

RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE

Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte

Tehniskās fizikas institūts

Santa STEPĪŅA

Doktora studiju programmas “Materiālzinātnes” doktorante

**ELEKTROVADOŠU POLIMĒRU KOMPOZĪTU
SENSORMATERIĀLI DEGVIELAS UN
GAISTOŠO ORGANISKO SAVIENOJUMU
TVAIKU DETEKTĒŠANAI**

Promocijas darba kopsavilkums

Zinātniskais vadītājs

profesors *Dr. habil. phys.*

MĀRIS KNITE

RTU Izdevniecība

Rīga 2018

S. Stepīņa. Elektrovadošu polimēru kompozītu sensormateriāli degvielas un gaistošo organisko savienojumu detektēšanai. Promocijas darba kopsavilkums. Rīga: RTU Izdevniecība, 2018. 34 lpp.

Iespiests saskaņā ar promocijas padomes "RTU P-18" 2018. gada 18. septembra lēmumu, protokols Nr. 1.



Darbs izstrādāts RTU MLKF Tehniskās fizikas institūtā ar ESF projekta C1756, VPP IMIS² un RTU doktorantūras grantu atbalstu.

ISBN 978-9934-22-184-2 (print)

ISBN 978-9934-22-185-9 (pdf)

PROMOCIJAS DARBS IZVIRZĪTS INŽENIERZINĀTŅU DOKTORA GRĀDA IEGŪŠANAI RĪGAS TEHNISKAJĀ UNIVERSITĀTĒ

Promocijas darbs inženierzinātņu doktora grāda iegūšanai tiek publiski aizstāvēts 2018. gada 19. decembrī Rīgas Tehniskās universitātes Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātē, Paula Valdena ielā 3/7, 272. auditorijā.

OFICIĀLIE RECENZENTI

Vadošais pētnieks *Dr. phys.* Jānis Kleperis,
Latvijas Universitāte

Profesors *Dr. sc. ing.* Remo Merijs-Meri,
Rīgas Tehniskā universitāte

Vadošais pētnieks *Dr. phys.* Vjačeslavs Gerbreders,
Daugavpils Universitāte, Latvija

APSTIPRINĀJUMS

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

Santa Stepiņa (paraksts)

Datums:

Promocijas darbs ir uzrakstīts latviešu valodā, tajā ir ievads, trīs nodaļas, secinājumi, literatūras saraksts, 65 attēli, astoņas tabulas, trīs pielikumi, kopā 100 lappušu. Literatūras sarakstā ir 151 nosaukums.

PATEICĪBA

Promocijas darbs ir komandas darbs, kura izstrādi nevaru iedomāties bez kolēģu līdzdalības un ģimenes atbalsta. Lielu pateicību gribu izteikt promocijas darba vadītājam Mārim Knitem par to, ka deva iespēju jau no bakalaura studiju pirmā kursa aktīvi darboties zinātnē un mērķtiecīgi virzīja uz studijām doktorantūrā. Paldies par iespēju prezentēt savu darbu dažādās starptautiskās konferencēs Francijā, Spānijā, Igaunijā u. c. Paldies par neatlaidīgu motivācijas sniegšanu un “latiņas” celšanu arvien augstāk, kā arī paldies par palīdzību iegūto rezultātu analīzē un rezultātu skaidrošanā.

Izsaku pateicību promocijas darba konsultantei un mana bakalaura un maģistra darba līdzvadītājai Gitai Šakalei, kas jau no paša sākuma iedrošināja darboties zinātnē un palīdzēja ar padomiem un pamācībām, dalījās pieredzē un zināšanās un iemācīja man nebaidīties no izaicinājumiem, tai skaitā lodēšanu.

Liels paldies promocijas darba konsultantei Veltai Tupureinei par vieda padoma un pamatotas kritikas sniegšanu. Paldies par promocijas darba rūpīgu rediģēšanu un pašizliedzīgu dalīšanos savās plašajās zināšanās un padomos.

Paldies Tehniskās fizikas institūta kolēģiem (Valdim Teterim, Jānim Barloti, Vijai Briltei, Kasparam Ozolam, Raimonds Orlovam, Artim Linartam, Artūram Vrubļevskim, Astrīdai Bērziņai, Linardam Lapčinskim, Igoram Klemenokam), kuri palīdzēja ar eksperimentu veikšanu, plānošanu un iegūto rezultātu skaidrošanu. Veica publikāciju rediģējumus un izteica veselīgu kritiku darba izstrādes gaitā.

Paldies Astrīdai Bērziņai par atomspēku mikroskopa attēlu uzņemšanu un elektrovadošo kanālu izkliedes noteikšanu.

Vēlos izteikt pateicību arī Janai Vecstaudžai no Vispārīgās ķīmijas tehnoloģijas institūta par skenējošā elektronu mikroskopa attēlu ieguvu un Valsts tiesu ekspertīžu biroja darbiniecei Irēnei Vlasenko par gāzu hromatogrāfijas veikšanu degvielu paraugiem un rezultātu analīzi.

Visbeidzot liels paldies manai ģimenei un Kasparam Rekšņam par atbalstu un ticību maniem spēkiem promocijas darba tapšanas laikā.

SATURS

Saturs.....	5
Saīsinājumi un apzīmējumi	6
Darba vispārējs raksturojums	7
Ievads.....	7
Darba mērķis.....	7
Darba uzdevumi.....	7
Darba zinātniskās novitātes	8
Darba praktiskā nozīme	8
Darba sastāvs un apjoms.....	8
Darba aprobācija un publikācijas	8
AIZSTĀVĀMĀS TĒZES	9
Darba saturs.....	10
Literatūras apskats	10
Metodiskā daļa.....	11
Eksperimentālā daļa.....	12
Promocijas darba secinājumu apkopojums	28
Literatūras saraksts	29
Darba aprobācija	31

SAĪSINĀJUMI UN APZĪMĒJUMI

$\frac{\Delta R}{R_{O(\infty)}}$ – relatīvā elektriskās pretestības izmaiņa laikā t , kad t tiecas uz ∞

$\frac{\Delta R}{R_{O(t)}}$ – relatīvā elektriskās pretestības izmaiņa laikā t

t_o – laika moments, kad paraugs ievietots noteiktas koncentrācijas tvaikos

σ_o – elektrovadošās fāzes vadītspēja

φ_c – kompozīta kritiskā koncentrācija

AFM – atomspēku mikroskops

BTEX – benzols, toluols, etilbenzols un ksilols

CB – grafitizētas oglekļa nanodaļiņas; oglekļa kvēpi

CNT – īsās daudzsieniņu oglekļa nanocaurulītes

DBP – dibutilftalāts

DUS – degvielas uzpildes stacija

EC – etilceluloze

EPK – elektrovadoši polimēru kompozīti

EVA – etilēna un vinilacetāta kopolimērs

EVA-CB – EVA un nanostrukturētu oglekļa kvēpu kompozīts

EVA-CNT – EVA un oglekļa nanocaurulīšu kompozīts

EVA-CNT-CB – EVA un oglekļa nanodaļiņu hibrīdkompozīts

GOS – gaistoši organiski savienojumi

He – hēlijs

MLKĻF – Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte

PCA – principiālā komponentu analīze

PEO – polietilēna oksīds

PKL – polikaprolaktāms

P-NOK – polimēra-nanostrukturēta oglekļa kompozīts

PVAc – polivinilacetāts

PVP – polivinilpirolidons

RTU – Rīgas Tehniskā universitāte

SCI – starptautiski citēti izdevumi

t – kritiskais indekss

VA – vinilacetāts

τ – relaksācijas laika konstante

A – reakciju raksturojošā parametra amplitūda

τ – reakcijas laika konstante

φ – elektrovadošās fāzes tilpuma daļa

DARBA VISPĀRĒJS RAKSTUROJUMS

Ievads

Viens no aktuālākajiem zinātnes virzieniem ir materiālu un metožu izstrāde gaistošo organisko savienojumu (GOS) noteikšanai [1–5]. Tie ir sastopami gan ikdienas tīrīšanas līdzekļos, gan pārtikas ražošanā, degvielā un citos ražošanas un pārstrādes procesos, un tā rezultātā cilvēki viegli nokļūst šo vielu ietekmē, tādējādi pakļaujot savu veselību un pat dzīvību nopietniem draudiem. Lai novērstu šāda veida GOS un to tvaiku noplūdi, veic gaisa paraugu analīzes, izmantojot analītiskās metodes, piemēram, gāzu hromatogrāfiju, kas ir laikietilpīga un nepieciešams apmācīts personāls analīžu veikšanai. Sensoru un iekārtu, kas spētu detektēt GOS un to tvaikus jebkurā vietā ātri un precīzi, praktiski nav. Precīzākās ir jau iepriekš minētās statiskās iekārtas, kur šķidruma vai gāzes paraugs jānogādā līdz iekārtai. Toties pārnēsājamās (mobilās) ierīces parasti nav tik precīzas un bieži vien var noteikt vielas koncentrāciju gaisā, ja pētāmo vielu ievada manuāli.

