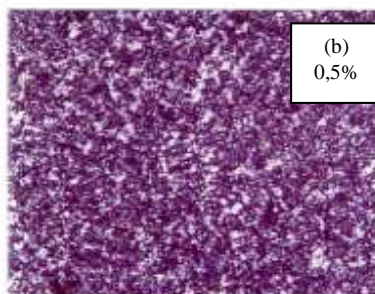
#### *Sagraušanas virsmas morfoloģija*

Pildītos polimērus raksturo nanokompozītu sagraušanas virsmas reljefa izmaiņas salīdzinājumā ar atbilstošajiem tīrajiem polimēriem. Tas uzskatāmi parādīts *PP/OMMT<sub>2</sub>* nanokompozīta elektronu mikrofotogrāfijās 7.att.

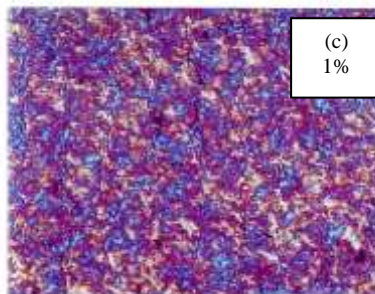
Atsevišķas montmorilonīta daļiņas uz nanokompozītu sagraušanas virsmas konstatētas nanokompozīta *PP/OMMT<sub>2</sub>* gadījumā, kas satur 10 masas % pildvielas. Pēc rentgena difrakcijas analīzes datiem šis nanokompozīts satur pārsvarā interkalētas pakešu daļiņas un nenozīmīgu daudzumu eksfoliēto monoslāņu. No mikrofotogrāfijām nolasītais interkalēto pakešu biežums ir aptuveni 100-300 nm, kas var atbilst elementāro slāņu skaitam  $N > 20$ .



(a)  
*PP*

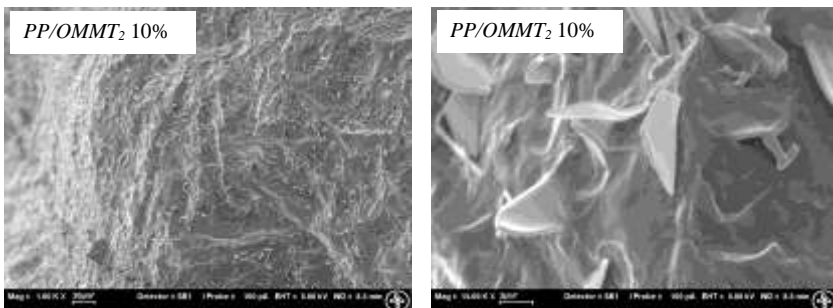


(b)  
0,5%



(c)  
1%

6. att. Nanokompozītu *PP/OMMT<sub>2</sub>*  $W_f=0$  (a), 0,5 (b) un 1 (c) mas.%, optiskās mikrofotogrāfijas polarizētā gaismā; Palielinājums  $\times 100$ . Sferolītu izmēri *PP* – 100μm; nanokompozītam 1-5μm

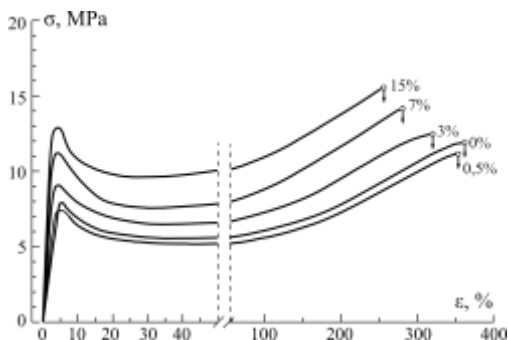


7.att. Nanokompozītu  $PP/OMMT_2$  ar  $W_f = 10\%$  laužuma virsmas mikrofotogrāfijas pie dažāda palielinājuma

### Stiprības-deformācijas īpašības

8.att. parādītas tīra kopolimēra SAC un četru nanokompozītu paraugu ar atšķirīgu pildvielas  $MMT_V$  saturu sprieguma  $\sigma$  – deformācijas  $\varepsilon$  līknes stiepē. Izvēlētajos eksperimenta apstākļos ( $19\text{ }^{\circ}\text{C}$ , klemmes kustības ātrums – 4 mm/min) visi paraugi uzrāda izteiktu  $\sigma$  maksimumu. Līkņu  $\sigma(\varepsilon)$  veids, ievadot  $MMT_V$ , principiāli nemainās. Augot  $MMT_V$  saturam, diagrammas pārbīdās pa ordinātu asi uz lielākām sprieguma vērtībām.

Aiz  $\sigma$  maksimuma visas līknes uzrāda vairāk vai mazāk izteiktu plato līdz pat  $\varepsilon$  vērtībām 90 -100%. Tad sprieguma vērtība aug līdz parauga sabrukšanai.

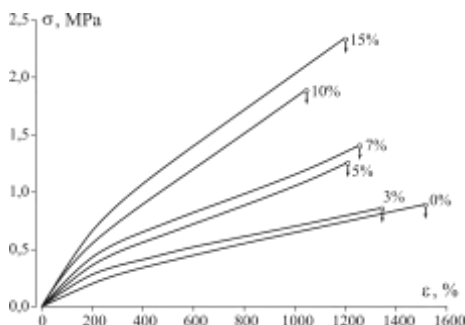


8.att. SAC un nanokompozītu  $SAC/MMT_V$   $W_f=0,5, 3, 7, 15\%$  sprieguma-deformācijas  $\sigma(\varepsilon)$  līknes

SAC stiklošanas temperatūras intervāls ir  $16 - 27\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Aplūkotās līknes iegūtas istabas temperatūrā ( $19\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) t.i. praktiski temperatūras diapazonā starp polimēra stiklveida uz superelastīgo deformatīvo stāvokli. Tāpēc  $\sigma(\varepsilon)$  līknes

satur abu šo deformatīvo stāvokļu iezīmes. Augstas trūkšanas pagarinājuma  $\varepsilon_B$  vērtības nepārprotami liecina par polimēra deformāciju, kas ir makromolekulu konformāciju maiņas (superelastības) rezultāts.

Materiāla spēju stiepē uzrādīt stiprības palielināšanos kvantitatīvi vērtē deformācijas stiprināšanās koeficients  $\sigma_B/\sigma_P$  ( $\sigma_B$  - stiepes sagraušanas robežspriegums,  $\sigma_P$  - piespiestas superelastības robežspriegums). Tīram SAC tas ir vienāds ar 2,2,  $MMT_V$  saturoši kompozīti nezaudē stiprināšanās spēju. Pie lielākās  $MMT_V$  koncentrācijas (15 masas %), stiprināšanās koeficients vienāds ar 1,7.



