

RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE
Materiālzinātnes un Lietišķās Ķīmijas fakultāte
Tehniskās fizikas institūts

Juris ZAVICKIS

**PERKOLĀCIJAS UN PJEZOREZISTĪVĀ
EFEKTA ĪPATNĪBAS POLIIZOPRĒNA –
NANOSTRUKTURĒTA OGLEKĻA
KOMPOZĪTOS**

Promocijas darba kopsavilkums

Zinātniskais vadītājs
Dr.habil.phys., profesors
Māris KNITE

Rīga 2011

Zavickis J., Perkolācijas un pjezorezistīvā efekta īpatnības poliizoprēna – nanostrukturēta oglekļa kompozītos. Promocijas darba kopsavilkums. – Rīga: RTU, 2011. – 36.lpp.

Iespiests saskaņā ar RTU Tehniskās fizikas institūta 2011. gada 10. februāra lēmumu, protokols Nr. 2011.1

Šis darbs izstrādāts ar Eiropas Sociālā fonda atbalstu projektā «Atbalsts RTU doktora studiju īstenošanai».

This work has been supported by the European Social Fund within the project «Support for the implementation of doctoral studies at Riga Technical University».

Эта работа выполнена при содействии Европейского социального фонда в рамках проекта «Поддержка развития докторантуры РТУ».



PROMOCIJAS DARBS IZVIRZĪTS FIZIKAS DOKTORA GRĀDA IEGŪŠANAI RĪGAS TEHNISKAJĀ UNIVERSITĀTĒ

Promocijas darbs fizikas doktora grāda iegūšanai tiek publiski aizstāvēts 2011. gada 9. septembrī plkst. 14:00 Rīgā, Rīgas Tehniskās universitātes Materiālzinātnes un Lietišķās Ķīmijas fakultātē, Āzenes ielā 14/24, 272. auditorijā.

OFICIĀLIE OPONENTI

Dr.sc.ing., Profesors M.Kalniņš
Rīgas Tehniskās Universitātes Polimēru Materiālu institūts

Dr.phys., Vadošais pētnieks J.Kleperis
Latvijas Universitātes Cietvielu Fizikas institūts

Dr.phys., Pētniece O.Starkova
Latvijas Universitātes Polimēru Mehānikas institūts

APSTIPRINĀJUMS

Ar šo apstiprinu, ka esmu izstrādājis doto promocijas darbu, kas iesniegts izskatīšanai Rīgas Tehniskajā universitātē fizikas Doktora grāda iegūšanai un promocijas darbs nav iesniegts nevienā citā universitātē zinātniskā grāda iegūšanai.

Juris Zavickis _____ (paraksts)

Datums 31.05.2011.

PATEICĪBA

Ar šo vēlos izteikt paldies visiem, kas tiešā vai netieša veidā ir palīdzējuši man šī darba tapšanā.

Vispirms vēlos pateikties savam promocijas darba vadītājam, profesoram Mārim Knitem, par pašaizliedzīgo darba vadīšanu, tā tēmas izstrādi iepriekšējos gados, darbā risinātās problēmas kopskata uzturēšanu, kā arī par sniegto atbalstu fizikālo skaidrojumu interpretācijā un kopīgo publikāciju sastādīšanā. Esmu viņam ļoti pateicīgs par manis ievēšanu bezgala interesantajā zinātnes pasaulē, kas pēdējā laikā ir kļuvusi arī par manas profesionālās pamatdarbības lauku.

Saku lielu paldies A/s Baltijas Gumijas Fabrika un īpaši tās galvenajam ķīmiķim, Ārim Solovjovam par nenovērtējamajiem padomiem darba izstrādē, tehnisko nodrošinājumu un izejmateriāliem.

Tāpat vēlos pateikties visiem RTU TFI, PMI un arī citu institūtu kolēģiem par padomiem un sniegto atbalstu ar darba tapšanu saistītos jautājumos, par veselīgo kritiku un aizrādījumiem, par tehnisko nodrošinājumu darba realizācijai un protams – par sirsnīgo attieksmi ikreiz mani satiekot.

Izsaku pateicību par manas zinātniskās darbības līdzfinansējumu Eiropas Sociālajam fondam un tā finansētajam projektam «Atbalsts RTU doktora studiju īstenošanai».

Protams, šis darbs nebūtu iespējams bez ģimenes līdzdalības, tāpēc esmu bezgala pateicīgs savai sievai Ieviņai par sapratni un atbalstu, kā arī bērniem – Pēterim un Patrīcijai par iedvesmu ceļā uz jauniem sasniegumiem. Tāpat esmu ļoti pateicīgs saviem vecākiem un pārējiem radniekiem par atbalstu studiju procesu uzsākot un pavadot.

Rīgā, 2011. gadā

J.Zavickis

Satura rādītājs

DARBA VISPĀRĒJS RAKSTUROJUMS	6
Ievads	6
Problēmas nostādne	6
Darba mērķi	7
Zinātniskā novitāte	7
Darba sastāvs un apjoms	7
Darba aprobācija un publikācijas	7
Darba struktūra	8
DARBA SATURS	9
Literatūras apskats	9
Metodiskā daļa	10
Eksperimentālā daļa	13
Vispārīgi secinājumi	29
AIZSTĀVĀMĀS TĒZES	31
LITERATŪRA	32
AUTORA PUBLIKĀCIJAS	34
Raksti žurnālos un zinātnisko rakstu krājumos {R}	34
Monogrāfijas {M}	34
Patenti {P}	35
Tēzes konferencēs	35

DARBA VISPĀRĒJS RAKSTUROJUMS

Ievads

Zināmi daudz un dažādu veidu spiediena sensori un tiem pielīdzināmas ierīces. Pie tādiem pieskaitāmi pjezoelektriskās keramikas, pjezorezistīvā silīcija, kapacitatīvie, induktīvie un optiskie spiediena sensori. Vairumam minēto spiediena sensoru tipu raksturīgi sekojoši trūkumi: dārgs izgatavošanas process, sarežģīta uzbūve, nepieciešamība pēc komplicētas nolasošās elektroniskās shēmas. Kā arī liela daļa pieminēto spiediena sensoru risinājumu ir izteikti neizturīgi pret trauslu sagrūšanu un asiem sitieniem. Pēdējā laikā kā salīdzinoši lēta un vienkārši iegūstama alternatīva spiediena sensoriem tiek piedāvāti ar elektrovadošām daļiņām pildīti polimērkompozīti, kuru elektriskā pretestība ir atkarīga no to deformācijas pakāpes. Ja doto efektu novēro materiālu saspiežot, tad šādu īpašību pieņemts saukt par pjezorezistivitāti. Atkarībā no iegūšanā izmantoto materiālu īpašībām, šādus kompozītmateriālus iespējams izgatavot ar atbilstoši pielietojumam piemērotu jutību un mehāniskajām īpašībām. Pēdējā laikā literatūrā īpaša uzmanība tiek pievērsta ar smalkdispersu elektrovadošo komponenti pildītām elastomēru sistēmām, kurām novēro pozitīvu pjezorezistivitāti, kad pretstatā loģiski sagaidāmajam, pie jebkuras mehāniskas iedarbības novēro kompozīta elektriskās pretestības atgriezenisku palielināšanos. RTU Tehniskās fizikas institūtā pētījumos noskaidrots, ka šādus jutīgus kompozītmateriālus iespējams iegūt noteiktā koncentrācijā ievadot sarežģītas struktūras oglekļa kvēpus dabīgā poliizoprēna gumijā. Institūtā pētījumu rezultātā ir noskaidrots, ka šādus jutīgus kompozītmateriālus iespējams iegūt noteiktā koncentrācijā ievadot sarežģītas struktūras oglekļa nanodaļiņas dabīgā poliizoprēna gumijā. Šādā veidā iegūti superelastīgi poliizoprēna – nanostrukturēta oglekļa kompozīti (PINOK) izceļas ar lielu jutību, kā arī salīdzinoši vienkārši izgatavojami. Tāpat PINOK ir interesanti no to pielietojuma viedokļa, jo pieder pie tā sauktajiem „viedajiem” materiāliem, kuru pētījumi pēdējā laikā ir kļuvuši arvien intensīvāki. Paralēli tam, dabīgā gumija un tās vulkanizāti jau izsenis sevi ir pierādījuši kā plaša patēriņa, viegli un lēti iegūstami materiāli ar plašām pielietojuma iespējām.

Darba galvenā doma ir izpētīt, kā vulkanizācijas process, izvēlēta elektrovadošā pildviela, tās koncentrācija un disperģēšanas metode ietekmē PINOK elektriskās perkolācijas sliksni un pjezorezistīvās īpašības, kā arī izstrādāt funkcionējošu viscaur superelastīgu spiediena sensorelementa prototipu uz PINOK bāzes un īsumā izvērtēt tā praktiskā pielietojuma iespējas.

Problēmas nostādne

Ir zināms, ka PINOK raksturīga ievērojama pjezorezistīvā jutība, un ka šādu pildītu polimēru sistēmu elektriskās īpašības ir atkarīgas no elektrovadošās

pildvielas veida un izmantotās disperģēšanas metodes. Tāpat ir zināms, ka PINOK raksturīgās pjezorezistīvās īpašības parādās vienīgi pēc materiāla vulkanizācijas. Literatūrā nav pieejama viennozīmīga informācija par PINOK pjezorezistīvo īpašību atkarību no kompozīta sastāva un izgatavošanas procesa īpatnībām. Sagaidāms, ka elektrisko īpašību metodiska pētīšana var dot nozīmīgu informāciju par PINOK mikrostruktūru.

Darba mērķi

- 1) Novērtēt vulkanizācijas procesa ietekmi uz PINOK elektrisko vadāmību un pjezorezistivitāti;
- 2) Izpētīt pildvielas veida un disperģēšanas metodes ietekmi uz PINOK elektriskās perkolācijas sliekšni un pjezorezistivitāti;
- 3) Izstrādāt un praktiski realizēt metodi, kas ļautu eksperimentāli novērot PINOK elektriskās pretestības izmaiņas vulkanizācijas laikā;
- 4) Izstrādāt teorētisku modeli pozitīvā pjezorezistīvā efekta aprakstīšanai atkarībā no iedarbības spiediena;
- 5) Izstrādāt viscaur superelastīgu PINOK spiediena sensorelementu un izgatavot tā funkcionālu prototipu.

Zinātniskā novitāte

- 1) Izstrādāta inovatīva metode PINOK elektriskās pretestības mērīšanai *in-situ* vulkanizācijas laikā;
- 2) Balstoties uz literatūru, izstrādāts teorētiskais modelis un pirmoreiz ar to aprakstītas PINOK elektriskās pretestības izmaiņas atkarībā no uni-aksiāla spiediena;
- 3) Pirmoreiz izstrādāts pilnībā superelastīgs spiediena sensorelements un izgatavots tā funkcionējošs prototips.

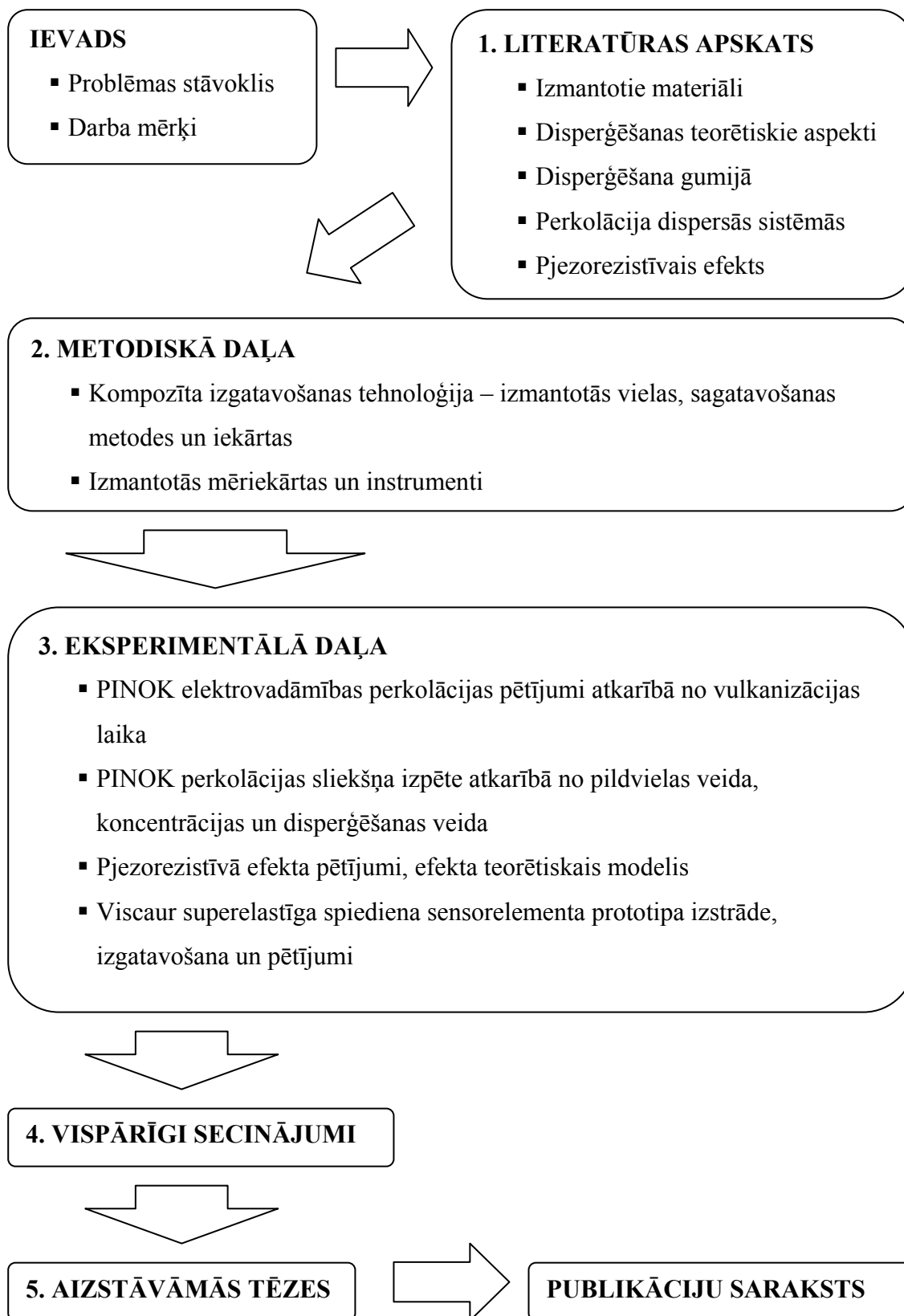
Darba sastāvs un apjoms

Promocijas darbs satur ievadu un 5 daļas: literatūras apskatu, metodisko daļu, eksperimentālo daļu, vispārīgus secinājumus un aizstāvamās tēzes, kā arī darba ietvaros izdoto publikāciju un izmantotās literatūras sarakstus. Darba apjoms ir 128 lappuses, tajā ietverti 102 attēli, 6 tabulas un izmantotās literatūras saraksts ar 72 atsaucēm.