Perspektīvi materiāli pārvietojamiem, precīziem un selektīviem sensoriem ir polimēru kompozīti, kas veidoti no polimēra matricas un nanoizmēra pildvielās. Šāda veida materiāli, salīdzinot ar metālu oksīdu sensoriem (ir nepieciešamas paaugstinātas temperatūras), neprasa papildu sildīšanu, jo tie darbojas istabas temperatūrā. Ar polimēru kompozītiem ir iespējams panākt plašu jutības diapazonu, izvēloties atbilstošu polimēra matricu. Ir ļoti svarīgi izveidot sensorus ar dažādu GOS tvaiku selektivitāti un salīdzinoši ātru veidu, kā šo selektivitāti novērtēt.

Šis promocijas darbs veltīts polimēra-nanostrukturēta oglekļa kompozīta (P-NOK) izstrādei GOS un degvielas tvaiku detektēšanai. Ir novērtēta dažāda kompozītu pagatavošanas metodikas ietekme uz kompozītu GOS tvaiku sensorefektu, kā arī novērtēta temperatūras ietekme un izveidotā kompozīta GOS tvaiku selektivitāte.

Darba mērķis

Izstrādāt polimēra-nanostrukturēta oglekļa kompozītu GOS un degvielas tvaiku detektēšanai, novērtējot gan pildvielas, gan kompozīta pagatavošanas ietekmi uz GOS tvaiku sensorefektu, pārbaudīt temperatūras ietekmi uz GOS tvaiku sensorefektu.

Darba uzdevumi

1. Izstrādāt P-NOK.
2. Noteikt elektrovadošās pildvielas ietekmi uz GOS tvaiku sensorefektu (tai skaitā – arī hibrīdo kompozītu izstrāde).
3. Novērtēt kompozīta kārtiņas uzklāšanas metodes ietekmi uz GOS tvaiku sensorefektu.
4. Novērtēt rotācijas ātruma (ja paraugu izgatavošanai izmanto uzklāšanu rotējot) ietekmi uz GOS tvaiku sensorefektu.
5. Noteikt substrāta izvēles ietekmi uz GOS tvaiku sensorefektu.

6. Novērtēt nanodaļiņu orientācijas pakāpi (anizotropiju), izmantojot maiņspriegumu un līdzspriegumu, kā arī noteikt orientācijas ietekmi uz GOS tvaiku sensorefektu.
7. Noteikt temperatūras ietekmi uz GOS tvaiku sensorefektu.
8. P-NOK degvielas tvaiku sensorefekta pārbaude un rezultātu analīze.
9. Principiālās komponentu analīzes (PCA) izmantošana, lai noskaidrotu GOS tvaiku selektivitāti.

Darba zinātniskā novitāte

- o Izmantojot PCA, pierādīts, ka P-NOK spēj izšķirt dažādu GOS tvaikus neatkarīgi no to koncentrācijas.
- o P-NOK uzrāda sensorefekta izmaiņas, mainoties dīzeļdegvielas pamata sastāvam, kas ļauj detektēt atšķirīgus sensorefektus dīzeļdegvielās ar atšķirīgu ķīmisko sastāvu.

Darba praktiskā nozīme

Izstrādāti jauni ražošanā un tautsaimniecībā izmantojami polimēra-nanostrukturēta oglekļa kompozīti, kas uzrāda augstu GOS tvaiku sensorefektu un ir selektīvi. Izstrādāto kompozītu ir iespējams izmantot tālākai izpētei, lai to varētu lietot degvielas tvaiku kvalitātes kontrolē.

Darba sastāvs un apjoms

Promocijas darbs ir uzrakstīts latviešu valodā, tajā ir ievads, trīs galvenās nodaļas, secinājumi, literatūras saraksts, trīs pielikumi, 65 attēli. Kopā darbā ir 100 lappušu, ir izmantots 151 literatūras avots.

Darba aprobācija un publikācijas

Promocijas darba rezultāti publicēti sešos rakstos, no kuriem četri ir SCOPUS un *Web of Science* citēti raksti. Darba rezultāti prezentēti 24 vietējās un starptautiskās konferencēs.

AIZSTĀVAMĀS TĒZES

1. No visiem izgatavotajiem EVA un dažādu oglekļa alotropu kompozītiem vislielākā relatīvās elektriskās pretestības izmaiņa piemīt EVA-CB (etilēna un vinilacetāta kopolimēra un nanostrukturētu oglekļa kvēpu kompozīts), un tas skaidrojams ar oglekļa kvēpu lielāku kustīgumu un viendabīgāku dispersiju matricā salīdzinājumā ar oglekļa nanocaurulītēm.
2. Oglekļa kvēpu dispersijas un sakārtošanās pakāpe polimēra matricā ievērojami ietekmē P-NOK sensorefektu, kas ir pierādīts, izmantojot dažādas izgatavošanas metodes.
3. EVA-CB uzrāda atšķirīgu sensorefektu dažādu gaistošo organisko savienojumu tvaikiem. Apstrādājot iegūtos sensorefekta datus ar principiālo komponentu analīzi, ir iespējams novērtēt EVA-CB sensorefekta selektivitāti.
4. Salīdzinot ar gāzu hromatogrāfijas rezultātiem, pierādīts, ka ar EVA un nanostrukturēta oglekļa kvēpu kompozīta sensora eksperimentālajām izstrādnēm ir iespējams izšķirt dažādus dīzeļdegvielas tvaikus atkarībā no to ķīmiskā sastāva.