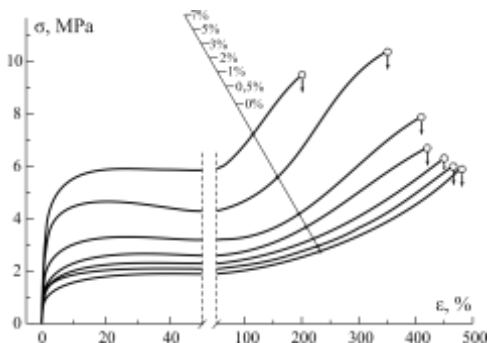
9.att. NAC un nanokompozītu  $NAC/MMT_V$   $W_f = 3, 5, 7, 10, 15\%$  sprieguma-deformācijas  $\sigma(\varepsilon)$  līknes

Palielinoties pildvielas saturam tecēšanas robežsprieguma  $\sigma_Y$  un stiepes robežsprieguma  $\sigma_B$  vērtības monotoni aug, turklāt šīs sakarības ir manāmi nelineāras. Atzīmēsim, ka  $\sigma_Y$  un  $\sigma_B$  vērtības nanokompozītam ar pildvielas saturu 15 %, ir atbilstoši 1,7 un 1,4 reizes lielākas nekā tīra SAC atbilstošie rādītāji. Palielinoties pildvielas saturam, trūkšanas pagarinājuma vērtība  $\varepsilon_B$  nedaudz samazinās.  $MMT_V$  klātbūtne izraisa būtisku elastības moduļa palielināšanos. Pie  $W_f = 15\%$   $E$  vērtība ir trīs reizes lielāka nekā tīra SAC paraugiem. Atzīmēsim, ka šajā gadījumā pildvielas tilpuma daļa (ja pieņem, ka notikusi daļiņu pilnīga eksfoliācija) ir tikai 7 %.  $E$  vērtības pieaugums, palielinoties nanopildvielas saturam, pakāpeniski samazinās.

9.att. parādītas stiepes diagrammas  $\sigma(\varepsilon)$  tīram NAC un pieciem nanokompozītiem, kuros pildvielas  $MMT_V$  saturs ir 1, 3, 5, 7 un 15 masas %. Paraugu deformēšanās raksturs un diagrammu  $\sigma(\varepsilon)$  veids, ievadot pildvielu, principiāli nemainās. Augot pildvielas koncentrācijai, visu nanokompozītu stiepes diagrammas gandrīz ekvidistanti nobīdās pa ordinātu asi lielāku sprieguma vērtību virzienā.

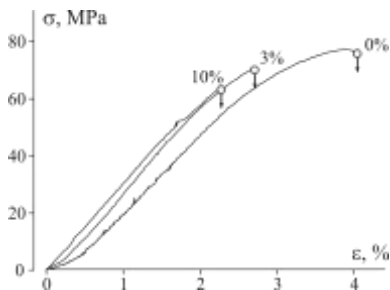
NAC stiklošanās temperatūra ir  $-2,3$  °C. Istabas temperatūrā NAC atrodas superelastīgā stāvoklī, tāpēc NAC sistēmas deformējas kā tipiski superelastīgas, kaučukveidīgas.

Palielinoties montmorilonīta saturam, robežstiprības  $\sigma_B$  vērtības monotoni aug, pie tam šīs sakarības ir manāmi nelineāras. Atzīmēsim, ka nanokompozītiem, kuru  $W_f=15\%$ ,  $\sigma_B$  vērtības izrādījās attiecīgi 2,5–3,0 reizes lielākas nekā tīra NAC rādītāji. Sagraušanas deformācija  $\varepsilon_B$ , palielinoties pildvielas saturam samazinās, taču pētītajā montmorilonīta koncentrāciju diapazonā materiāls paliek pietiekami deformējams.



10.att. SAC un nanokompozītu SAC/OMMT<sub>1</sub>  $W_f = 0,5, 1, 2, 3, 5, 7\%$  sprieguma-deformācijas  $\sigma(\varepsilon)$  līknes

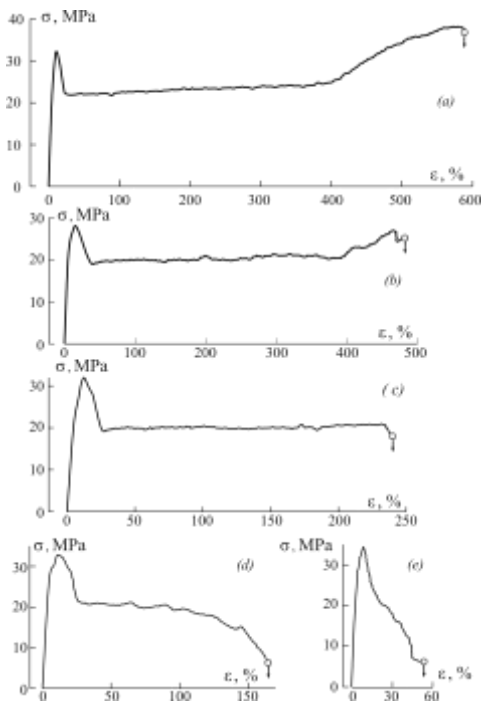
Sistēmas SAC/OMMT<sub>1</sub> tika iegūtas apstākļos, kas atšķirīgi no sistēmām SAC/MMT<sub>V</sub>, kuras ieauga polimēru ūdens emulsijā, izmantojot polimēra SAC šķīdumu dimetilformamīdā (DMF) un organiski modificēta montmorilonīta OMMT<sub>1</sub> disperiju dimetilformamīdā. SAC stiklošanas temperatūras intervāls SAC/OMMT<sub>1</sub> sistēmās bija 18 °C. Aplūkotās līknes iegūtas 20 °C temperatūrā, tātad SAC atrodies superelastīgā stāvoklī tuvu stiklošanās temperatūrai.



11.att. PVA un nanokompozītu PVA/MMT<sub>V</sub>  $W_f = 3, 10\%$  sprieguma-deformācijas  $\sigma(\varepsilon)$  līknes

10.att. parādītas stiepes diagrammas  $\sigma(\varepsilon)$  kopolimēram SAC un sešiem nanokompozītu paraugiem ar 0,5, 1, 2, 3, 5 un 7 masas % OMMT<sub>1</sub>. Paraugu deformēšanās un diagrammu  $\sigma(\varepsilon)$  veids, ievadot OMMT<sub>1</sub>, principiāli nemainās. Palielinoties OMMT<sub>1</sub> saturam, diagrammas nobīdās pa ordinātu asi uz lielāko sprieguma vērtību pusi. Pieņemtajos pārbaužu apstākļos paraugi

deformējas, diagrammās parādīties praktiski horizontāliem apgabaliem bez stiklveida polimēriem raksturīgā maksimuma (bez kakliņa veidošanās), kas liecina par superelastīgās un tecēšanas deformācijas attīstīšanos.



12.att. PP (a), PP/MAPP (b) un nanokompozītu PP/OMMT<sub>2</sub> W<sub>f</sub> = 1 (c), 5 (d) un 10 (e) % sprieguma-deformācijas  $\sigma(\varepsilon)$  līknes

Uz līknēm vērojami konstanta sprieguma apgabali, kas atbilst tecēšanas robežspriegumam  $\sigma_Y$ . Pēc šiem apgabaliem seko sprieguma palielināšanās, kas liecina par materiāla stiprināšanos. Jāatzīmē, ka nanokompozīta paraugiem pāreja uz stiprināšanās režīmu sākas pie mazākām pagarinājuma vērtībām. Turklāt stiprināšanās stadijā, augot OMMT<sub>1</sub> saturam, palielinās diagrammu  $\sigma(\varepsilon)$  līknes daļas nolieces leņķis. Tas liecina par intensīvāku nanokompozīta parauga stinguma palielināšanos, salīdzinot ar tīra SAC paraugiem.