Darba aprobācija un publikācijas

Promocijas darbā prezentētie rezultāti aprobēti 7 pilna teksta rakstos (no tiem 4 SCI), vienā monogrāfijā, 11 konferenču tēzēs un ir saņemts 1 LV patents.

Darba struktūra



DARBA SATURS

Literatūras apskats

Literatūras apskatā veikta pieejamās literatūras analīze un dots īss konspекts par promocijas darbā ietvertajām tēmām. Tajā aplūkoti PINOK iegūšanai izmantotie izejmateriāli, to ieguves metodes, uzbūve un raksturīgākās īpašības.

Pirmā nodaļa stāsta par darbā izmantotajiem materiāliem. Šajā kontekstā atsevišķas apakšnodaļas veltītas poliizoprēna (PI) kaučukam un tā vulkanizātiem, kā arī darbā izmantotajām pildvielām – augstas struktūras oglekļa kvēpiem (OK) un daudzsienu oglekļa nanocaurulītēm (MWCNT). Tālāk aplūktas galvenās dabīgās un sintētiskās gumijas un dažādu to vulkanizātu ieguves metodes un raksturīgākās īpašības.

Otrajā un trešajā nodaļā aplūkoti galvenie nanodaļiņu disperģēšanas teorētiskie aspekti, kā arī tradicionāli visbiežāk izmantotās metodes pildvielu disperģēšanai dabīgajā gumijā. Analizēta klasiskā nanodaļiņu suspensijas stabilizācijas diagramma, izskaidrota daļiņu mijiedarbības potenciālās enerģijas atkarība no daļiņu savstarpējā attāluma, kā arī paskaidrota koloidālas suspensijas kvazistatiskā stāvokļa būtība. Izceltas galvenās tehnoloģiskās problēmas, ar kurām parasti sastopas, veicot nanodaļiņu disperģēšanu viskozā vidē.

Ceturtnā nodaļa veltīta elektriskās perkolācijas problēmas analīzei dispersās sistēmās, perkolācijas kritisko parametru noteikšanai un fizikālai interpretācijai, kā arī paskaidrota tuneļstrāvu nozīme PINOK elektrovadāmības nodrošināšanā. Saskaņā ar Kilbride un līdzautoriem [1], statistiskā perkolācijas teorija paredz, ka ar dispersām elektrovadošām daļiņām pildīta kompozīta elektriskā vadāmība ir atkarīga no pildījuma pakāpes saskaņā ar izteiksmi:

$$\sigma = \sigma_0 |\Phi - \Phi_c|^{\tau}, \quad (1)$$

kur σ – kompozīta īpatnējā elektriskā vadāmība, σ_0 – konstante, Φ – pildvielas faktiskā koncentrācija, Φ_c – pildvielas kritiskā koncentrācija, τ – perkolācijas kritiskais indekss. Šī teorētiskā formula vēlāk izmantota darbā, lai eksperimentāli noteiktu dažādu PINOK perkolācijas kritiskos parametrus. Saskaņā ar Balberg [2] kritiskais indekss var arī tikt interpretēts kā vidējais statistiskais katras elektrovadošās daļiņas kontaktu skaits ar kaimiņu daļiņām un tādā veidā apraksta daļiņu struktūras sarežģītību.

Literatūras apskata nobeigumā aplūkoti vispārīgi pjezorezistīvā (PR) efekta teorētiskie pamatprincipi, kā arī īsumā caurskatītas spilgtākās pieejamās publikācijas saistībā ar PR un tenzorezistīvā (TR) efekta pētījumiem dispersās dielektriķa/vadītāja sistēmās kopš 1946. gada līdz pat mūsdienām. Bulgins [3] un Wack ar līdzautoriem [4] pirmie apraksta ar OK pildītas gumijas īpatnējās pretestības palielināšanos stiepē un mēģina skaidrot novērotos efektus ar deformācijas izraisītu elektrovadošo daļiņu ķēžu izjaukšanu vai pārkārtošanos.

Interesanti, ka pirmais no minētajiem darbiem jau tajā laikā skaidrojumā ietver elektronu pārlekšanu starp tuvām, bet ar plānu dielektriķa slāni atdalītām daļiņām un šis skaidrojums kvantitatīvi saskan ar 20 un 60 gadus vēlāk Simmons un Zhang piedāvātām teorijām, kas balstītas uz tuneļefektu [5, 6]. Hassan un līdzautori [7] apraksta, ka stiepjot augsti pildītas elektrovadošās gumijas paraugu, stiepes garenass virzienā novēro vadāmības uzlabošanos. Dotais fenomens tiek skaidrots ar materiāla deformāciju šķērsvirzienā un tās izraisītu elektrovadošās struktūras modulāciju. Pramanik un līdzautori [8, 9] savos darbos pētījuši ar elektrovadošām oglekļa daļiņām un īsšķiedrām pildītu elastomēru PR efekta atkarību no elektrovadošās komponentes koncentrācijas. Vairumā gadījumu, palielinot elektrovadošās pildvielas koncentrāciju, novērota PR efekta samazināšanās. Tāpat autori atklāj, ka ar dispersu oglekli pildītām kompozītu sistēmām raksturīgs lielāks PR efekts, nekā ar īsšķiedru pildītajām. Kijuro un līdzautoriem [10] apstiprināts patents, kas apraksta ar dispersām metāliskām daļiņām pildītu PR gumiju, kurai novēro negatīvu PR efektu, un piedāvā šādu materiālu izmantot kā superelastīgu strāvas slēdzi. Knite un līdzautori [11] piedāvā izmantot dabīgā poliizoprēna (PI) gumijas matricu un īpaši augstas struktūras kvēpus kā pildvielu, lai iegūtu īpaši jutīgu PR un tenzorezistīvu kompozītmateriālu. Pateicoties izvēlētajai matricas unikālajai superelastībai un pildvielas daļiņu sarežģītajai struktūrai, iegūtajam kompozītam raksturīgs pozitīvais PR efekts, salīdzinoši augsta jutība un elektriskās pretestības izmaiņu atgriezeniskums. Izmantojot dielektrisko spektroskopiju, Knite un līdzautori [12] uzskatāmi pierāda duālo vadītspējas mehānismu un tuneļstrāvu nozīmi vadītspējas nodrošināšanai šādos kompozītos. Luheng un līdzautori [13] pētījuši ar OK pildītas silikongumijas kompozītu PR efekta atkarību no elektrovadošās pildvielas koncentrācijas. Savā darba viņiem izdevies novērot PR efekta inversiju, kad pakāpeniski palielinot elektrovadošās pildvielas koncentrāciju, PR efekts kļūst no pozitīva par negatīvu.

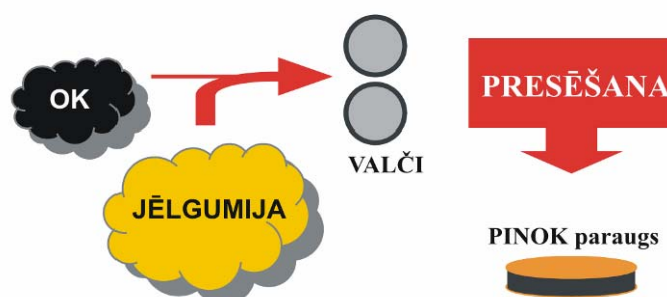
Pieejamās literatūras analīze ļāva izvēlēties pētāmo materiālu komponentes, izstrādāt metodiku paraugu izgatavošanai un nospraust galvenos pētījuma virzienus. Tāpat, tā ļāva apzināt šībrīža aktualitātes līdzīgu materiālu izpētē un pamatot secinājumus ar citu autoru pieredzi.

Metodiskā daļa

Tās pirmajā nodaļā detalizēti aprakstīts darbā izmantotais PINOK, tā ķīmiskais sastāvs, iegūšanas tehnoloģija, izmantotās paraugu sagatavošanas metodes, paņēmieni un iekārtas. PINOK izgatavošanai par pamatu tika izmantota dabīgā PI jēlgumija, kuras komponentes un to kvalitatīvā proporcija parādīti 1. tabulā. Saskaņā ar pieņemto metodiku, komponentu koncentrācija darbā izteikta masas daļās (m.d.) pret 100 masas daļām PI kaučuka.

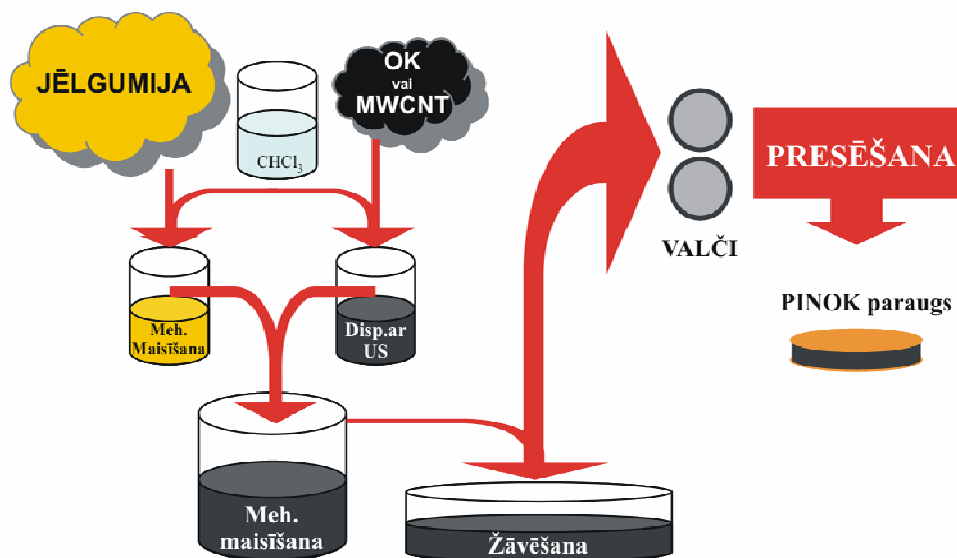
Jēlgumijas ķīmiskais sastāvs

Komponente	Saturs, m.d.
Dabīgais PI kaučuks	100
Sērs	3,5
Cikloheksil-benzotiazola-sulfenamīds	0,8
Cinka oksīds	5
Stearīnskābe	1



1. att.

PINOK iegūšanas procesa etapu shematiskais attēlojums, izmantojot elektrovadošās fāzes disperģēšanu jēlgumijā ar valčiem (sausā sajaukšana)

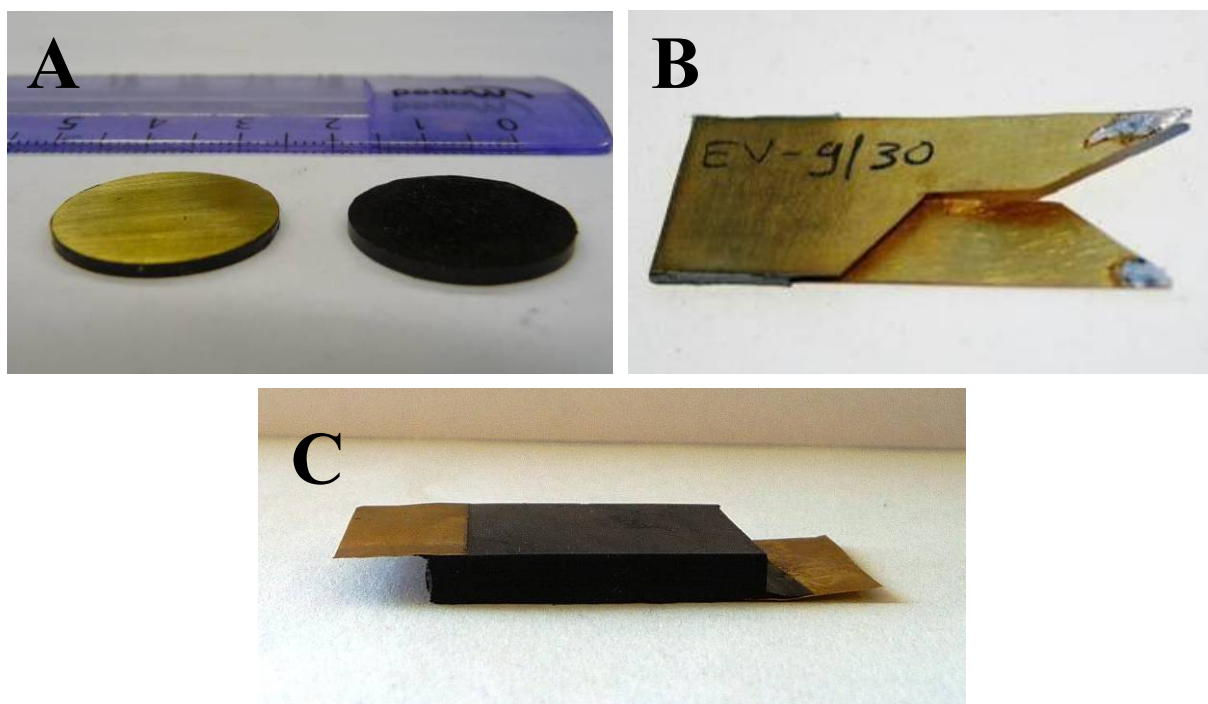


2. att.