DARBA SATURS

Literatūras apskats

Literatūras apskatā galvenokārt analizētas GOS tvaiku detektēšanas iespējas un aplūkoti zināmo sensoru darbības mehānismi. Literatūras apskata sākumā novērtēta GOS un to tvaiku bīstamība, minot arī pašreizējos gaisa kvalitātes novērojumu pasākumus un noteiktos limitus. Pat tāda ikdienišķa viela kā benzīns vai dīzeļdegviela var izrādīties veselībai kaitīga un apdraudēt pat dzīvību. Tālāk tiek iztirzāti GOS tvaiku sensori – gan eksperimentālie, gan komerciāli pieejamie, lielāko uzsvaru liekot uz elektrovadošiem polimēru kompozītiem (EPK), ko var izmantot par sensormateriāliem degvielas un citu GOS tvaiku detektēšanai. EPK sensormateriāliem nonākot GOS tvaikos, to pretestība izmainās, pamatojoties uz lādiņnesēju tuneļefektu, kas ir kvantu fizikas parādība [6–11]. Polimēru kompozītos par matricām un pildvielām var izmantot dažādus materiālus, piemēram, par matricas materiāliem var izmantot dažādus polimērus: PEO (polietilēna oksīds), EVA (etilēna un vinilacetāta kopolimērs), PKL (polikaprolaktāms), EC (etilceluloze), PVAc (polivinilacetāts) un arī tādus sarežģītus kopolimērus, kā *poly(vinyl butyral)-co-vinyl alcohol-co-vinyl acetate* [12, 13]. Ir iespējams izmantot arī elektrovadošus polimērus, piemēram, PVP (polivinilpirolidons) [14, 15]. Populāras pildvielas ir oglekļa daļiņas dažādos alotropiskos veidos. Literatūras apskatā aprakstīti dažādi kompozītu izgatavošanas veidi un paņēmieni un to ietekme uz GOS tvaiku sensorefektu. Dots arī EPK sensorefekta teorētiskais izklāsts un, balstoties uz perkolācijas teoriju un tuneļstrāvām, izstrādātā sensorefekta teorija. Šajā skaidrojumā nozīmīgu ieguldījumu ir devis *I. Balberg* [5, 16], kurš konstatēja, ka starp divām blakus esošām daļiņām (arī agregātiem un aglomerātiem) pastāv pietiekami plāns (mazāks par 1,2 nm) polimēra slānis, kurā var eksistēt tuneļstrāvas. Arī Māra Knites vadībā [1, 2] veiktajos eksperimentos pētīti kompozīti, un iegūtie rezultāti norāda, ka ar tuneļstrāvu modeli var aprakstīt mazas kompozīta deformācijas $\Delta l/l_0 < 0,1$. Toties lielāku deformāciju gadījumā tuneļstrāvu izslēgšanās dēļ samazinās elektrovadošo kanālu skaits. Pamatojoties uz šo teoriju, M. Knite ar kolēģiem [2] izpēta un teorētiski apraksta ķīmisko sensorefektu, ko izraisa GOS tvaiku molekulu difundēšana pētāmajā paraugā. Relatīvās elektriskās pretestības izmaiņas dabu atkarībā no laika izskaidro *G. Lee* ar kolēģiem savā rakstā par grafēna ķīmiskajiem sensoriem [17]. Šeit tiek pausts viedoklis, ka GOS tvaiku molekulu difundēšanu pētāmajā paraugā var aprakstīt ar divu eksponenšu vienādojumu. Tas sasaucas ar *G. Šakales* promocijas darbā [18] minēto par relaksācijas laika aprakstīšanu ar divu eksponenšu summu. Abi autori norāda, ka tvaiku molekulas desorbējas gan no virsējiem slāņiem (kas notiek daudzas reizes straujāk), gan no dziļākiem slāņiem (kas norit ilgākā laika periodā).

Literatūras apskata pēdējā nodaļa veltīta degvielas raksturošanai un degvielas detektoru aplūkošanai. Kā jau iepriekš minēts, komerciālie GOS tvaiku sensori nav spējīgi detektēt GOS tvaikus ātri, precīzi, lēti un mobili. Tas pats ir attiecināms uz degvielas tvaikiem.

No literatūras apskata var secināt, ka ir jāizveido polimēra un elektrovadošas pildvielas kompozīti, ņemot vērā pildvielas ietekmi uz sensorefekta jutību un selektivitāti. Viens no darba uzdevumiem ir izpētīt kompozīta kārtiņas uzklāšanas metodes un substrāta izvēles ietekmi uz

GOS tvaiku sensorefektu. Jāpārbauda arī *G. Lee* piedāvātā sensorefakta jutīguma modeļa izmantošanas iespējas promocijas darbā izgatavotajiem sensoru paraugiem. Eksperimentālajā daļā aprakstīta ārējā elektriskajā laukā sakārtotu P-NOK ieguve un izpēte, degvielas tvaiku sensorefakta izpēte un GOS tvaiku selektivitātes izpēte.

Metodiskā daļa

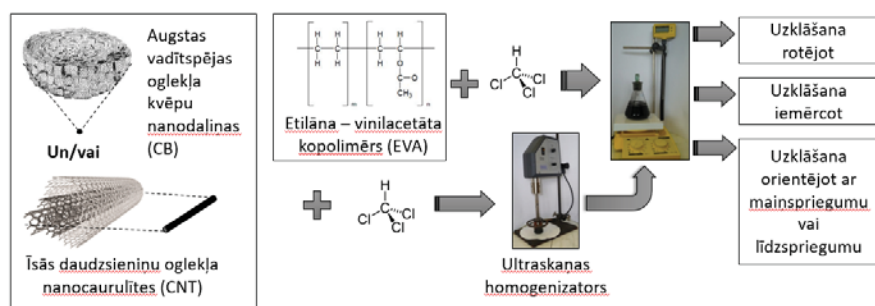
Šajā darbā par matricas materiālu izmanto EVA (*Sigma Aldrich*), kam etilēna daļa ir nepolāra un vinilacetāta – polāra. Balstoties uz iepriekšēju izpēti, izvēlēts EVA ar 40 % vinilacetāta (VA). Šī iesaistīta daļa uz EVA bāzēti EPK ir spējīgi detektēt gan polārus, gan nepolārus GOS.

Izmantojot EVA kopolimēru, izveidoti trīs dažādi sastāvi, kur par elektrovadošām pildvielām izmantotas grafitizētas oglekļa nanodaļiņas un īsās daudzsieniņu oglekļa nanocaurulītes. Trešā sastāva izgatavošanai izmantotas abas minētās nanopildvielas.

Pirmā kompozītmateriāla (EVA-CB) izveidē par elektrovadošu pildvielu izmanto grafitizētas oglekļa nanodaļiņas (CB) PRINTEX XE-2 ar vidējo daļiņu izmēru 30 nm. Daļiņu īpatnējā virsma: 950m²/g, DBP (dibutilftalāta) absorbcija: 380ml/100g. PRINTEX XE-2 ir augstas vadāmības ogleklis, tas daudzviet izmantots elektrovadošu elastomēru iegūšanai.

Otrā veida kompozītmateriāla (EVA-CNT) izveidē par elektrovadošu pildvielu izmanto īsās daudzsieniņu oglekļa nanocaurulītes (CNT), kas iegādātas no *CheapTubes*; nanocaurulīšu ārējais diametrs ir 50–80 nm, iekšējais diametrs ir 5–15 nm, garums 0,5–2 μm. CNT īpatnējā virsma ir 40 m²/g, elektriskā vadāmība ir 100 S/m.

Trešā kompozītmateriāla izveidē izmantotas abas iepriekš minētās pildvielas (gan CB, gan CNT), kas disperģētas etilēna-vinilacetāta kopolimēra matricā, tādējādi veidojot nanostrukturētu hibrīdkompozītu.



1. att. EVA-CB, EVA-CNT un EVA-CB-CNT izgatavošanas shēma. Shēmā izmantoti attēli no [19, 20].

Visi trīs kompozīti iegūti pēc 1. attēlā redzamās shēmas. Elektrovadošās pildvielas sajaukšana ar hloroformu notiek, izmantojot ultraskaņas homogenizatoru, pēc tam šo maisījumu pievieno polimēra šķīdumam hloroformā, kas iegūts, maisot ar magnētisko maisītāju

divas stundas. Kopējais maisījumu maisa ar magnētisko maisītāju vēl divas stundas. Pēc tam notiek maisījuma uzklāšana uz pamatnes un hloroforma iztvaicēšana.

Metodiskajā daļā ir sīkāk aprakstītas darbā izmantotās pamatnes (substrāti), kompozītu izgatavošanas un pētīšanas procesā izmantotās iekārtas.

Eksperimentālā daļa

Eksperimentālās daļas pirmajā nodaļā “Polimēra – nanostrukturēta oglekļa kompozīta raksturojums” aprakstīts un pētīts nanodaļiņu izvietojums polimēra matricā, kā arī noteikts perkolācijas sliekšnis un kritiskā koncentrācija. Saskaņā ar statistiskās perkolācijas teoriju kompozīta elektrisko vadāmību apraksta ar vienādojumu:

$$\sigma = \sigma_o |\varphi - \varphi_c|^t, \quad (1.1)$$

kur σ_o – elektrovadošās fāzes vadītspēja;

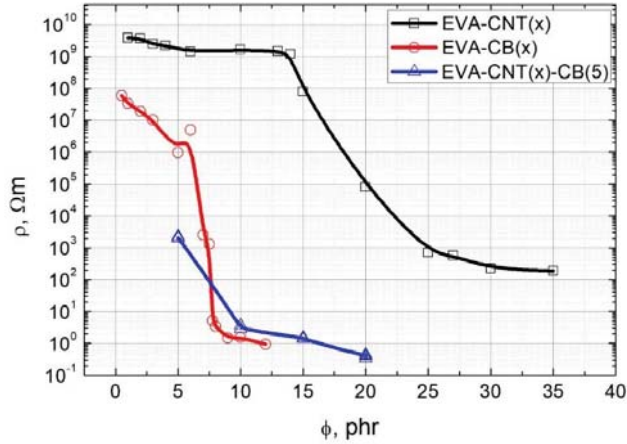
φ_c – kompozīta kritiskā koncentrācija;

φ – elektrovadošās fāzes tilpuma daļa;

t – kritiskais indekss, kas raksturo izveidotā elektrovadošā tīkla īpatnības [21].