Tecēšanas robežsprieguma  $\sigma_Y$  vērtība monotoni palielinās un, sasniedzot  $W_f=7\%$ , kļūst 3,5 reizes lielāka nekā tīram SAC. Sakarību  $\sigma_B(W_f)$  raksturo maksimuma parādīšanās pie  $W_f=5\%$ , pārsniedzot nepildīta kopolimēra  $\sigma_B$  vērtību 1,8 reizes. Ievadot 7% OMMT<sub>1</sub>, stiprība nedaudz samazinās. Sagraušanas deformācijas lielums  $\varepsilon_B$  pakāpeniski samazinās visā  $W_f$  vērtību diapazonā. Atzīmēsim, ka ziņas par nanokompozītu stiprības nemonotonu izmaiņu, palielinot pildvielas koncentrāciju, atrodamas arī literatūrā. OMMT<sub>1</sub> ievadīšana izraisa nozīmīgu elastības moduļa palielināšanos. Pie  $W_f=5\%$  nanokompozīta  $E$  vērtība ir 2,8 reizes lielāka par nepildīta kopolimēra moduli. Pie  $W_f=5\%$  pildvielas tilpuma saturs tā slāņaino daļiņu pilnīgas eksfoliācijas gadījumā ir tikai 2,3%.

11.att. parādītas stiepes diagrammas  $\sigma(\varepsilon)$  nanokompozītiem uz PVA bāzes. Izmantotais PVA ir daļēji kristālisks polimērs (kristāliskuma pakāpe 45%). Tā amorfās daļas stiklošanās temperatūra ir 80 °C, tātad eksperimenta temperatūrā atrodas stiklveida stāvoklī. Visiem paraugiem novērojams trauslās sabrukšanas tips: spriegums praktiski lineāri aug, augot pagarinājumam, un materiāla sagraušana notiek pie ļoti maza pagarinājuma (līdz ~5%). Jāatzīmē, ka salīdzinoši neliela pildvielas piedeva – 3 masas % vai aptuveni 1,5 tilpuma %, – izraisa materiāla trausluma būtisku palielināšanos. Konstatēts, ka montmorilonīta ievadīšana pasliktina ne tikai deformējamību, bet arī nedaudz samazina robežstiprību  $\sigma_B$ . Nanokompozītu PVA/MMT<sub>V</sub> elastības moduļa  $E$  vērtības arī pieaug. Piemēram,  $E$  vērtības PVA nanokompozītam, kas satur 4 masas % montmorilonīta, ir vidēji divas reizes augstākas nekā nepildītam PVA.

PP un tā nanokompozītu tipiskas  $\sigma(\varepsilon)$  līknes parādītas 12.att. Izmantotais PP ir kristālisks polimērs (kristāliskuma pakāpe 46%). Tā amorfās daļas stiklošanās temperatūra ir –15°C un eksperimenta temperatūrā atrodas superelastīgajā stāvoklī.

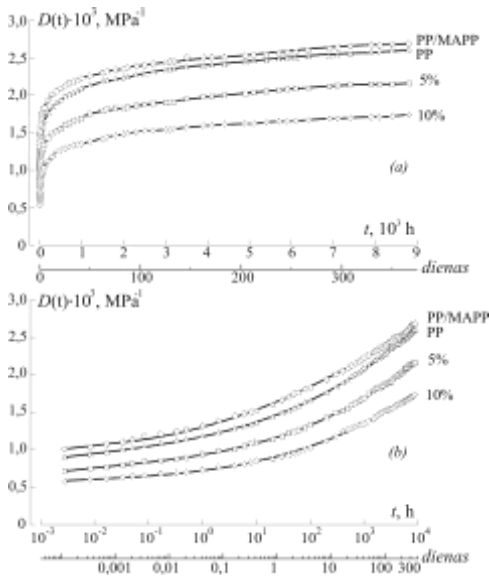
PP stiepes sākuma stadijā novērojama elastīgā atgriezeniskā deformācija. Pāreja no elastīgās stiepes uz tecēšanu izpaužas līknes krasā pārliekumā, kam atbilst kakliņa parādīšanās. Pēc tam kakliņš, kas izpleties pa visu parauga darba daļu, stiepijas tālāk kā viens vesels līdz pat trūkšanai. Stiepes beigu daļā vērojama noteikta sprieguma palielināšanās kā deformatīvās stiprināšanās sekas.

Spēju deformatīvi nostiprināties PP kompozīti zaudē jau pildījuma pakāpei sasniedzot  $W_f=1\%$ . Pie  $W_f=5\%$  robeždeformācija samazinās līdz ~150%. Ievadot 10 masas % māla, līkne  $\sigma(\varepsilon)$  izmainās pilnīgi, t.i., kakliņa veidošanās stadijā paraugs sabrūk.

Līknes  $\sigma(\varepsilon)$  rakstura maiņu un kakliņa attīstības raksturu pārsvarā nosaka pildvielas saturs un tās mijiedarbības pakāpe ar polimēru matricu. Pēdējo savukārt nosaka modifikatora MAPP klātbūtne.  $\sigma_Y$  vērtība palielinās visai nenozīmīgi, par 5–10%, bet deformācijas vērtība pie  $\sigma_Y - \varepsilon_Y$  samazinās.

Novērojama būtiska elastības moduļa  $E$  palielināšanās. OMMT<sub>2</sub>, OMMT<sub>3</sub> un OMMT<sub>4</sub> saturam sasniedzot 10 masas %, t.i., tikai ~4 tilpuma %, elastības modulis palielinās 1,6–1,7 reizes. Turklāt elastības moduļa atkarība no OMMT koncentrācijas ir nelineāra, un līknes liekums ir pretējs tradicionālajam, kas novērojams parastajiem pildītajiem kompozītiem.

Nozīmīgi rezultāti iegūti arī pētot nanokompozītu *ilglaicīgo šļūdi*. Nanokompozītu PP/OMMT<sub>2</sub> šļūdes eksperimentu rezultāti stiepē 13.att. parādīti laikā mainīga padevīguma  $D(t) = \varepsilon(t)/\sigma$  koordinātēs, kur  $D(t)$  – padevīgums,  $\varepsilon(t)$  – deformācija,  $\sigma$  – spriegums un  $t$  – laiks.



13.att. *PP*, *PP/MAPP* un nanokompozītu *PP/OMMT*<sub>2</sub>  $W_f = 5, 10\%$  šļūdes padevīguma  $D(t)$  līknes stiepē normālajās (a) un logaritmiskajās (b) koordinātēs

Konstatēts, ka, polipropilēns, kuram ir izteiktas viskoelastīgās īpašības, uzrāda ievērojamu šļūdi. Ja uz *PP* viena gada laikā iedarbojas spriegums, kas vienāds ar 0,1 no tecēšanas robežsprieguma, pilnā deformācija (elastīgās un šļūdes deformācijas summa) pārsniedz momentāno trīs reizes. Ievadot nanodaļiņas *OMMT*<sub>2</sub>, šļūdes efektu iespējams būtiski nomākt. Pie tāda paša sprieguma  $W_f = 10\%$  *OMMT*<sub>2</sub> saturoša nanokompozīta pilnā deformācija pēc gadu ilgas šļūdes ir 1,6 reizes mazāka, salīdzinot ar nepildītu *PP*.