PINOK iegūšanas procesa etapu shematiskais attēlojums, izmantojot elektrovadošās fāzes disperģēšanu hloroformā ar ultraskaņu un tai sekojošu maisīšanu ar hloroformā izšķīdinātu jēlgumiju (slapjā sajaukšana)

Lai iegūtu PINOK, jēlgumijā tika iejauktas elektrovadošas pildvielas. Vienā gadījumā tika izmantoti firmas Degussa[®] ražotie sarežģītas struktūras elektrovadoši oglekļa kvēpi (OK) Printex XE2[™], kuru primārās daļiņas izmērs bija 30 nm, dibutilftalāta absorbcijas spēja 380 ml/g un īpatnējā virsma – 950 m²/g. Otrā gadījumā tika izmantotas firmas SigmaAldrich[®] daudzsieniņu oglekļa nanocaurulītes ar ārējo diametru 40-60 nm, vidējo garumu 0,5-500 μm. Darbā tika izmantotas divas principiāli atšķirīgas elektrovadošās pildvielas disperģēšanas metodes – ar aukstiem valčiem pa taisno jēlgumijā (1. att.) (t.s. sausā sajaukšana), un no sākuma disperģējot pildvielu ar ultraskaņu (US) hlroformā, un pēc tam mehāniski samaisot ar jēlgumijas šķīdumu (2. att.) (t.s. slapjā sajaukšana).

Tāpat metodiskajā daļā aprakstītas jēlgumijas sagatavošanai A/s „Baltijas Gumijas Fabrika” izmantotās tehnoloģiskās nianse un mēriekārtas optimālu vulkanizācijas parametru noteikšanai, kā arī galvenie aprēķini, kas saistīti ar eksperimentālo PINOK paraugu izgatavošanu. Parādīti galvenie paraugu veidi, kas izgatavoti eksperimentālo vajadzību nodrošināšanai (3. att.). Lai nodrošinātu optimālu elektrisko kontaktu mērījumu veikšanai, daļai paraugu jau vulkanizācijas laikā tika iestrādāti misiņa folijas elektrodi.



3. att.

Darbā izgatavotie un izmantotie PINOK paraugi: A) Cilindriski paraugi 18 mm diametrā, 1 mm biezi, PR-efekta mērījumiem; B) Paraugs *in-situ* mērījumiem vulkanizācijas laikā; C) Vairāku PINOK slāņu komplekss paraugs ar misiņa folijas elektrodu pagarinājumiem

Metodiskās daļas otrajā nodaļā parādītas un īsi raksturotas galvenās mēriekārtas, kas lietotas promocijas darba rezultātu iegūšanai. Īpaši pieminama šajā kontekstā ir pašrocīgi komplektētā universālā materiālu pārbaudes iekārta

Zwick/Roell Z2.5, kas papildus tika modificēta ar Agilent A34970A digitālo multimetru, Keithley 6487 pikoampermetru un Spider8 datu nolasīšanas un apstrādes moduli (4. att.), tādā veidā to piemērojot mehano-elektrisko mērījumu veikšanai.



4. att.

Zwick/Roell Z2.5 universālās materiālu pārbaudes iekārtas paraugu turētāju kopskats, kuram fonā redzamas elektriskās pretestības mēriekārta Agilent A34970A un pikoampermetrs Keithley 6487

Eksperimentālā daļa

Pirmā nodaļa veltīta PINOK elektrisko un mehano-elektrisko īpašību izpētei atkarībā no vulkanizācijas ilguma {R1, R6, R7, M1}. Iepriekš tika novērots, ka PINOK elektriskās perkolācijas pārejas vidusdaļai raksturīgā elektriskā vadāmība piemīt vienīgi vulkanizētam PINOK, tas ir – tāda paša sastāva jēlgumijai elektrisko vadāmību praktiski nenovēro.

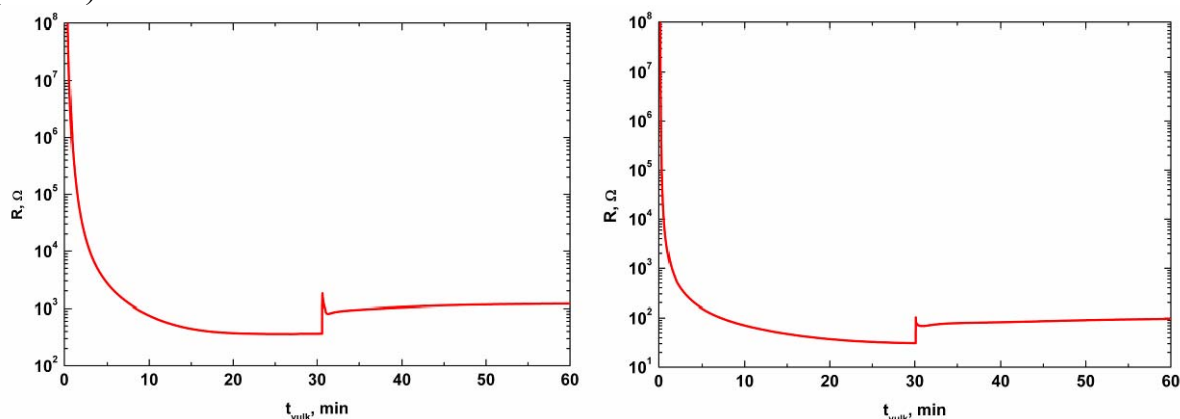


5. att.

Speciāli izgatavotā teflona presforma-rāmītis ar poliimīda plēves apvalku, kas piemēroti PINOK elektrisko īpašību mērīšanai *in-situ* vulkanizācijas laikā. Presformā ievietots paraugs ar misiņa folijas elektrodiem

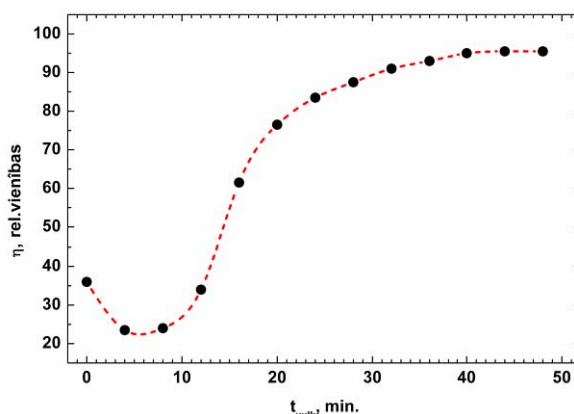
Darba gaitā izstrādāta eksperimentāla metodika PINOK elektriskās pretestības *in-situ* mērīšanai tieši vulkanizācijas laikā, izmantojot speciālu no teflona rāmīša un poliimīda plēves veidotu presformu (5. att.), un apzināti samazinot vulkanizācijas temperatūru līdz 140 °C, lai tādā veidā palielinātu nepieciešamo vulkanizācijas laiku un uzlabotu eksperimenta laika izšķirtspēju.

Tika veikti eksperimenti ar PINOK paraugiem ar 9 un 10 m.d. OK, kas, saskaņā ar Knite un līdzautoru darbiem [11, 12, 15, 16], pieder dotā sastāva PINOK elektriskās perkolācijas pārejas apgabalam. Mērījumi parādīja strauju PINOK elektriskās pretestības samazināšanos tieši vulkanizācijas fāzes sākumā (6. att.).



6. att.

PINOK paraugu ar 9 m.d. OK (pa kreisi) un 10 m.d. OK (pa labi) elektriskā pretestība atkarībā no vulkanizācijas laika. Vulkanizācijas temperatūra – 140 °C. Elektriskās pretestības lēcienveida izmaiņas pie 30 min. izraisa parauga izņemšana no preses



7. att.

Ar valčiem maisīta PINOK parauga ar 10 m.d. OK dinamiskā viskozitāte kā funkcija no vulkanizācijas laika. Vulkanizācijas temperatūra – 140 °C

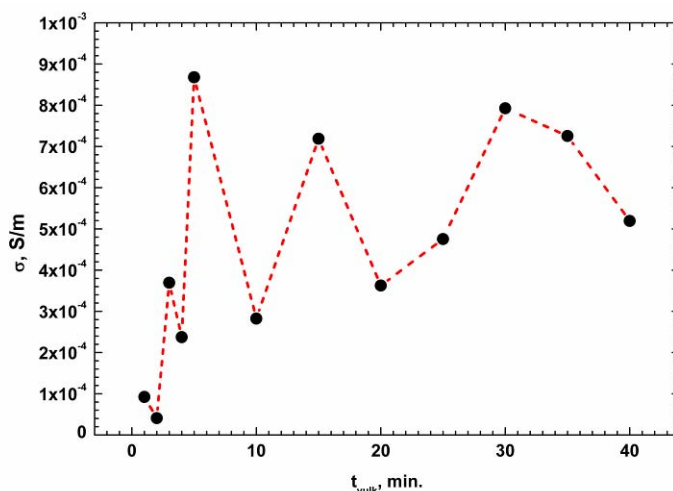
Interesanti, ka visstraujākā elektrisko īpašību izmaiņa sakrita ar vulkanizācijas reoloģiskajos mērījumos novēroto viskozitātes minimumu (7. att.), un šajā kontekstā darbā tika izvirzīta hipotēze, ka sākotnēji jēlgumijā elektrovadošās pildvielas daļiņas atrodas augsti dispersā stāvoklī, un elektrovadošu ķēžu veidošanās no šādi izkliedētām daļiņām nav iespējama vai ir maz ticama. Vulkanizācijas procesa laikā, ievērojami samazinoties vides viskozitātei, paaugstināta spiediena ietekmē notiek vulkanizāta masas un tajā izkliedēto pildvielas daļiņu viskoza pārnese, un pievadītajai termiskajai enerģijai rosinot daļiņu aglomerāciju un veidojoties telpiski orientētām elektrovadošām struktūrām, parādās elektrovadošās daļiņu ķēdes, kas ievērojami samazina PINOK kopējo elektrisko pretestību. Šādu parādību, kas tiek saukta par kinētisko perkolāciju, savos darbos iepriekš aprakstījuši Bauhofer un līdzautori [14]. Lai pierādītu izvirzīto hipotēzi, tika izgatavoti PINOK jēlgumijas paraugi ar 9 un 10 m.d. OK, kas disperģēti ar aukstiem valčiem. Paraugi tika vulkanizēti 140 °C temperatūrā zem 3 MPa spiediena attiecīgi 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 un 40 minūtes. Katram atbilstošajam vulkanizācijas laikam tika izgatavoti divi paraugi (8. att.) – viens ar misiņa folijas elektrodiem elektrisko īpašību novērtēšanai, otrs bez elektrodiem, kas vēlāk tika salauzts šķidrā slāpeklī, un veikta tā mikrostruktūras SEM izpēte.



8. att.

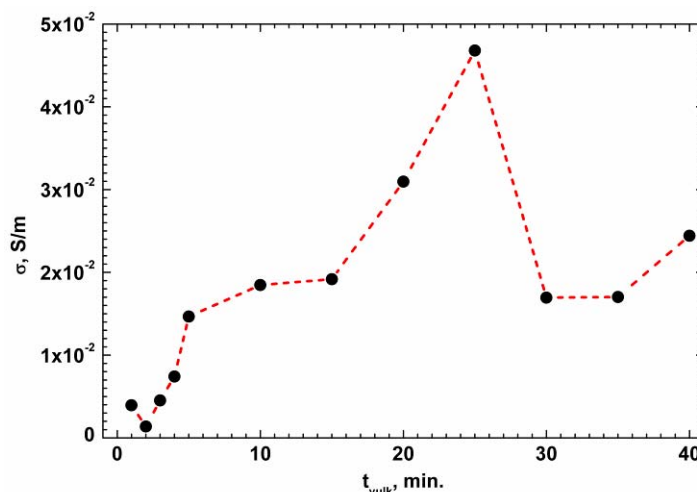
PINOK diskveida paraugs 18 mm diametrā un 1 mm biezumā. Pa kreisi – bez elektrodiem, salauzts šķidrā slāpeklī, pa labi – ar misiņa folijas elektrodiem

Novērtējot PINOK paraugu elektriskās vadāmības atkarību no vulkanizācijas laika, tika iegūti sekojoši grafiki (9. un 10. att.):



9. att.

PINOK paraugu ar 9 m.d.OK īpatnējā elektriskā pamatvadāmība atkarībā no vulkanizācijas laika



10. att.