Statistiskās perkolācijas mērogošanas likums paredz vienādojuma (1.1) logaritmēšanu un φ_c vērtības meklēšanu, līdz iegūtos datus vislabāk apraksta lineārā funkcija. Par visoptimālāko eksperimentālo datu piemērošanu ar lineāru funkciju uzskata gadījumu, kad tiek sasniegts visaugstākais R^2 . 2. attēlā var redzēt visu izgatavoto kompozītu elektrovadāmību raksturojošās perkolācijas līknes. EVA-CB kompozītu kritiskā koncentrācija ir 3 masas daļas, un EVA-CNT tā ir 13 masas daļas. Perkolācijas kritiskās koncentrācijas iegūtas un aprakstītas jau autores maģistra darbā. Perkolācijas kritiskajai koncentrācijai tuvākais nomērāmais (iekārtas augšējais pretestības limits 100 MΩ) sastāvs EVA-CB gadījumā ir kompozīts ar 7,75 masas daļām, un EVA-CNT tas ir kompozīts ar 30 masas daļām, kas arī izmantoti turpmākajos pētījumos.

Eksperimentālās daļas 2. nodaļa “Polimēra – nanostrukturēta oglekļa kompozīta sensorefekts” ir iedalīta vairākās apakšnodaļās, kas apraksta sensorefektu, tā atkarību no izmantotajiem materiāliem, dažādu GOS tvaiku sensorefektu un to selektivitāti, kā arī apkopo pētījumus par degvielas tvaiku detektēšanu gaisā. Šīs nodaļas pirmajā apakšnodaļā izklāstīts sensorefekta pamatprincips un eksperimentālo datu pielīdzināšana teorētiskajām formulām. Šajā darbā pētītajam sensorefektam ir trīs stadijas: pirmā, kad paraugs atrodas neitrālā vidē, otrā, kad tiek pakļauts GOS tvaiku ietekmei (fiksētu laika periodu), un pēdējā, kad paraugs atkal atrodas neitrālā vidē, lai tas relaksētos.



2. att. EVA-CB, EVA-CNT un EVA-CB-CNT perkolācijas sliekšņi.

Posmu, kad paraugs atrodas GOS tvaiku ietekmē, *G. Lee* [17] ar kolēģiem piedāvā aprakstīt šādi:

$$(jutība) = A_f \left(1 - e^{-\frac{t-t_o}{\tau_f}} \right) + A_s \left(1 - e^{-\frac{t-t_o}{\tau_s}} \right), \quad (1.2)$$

kur A – reakciju raksturojošā parametra amplitūda;

t_o – laika moments, kad paraugs ievietots noteiktas koncentrācijas tvaikos;

τ – reakcijas laika konstante.

Stadiju, kad tiek pievadīti GOS tvaiki, var iedalīt divās daļās: ātrās (formulā (1.2) ar indeksu f) un lēnas reakcijas (ar indeksu s) reģionos. Kad tvaiku molekulas adsorbējas uz virsmas un difundē virsējos parauga slāņos, tas uzskatāms par ātrās reakcijas stadiju. Kad notiek tvaiku molekulu difundēšana dziļākajos parauga slāņos, tas uzskatāms par lēnas reakcijas stadiju. Pie līdzīga secinājuma savā promocijas darbā [18] un 2010. gada rakstā [22] nonāca *G. Šakale*, pētot sensorefekta relaksācijas sakarības. *G. Šakale* piedāvā iegūtos elektriskās pretestības relaksācijas datus aprakstīt ar vienādojumu:

$$\frac{\Delta R}{R_o(t)} = \frac{\Delta R}{R_o(\infty)} + A e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (1.3)$$

kur $\frac{\Delta R}{R_o(t)}$ – relatīvā elektriskās pretestības izmaiņa laikā t (kas šajā darbā kopumā tiek dēvēts par sensorefektu, bet *G. Lee* darbā par jutīgumu);

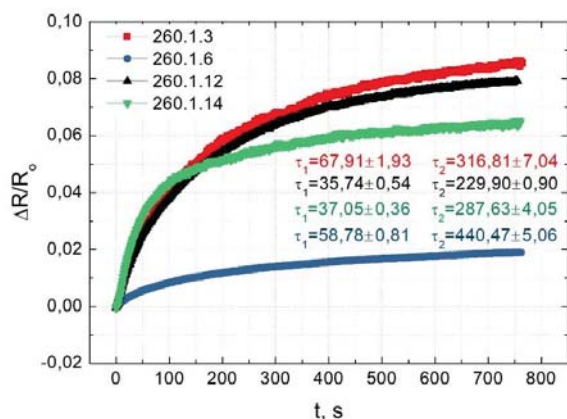
$\frac{\Delta R}{R_o(\infty)}$ – relatīvā elektriskās pretestības izmaiņa laikā t , kad t tiecas uz ∞ ;

τ – relaksācijas laika konstante;

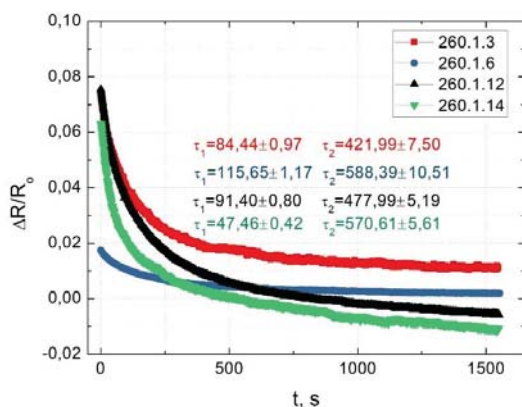
A – reakciju raksturojošā parametra amplitūda.

Jāatzīmē, ka abi minētie autori neprecīzi definē sensorefekta jutību, jo formulās nav tvaiku masas vai koncentrācijas, kas izraisa relatīvās pretestības izmaiņu. Vienādojumā var būt arī divas eksponentes, atkarībā no tā, vai sensorefekta uzņemšanas laikā pētāmajā paraugā tvaiku molekulas difundē iekšā virsējos slāņos vai arī dziļākajos. Ja tvaiku molekulas nonāk arī dziļākajos parauga slāņos, relaksācijas process būs divu eksponentu process tāpat kā tvaiku difundēšanas process. Šo skaidrojumu ir iespējams papildināt, izmantojot masas izmaiņas.

3. un 4. attēlā redzama eksperimentāli iegūto datu pielīdzināšana iepriekš minētajām formulām, izmantojot divas eksponentes.



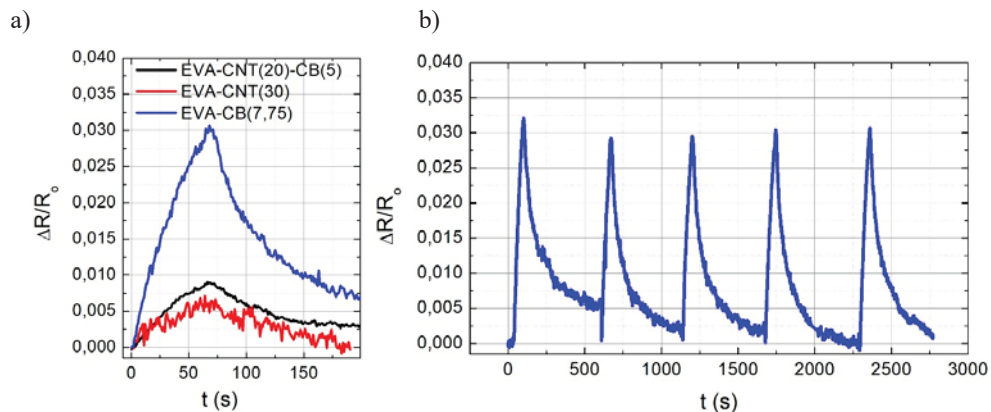
3. att. Sensorefekta 2. posms, aprakstīts ar formulu (1.2).