Tātad nanodaļiņu *OMMT*<sub>2</sub> stieģrojošais efekts izpaužas ne tikai materiāla

stinguma palielinājumā, bet arī šļūdes tempu samazināšanā. Šis efekts tiek panākts, pateicoties pazeminātam makromolekulu segmentālam kustīgumam kompozīta starpfāžu robežslānī.

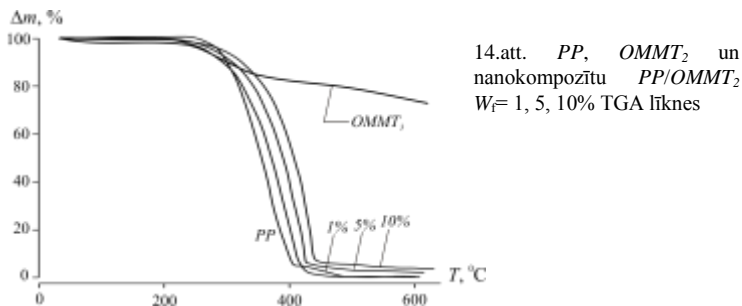
Ievadot 10 masas % montmorilonīta, mikrociētība palielinās par 25-100%, bet triecienizturība samazinās par 15-20%. Mikrociētības pieaugums saistīts ar konstatēto materiāla elastīgo īpašību palielināšanos stingāko un cietāko silikāta daļiņu klātbūtnē.

### Termiskā destrukcija

Nanokompozītu *SAC/MMT*<sub>V</sub>, *NAC/MMT*<sub>V</sub>, *NAC/MMT*<sub>B</sub>, *PVA/MMT*<sub>V</sub>, *PVA/MMT*<sub>B</sub>, *PP/OMMT*<sub>2</sub>, *PP/OMMT*<sub>3</sub>, *PP/OMMT*<sub>4</sub>, *PP/OMMT*<sub>5</sub> paraugi ar aptuveni 10 mg masu tika karsēti gaisā līdz 600°C (sildīšanas ātrums 10 grādi/min).

Par montmorilonīta klātbūtnes ietekmi uz materiāla termodestrukciju liecina TGA līkņu nobīde (skat. 14.att.) uz augstāku temperatūru pusi, palielinoties nanodaļiņu saturam. Piemēram, paraugu pētījumi ir parādījuši, ka *PP*, to sildot gaisā, pilnīgi sadalās, bet nanokompozīta *PP/OMMT*<sub>2</sub>

destrukcijas līknes nobīdās uz augstāko temperatūru pusi, kā arī veidojas 2-10 masas % liels oglekļa un keramikas atlikums



Destrukcijas temperatūra  $T_{deg}$  *PP* gadījumā ir 398 °C, savukārt nanokompozītiem, kuri satur 10 masas % montmorilonīta *OMMT*<sub>2</sub>, tā ir par 32 °C augstāka. Novērojamo stabilizējošo efektu iespējams saistīt ar silikātu nanoslāņu barjeras efektu, kas apgrūtina skābekļa difūziju.

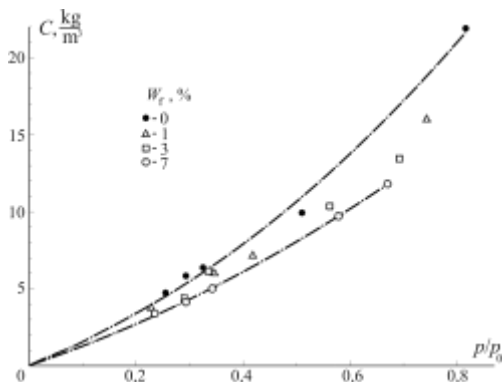
### Degamība

Izmantotā nanokompozītu degamības noteikšanas metode deva iespēju tieši novērot degšanas procesu un fiksēt notiekošās izmaiņas (skat. disertāciju). Izejas *PP* (alifātisks oglekļa radis) sadeg ātri un bez atlikuma. Degšanas procesā *PP* aktīvi pil. Nanokompozītam degot, liela daļa tā virsmas pārklājas ar cietu oglekļa un keramikas koksni, kas, izplatoties materiāla degšanas frontei kalpo kā efektīva siltuma un difūzijas barjera pirolīzes mazmolekulārajiem produktiem. Tādējādi pazeminās polimēra degšanas aktivitāte, un zūd iespēja liesmai izplatīties, veidojot pilienu.

### Barjerīpašības

Raksturīgās ūdens tvaiku sorbcijas izoterms (sorbcijas kapacitātes  $C$  vērtības atkarībā no tvaika relatīvā spiediena vērtībām  $p/p_0$ ) izejas polimēru paraugiem un nanokompozītiem ar atšķirīgu pildvielas masas saturu  $W_f$  no 1 līdz 10% parādītas 15.att. Nanokompozītu *SAC/MMT*<sub>v</sub>, *NAC/MMT*<sub>v</sub> un *NAC/OMMT*<sub>l</sub> sorbcijas izoterms tips ir līdzīgs visā pētītajā pildvielas koncentrāciju intervālā.



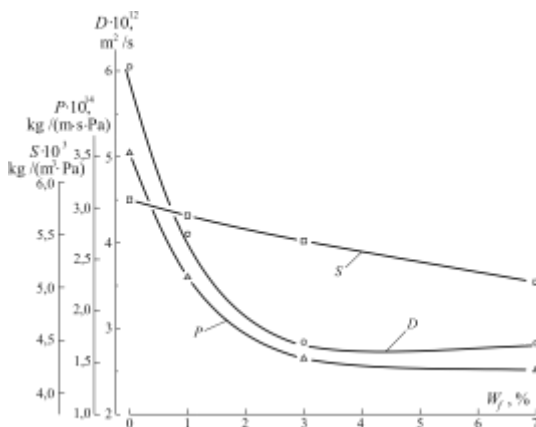


15.att. SAC un nanokompozītu SAC/MMT<sub>V</sub> W<sub>f</sub> = 1, 3, 7% ūdens sorbcijas izotermas

Pētāmo sistēmu sorbcijas kinētikas līknes pēc rakstura atbilst otram Fika likumam. Tas ļauj aprēķināt difūzijas koeficienta  $D$  vērtības pēc kinētikas līkņu sākuma apgabala ( $m_t/m_\infty \leq 0,6$ ), izmantojot vienādojumu (1):

$$\frac{m_t}{m_\infty} = \frac{4}{l} \cdot \left( \frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2}, \quad (1)$$

kur  $l$  – parauga biezums,  $t$  – laiks.