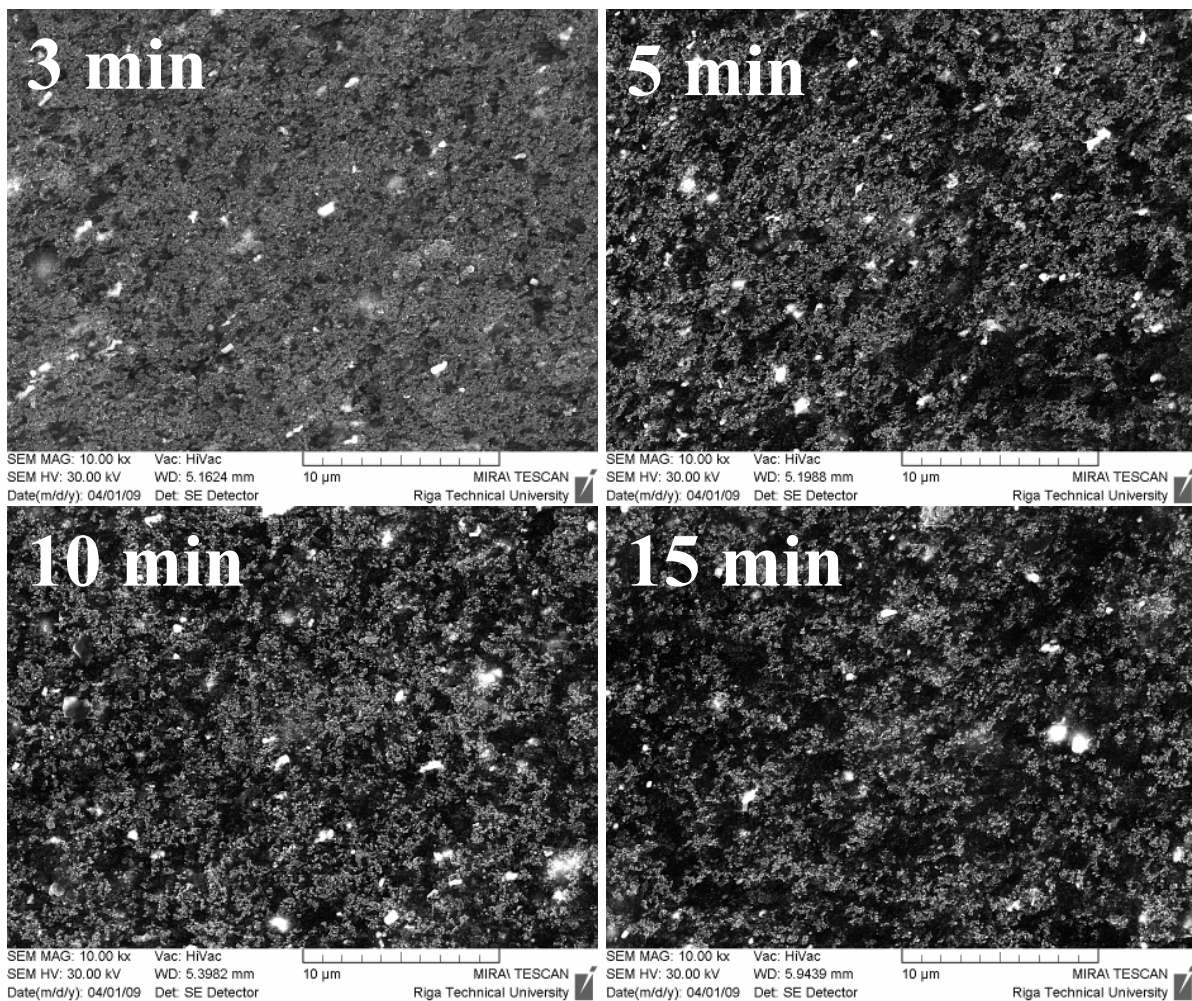
PINOK paraugu ar 10 m.d. OK īpatnējā elektriskā pamatvadāmība atkarība no vulkanizācijas laika

Abos gadījumos iegūtie rezultāti uzrāda nelielu PINOK elektrovadāmības pazemināšanos pirmajās vulkanizācijas minūtēs, pēc kuras seko strauja elektrovadāmības paaugstināšanās. Pēc 10 un vairāk minūšu vulkanizācijas elektrovadāmība vairs tik strauji nepieaug un var uzskatīt, ka tā ir sasniegusi relatīvu piesātinājumu.

Lai vizuāli novērtētu elektrovadošā oglekļa izkliedi PINOK tilpumā, šķidrā slāpekļī salauztajiem paraugiem ar 10 m.d. OK tika veikti SEM uzņēmumi, no kuriem uzskatāmākie pie vulkanizācijas laikiem 3, 5, 10 un 15 minūtes parādīti 11. attēlā zemāk. Tumšais fons bildēs attiecīgi ir poliizoprēna matrica, bet gaišie graudainie veidojumi uz tā – elektrovadošie kvēpi un to agregāti. Tā kā gan PI, gan OK raksturo salīdzinoši zema atommasa, un izmantotie paraugi netika pārklāti ar uzputinātu zelta vai cita vadītāja kārtiņu,

primārajam SEM elektronu kūlim ir tendence daļēji iespiesties parauga virsmā un, vizualizējot sekundāro elektronu emisiju, tiek atainots telpisks OK sadalījums pie parauga virsmas.

Uzņemtajos SEM attēlos samērā uzskatāmi redzams, ka paraugiem ar mazāku vulkanizācijas laiku (3 minūtes) novērojams salīdzinoši vienmērīgs OK agregātu sadalījums, bet, palielinot vulkanizācijas laiku (5, 10 un 15 minūtes), saskatāma elektrovadošās pildvielas daļiņu pakāpeniska aglomerācija. Paraugiem, kuru vulkanizācijas laiks lielāks par 15 minūtes, tālāka pildvielas aglomerācijas attīstība vizuāli netika novērota.

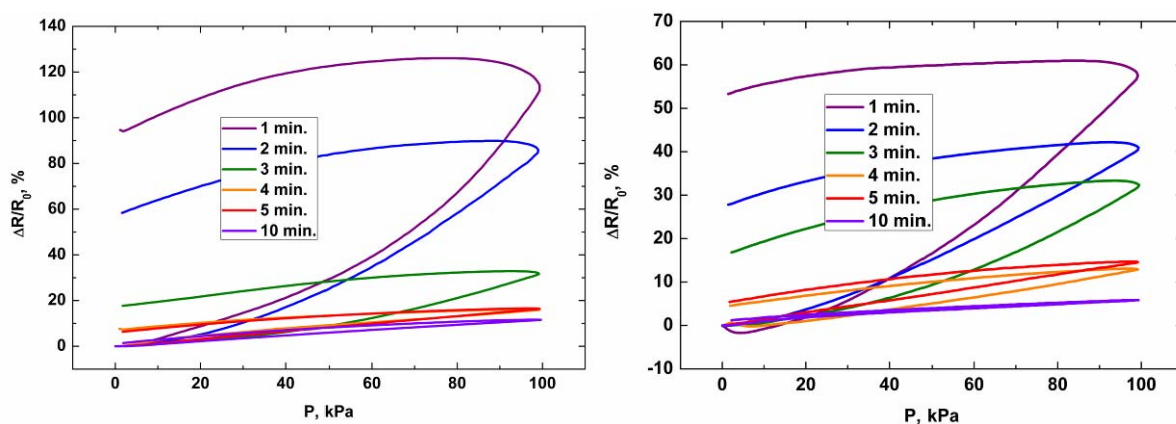


11. att.

PINOK paraugu ar 10 m.d. OK trauslu lūzumu virsmu SEM mikrofotogrāfijas paraugiem ar dažādiem vulkanizācijas laikiem

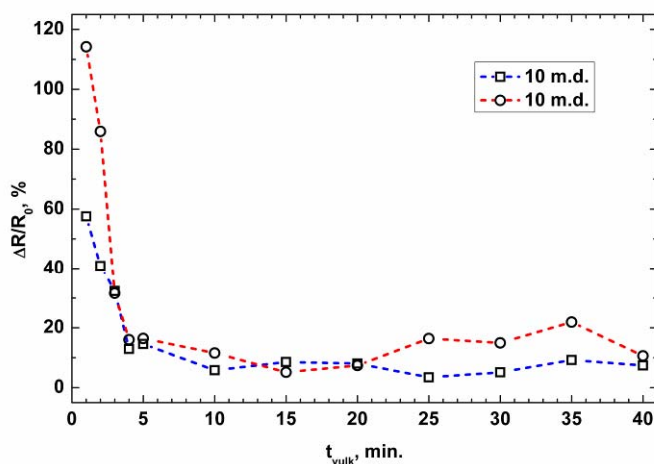
Kā nākamā, darbā tika eksperimentāli novērtēta izgatavoto PINOK paraugu PR jutība (12.-13. att.). Aplūkojot iegūtos rezultātus, redzams, ka jau pirmajās četrās vulkanizācijas minūtēs norit strauja PR jutības samazināšanās, taču vienlaicīgi samazinās arī novērotā elektriskās pretestības izmaiņu histerēze.

To iespējams skaidrot ar diviem paralēliem procesiem: 1) Kinētiski aglomerējoties, samazinās elektrovadošo daļiņu dispersijas kvalitāte un veidojas telpiski sazarota elektrovadoša struktūra un palielinās elektrovadošo kanālu skaits, kas samazina PR jutību; un 2) Vulkanizācijas laikā palielinās matricas šķērssaistīšanās pakāpe un attiecīgi – arī matricas superelastīgo īpašību komponente attiecībā pret viskozi-plastisko, kas nodrošina mazāku PR efekta histerēzi.



12. att.

Elektriskās pretestības relatīvās izmaiņas atkarībā no iedarbības spiediena PINOK paraugiem ar 9 m.d. OK (pa kreisi) un 10 m.d. OK (pa labi) un dažādiem vulkanizācijas laikiem, kas attēloti ar atbilstošām krāsām. Paraugu vulkanizācijas temperatūra – 140 °C

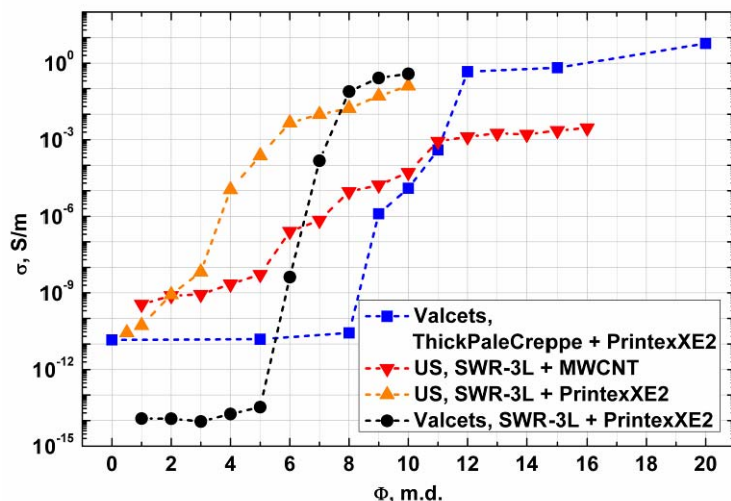


13. att.

Maksimālās PINOK elektriskās pretestības relatīvās izmaiņas pie 100 kPa uni-aksiāla iedarbības spiediena PINOK paraugiem ar 9 m.d. OK (sarkanā līkne) un 10 m.d. OK (zilā līkne) atkarībā no vulkanizācijas laika. Paraugu vulkanizācijas temperatūra – 140 °C

Otrā nodaļa veltīta PINOK elektrovadāmības perkolācijas sliekšņa izpētei atkarībā no pildvielas veida, koncentrācijas un izmantotās elektrovadošās pildvielas disperģēšanas metodes {R2, R3, R4}. Darbā tika salīdzināti PINOK paraugi, kuros kā elektrovadošās pildvielas izmantoti sarežģītas struktūras OK un MWCNT. Darbā tika izmantoti pieejamie dati par iepriekš izgatavotu PINOK

elektriskās vadāmības atkarību no OK koncentrācijas, kur par jēlgumijas pamatu tīcis izmantots Thick Pale Creppe dabīgā PI kaučuks, kā arī izgatavoti jauni PINOK paraugi, jēlgumijai izmantojot SWR-3L dabīgo PI kaučuku. Visu paraugu īpatnējās elektriskās vadāmības atkarībā no elektrovadošās pildvielas koncentrācijas parādītas 14. attēlā.



14. att.

Īpatnējā elektriskā vadāmība atkarībā no elektrovadošās pildvielas koncentrācijas visiem darbā izmantotajiem PINOK veidiem

Veicot iegūto eksperimentālo datu matemātisku apstrādi saskaņā ar literatūru [2], tika noteiktas visu 4 veidu PINOK perkolācijas kritiskās koncentrācijas, elektriskās perkolācijas kritiskie indeksi un tuneļstrāvu relatīvās intensitātes, kas parādītas 2. tabulā.

2. tabula

Dažādu veidu PINOK perkolācijas raksturīgo parametru salīdzinājums

Izmantotā pildviela	Matrica	Disperģēšanas veids	Φ_c , m.d.	τ	Tuneļstrāvu rel. intensitāte
OK	Thick Pale Creppe	Ar valčiem	8,1	6,6	0,81
OK	SVR-3L	Ar valčiem	5,49	8,88	0,83
OK	SVR-3L	Ar US	3,3	4,05	0,95
MWCNT	SVR-3L	Ar US	4	5,7	0,97

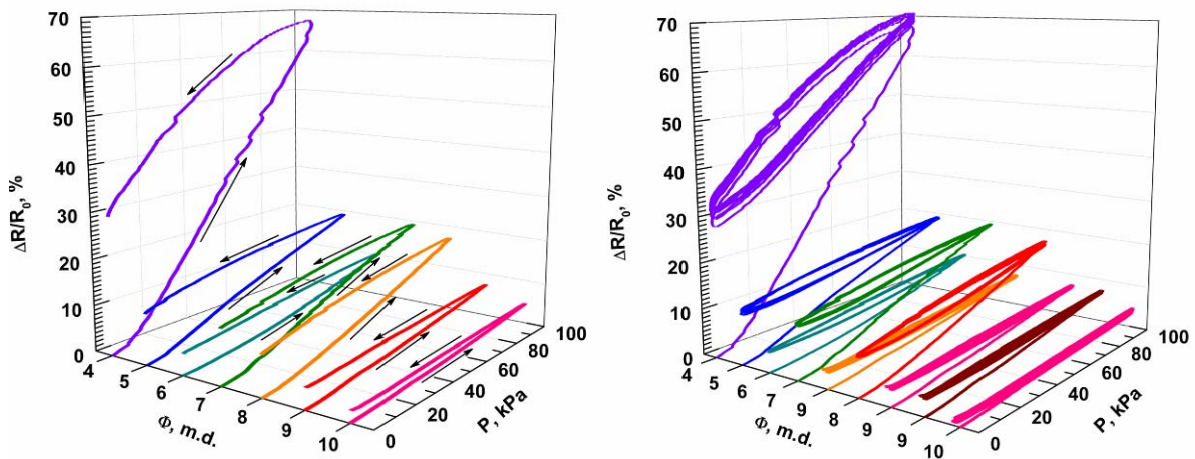
Analizējot otrajā nodaļā iegūtos rezultātus, secināts, ka:

1) Gan elektrovadošās pildvielas struktūrai, gan tās disperģēšanas metodei ir ievērojama ietekme uz PINOK elektriskajām īpašībām elektriskās perkolācijas sliekšņa rajonā;

2) Ar OK pildītam PINOK, kurā elektrovadošā pildviela disperģēta ar slapjo metodi (izmantojot US), novērots par 40 % zemāks elektriskās

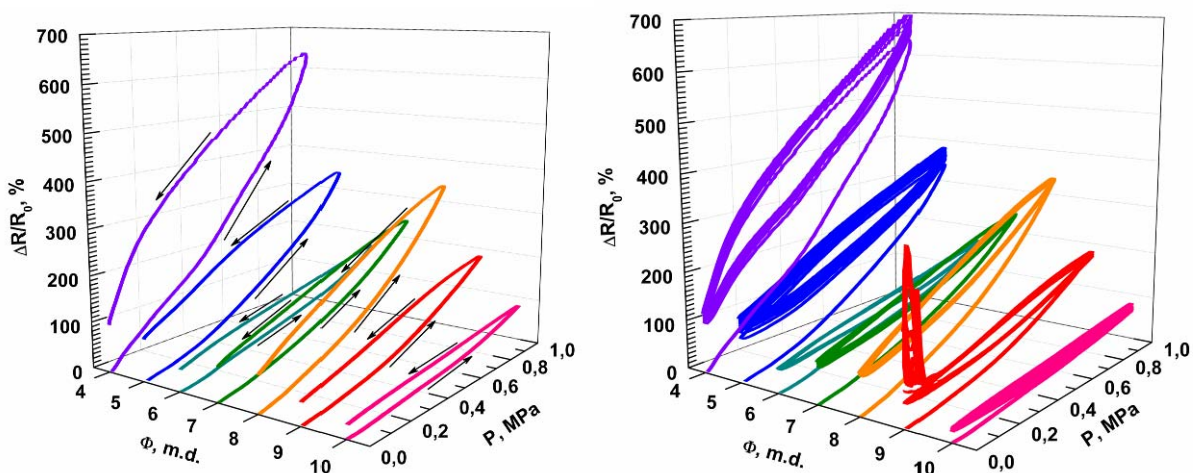
perkolācijas sliksnis un par 54 % zemāks kritiskais elektriskās perkolācijas indekss, kā arī par 14 % lielāka tuneļstrāvu relatīvā intensitāte, nekā līdzīgā PINOK, kurā elektrovadošā pildviela disperģēta vienīgi ar valčiem. Iegūtās elektriskās perkolācijas kritisko parametru izmaiņas pierāda, ka pildvielas disperģēšana ar US ievērojami samazina elektrovadošās pildvielas struktūras sarežģītību, uz ko norāda kritiskā indeksa samazināšanās, kā arī palīdz nanodaļiņas vienmērīgāk izkliedēt PINOK tilpumā, par ko liecina tuneļstrāvu relatīvās intensitātes palielināšanās.

Trešā nodaļa veltīta PR efekta pētījumiem PINOK, kas pildīti ar dažādām elektrovadošajām pildvielām un kurus sagatavojot izmantotas atšķirīgas to disperģēšanas metodes {R2, R3, R4, R6, R7}. Savā starpā tika salīdzināti PR efekti PINOK paraugiem, kuros par elektrovadošu pildvielu izmantoti OK, kas disperģēti ar US palīdzību (15. – 16. att.) un tikai ar aukstiem valčiem (17.-18. att.) kā arī MWCNT, kas disperģētas ar US palīdzību (19.-20. att.).



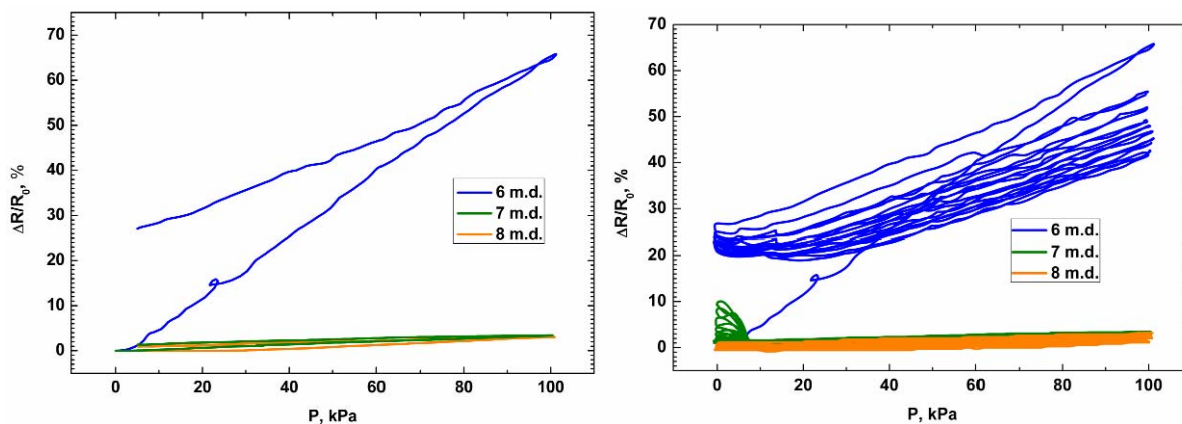
15. att.

Elektriskās pretestības relatīvās izmaiņas atkarībā no vienreizēja iedarbības spiediena (pa kreisi) un 10-kārtēja cikliska (pa labi) iedarbības spiediena līdz 100 kPa PINOK paraugiem ar dažādām OK koncentrācijām. OK disperģēti ar US



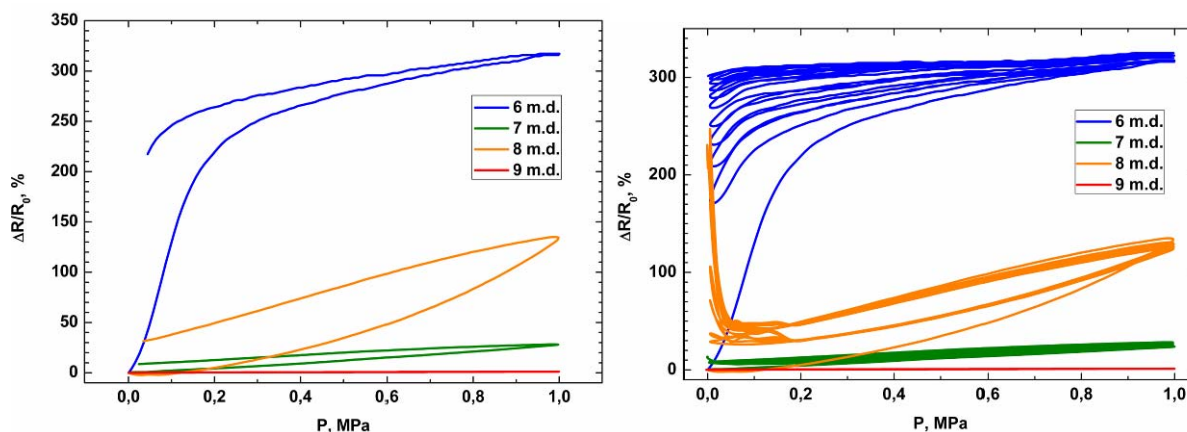
16. att.

Elektriskās pretestības relatīvās izmaiņas atkarībā no vienreizēja iedarbības spiediena (pa kreisi) un 10-kārtēja cikliska (pa labi) iedarbības spiediena līdz 1 MPa PINOK paraugiem ar dažādām OK koncentrācijām. OK disperģēti ar US



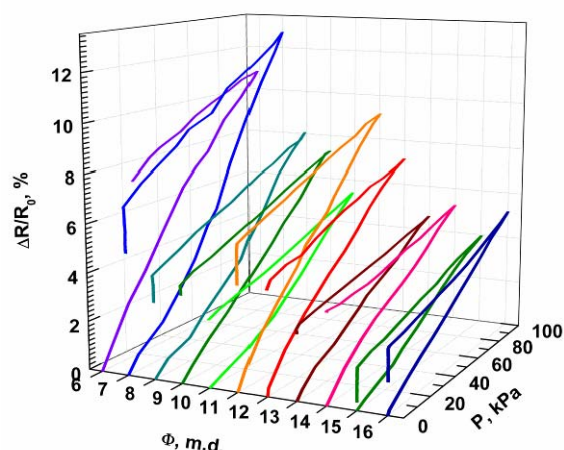
17. att.

Elektriskās pretestības relatīvās izmaiņas atkarībā no vienreizēja (pa kreisi) un 10-kārtēja cikliska (pa labi) iedarbības spiediena līdz 100 kPa PINOK paraugiem ar dažādām OK koncentrācijām. OK disperģēti ar aukstiem valčiem



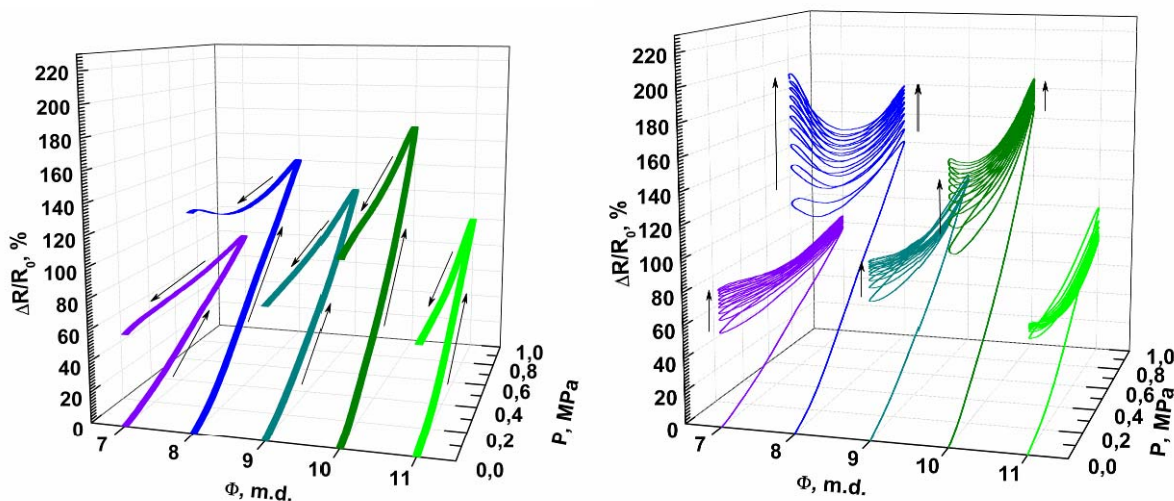
18. att.

Elektriskās pretestības relatīvās izmaiņas atkarībā no vienreizēja (pa kreisi) un 10-kārtēja cikliska (pa labi) iedarbības spiediena līdz 1 MPa PINOK paraugiem ar dažādām OK koncentrācijām. OK disperģēti ar aukstiem valčiem



19. att.

Elektriskās pretestība rel. izmaiņas atkarībā no vienreizēja iedarbības spiediena līdz 100 kPa PINOK paraugiem ar dažādām MWCNT koncentrācijām. MWCNT disperģētas ar US



20. att.

Elektriskās pretestības relatīvās izmaiņas atkarībā no vienreizēja (pa kreisi) un 10-kārtēja cikliska (pa labi) iedarbības spiediena līdz 1 MPa PINOK paraugiem ar dažādām MWCNT koncentrācijām. MWCNT disperģētas ar US

Trešās nodaļas beigās ir aprakstīts balstoties uz pieejamo literatūru izstrādātais un piedāvātais pjezorezistīvā efekta matemātisks modelis, kas pozitīvo pjezorezistivitāti skaidro ar PINOK pagarināšanos šķērsvirzienā pieliktajam spiedes spēkam. Zhang un līdzautori [6] savos darbos pierādījuši, ka līdzīgu kompozītu elektriskā pretestību var izteikt sekojoši:

$$R = \left(\frac{n}{N} \right) \left(\frac{8\pi h s}{3a^2 \gamma e^2} \right) \exp(\gamma s), \quad (2)$$

kur n – daļiņu skaits, kas veido elektrovadošo kanālu, N – elektrovadošo kanālu skaits, h – Planka konstante, s – vidējais attālums starp elektrovadošām

daļiņām, a^2 – tunelējamais efektīvais šķērsriezuma laukums, e – elektrona lādiņš, un γ tiek aprēķināts sekojoši:

$$\gamma = \frac{4\pi(2m_e\phi)^{0,5}}{h}, \quad (3)$$

kur m_e – elektrona masa un ϕ ir potenciāla barjeras augstums starp blakus esošām daļiņām.

Kompozītu sastiepjot tā elektriskās pretestības izmaiņas var izteikt

$$\frac{R}{R_0} = \left(\frac{s}{s_0}\right) \exp[\gamma(s - s_0)], \quad (4)$$

kur s_0 – sākotnējais attālums starp elektrovadošām daļiņām.

Tā kā kompozīta pamatā ir elastomēra matrica, kuras Puasona koeficients vispārīgā gadījumā pie relatīvi mazām deformācijām var tikt pieņemts par 0,5, tad kompozītu saspiežot, attālums starp elektrovadošās pildvielas daļiņām kļūst vienāds ar

$$s = s_0(1 + \varepsilon) = s_0 \left[1 + \left(\frac{\Delta L'}{L'_0} \right) \right], \quad (5)$$

kur ε – relatīvais pagarinājums, $\Delta L'$ – parauga deformācija un L'_0 – parauga garums – visi uzdotie lielumi šķērsvirzienā pieliktajam spēkam.