4. att. Sensorefekta 3. posms, aprakstīts ar formulu (1.3).

Promocijas darba nākamajā apakšnodaļā aprakstīta dažādu kompozītu sastāvu izveide, kā pildvielu izmantojot gan CB un CNT atsevišķi, gan pildvielu CNT un CB maisījumu, tādā veidā izveidojot hibrīdos kompozītus. Visos kompozītu sastāvos par matricas materiālu izmantots

EVA. Kompozīti, kuru sastāvā bija CNT un CB, ir pētīti jau autores bakalaura un maģistra darbos, tādēļ šajā nodaļā plašāk ir aplūkoti hibrīdie kompozīti un to darbība, salīdzinot ar iepriekš izgatavotajiem kompozītiem.

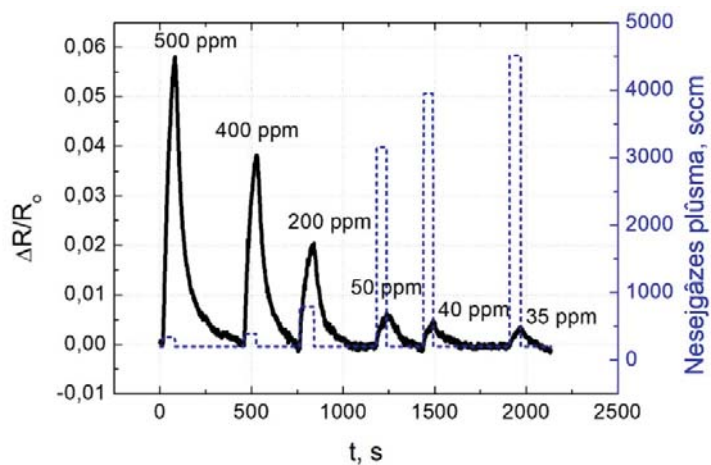


5. att. EVA-CB, EVA-CNT un EVA-CB-CNT relatīvās elektriskās pretestības izmaiņa toluola (400 ppm) tvaikos (a) un EVA-CB relatīvās elektriskās pretestības izmaiņa toluola (400 ppm) tvaikos (b). Ekspozīcijas laiks tvaikos – 60 sekundes.

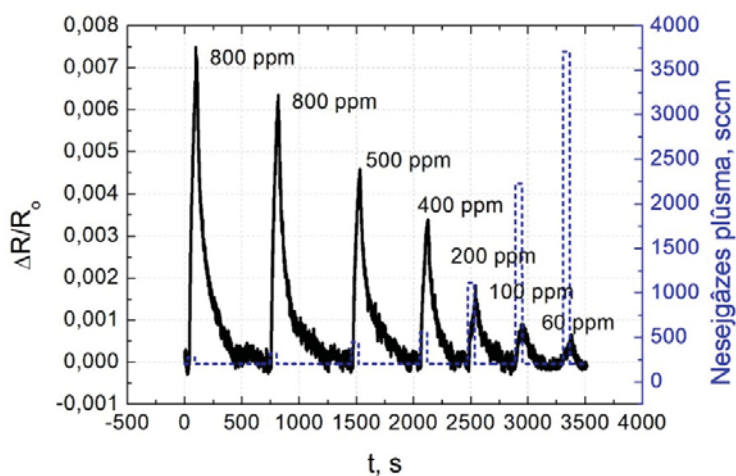
5. attēlā skaidri redzams, ka, izveidojot hibrīdos kompozītus, neiegūst lielākas relatīvās elektriskās pretestības izmaiņas kā kompozītiem, kuru sastāvā ir CB nanodaļiņas. Hibrīdo kompozītu pētīšana ir apgrūtināta to augsto sākuma pretestību dēļ. Hibrīdo kompozītu sākuma pretestības ir, sākot no 0,20 M Ω līdz pat 55 M Ω , un sastāvam ar 5 masas daļām CB un 5 masas daļām CNT paraugu pretestība ir krietni virs 100 M Ω . Tālāk darbā pētīts EVA-CB sastāvs ar 7,75 masas daļām CB, kas arī uzrāda vislielāko izmērāmo relatīvās elektriskās pretestības izmaiņu.

Jau autores bakalaura darbā noskaidrots, ka EVA-CB uzrāda lielāku relatīvās elektriskās pretestības izmaiņu nepolāros GOS tvaikos un mazāku izmaiņu polāros GOS tvaikos. Šajā darbā pētītas četras populārākās vielas benzols, toluols, etilbenzols un m-ksilols, ko saīsināti dēvē par BTEX (*benzene, toluene, ethylbenzene and xylene*). BTEX (šajā darbā tiks izmantots tieši m-ksilols) ir bieži satopamas vielas degvielās un to tvaikos. Tāpat jāpiemin, ka benzols ir veselībai kaitīga viela, kuras daudzums degvielās tiek ierobežots līdz 1 %. Sensofektī šo četru vielu tvaikos redzami 6. un 7. attēlā, kur benzola un toluola tvaiku sensofektī mērīti ar *Kin-Tex FlexStream* automatizēto gāzu ģenerēšanas iekārtu, tāpēc tur norādīta arī nesējgāzes plūsma, kas mērāma standarta kubikcentimetros (sccm). Attiecīgi, palielinoties nesējgāzes plūsmai, samazinās GOS tvaiku koncentrācija paraugu mērīšanas kamerā, tādējādi ir iespējams iegūt dažādas GOS tvaiku koncentrācijas.

a) Toluols.

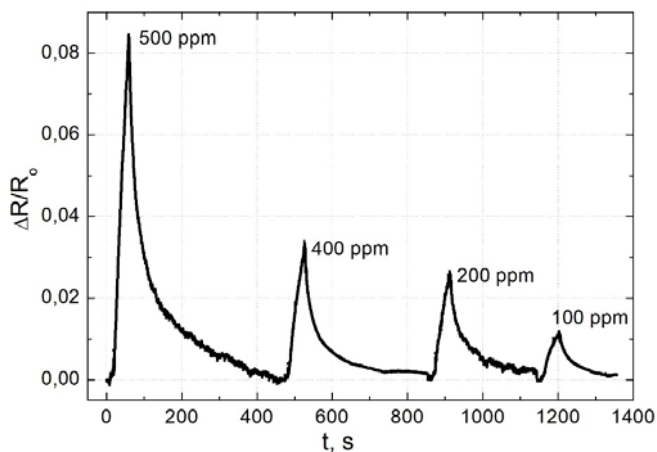


b) Benzols.

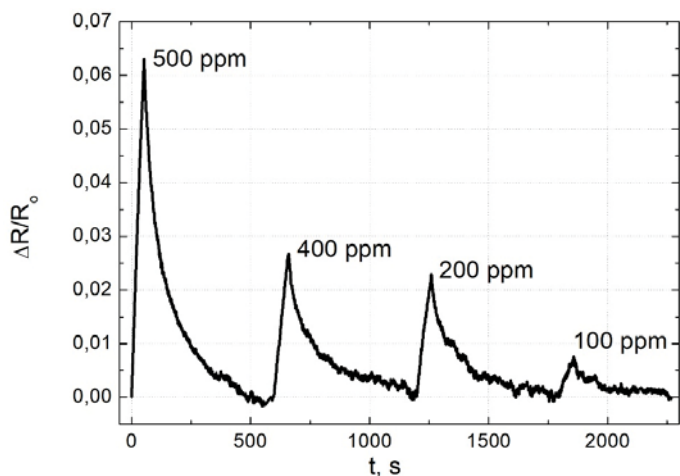


6. att. EVA-CB (7,75 masas daļas) relatīvās elektriskās pretestības izmaiņa (60 sekundes) atkarībā no laika (a) toluola un (b) benzola tvaikos dažādās tvaiku koncentrācijās.

a) Etilbenzols.