16.att. Nanokompozītu SAC/MMT<sub>V</sub> ūdens difūzijas  $D$ , šķīdības  $S$  un caurlaidības  $P$  koeficientu atkarība no pildvielas koncentrācijas  $W_f$

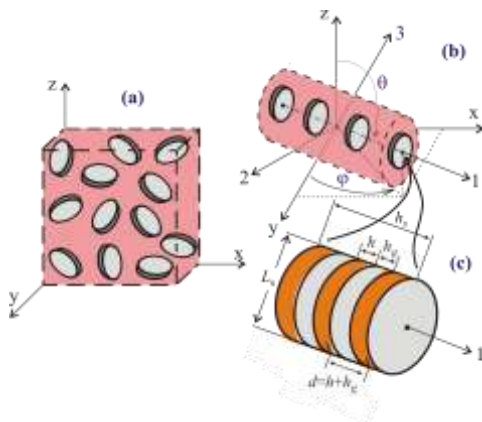
Aprēķinātās difūzijas  $D$ , šķīdības koeficientu  $S$  un caurlaidības koeficientu  $P$  vērtības atkarībā no montmorilonīta satura  $W_f$  parādītas 16. att. Konstatēts, ka salīdzinoši neliels montmorilonīta nanodaļiņu daudzums ļauj ievērojami samazināt materiāla caurlaidību. Ja pildvielas saturs ir 3 masas %,

tas ir, tikai 1,3 tilpuma %, tad ūdens tvaiku caurlaidības koeficients nanokompozītam  $SAC/MMT_V$  samazinās atbilstoši 2,3 reizes, salīdzinot ar nepildītu polimēru.

### Nanokompozītu elastīgo īpašību modelēšana

Polimēru–montmorilonīta nanokompozītus raksturo sarežģīta daudzlīmeņu struktūra. Tāpēc darbā izstrādāts un aprobēts elastības konstanšu aprēķināšanas variants pa etapiem, ņemot vērā interkalētu un eksfoliētu nanokompozītu struktūras hierarhijas īpatnības.

Polimēru silikātu nanokompozītu elastīgo īpašību efektīvie makro raksturlielumi ir atkarīgi no eksfoliēto (pilnīgi vai daļēji) slāņaino pildvielas nanodaļiņu orientācijas, tāpēc mērķtiecīgi modelētas elastīgās īpašības, izmantojot orientācijas vidējošanas metodi.



17.att. Shematiski attēli: *MMT* nanokompozīts ar haotiski tilpumā orientētiem elementāriem slāņiem (a), raksturīgs monotropas struktūras elements (b) un daudzslāņu paketes daļiņa (c).

Pieņemam, ka eksfoliētu nanokompozītu ar haotiski tilpumā orientētiem elementāriem slāņiem *MMT* (17.(a) att.) katrā atsevišķi brīvi izvēlēta virzienā var attēlot kā cilindru (17.(b) att.), kas turpmāk saukts par raksturīgo struktūras elementu. Šajā izdalītajā elementā visas plakanās pildvielas daļiņas izvietotas cita citai paralēli, t.i., komplanāri. Uzskatīsim, ka polimēru matricas tilpums atsevišķos struktūras elementos sadalīts proporcionāli pildvielas daļiņu tilpumam šajos elementos. Tas nozīmē, ka pildvielas tilpuma daļa visiem struktūras elementiem un kompozītam kopumā ir vienāda.

Tādējādi, lai aprēķinātu eksfoliēta nanokompozīta elastības raksturlielumus, iepriekš jānosaka 17.(b) att. parādītā transversāli izotropā struktūras elementa piecas neatkarīgās elastības konstantes, pielietojot Halpina-Pagano-Caja vienādojumus. Tad, lai izskaitļotu elastības raksturlielumus pilnīgi eksfoliētam polimēra-silikāta nanokompozītam, kurā pildvielas elementārie slāņi orientēti haotiski (vienādi varbūtīgi), tika veikta

visos iespējamās virzienos transversāli izotropā struktūras elementa aprēķināto elastības konstanšu vidējošana.

Eksfoliēto monoslāņu orientāciju un attiecīgi haotiskas vienādi varbūtīgas orientācijas gadījuma funkcija:

$$f(\theta, \varphi) = 1/2\pi \quad (2)$$

Tad, integrējot (2), ņemot vērā (1), iegūst izotropā nanokompozīta efektīvā stinguma tenzora komponentu vērtības.

$$C_{\alpha\beta\gamma\delta} = \int_0^\pi \int_0^\pi C_{ijkl}^* l_{i\alpha} l_{j\beta} l_{k\gamma} l_{l\delta} f(\theta, \varphi) \sin\theta d\theta d\varphi, \quad (3)$$

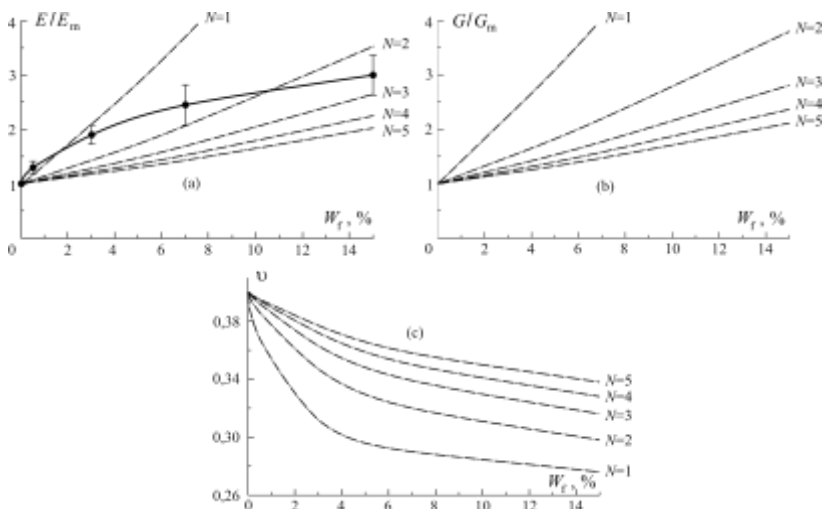
kur  $C_{\alpha\beta\gamma\delta}$  – nanokompozīta efektīvā stinguma tenzors;  $C_{ijkl}^*$  – struktūras elementa stinguma tenzors,  $\alpha, \beta, \gamma, \delta = x, y, z$  – nanokompozīta asis,  $i, j, k, l = 1, 2, 3$  – cilindriskā struktūras elementa galvenās asis, ass  $l$  sakrīt ar cilindra garenisko asi;  $l_{i\alpha}$  – kosinuss leņķim starp asīm  $i$  un  $\alpha$ ;  $f(\theta, \varphi)$  – struktūras elementa orientācijas sadalījuma funkcija;

$$\int_0^\pi \int_0^\pi f(\theta, \varphi) \sin\theta d\theta d\varphi = 1$$

Aprēķinos pieņemtas šādas fizikālo un ģeometrisko raksturlielumu vērtības:  $E_m = 0,175$  GPa,  $E_f = 175$  GPa,  $\nu_m = 0,4$ ,  $\nu_f = 0,2$ ,  $L = 100$  nm,  $h = 1$  nm,  $L/h = 100$ .  $E_m$  vērtība noteikta eksperimentāli;  $E_f$ ,  $\nu_f$ ,  $h$  vērtības ņemtas no literatūras datiem par  $MMT_V$  slāņu raksturlielumiem.