Sekojoši, PINOK elektriskās pretestības izmaiņas mazu deformāciju gadījumā var izteikt kā

$$\ln R = \ln R_0 + \ln \left[1 + \left(\frac{\Delta L'}{L'_0} \right) \right] + A_0 \left(\frac{\Delta L'}{L'_0} \right), \quad (6)$$

kur R_0 – parauga sākotnējā elektriskā pretestība atslogotā stāvoklī un $A_0 = \frac{4\pi(2m_e\phi)^{0,5}}{h}$.

Saskaņā ar Knite un līdzautoriem [15] palielinot PINOK deformācijas pakāpi, sāk parādīties un dominēt elektrovadošo kanālu trūkšana un attiecīga to skaita N samazināšanās, kuru var izteikt kā:

$$N = \frac{N_0}{\exp \left[A_1 \left(\frac{\Delta L'}{L'_0} \right) + B \left(\frac{\Delta L'}{L'_0} \right)^2 + C \left(\frac{\Delta L'}{L'_0} \right)^3 + D \left(\frac{\Delta L'}{L'_0} \right)^4 \right]}, \quad (7)$$

kur A_1, B, C un D ir konstantes un N_0 ir sākotnējais elektrovadošo kanālu skaits.

Savietojot vienādojumus, iegūstam

$$\ln \left(\frac{R}{R_0} \right) = \ln \left[1 + \left(\frac{\Delta L'}{L'_0} \right) \right] + A \left(\frac{\Delta L'}{L'_0} \right) + B \left(\frac{\Delta L'}{L'_0} \right)^2 + C \left(\frac{\Delta L'}{L'_0} \right)^3 + D \left(\frac{\Delta L'}{L'_0} \right)^4. \quad (8)$$

Šī izteiksme sevī ietver abus procesus – gan tunelējamā biezuma izmaiņas, gan elektrovadošo kanālu skaita izmaiņas, tiem trūkstot. Ņemot vērā PI gumijas

elastīgās īpašības pie mazām relatīvās deformācijas vērtībām (parasti mazāk par 10 %), PINOK relatīvo pagarinājumu $\Delta L'/L'_0$ šķērsvirzienā pieliktajam spēkam varam izteikt sekojoši:

$$\frac{\Delta L'}{L'_0} = -\left(-\nu \frac{\Delta L}{L_0}\right) = \nu \frac{P}{\lambda}, \quad (9)$$

kur ν – Puasona koeficients, λ – matricas elastības modulis, P – spiediens uz paraugu, un $-\Delta L/L_0$ ir negatīvais pagarinājums (saīsināšanās) virzienā, kas paralēls pieliktajam spēkam.

Savietojot iegūtos vienādojumus, iegūstam, ka mazu deformāciju gadījumā

$$\ln R = \ln R_0 + A'_0 P \quad (10)$$

un

lielu deformāciju gadījumā

$$\ln R = \ln R_0 + A'P + B'P^2 + C'P^3 + D'P^4, \quad (11)$$

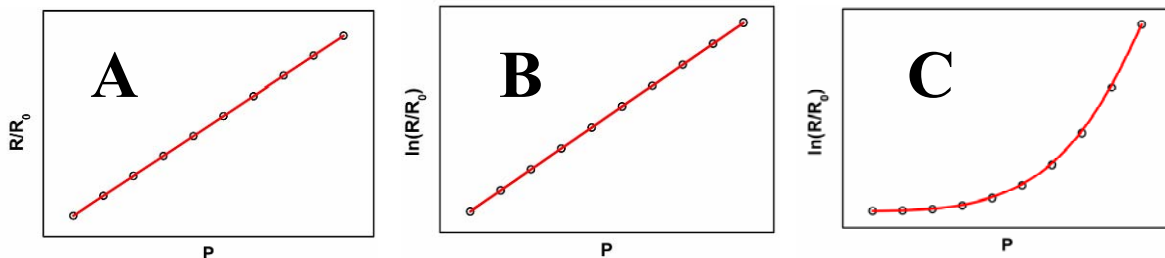
kur $A'_0 = A_0 \frac{\nu}{\lambda}$, $A' = A \frac{\nu}{\lambda}$, $B' = B \left(\frac{\nu}{\lambda}\right)^2$, $C' = C \left(\frac{\nu}{\lambda}\right)^3$ un $D' = D \left(\frac{\nu}{\lambda}\right)^4$.

Piedāvātais modelis, atkarībā no pieliktā spiedes spēka uz paraugu, ietver 3 dažādus elektriskās pretestības izmaiņu scenārijus:

1) Lineāro pie ļoti maziem spiedieniem, kad parauga relatīvais pagarinājums ir tuvs nullei un saskaņā ar (3) elektriskās pretestības izmaiņas ir tieši proporcionālas pieliktajam spiedienam (21. att. A);

2) Eksponenciālo pie relatīvi maziem un vidējiem spiedieniem, kad parauga elektriskā pretestība saskaņā ar (3) ir atkarīga galvenokārt no tunelpāreju biezuma un ir proporcionāla iedarbības spiediena eksponentei (21. att. B);

3) Hiper-eksponenciālo, kad pie salīdzinoši lielākiem spiedieniem un lielākām deformācijām parauga elektrisko pretestību sāk ietekmēt arī elektrisko kanālu trūkšana un sekojoša to skaita samazināšanās, un PINOK elektriskās pretestības izmaiņas kļūst vēl izteiktākas (21. att. C).

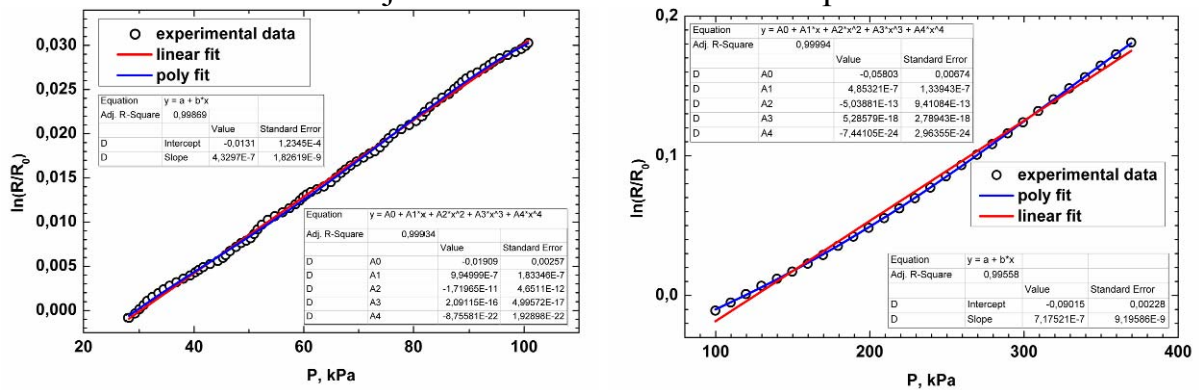


21. att.

Saskaņā ar piedāvāto teoriju simulēta PINOK īpatnējās elektriskās pretestības izmaiņu atkarība pie: A) ļoti maza iedarbības spiediena; B) maza un vidēja iedarbības spiediena; C) liela iedarbības spiediena

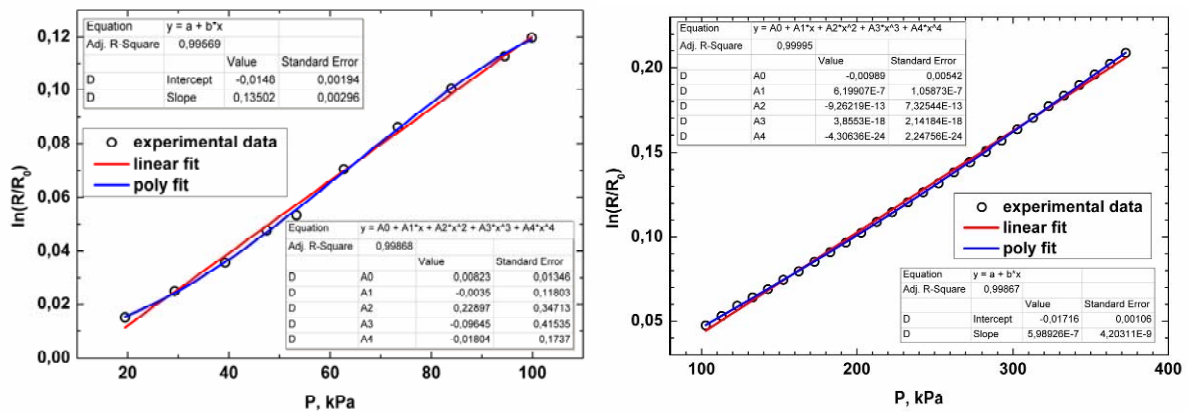
Lai pārlicinātos par piedāvātā pozitīvā PR efekta matemātiskā modeļa piemērojamību PINOK, ar to tika veikta eksperimentālo PR efekta datu aprakstīšana jutīgākajiem PINOK paraugiem no katras paraugu grupas

iedarbības diapazonā līdz 400 kPa, kur iepriekš noteikta lineāra sakarība starp PINOK lineāro deformāciju un uni-aksiālu iedarbības spiedienu.



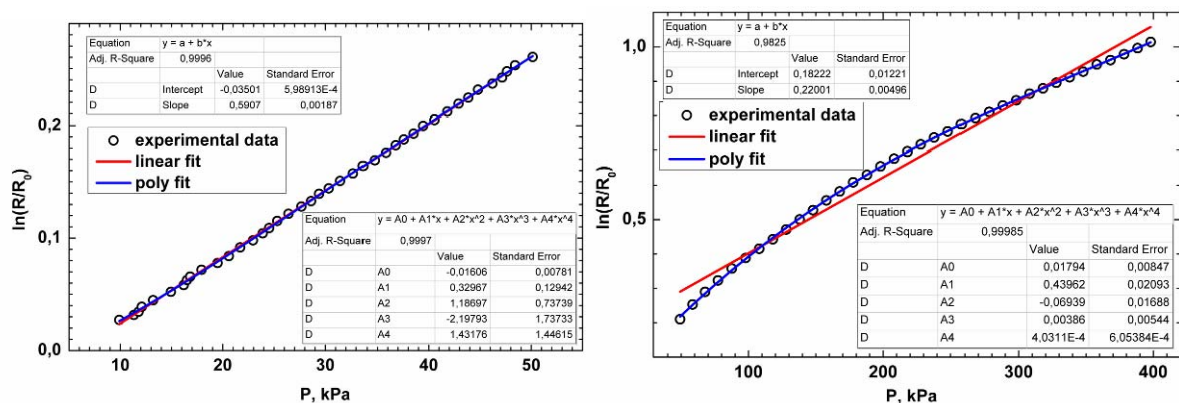
22. att.

Ar valčiem sagatavota PINOK parauga ar 8 m.d. OK PR-efekta eksperimentālo vērtību fitēšana ar lineāru vienādojumu (sarkanā taisne) un 4. pakāpes polinomu (zilā līkne) iedarbības diapazoniem 30-100 kPa (pa kreisi) un 100-400 kPa (pa labi)



23. att.

Ar US sagatavota PINOK parauga ar 7 m.d. MWCNT PR-efekta eksperimentālo vērtību fitēšana ar lineāru vienādojumu (sarkanā taisne) un 4. pakāpes polinomu (zilā līkne) iedarbības diapazonam 20-100 kPa (pa kreisi) un 100-400 kPa (pa labi)



24. att.

Ar US sagatavota PINOK parauga ar 4 m.d. OK PR-efekta eksperimentālo vērtību fitēšana ar lineāru vienādojumu (sarkanā taisne) un 4. pakāpes polinomu (zilā līkne) iedarbības diapazonam 10-50 kPa (pa kreisi) un 50-400 kPa (pa labi)

Novērtējot iegūtos rezultātus, secināts, ka eksperimentālās metodikas izšķirtspēja neļauj spriest par pirmā piedāvātā scenārija izpildīšanos pie ļoti maziem iedarbības spiedieniem. Fitējot tika iegūtas eksperimentālos datus aprakstošās līknes otrajam un trešajam teorētiskajam scenārijam.

Piedāvātais modelis pilnībā izpildās tikai ar OK pildītam PINOK, kurā elektrovadošā pildviela disperģēta ar valčiem, jo tam tika novērota gan eksponenciāla, gan hiper-eksponenciāla sakarība starp elektriskās pretestības izmaiņām un uni-aksiālu iedarbības spiedienu (22. att.).

PINOK, kurā ar US palīdzību disperģētas MWCNT, eksponenciāla sakarība tika novērota visam iedarbības spiediena diapazonam (23. att.), kas liecina par lielu tuneļstrāvu izmaiņu relatīvo īpatsvaru kopējā PR efekta bilancē un ko var skaidrot ar MWCNT samezgloto struktūru un salīdzinoši zemu mobilitāti, kas ierobežo to veidotās elektrovadošās struktūras telpisku restrukturizāciju un elektrovadošo kanālu skaita izmaiņas. Tajā pašā laikā starp atsevišķām nanocaurulītēm un to saišķiem eksistē tuneļpārejas, kuru elektriskās vadāmības izmaiņas arī galvenokārt nosaka kompozīta PR efekta raksturu.

PINOK, kurā OK disperģēti ar US, arī tika novērota eksponenciāla sakarība starp elektriskās pretestības izmaiņām un uni-aksiālu iedarbības spiedienu pie maziem iedarbības spiedieniem, taču palielinot iedarbības spiedienu, elektriskās pretestības izmaiņas kļuva vājākas (24. att.). Tas skaidrots ar to, ka pietiekami liela ārēja uni-aksiāla spiediena radītā deformācija paralēli pieliktā spēka virzienam, iespējams, izraisa pildvielas restrukturizāciju un jaunu elektrovadošu ķēžveida struktūru veidošanos, kas darbojas kā konkurējošs process tuneļpāreju biezuma pieaugumam šķērsvirzienā un samazina kopējo PR efektu.

Apkopojot trešās nodaļas rezultātus, secināts, ka:

1) Visu darbā izmantoto PINOK eksperimentāli novēroto pozitīvo PR efektu raksturs bija atkarīgs gan no izmantotās elektrovadošās pildvielas tipa, gan no tās disperģēšanas metodes kompozītā.