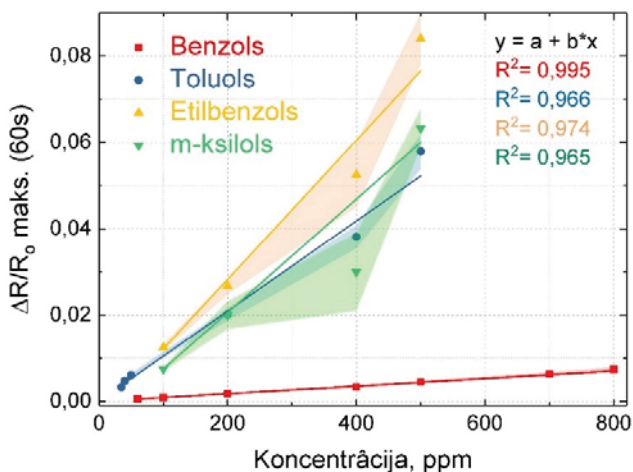
b) m-ksilols.



7. att. EVA-CB (7,75 masas daļas) relatīvās elektriskās pretestības izmaiņa (60 sekundes) atkarībā no laika (a) etilbenzola un (b) m-ksilola tvaikos dažādās tvaiku koncentrācijās.

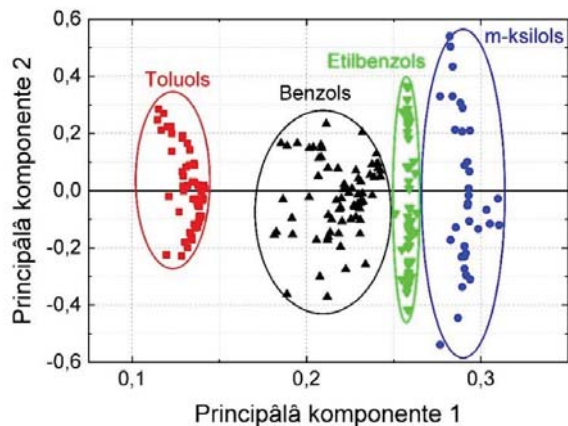
Savukārt 7. attēlā redzamie rezultāti iegūti bez gāzu ģenerēšanas iekārtas. Noteikta GOS tvaiku koncentrācija iegūta noslēgtā traukā (eksikatorā), iztvaicējot konkrētu vielas daudzumu, lai iegūtu atbilstošo koncentrāciju. 6. un 7. attēlā redzams, ka BTEX tvaikos relatīvās elektriskās pretestības izmaiņa palielinās, palielinot koncentrāciju. Salīdzinot maksimālās elektriskās pretestības vērtību pie katras koncentrācijas visiem BTEX tvaikiem, iegūst 8. attēlā redzamo sakarību, kur redzams, ka, palielinot BTEX tvaiku koncentrāciju, EVA-CB sensorefekts lineāri pieaug. Tāpat visiem pārbaudītajiem GOS tvaiku sensorefektiem veikti

atkārtojamības testi, kur noskaidrots, ka tie ir atkārtojami lietojami, proti, to relatīvās elektriskās pretestības izmaiņas ir vienādas, veicot pat vairākus mērījumus pēc kārtas.



8. att. EVA-CB (7,75 masas daļas) a) maksimālās relatīvās elektriskās pretestības vērtība pēc 60 sekundēm atkarībā no tvaiku koncentrācijas (60 sekundes tvaikos).

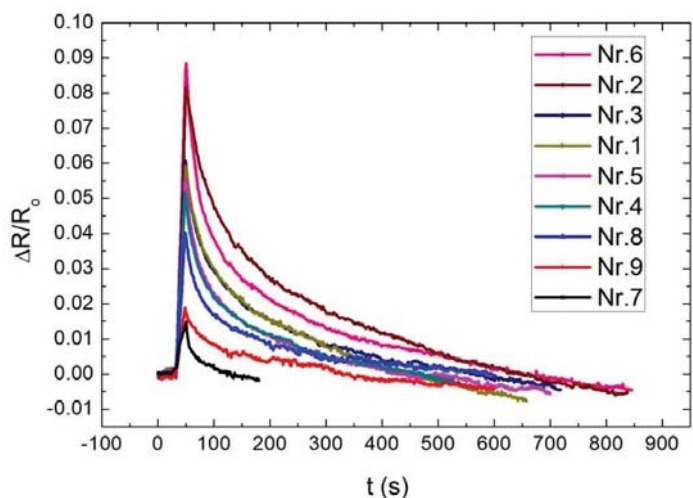
Promocijas darbā noteikta mazākā izšķiramā koncentrācija, veicot sensorefekta mērījumus, kur, analizējot iegūtos sensorefektus toluola tvaikos, secināts, ka viegli ir izšķirt koncentrācijas ar 15 ppm starpību, piemēram, 35 ppm un 50 ppm. Visu nomērīto sensorefektu dati tika apkopoti, izmantojot principiālo komponentu analīzi (PCA). PCA pēc būtības ir datu reducēšanas tehnika, kur iegūtos datus iespējams reducēt līdz pat divām matemātiski iegūtām principiālajām komponentēm. Pirmā principiālā komponente ir lineāro mainīgo kombinācija, kas uzskaita cik vien iespējams daudz kopējo neatbilstību. Otrā principiālā komponente ir lineāro mainīgo kombinācija, un tai ir maksimālā neatbilstība starp visām šāda veida kombinācijām [23]. 9. attēlā ir redzami BTEX tvaiku sensorefekti, kas apstrādāti ar PCA pie dažādām koncentrācijām. Datu apstrāde ar šo metodi ļauj izšķirt dažādu vielu tvaikus vienu no otra, tādējādi ļaujot identificēt pētāmās vielas tvaikus.



9. att. EVA-CB (7,75 masas daļas) sensorefekts dažādos GOS pie dažādām koncentrācijām, mērījumi apstrādāti ar PCA.

Nākamā apakšnodaļa “Degvielu tvaiku detektēšana” apraksta izgatavoto paraugu izmantošanas iespējas degvielas tvaiku detektēšanā. Jau autores maģistra darbā noskaidrots, ka EVA-CB kompozīts ir spējīgs noteikt benzīna pamatsastāva izmaiņas. Lai turpinātu šo pētījumu, benzīnam pievienots papildu benzols un toluols, lai noskaidrotu, kā tas ietekmēs GOS tvaiku sensorefektu. Eksperimentos noskaidrots, ka benzīnam, pievienojot klāt toluolu, GOS tvaiku sensorefekts samazinās, tas pats novērots benzola pievienošanas gadījumā. Šie rezultāti norāda, ka, degvielai pievienojot papildu toluolu vai benzolu, nav iespējams uzlabot GOS tvaiku sensorefektu.

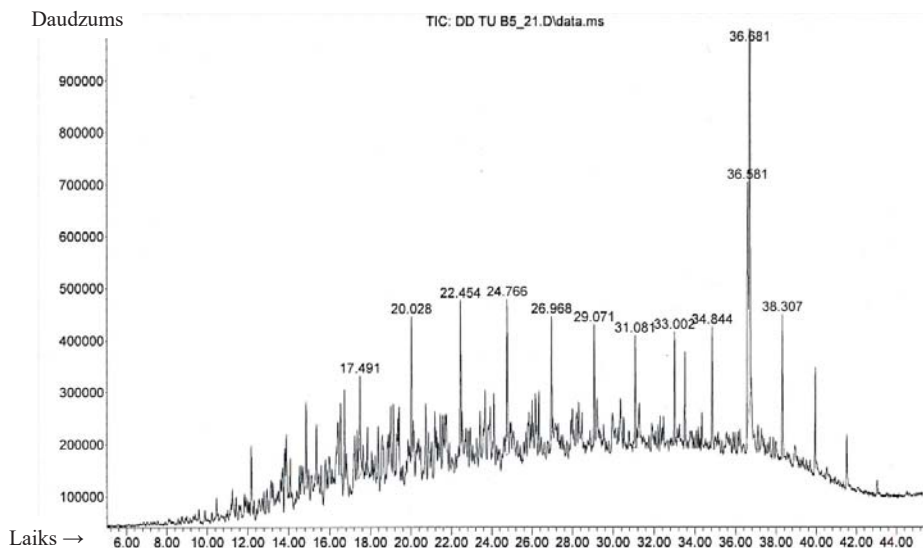
Tālākai degvielas izpētei paņemti septiņi vienādas markas dīzeļdegvielas paraugi no dažādām degvielas uzpildes stacijām (DUS). Kā redzams 10. attēlā, vislielāko sensorefektu uzrāda paraugs Nr. 6, vismazāko – paraugs Nr. 7, kas ir tīra biodīzeļdegviela. Tāpat jāpiemin, ka paraugs Nr. 9 ir dīzeļdegviela ar 5 % biodīzeļdegvielas piedevu. Pārējie paraugi ir vienas markas dīzeļdegviela.