Aprēķinu rezultāti nanokompozītu moduļu  $E$  un  $G$  attiecībai pret atbilstošajām polimēru matricas moduļu vērtībām  $E_m$  un  $G_m$  18.(a,b) att. parādītas ar svītru-punktu līnijām. 18.(c) att. parādītas arī aprēķināto Puasona koeficientu līknes, kas noteiktas no izteiksmes  $\nu = (E - 2G)/2G$ . Pildvielas slāņaino daļiņu pilnīgas eksfoliācijas gadījumam atbilst aprēķinu dati pie  $N=1$ , kur  $N$  – elementāro slāņu skaits slāņainajā paketē.

Attiecības  $E/E_m$  eksperimentālie dati 18. att. parādīti ar punktiem. Salīdzinot aprēķinātos un eksperimentālos datus, redzams, ka skaitļošanas rezultāti pie  $N=1$  iekļūst eksperimentālo punktu ticamības intervālos (pēc vidējās kvadrātiskās kļūdas) tikai ļoti šaurā  $W_f$  vērtību diapazonā, kas nepārsniedz 3 masas %, kas atbilst tikai 1,3% lielai pildvielas tilpuma daļai  $V_f$ . Palielinot pildvielas koncentrāciju, atšķirība starp eksperimentālo un pie  $N=1$  aprēķināto līniju katastrofāli palielinās, un pie  $W_f = 15$  masas % moduļa aprēķinātā vērtība ir 2,5 reizes lielāka par eksperimentālo.



18.att. Nanokompozītu SAC/MMT<sub>v</sub> elastības moduļu  $E/E_m$  (a), bīdes moduļu  $G/G_m$  (b) attiecības un Puasona koeficienta  $\nu$  (c) atkarība no nanomālu koncentrācijas  $W_f$ . Punkti – eksperimentālo moduļu vērtību  $E$  un  $E_m$  attiecība; līnijas – aprēķinātās vērtības pie dažādiem  $N$  daudzumiem slāņainās pakešu daļiņās

Tātd pieņēmums par plākšņaino daļiņu pilnīgu eksfoliāciju materiālam lietojams tikai mazām  $W_f$  vērtībām, kas nepārsniedz 3 masas %. Ja pildījuma pakāpe lielāka, materiāla aprēķina modeli jāņem vērā pildvielas daļiņu esamība slāņainu interkalētu pakešu veidā.

Aizstāsim ar tādām paketēm 18.(b,c) att. parādītos kompozīta struktūras elementa elementāros slāņus. Visas paketes izvietotas cita citai paralēli. Interkalēta nanokompozīta elastības raksturlielumu aprēķināšanas procedūru, ja daudzslāņainās paketes orientētas haotiski, pieņemam analogisku iepriekšējā sadaļā aplūkotajai, t.i., vispirms noteiksim transversāli-izotropā struktūras elementa elastības konstantes, pēc tam vidējosim tās visos iespējamajos virzienos. Principiāli atšķirsies tikai dažu aprēķiniem nepieciešamu pakešu ģeometrisku un fizikālu raksturlielumu noteikšana, kas ir būtiski atkarīgi no elementāro slāņu skaita un attāluma starp tiem. Interkalēto nanokompozītu elastīgo īpašību aprēķina metodika un aprēķina rezultāti detalizēti izklāstīti disertācijā.

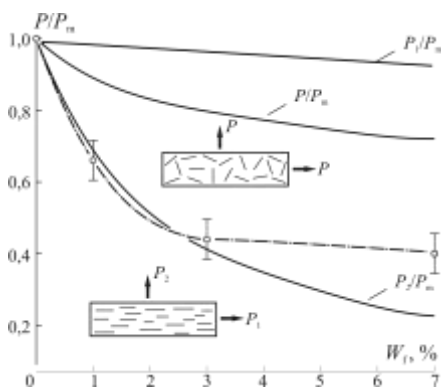
Aprēķinātie rezultāti vairākām  $N$  vērtībām 18. att. parādīti ar līnijām. Palielinoties  $N$ , stiegrošanas efekts ar plākšņainām daļiņām pie viena un tā paša pildvielas satura  $W_f$  samazinās, kas izpaužas kā attiecību  $E/E_m$  un  $G/G_m$  samazināšanās. Aprēķināto un eksperimentālo datu salīdzināšana (skat. 18.(a) att.) rāda, ka moduļu  $E/E_m$  eksperimentālo vērtību attiecību ticamības intervālā

iekļūst līnijas, kas aprēķinātas, ja  $N=2$  un  $W_f=7\%$  un, ja  $N=3$  un  $W_f=15\%$ , kas liecina par slāņaino daļiņu nepilnīgu eksfoliāciju kompozītos ar paaugstinātu pildvielas saturu.

### Nanokompozītu barjerīpašību modelēšana

Nanokompozītu caurlaidības koeficienta  $P$  eksperimentālo vērtību salīdzinātas ar vērtībām, kas aprēķinātas pēc struktūras modeļa, ņemot vērā pildvielas necaurlaidīgo daļiņu ekranējošo ietekmi, kas savukārt atkarīga no pildvielas tilpuma daļas kompozītā, daļiņu formas un to orientācijas (skat. 19. att.).

Ja plākšņveida daļiņas pārsvarā orientētas kādā virzienā, tas izraisa krasi izteiktu caurlaidības anizotropiju. Daļiņām izvietojoties stingri komplanāri, kompozīta caurlaidību raksturo divi galvenie koeficienti:  $P_1$  – daļiņu plaknē izvietotās ass virzienā un  $P_2$  – virzienā, kas perpendikulārs daļiņas plaknei (skat. 19. att.).



19.att. Nanokompozītu SAC/MMT<sub>V</sub> caurlaidības koeficienta  $P$  atkarība no pildvielas koncentrācijas  $W_f$ . Punkti – eksperimentālās; līnijas – aprēķinātās  $P$  vērtības saskaņā ar (1), (2) un (3)

Nanokompozītu caurlaidību  $P_2$  virzienā, kas perpendikulārs komplanāri izvietotām plākšņveida daļiņām, var noteikt pēc Nilsena piedāvātās formulas:

$$\frac{P_2}{P_m} = \frac{1 - V_f}{1 + 0,5(L/h)V_f}, \quad (1)$$

kur  $P_m$  – polimēra matricas caurlaidība;  $V_f$  – elementāro slāņu tilpuma daļa;  $L/h$  – slāņa izmēru raksturīgā attiecība.

Plāno plaknisko pildvielas daļiņu ietekme uz caurlaidības koeficientu  $P_1$  ir neliela, un to var aprēķināt ar izteiksmi

$$P_1/P_m = 1 - V_f \quad (2)$$

Daļiņu haotiskas orientācijas gadījumā izotropa kompozīta caurlaidības koeficientu  $P$  var izteikt kā:

$$P = \frac{1}{3}(P_2 + 2P_1) \quad (3)$$

Aprēķini nanokompozītam  $SAC/MMT_V$  izpildīti, izdarot pieņēmumu par plaknes (komplanāru) orientāciju. Pieņemtas šādas fizikālo un ģeometrisko parametru vērtības:  $\rho_m = 1,08 \text{ g/cm}^3$ ;  $\rho_f = 2,5 \text{ g/cm}^3$ ;  $L/h = 210$  ( $L = 210 \text{ nm}$ ,  $h = 1 \text{ nm}$ ). Barjerīpašību aprēķinu rezultāti sīki izklāstīti disertācijā.