2) Gandrīz visiem ar OK pildītajiem PINOK paraugiem raksturīgs atgriezenisks PR efekts, kamēr ar MWCNT pildītiem paraugiem, slogojot tos līdz 1 MPa, tika novērota ievērojama PR efekta histerēze. To var skaidrot ar OK daļiņu un to agregātu sarežģīto struktūru un mazajiem izmēriem, kas kompozītu atslogojot ļauj tām viegli restrukturizēties un atgūt iepriekšējo telpisko sakārtojumu, savukārt darbā izmantotajām MWCNT raksturīgā samezglotā struktūra traucē to veidotās elektrovadošās struktūras restrukturizācijai pēc slodzes noņemšanas.

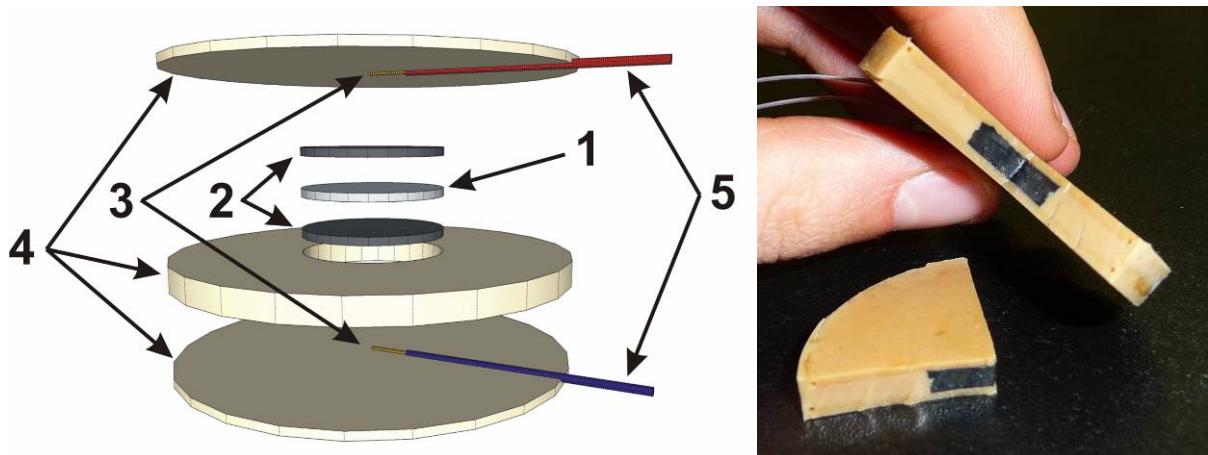
3) Vislielākās novērotā atgriezeniskā relatīvā PR efekta vērtības pie 100 kPa uni-aksiāla iedarbības spiediena sasniedza 70 % abiem ar OK pildītajiem PINOK kompozītiem. Vislielākās novērotā atgriezeniskā PR efekta vērtības pie 1 MPa uni-aksiāla iedarbības spiediena sasniedza 130 % ar valčiem sagatavotam un 700 % ar US sagatavotam ar OK pildītiem PINOK paraugiem.

4) Iedarbības spiedienam līdz 100 kPa visiem aplūkotajiem PINOK vislielākā pjezorezitivā jutība raksturīga paraugiem, kuriem elektrovadošās pildvielas koncentrācija ir tuvāka dotā tipa PINOK kritiskajai perkolācijas koncentrācijai. Tādā gadījumā, elektrovadošais tīkls kompozītā nav piesātināts un, kompozītu saspiežot, paralēli spiediena asij neveidojas jauni elektrovadošie ceļi, kas samazinātu pozitīvo PR efektu.

5) Darbā piedāvāts teorētisks pozitīvā PR efekta matemātisks modelis, kas PINOK elektriskās pretestības pieaugumu paralēli spiedes spēka pielikšanas garenasij skaidro ar matricas pagarinājumu un elektrovadošās pildvielas veidotās struktūras izjaukšanu šķērsvirzienā, kā arī izšķir divus PR efekta mehānismus – tuneļpāreju biezuma izmaiņas un sekojošas eksponenciālas tuneļstrāvu stipruma izmaiņas pie maziem iedarbības spiedieniem un deformācijām, kā arī elektrovadošo kanālu skaita izmaiņas pie lieliem iedarbības spēkiem un deformācijām. Piedāvātais teorētiskais modelis izmantots lai aprakstītu iegūtās PR efektu eksperimentālās sakarības, un ar to izskaidrota pildvielas tipa un disperģēšanas metodes ietekme uz PINOK PR īpašībām.

Ceturtnā nodaļa stāsta par viscaur superelastīga spiediena sensorelementa izstrādi, izgatavošanu un tā iespējamajiem pielietojumiem {R5, M1, P1}. Tajā īsumā aplūkoti populārākie plaša pielietojuma spiediena sensorelementi un to fizikālie darbības principi, īsumā analizētas to priekšrocības un trūkumi.

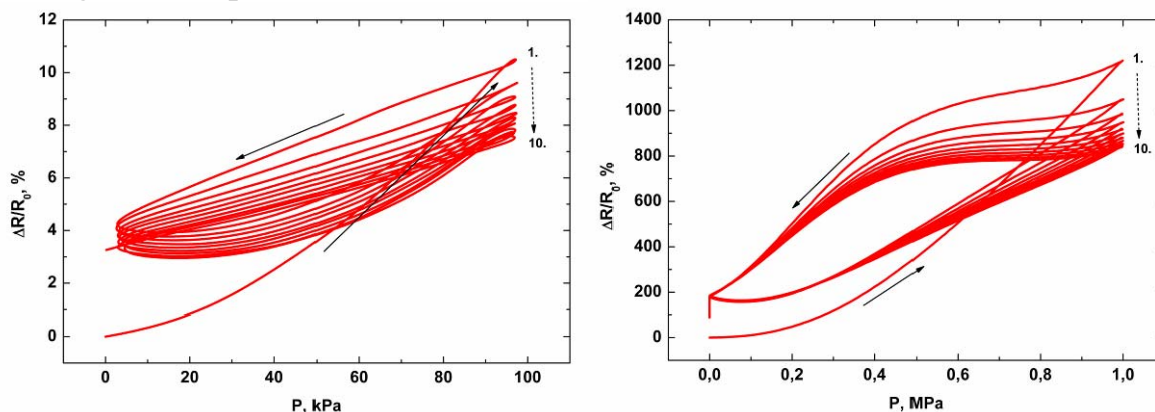
Tiek piedāvāta oriģināla viscaur superelastīga spiediena sensorelementa koncepcija, piedāvājot izmantot šādu pieeju – izgatavot nepieciešamās elementārdaļas (jutīgo elementu, „elektrodus” un izolējošā apvalka daļas) vienīgi no PINOK ar dažādām OK koncentrācijām, sākotnēji tās nepilnīgi vulkanizējot, pēc tam savienot vēlamajā konfigurācijā un turpinot vulkanizēt, līdz tās ir savienojušās monolītā konstrukcijā. Jūtīgajam slānim jāizvēlas PINOK ar elektriskās perkolācijas pārejas vidusdaļai atbilstošu OK koncentrāciju, kamēr elektrodiem nepieciešams PINOK ar salīdzinoši augstāku elektrovadošās pildvielas koncentrāciju. Šāda pieeja ļauj izveidot elementu, kas konstruktīvi sastāv no vairākām gumijas daļām, kas savienotas ar visefektīvāko iespējamo paņēmieni – savstarpēju vulkanizāciju. Izstrādātais elements pēc būtības var nesaturēt metāliskas daļas – tas ir pilnībā veidots no gumijas, kas tam nodrošina izcilu monolītumu un mehānisku noturību.



25. att.

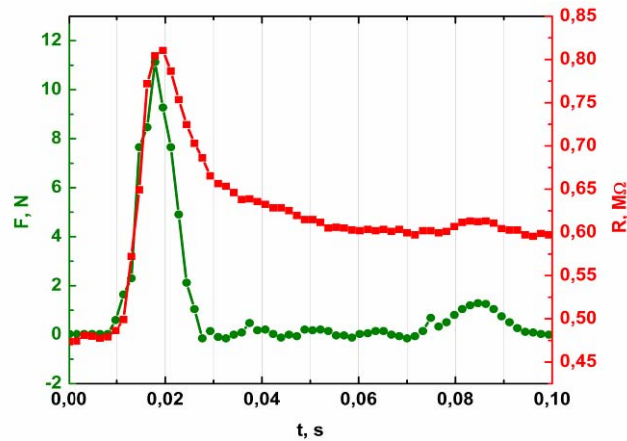
Viscaur superelastīga spiediena sensorelementa prototipa sastāvdaļu ilustratīvs attēlojums (pa kreisi), kurā ar cipariem apzīmēti: 1 – jutīgais elements, 2 – elektrovadošie elementi, 3 – mīsiņa vadu pagarinājumi, 4 – izolējošs apvalks, 5 – lokanu vadu izvadi. Pa labi – šāda elementa ar radiālu izgriezumu fotogrāfija

Nodaļā aprakstīta šāda elementa funkcionējoša prototipa izveides gaita, kā arī parādīti prototipa testēšanas rezultāti. Beigās izklāstīta viscaur superelastīga spiediena sensorelementa izgatavošanas tehnoloģija, parādīta tā shematiskā uzbūve un reāls funkcionējošs prototips (25. att.), eksperimentāli novērtēta šāda elementa PR jutība, to cikliski slogojot (26. att.), kā arī eksperimentāli novērtēta tā ātrdarbība (27. att.). Iegūtie rezultāti parādīja, ka šādu elementu iespējams sekmīgi izmantot uni-aksiāla spiediena impulsu detektēšanai līdz pat 1 MPa, kā arī, ka šāds elements ir spējīgs izšķirt atsevišķus iedarbības spēka impulsus, kur katra garums nepārsniedz 10 ms.



26. att.

Viscaur superelastīga spiediena sensorelementa prototipa (25. att.) elektriskās pretestības izmaiņas atkarībā no cikliska iedarbības spiediena iedarbības diapazonam līdz 100 kPa (pa kreisi) un līdz 1 MPa (pa labi)



27. att.

Viscaur superelastīga PINOK spiediena sensorelementam prototipa elektriskā pretestība (sarkanā līkne) un ārējais iedarbības spēks (zaļā līkne) atkarība no laika

Izgatavotajam sensorelementa prototipam slogojot tika novērota ievērojama PR efekta histerēze, tāpēc izstrādāto sensorelementu nav iespējams izmantot, lai iegūtu precīzas iedarbības spiediena vērtības. Darbā tiek piedāvāts šādu un līdzīgus sensorelementus pielietot tehnikas nozarēs, kur nepieciešama salīdzinoši lēta un vienkārša iespēja reģistrēt spiediena impulsus, iespējams, tikai aptuveni novērtējot to lielumu. Tādi pielietojumi varētu būt:

- a) drošības sistēmās, kā spiediena un sitiena detektorus;
- b) industriālajā robotikā, kā taustes devējus manipulatoriem;
- c) rūpnieciskās iekārtās, kā deformācijas un vibrācijas sensorus, kas iestrādāti pretvibrācijas stiprinājumos un buksēs;
- d) autoindustrijā, kā jutīgās noseglīstes („gudrie bamperi”);
- e) sistēmās, kas veic gājēju vai autotransporta kontroli uz ceļa (jutīgais „guļošais policists”).

Vispārīgi secinājumi

1. Darba gaitā izstrādāta inovatīva metode PINOK elektriskās pretestības mērīšanai *in-situ* vulkanizācijas laikā, izmantojot speciālu no teflona un poliimīda veidotu elektroizolējošu presformu. Tā ļāva *in-situ* eksperimentāli noteikt, kā izmainās PINOK parauga elektriskā pretestība vulkanizācijas laikā. Noskaidrots, ka PINOK elektriskā vadāmība strauji pieaug tieši vulkanizācijas fāzes sākumā, kas sakrīt ar jēlgumijas viskozitātes minimumu.
2. Darbā izgatavoti PINOK paraugi ar atšķirīgiem vulkanizācijas laikiem, kas salauzti šķidrā slāpekļī un veikti to mikrostruktūras SEM pētījumi uz svaigā lūzuma virsmas. Tādā veidā eksperimentāli novērots, ka paraugiem ar nelielu vulkanizācijas laiku raksturīga laba OK dispersija un vienmērīgs tilpuma sadalījums. Palielinot paraugu vulkanizācijas laiku, tika novērota OK aglomerācija un telpiskas sazarotas elektrovadošas perkolatīvās struktūras pakāpeniska izveidošanās. Tādā veidā pierādīts, ka