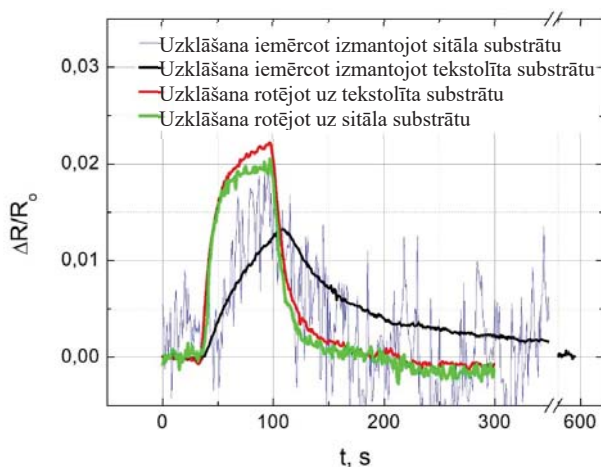
10. att. EVA-CB (7,75 masas daļas) relatīvās elektriskās pretestības izmaiņa dīzeļdegvielas tvaikos (15 sek.; 12,172 ml/l), izmantojot dažādus dīzeļdegvielas paraugus.

Lai varētu izskaidrot iegūtos rezultātus, Valsts tiesu ekspertīzu birojā uzņemtas gāzu hromatogrammas, izmantojot *Agilent GC/MS* sistēmu, kas ietver: *Agilent Technologies 6890N Network GC System* un *Agilent Technologies 5975B inert XL EI/CI MSD*. Nesējgāze ir He, sākuma temperatūra 40 °C, beigu temperatūra 290 °C, sildīšanas ātrums 10 °C/min. 11. attēlā redzama gāzu hromatogramma dīzeļdegvielai ar 5 % biodīzeļdegvielas, pārējo dīzeļdegvielu hromatogrammas redzamas promocijas darba 8.3. pielikumā.

Izvērtējot iegūtos hromatogrammu rezultātus un apkopojot tos, konstatēts, ka, samazinoties garo ogļūdeņražu molekulu skaitam un palielinoties īso molekulu skaitam dīzeļdegvielas sastāvā, palielinās arī EVA-CB relatīvās elektriskās pretestības izmaiņa dīzeļdegvielas tvaikos. No tā var secināt, ka GOS tvaiku sensorefektu ietekmē dīzeļdegvielas pamatsastāva izmaiņas, šajā gadījumā, ogļūdeņražu ķēžu garumu. Tomēr jāpiemin, ka, salīdzinot ar benzīna sastāva izmaiņām, kas apskatītas autores maģistra darbā, dīzeļdegvielas sastāvā ir daudz vielu mazos daudzumos. Turklāt šīs vielas – pat vienas markas dīzeļdegvielā vienā DUS ķēdē – var krasi atšķirties, kas apgrūtina dīzeļdegvielas tvaiku sensorefekta skaidrošanu un sensorefekta izmaiņu pamatošanu.



11. att. Gāzu hromatogramma dīzeļdegvielai ar 5 % biodīzeļdegvielās.



12. att. EVA-CB (7,75 masas daļas) relatīvās elektriskās pretestības izmaiņa (60 sekundes) atkarībā no laika 500 ppm toluola tvaikos.

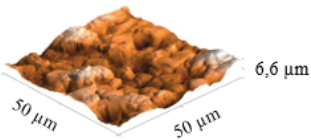
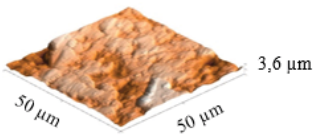
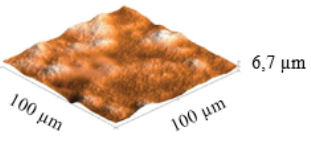
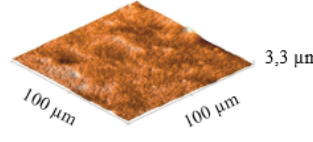
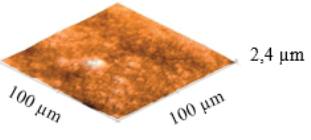
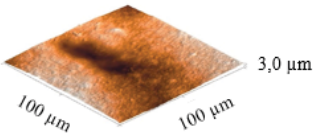
Promocijas darba nodaļa “Polimēra – nanostrukturēta oglekļa kompozīta sensorefektu ietekmējošie faktori” veltīta sensorefakta izmaiņu skaidrošanai, kas rodas, mainot tā ieguves un izstrādes materiālus vai procesus. Iepriekšējos pētījumos jau noskaidrots, ka sensorefektu ietekmē gan kompozīta sastāvdaļu, gan sastāvdaļu koncentrāciju izvēle. Tāpat noskaidrots, ka kompozīta kārtiņas biezums ietekmē sensorefektu. Pirmās pētītas un salīdzinātas dažādas kompozīta uzklāšanas metodes uz substrāta. 12. attēlā redzama relatīvās elektriskās pretestības

izmaiņa laikā dažādi izgatavotiem EVA-CB (7,75) paraugiem. Lielākā relatīvās elektriskās pretestības izmaiņa vērojama paraugos, kas izgatavoti, izmantojot kompozīta uzklāšanu ar rotācijas palīdzību. Ievērojami zemāka relatīvās elektriskās pretestības izmaiņa vērojama paraugiem, kas iegūti ar iemērķšanas metodi. Šeit ir redzams arī, kā relatīvās elektriskās pretestības izmaiņu ietekmē dažādi substrāta un elektrodu materiāli.

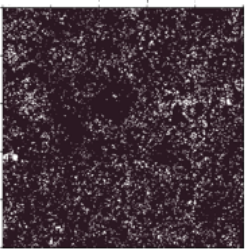
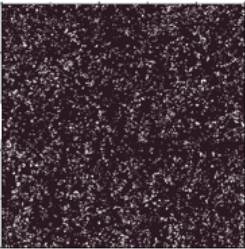
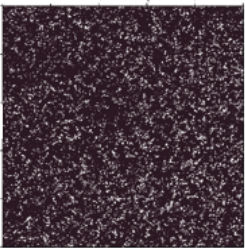
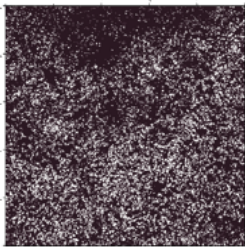
Visiem izveidotajiem paraugiem veikti sensorefekta atkārtotāmības mērījumi. Noskaidrots, ka paraugiem, kas iegūti ar iemērķšanas metodi uz tekstolīta pamatnes ar vara elektrodiem, pirmie 1–3 mērījumi ir nepieciešami, lai sensorefekts stabilizētos, bet, ja izmanto uzklāšanu ar rotācijas palīdzību, sensorefekta stabilizācijai pēc izgatavošanas ir nepieciešami 3–5 mērījumi pirms tālākas efektu pārbaudes veikšanas. Konstatēts, ka ar rotācijas metodi uzklātie paraugi ir ievērojami plānāki nekā ar iemērķšanu izgatavotie. Ja iemērķšanu veic manuāli (bez specializētām iekārtām), tad kārtiņas biezums var būt pat virs 100 μm . Abos gadījumos kompozīta kārtiņas biezumu ietekmē arī pagatavošanas laikā izmantotā šķīdinātāja daudzums jeb, citiem vārdiem sakot, kompozīta šķīduma viskozitāte.