Atbilstoši (1-3) aprēķinātās relatīvās caurlaidības vērtības atkarībā no lieluma  $W_f$  parādītas ar punktiem 19. att. Redzams, ka pie  $W_f \leq 3\%$  eksperimentālie un aprēķinātie dati  $P_2/P_m$  sakrīt. Pie  $W_f = 7\%$  caurlaidības eksperimentālā vērtība ir 1,8 reizes lielāka nekā aprēķinātā. To nosaka galvenokārt daļiņu  $MMT_V$  nepilnīgā eksfoliācija, palielinoties to koncentrācijai materiālā. Par pēdējo liecina arī rentgena difrakcijas dati. Pie  $W_f = 7\%$  nanokompozītam ar haotiski orientētām eksfoliētām  $MMT_V$  daļiņām aprēķinātā mitruma caurlaidības vērtība izrādījās 3,2 reizes lielāka par caurlaidību, kas aprēķināta nanokompozītam, kurā tādas pašas daļiņas izvietotas komplanāri. Tātad, haotiska nanodaļiņu orientācija izraisa būtisku nanokompozīta mitruma caurlaidības palielināšanos.

## SECINĀJUMI

1. Izstrādāti vairāku tipu slāņainos silikātus saturoši polimēru nanokompozīti, izmantojot kā matricu pēc dabas atšķirīgus polimērus (amorfus un daļēji kristāliskus) un kā plākšņveida nanodaļiņu avotu - montmorillonīta mālus. Izmantotas trīs principiāli atšķirīgas polimēru tehnoloģiskās formas: šķīdums, emulsija un kausējums. Kopā iegūti desmit dažādu tipu nanokompozīti, izmantojot kā matricu stirola-akrilāta kopolimēru ( $SAC$ ), akrilāta – akrilnitrila – vinilacetāta kopolimēru ( $NAC$ ), polivinilspirtu ( $PVA$ ) un polipropilēnu ( $PP$ ). Kā nanopildvielas tika izmantoti: nemodificēts montmorillonīts ( $MMT$ ) un pieci dažādi ar organiskiem savienojumiem modificētu montmorillonīta mālu veidi ( $OMMT$ ), kuri atšķirās ar organiskā modifikatora dabu.
2. Pierādīta nanolīmeņa dispersiju iegūšanas iespēja no vietējo atradņu (Vadakstes) montmorillonīta māliem. Šīs nanodispersijas izmantojamas polimēru nanokompozītu iegūšanai.
3. Izmantotie kompozītu iegūšanas paņēmieni nodrošina interkalētu un eksfoliētu nanostrukturētu sistēmu veidošanos. Ja nanodaļiņu saturs nepārsniedz 1-3%, interkalācija emulsijā un šķīdumā ļauj sasniegt slāņaino pakešu pilnu eksfoliāciju. Lielākās koncentrācijās pārsvarā notiek tikai pakešu starpslāņu attālumu palielināšanās, kas ir polimēra

makromolekulu interkalācijas rezultāts starpslāņu galerijās. Kompozītos, kas iegūti izmantojot kausējumus (*PP/OMMT*), nanodaļiņas paliek galvenokārt interkalētu slāņainu pakešu līmenī.

4. Liela īpatnējā virsma nodrošina būtisku nanodaļiņu mijiedarbību ar polimēru matricu, kas izpaužas kā ievērojama segmentālā kustīguma samazināšanās starpfāžu slāņos, par ko liecina polimēra stiklošanās temperatūras palielināšanās.
5. Kompozītu blīvuma mērījumu analīze liecina par irdenāku makromolekulu pakojumu polimēra matricas robežslāņos, salīdzinot ar matricas tilpumu.
6. Nanodaļiņu klātbūtne daļēji kristāliskā polimērā (*PP*) izraisa matricas morfoloģijas izmaiņas. Nanodaļiņām darbojoties kā heterogēniem kristalizācijas aizmētņiem veidojas izteikti sīkkristāliskas struktūras. Summārā kristāliskuma pakāpe būtiski nesamazinās.
7. Būtiska kompozīta stiprības-deformācijas īpašību uzlabošanās tiek sasniegta jau pie salīdzinoši neliela montmorillonīta nanodaļiņu satura. Stiprības robežsprieguma un elastības moduļa vērtības palielinās vairākas reizes. Tajā pašā laikā kompozīti saglabā pietiekami augstu deformējamību.
8. Izstrādāts elastīgo īpašību modelēšanas variants plākšņveida daļiņas saturošiem nanokompozītiem ar daudzlīmeņu struktūras hierarhiju, kas apstiprina apsvērumus par eksfoliētu struktūru pārsvaru mazās nanodaļiņu koncentrācijās.
9. Specifiska plākšņveida nanodaļiņu ietekme uz kompozīta barjeras īpašībām noskaidrota analizējot ūdens tvaiku sorbcijas datus. Nanokompozītu sorbcijas kinētiskās līknes veids atbilst Fika difūzijas gadījumam. Noteikti difūzijas, šķīdības un caurlaidības koeficientu vērtības. Ievadot nelielu daudzumu montmorillonīta polimēra matricas ūdens tvaiku caurlaidība samazinās vairākas reizes, kas labi atbilst piedāvātam modelēšanas variantam nanokompozītiem ar sarežģītu struktūras hierarhiju.
10. Karbonizēta slāņa veidošanās uz kompozītu paraugu virsmas gan paaugstinātas temperatūras iespaidā, gan degšanas procesā kavē termiskās destrūkcijas gaistošo produktu izdalīšanos. Tāpēc palielinoties nanodaļiņu saturam kompozītu termiskās stabilitāte palielinās un degamība samazinās.

## PUBLIKĀCIJU SARAKSTS

Galvenie pētījumu rezultāti atspoguļoti sekojošās publikācijās:

1. S.Gaidukov, R.D.Maksimov, M.Kalnins, J.Zicans, R. Krutohvostov. Structure and mechanical properties of melt intercalated polypropylene–organomontmorillonite nanocomposites. *Composite Interfaces* (iesniegts)
2. S.Gaidukov, R.D.Maksimov, M.Kalnins, J.Zicans, Preparation and mechanical properties of intercalated PP/OMMT nanocomposites., *Journal of Physics Conference Series*, 2007, Vol.93, p.1-6.
3. Р.Д.Максимов, С.Гайдуков, М.Калнинь, Я.Зицанс, Э.Плуме. Механические свойства и влагопроницаемость полимерного нанокompозита на основе немодифицированной глины. *Пластические массы*, 2007, No2, p.39-44.
4. S.Gaidukov, R.D.Maksimov, J.Zicans, M.Kalnins. Investigation of mechanical and barrier properties of acrylic copolymer / organically modified montmorillonite nanocomposites. *RTU zinātniskie raksti. Sērija: Materiālzinātne un lietišķā ķīmija*, 2007, Vol.14, p.69-75.
5. R.D.Maksimov, S.Gaidukovs, J.Zicans, M.Kalnins, E.Plume, V.Spacek, P.Sviglerova. Nanocomposites based on styrene-acrylate copolymer and organically modified montmorillonite 1. Mechanical properties. *Mechanics of Composite Materials*, 2006, Vol. 42. No3, p.263-272.
6. R.D.Maksimov, S.Gaidukovs, J.Zicans, M.Kalnins, E.Plume, V.Spacek, P.Sviglerova. Nanocomposites based on styrene-acrylate copolymer and organically modified montmorillonite 2. Barrier and Thermal Properties. *Mechanics of Composite Materials*, 2006, Vol. 42. No4, p.353-362.
7. R.D.Maksimov, S.Gaidukovs, M.Kalnins, J.Zicans, E.Plume. A nanocomposite based on a styrene-acrylate copolymer and native clay 1. Preparation, testing, properties, *Mechanics of Composite Materials*, 2006, Vol.42, No1, p.45-54.
8. R.D.Maksimov, S.Gaidukovs, M.Kalnins, J.Zicans, E.Plume. A nanocomposite based on a styrene-acrylate copolymer and native clay 2. Modeling the elastic properties, *Mechanics of Composite Materials*, 2006, Vol.42, No2, p.163-172.
9. J.Zicans, R.D.Maksimov, S.Gaidukov, R.M.Meri. Properties of acrylic copolymer/organomontmorillonite nanocomposites. *Latvian Journal of Physics and Technical Sciences*, 2006, No2, p.30-35.
10. S.Gaidukovs, J.Zicans, M.Kalnins, G.Mezinskis, V.Svinka. Preparation and properties of styrene –acrylate copolymer /montmorillonite nanocomposites. *Chemical Technology*, ISSN1392–1231, 2005, No35, p.35-39.