- vulkanizācijas laikā PINOK norit kinētiskā elektriskā perkolācija, kad termiskās kustības ietekmē viskozā vidē notiek nanodaļiņu dinamiska aglomerācija un kompozīta elektriskā vadāmība pakāpeniski pieaug nevis uz pildvielas tilpuma frakcijas palielināšanās rēķina, bet gan attīstoties sarežģītai telpiskai elektrovadošai struktūrai.
3. Darbā eksperimentāli novērtētas pjezorezistīvās īpašības PINOK paraugiem ar atšķirīgiem vulkanizācijas laikiem. Novērots, ka nepilnīgi vulkanizētiem PINOK paraugiem piemīt PR efekts, taču tiem raksturīga ievērojama histerēze, ko var skaidrot ar vēl salīdzinoši zemo šķērssaistīšanās pakāpi. Šādi paraugi pēc slodzes noņemšanas sākotnējā stāvoklī atgriežas lēni, vai neatgriežas nemaz, un līdzīgi arī to elektriskās īpašības. Pilnībā vulkanizētiem PINOK novērots mazāks PR efekts, kā arī ievērojami samazinājusies histerēze, ko var skaidrot ar augstāku šķērssaistīšanās pakāpi un ievērojami lielāku elastīgo īpašību komponentes īpatsvaru.
 4. Darbā pētīta PINOK elektrovadāmības perkolācijas kritisko parametru atkarība no OK disperģēšanas metodes. Disperģējot OK ar US un izmantojot slapjo sajaukšanu PI hloroforma šķīdumā, salīdzinājumā ar sajaukšanu uz valčiem, konstatēta ievērojama PINOK elektriskās perkolācijas sliekšņa pazemināšanās, perkolācijas kritiskā indeksa samazināšanās un relatīvā tuneļstrāvu īpatsvara palielināšanās, no kurām pēdējās divas liecina par elektrovadošas pildvielas struktūras sarežģītības samazināšanos un vienmērīgāku OK sadalījumu PINOK tilpumā.
 5. Darbā pētīts PINOK PR efekts atkarībā no elektrovadošās pildvielas veida, disperģēšanas metodes un koncentrācijas. Noskaidrots, ka pie līdzīgas sloģošanas ar OK pildīti PINOK uzrāda ievērojami lielāku PR efektu un teicamu atgriezeniskumu, kamēr ar MWCNT pildītiem PINOK raksturīgs gan mazāks PR efekts, gan ievērojama elektriskās pretestības histerēze. Tas skaidrots ar darbā izmantoto MWCNT samezgotību, kas ievērojami apgrūtina atsevišķu CNT mobilitāti matricā.
 6. Darbā piedāvāts teorētisks pozitīvā PR efekta matemātisks modelis, kas PINOK elektriskās pretestības pieaugumu paralēli spiedes spēka pielikšanas garenasij skaidro ar matricas pagarināšanos šķērsvirzienā kas izraisa tuneļpāreju biezuma palielināšanos un attiecīgi tuneļstrāvu stipruma samazināšanos pie maziem spiedieniem, un tai sekojošu elektrovadošo kanālu destrukciju un attiecīgi to skaita samazināšanos pie lielākiem spiedieniem.
 7. Darbā parādīts, ka gan pildvielas veidam, gan tās disperģēšanas metodei ir ievērojama ietekme attiecībā uz PINOK elektriskās perkolācijas pāreju un PR īpašībām tās rajonā.
 8. Darbā izstrādāts funkcionāls viscaur superelastīga spiedienaensorelementa prototips un piedāvāts tā iespējamais inženiertehniskais pielietojums.

AIZSTĀVĀMĀS TĒZES

1. Izstrādātais pozitīvā PR efekta teorētiskais modelis skaidro PINOK elektriskās pretestības palielināšanos paralēli spiediena spēka garenasij ar matricas pagarināšanos šķērsvirzienā, kas izraisa starpagregātu tuneļpāreju biezuma palielināšanos un attiecīgi tuneļstrāvu stipruma samazināšanos pie maziem spiedieniem, un tai sekojošu elektrovadošo kanālu destrukciju un attiecīgi to skaita samazināšanos pie lielākiem spiedieniem.
2. Pierādīts, ka PINOK vulkanizācijas laikā notiek tā sauktā kinētiskā aglomerācija – elektrovadošās pildvielas struktūrai attīstoties OK izveido perkolātīvu elektrovadošu tīklu. Kinētisko aglomerāciju veicina jēlgumijas viskozitātes samazināšanās un masas pārnese paaugstinātas temperatūras un spiediena ietekmē vulkanizācijas fāzes sākumdaļā.
3. Pierādīts, ka PINOK elektriskā perkolācija ir atkarīga no izmantotās elektrovadošās pildvielas veida un disperģēšanas metodes. Veicot elektriskās perkolācijas sliekšņa eksperimentālo vērtību aprakstīšanu ar matemātiskām funkcijām un novērtējot iegūto fitējumu kvalitāti, noskaidrots, ka, disperģējot OK PINOK ar US: a) samazinās PINOK elektriskās perkolācijas sliekšnis; b) samazinās PINOK elektriskās perkolācijas kritiskais indekss un c) palielinās relatīvais tuneļstrāvu īpatsvars.
4. Izstrādāta oriģināla metode PINOK elektrisko īpašību izmaiņu noteikšanai *in-situ* vulkanizācijas laikā.
5. Izstrādāts viscaur superelastīga PINOK spiediena sensorelementa modelis un izgatavots tā funkcionāls prototips, kas piemērots plaša diapazona spiediena impulsu detektēšanai un saskaitīšanai.

LITERATŪRA

1. Kilbride B.E., Coleman J.N., Fraysse J., Fournet P., Cadek M., Drury A., Hutzler S., Roth S., Blau W.J. Eksperimental observation of scaling laws for alternating current and direct current conductivity in polymer-carbon nanotube composite thin films// *J.Appl.Phys.* - 2002. - 92. - 4024.-4030.lpp.
2. Balberg I. Tunneling and nonuniversal conductivity in composite materiāls// *Phys.Rev.Lett.* - 1987. - Nr.59. - 1305.-1308.lpp.
3. Bulgin D. Electrically conductive rubber// *Rubber Chem.Technol.* - 1946. - Nr.19. - 667.-695.lpp.
4. Wack P.E., Anthony R.L., Guth E. Electrical conductivity of GR-S and naturar rubberstocks loaded with Shawinigan and R-40 blacks// *J.Appl.Phys.* - 1947. - Nr.18. - 456.-469.lpp.
5. Simmons J.G. Generalized formula for the electric tunnel effect between similar electrodes separated by a thin insulating film// *J.Appl.Phys.* - 1963. - Nr.34. - 1793.-1803.lpp.
6. Zhang X.W., Pan Y., Zheng Q., Yi X.S. Time dependence of piezoresistance for the conductor-filled polymer composites// *J.Polym.Sci. B.* - 2000. - Nr.38. - 2739.-2749.lpp.
7. Hassan H.H., Khairy S.A., El-Guiziri S.B., Abdel-Moneim H.M. Effect on tensile deformation on the electrical conductivity of SRF black-loaded SBR blend// *J.Appl.Polym.Sci.* - 1991. - Nr.42. - 2879.-2883.lpp.
8. Pramanik P.K., Khastgir D., De S.K., Saha T.N. Pressure-sensitive electrically conductive nitrile rubber composites filled with particulate carbon black and short carbon fibre// *J.Mater.Sci.* - 1990, - Nr.25. - 3848.-3853.lpp.
9. Pramanik P.K., Khastgir D., Saha T.N. Effect of extensional strain on the resistivity of electrically conductive nitrile-rubber composites filled with carbon filler// *J.Mater.Sci.* - 1993. - Nr.28. - 3539.-3546.lpp.
10. Kijuro T., Hajime K., Satishi M., Susumu N., Toru N., Masayoshi N., Yoshio Y.. Pressure responsible variable electrical resistive rubber material. CA13032275 - 1992.
11. Knite M., Teteris V., Polyakov B., Erts D. Electric and elastic properties of conductive polymeric nanocomposites on macro- and nanoscales// *Mater.Sci.Eng. C.* - 2002. - Nr.19. - 15.-19.lpp.
12. Knite M., Teteris V., Aulika I., Kabelka H., Fuith A. Alternating-current properties of elastomer-carbon nanocomposites// *Adv.Eng.Mater.* - 2004. - Nr.6. - 746.-749.lpp.

13. Luheng W., Tianhuai D., Peng W. Influence of carbon black concentration on piezoresistivity for carbon-black-filled silicone rubber composite// Carbon - 2009. - Nr.47. - 3151.-3157.lpp.
14. Bauhofer W., Kovacs J.Z. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites// Compos.Sci.Technol.. - 2009. - Nr.69. - 1486.–1498.lpp.
15. Knite M., Teteris V., Kiploka A., Kaupuzs J. Polyisoprene-carbon black nanocomposites as tensile strain and pressure sensor materials// Sens.Actuator. A. - 2004. - Nr.110. - 142.-149.lpp.
16. Knite M., Tupureina V., Fuith A., Zavickis J., Teteris V. Polyisoprene—multi-wall carbon nanotube composites for sensing strain// Mater.Sci.Eng. C. - 2007. - Nr.27. - 1125.-1128.lpp.

AUTORA PUBLIKĀCIJAS

Raksti žurnālos un zinātnisko rakstu krājumos {R}

1. J.Zavickis, M.Knite, K.Ozols, G.Malefan, Development of percolative electroconductive structure in piezoresistive polyisoprene-nanostructured carbon composite during vulcanization, **Materials Science & Engineering C**, 2011 V31, 472-476
2. M.Knite, J.Zavickis, V.Teteris, A.Linarts, Polyisoprene-multi wall carbon nanotube composite structure for flexible pressure sensor application, **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, 2011 V11, 1-5
3. J.Zavickis, A.Linarts, M.Knite, The downshift of the electrical percolation threshold in polyisoprene-nanostructured carbon composites, **Energetika**, 2011 V57 N1, 44-49
4. J.Zavickis, A.Linarts, M.Knite, The electrical percolation shift in polyisoprene – nanostructured carbon composites, Proceedings of scientific Conference of Young Scientists on Energy Issues 2010, Kaunas, Lithuania, May 27-28, 2010, 408-415, ISSN 1822-7554
5. M.Knite, J.Zavickis, G.Podins, R.Orlovs, K.Ozols PROSPECTIVE ELASTO-PLASTIC PRESSURE SENSORS: All-elasto-plastic polyisoprene/nanostructured carbon pressure sensing element, **Proceedings of 6th International Conference on informatics in Control, Automation and Robotics**, July 2-5, 2009, Milan, Italy, 409-412
6. J.Zavickis, G.Malefan, M.Knite, V.Teteris, Polyisoprene-nanostructured carbon black functional composite for pressure sensors, Proceedings of scientific Conference of Young Scientists on Energy Issues 2009, Kaunas, Lithuania, May 28-29, 2009, CD formātā, kopā 7 lpp.
7. J.Zavickis, M.Knite, V.Teteris, S. Zike, V.Tupureina, Polyisoprene-nanostructured carbon black composite for pressure sensors – processing and mechano-electrical properties, proceedings of international scientific conference “Material science and manufacturing technology” MITECH 2008, Prague, Czech Republic, June 26-27, 2008, 235-240

Monogrāfijas {M}

1. M.Knite, J.Zavickis, Prospective polymer composite materials for applications in flexible tactile sensors, chapter No. 7 in Contemporary robotics – challenges and solutions, India: InTech, 2009, p.99-128 ISBN 978-953-307-038-4

Patenti {P}

1. LV 14085 B, Pieteikts 10.12.2009, publicēts 20.04.2010, Viscour superelastīgs spiediena sensorelements. Autori: J. Zavickis, M. Knite, G. Podiņš.

Tēzes konferencēs

1. J.Zavickis, A.Kjapsņa, A.Linarts, M.Knite, Polyisoprene – nanostructured carbon black composite for pressure sensing, Abstracts of International Baltic Sea Region conference “Functional materials and nanotechnologies 2011”, Riga, Latvia, April 5 – 8, 2011, 200
2. M.Knite, I.Aulika, A. Mrzel, A.Fuith, J.Zavickis, G.Sakale, A.Linarts, M.Dunce, Polyisoprene composites with conductive tubular nanostructures for multifunctional sensing: fabrication and properties, Abstracts of 1st COINAPO Topical Meeting “Polymer composites with inorganic tubular nanomaterials Fabrication. Properties and Technical Applications”, Zaragoza, Spain, October 25-26, 2010, 27
3. J.Zavickis, M.Knite, K.Ozols, A.Linarts, R.Orlovs, Piezoresistive rubber nanocomposites for pressure sensing, Abstracts of 9th International Conference on Global Research and Education “InterAcademia 2010”, Riga, Latvia, August 09-12, 2010, 202-203
4. J.Zavickis, M.Knite, G.Podins, A.Linarts, R.Orlovs, Polyisoprene – nanostructured carbon composite – a soft pressure sensor alternative, Abstracts of E-MRS Spring Meeting 2010, Strasbourg, France, June 7-11, 2010, A-3/A0
5. J.Zavickis, A.Linarts, M.Knite, The electrical percolation shift in polyisoprene – nanostructured carbon composites, Abstracts of scientific Conference of Young Scientists on Energy Issues 2010, Kaunas, Lithuania, May 27-28, 2010, ISSN 1822-7554
6. J.Zavickis, M.Knite, K.Ozols, A.Linarts, G.Malefan, The polyisoprene – nanostructured carbon composite as flexible pressure sensor material – properties and practical applications. Abstracts of International Baltic Sea Region conference “Functional materials and nanotechnologies 2010”, Riga, Latvia, March 16 – 19, 2010, 72
7. M.Knite, J.Zavickis, V.Teteris, A.Linarts, Polyisoprene – multi wall carbon nanotube composite structure for flexible pressure sensor application. Abstracts of 4th International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials (NanoSMat 2009), Rome, Italy, October 19-22, 2009, 163
8. J.Zavickis, M.Knite, K.Ozols, G.Malefan, Development of percolative structure in piezoresistive polyisoprene-nanostructured carbon composite. Abstracts of International conference “Baltic Polymer Symposium 2009”, Ventspils, Latvia, September 22-25, 2009, 106

9. M.Knite, J.Zavickis, G.Podins, R.Orlovs, K.Ozols PROSPECTIVE ELASTO-PLASTIC PRESSURE SENSORS: All-Elasto-Plastic Polyisoprene/Nanostructured Carbon Pressure Sensing Element. Abstracts of 6th International Conference on Informatics in Control, Automation and Robotics, July 2-5, Milan, Italy, 2009, 97
- 10.J.Zavickis, G.Malefan, M.Knite, V.Teteris, Polyisoprene-nanostructured carbon black functional composite for pressure sensors, Abstracts of scientific Conference of Young Scientists on Energy Issues 2009, Kaunas, Lithuania, May 28-29, 2009, ISSN 1822-7554
- 11.J.Zavickis, M.Knite, G.Mallefan, V.Teteris, The piezoresistive behavior of polyisoprene – nanostructured carbon composite at different levels of vulcanization. Abstracts of International Baltic Sea Region conference “Functional materials and nanotechnologies 2009”, Riga, Latvia, March 31 – April 3, 2009, 96