## KONFERENČU SARAKSTS

1. S.Gaidukov, R.D. Maksimov, M. Kalnins, J. Zicans. Properties of Nanocomposites Based on Different, Polymers and Montmorillonites, 6th International Symposium Molecular Order and Mobility in Polymer Systems, June 2-6, 2008, St. Petersburg.
2. S.Gaidukov, R.D.Maksimov, M.Kalnins, J.Zicans, E.Plume. Some strength-deformation characteristics of nanocomposites based on distinctive polymers and clays. XV International conference on Mechanics of Composite Materials, May 26 - 30, 2008, Riga.
3. S.Gaidukov, R.D.Maksimov, J.Zicans, M.Kalnins. Structure and Mechanical Properties of Melt Intercalated Polypropylene-Organomontmorillonite Nanocomposites, Eurofillers 2007: Functional Fillers For Advanced Applications, Zalakaros, Augusts 26-31, 2007, Hungary.
4. R.D.Maksimov, S.Gaidukov, J.Zicans, M.Kalnins. Mechanical and Barrier Properties of Polymer/Unmodified Clay Nanocomposites, Eurofillers 2007: Functional Fillers for Advanced Applications, Zalakaros, August 26-31, 2007, Hungary.
5. S.Gaidukov, J.Zicans, M. Kalnins, R.D.Maksimov, E.Plume, V.Svinka, R.Svinka, G.Mezinskis. Polymer/montmorillonite nanocomposites 3rd Baltic Conference of Silicate Materials 2007, 24-25 May, Riga, Latvia.
6. J.Zicans, R.Maksimov, S.Gaidukov, E.Plume. Polypropylene/layered silicate nanocomposite: preparation, testing, and properties. International Baltic Sea Region conference "Functional materials and nanotechnologies" April 2-4, 2007, Riga.
7. S.Gaidukov, R. D. Maksimov, J. Zicans, N. Lilichenko, E.Plume. Mechanical and barrier properties of acrylic copolymer/organically modified montmorillonite nanocomposites. Baltic polymer symposium 2006, September 20–22, 2006, Birini Castle, Latvia.
8. S.Gaidukov, N.Lilicenko, J.Zicans, M.Kalnins. Polypropylene Organically Modified Montmorillonite Nanocomposite: Preparations and Properties. European Conference Junior Euromat 2006. 4-8 September 2006, Lausanne, Switzerland.
9. S.Gaidukov, R.D.Maksimov, J.Zicans, M.Kalnins. Nanostructured polymeric hybrids based on acrylic copolymer and pristine clays and organically modified nanoclays. The 8th International Conference-School Advanced Materials and Technologies, August 27-31, 2006, Palanga, Lithuania.
10. S.Gaidukov, R.D.Maksimov, J.Zicans, M.Kalnins, E.Plume. Acrylic copolymer / unmodified clay nanocomposites: preparation, testing, and

- properties. XIV International Conference on Mechanics of Composite Materials, May 29 – June 2, 2006, Riga.
11. J.Zicans, R.D.Maksimov, R.M.Meri, S.Gaidukov, E.Plume. Acrylic copolymer /organically modified montmorillonite nanocomposite: mechanical, barrier, and thermal properties. 2nd Latvian conference Functional Materials and Nanotechnologies. March 27-28, 2006, Riga.
  12. S.Gaidukovs, N.Lilicenko, J.Zicans, M.Kalnins, G.Mezinskis. Acrylonitrile-vinylacetate copolymer/ultrafine Vadakste clay dispersed polymer systems, International conference Eco-Balt 2006, May 11-12, Riga.
  13. S.Gaidukov, G.Valkovska, J.Zicans, M.Kalnins, G.Mezinskis. Processing and investigation of layered silicate and acrylic copolymer nanocomposites. Proceedings to NENAMAT Mobilization Workshop: First Latvian conference Nanomaterials and nanotechnologies. p.61-67. March 30-31, 2005, Riga, Latvia.
  14. S.Gaidukov, A.Cimmermane, J.Zicans, M.Kalnins, V.Svinka. Investigation of Poly(vinyl alcohol) intercalation in layered silicates. Proceedings to NENAMAT Mobilization Workshop: First Latvian conference Nanomaterials and nanotechnologies. p.68-74. March 30-31, 2005, Riga, Latvia.
  15. S.Gaidukov, R.D.Maksimov, J.Zicans, M.Kalnins. Comparison of tensile properties of diverse acrylic copolymers/MMT nanocomposites. Proceedings CD to Joint Meeting of 8th European Symposium on Polymer Blends and Eurofillers 2005, Nr[F/316], p.1-2, May 9 - 12, 2005, Bruges, Belgium.
  16. G.Valkovska, S.Gaidukovs, J.Zicans, R.Maksimov, R.Svinka. Modification of acrylic copolymer coatings with clay. International conference Eco-Balt 2005, May 5-6, Riga.
  17. A.Cimmermane, S.Gaidukovs, J.Zicans, G.Mezinskis. Investigation of polyvinyl alcohol / clay nanocomposites. International conference Eco-Balt 2004, May 6-7, Riga.
  18. S.Gaidukov, J.Zicans, M.Kalnins, G.Mezinskis, V.Svinka. Property investigation of smectite clays and polymer mixtures. Baltic Polymer Symposium, November 26, 2004, Kaunas, Lithuania
  19. S.Gaidukovs, R.Svinka, G.Mezinskis, M.Kalnins, J.Zicans. Investigation of smectite clay and minerals as hybrid composite materials, 1st Baltic conference on silicate materials, May 27 –28, 2004, Riga, Latvia.
  20. S.Gaidukovs, R.D.Maksimovs, J.Zicans, M.Kalnins, V.Svinka. Properties of acrylate copolymer/clay nanocomposites, XIII International conference on Mechanics of Composite Materials, May 16-20, 2004, Riga, Latvia.