Lai sīkāk iepazītu, kāpēc sensorefekts atšķiras, izmantojot dažādus izgatavošanas principus, veic paraugu virsmas reljefa kartēšanu ar atomspēku mikroskopu (AFM) gan tīram substrātam, gan uz substrāta uzklātam gatavam kompozītam, kā redzams 13. attēlā. AFM attēli uzņemti RTU MLĶF Tehniskās fizikas institūtā. Uzskatāmi redzams, ka tekstolīta substrāts ir daudz raupjāks par sitāla substrātu, kas nozīmē, ka kompozīta maisījums, kas uzklāts uz tekstolīta pamatnes, vairāk piekļausies izliekumiem, palielinot īpatnējās virsmas laukumu. Izmantojot sitāla pamatni (iemērķšanas metode), tiek iegūts daudz biežāks paraugs, kura adhēzija uz sitāla substrāta ir sliktāka. Sitāla substrātu izgatavo ar uzputinātiem sudraba elektrodiem, tātad arī ar elektrodiem kompozītam var būt slikta adhēzija, kas izskaidro nestabilo sensorefektu, kas redzams 12. attēlā.

Izgatavotajiem kompozītmateriāliem veikta arī uz kompozīta virsmas izejošo elektrovadošo pildvielas kanālu kartēšana ar AFM elektrovadošo zondi, kas redzama 14. attēlā. Šajā attēlā redzami četri elektrovadošo kanālu nano kartēšanas attēli, kur melnās zonas ir nevadošās polimēra daļa, baltie apgabali – elektrovadošie kanāli, ko veido vadošas oglekļa kvēpu daļiņas. Tāpat kopā ar AFM attēliem tika iegūta informācija par elektrovadošo kanālu izkliedi, izmantojot A. Bērziņas modificēto metodi šo kanālu izklijas raksturošanai [24].

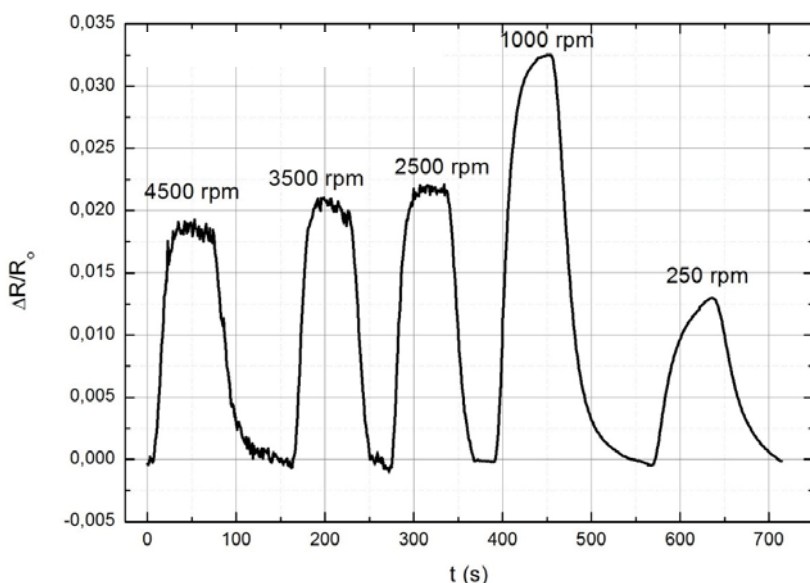
	TEKSTOLĪTA SUBSTRĀTS	SITĀLA SUBSTRĀTS
Substrāta virsma	 6,6 μm 50 μm 50 μm	 3,6 μm 50 μm 50 μm
Uzklāšana rotējot	 6,7 μm 100 μm 100 μm	 3,3 μm 100 μm 100 μm
Uzklāšana iemērcot	 2,4 μm 100 μm 100 μm	 3,0 μm 100 μm 100 μm

13. att. EVA-CB (7,75 masas daļas) virsmas reljefa nanokartēšana.

	TEKSTOLĪTA SUBSTRĀTS	SITĀLA SUBSTRĀTS
Uzklāšana rotējot		
Uzklāšana iemērcot		

14. att. EVA-CB (7,75 masas daļas) elektrovadošo kanālu nanokartēšana dažādi izgatavotiem paraugiem.

Izmantojot kompozīta šķīduma uzklāšanu ar rotācijas metodes palīdzību, jāņem vērā arī iekārtai uzstādītais rotācijas ātrums. Kā redzams 15. attēlā, izgatavojot EVA-CB kompozītus ar dažādiem rotācijas ātrumiem, ir iespējams iegūt atšķirīgu sensorefektu. Samazinot rotācijas ātrumu no (šajā gadījumā maksimālā) 4500 rpm (apgriezieniem minūtē) līdz 1000 rpm, sensorefekts palielinās, tomēr, samazinot rotācijas ātrumu vēl vairāk, sensorefekts samazinās. Tas nozīmē, ka, izmantojot ātrumu no 250 līdz 1000 rpm, efekts palielinās, palielinot rotācijas ātrumu, kas pamatojas uz biezuma izmaiņu. Tomēr, palielinot ātrumu vēl vairāk, kompozīta slāņa biezums samazinās tik daudz, ka sensorefekta pārbaudes laikā kompozīts sasniedz piesātinājumu (elektriskā pretestība nav spējīga vairāk palielināties). Lai iegūtu maksimālo relatīvās elektriskās pretestības izmaiņu, parauga izgatavošanas procesā nepieciešams izmantot optimālo (kompromisa) 1000 rpm rotācijas ātrumu. Šis piemērojams paraugiem, kur kompozīta maisījums iegūts iepriekšminētajās koncentrācijās (pie noteiktas viskozitātes).



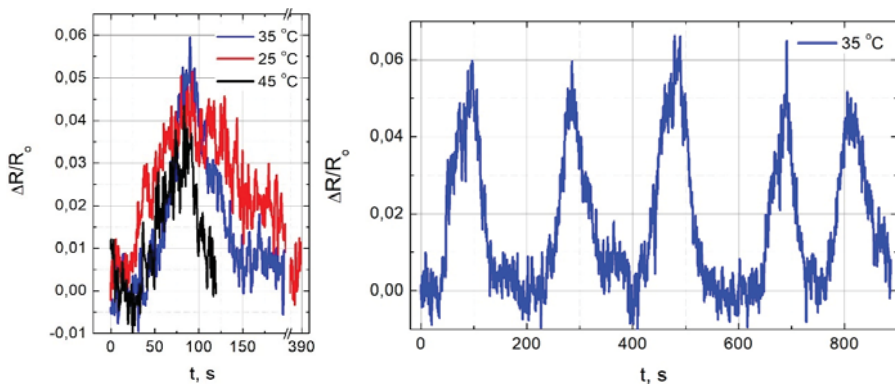
15. att. EVA-CB (7,75 masas daļas) relatīvās elektriskās pretestības izmaiņa (60 sekundes) atkarībā no laika 500 ppm toluola tvaikos, izmantojot tekstolīta substrātu.

Kā jau minēts iepriekš, palielinot rotācijas ātrumu, samazinās kompozīta slāņa biezums un palielinās kompozīta sākuma pretestība.

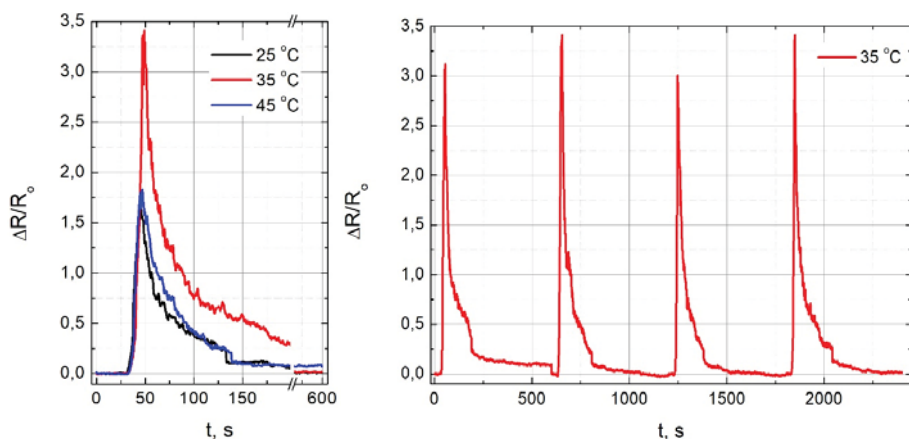
Izgatavotajiem paraugiem pētīta temperatūras ietekme uz to sensorefektu jeb relatīvās elektriskās pretestības izmaiņu. Sākumā paraugi testēti no 35 °C līdz 45 °C toluola tvaikos pie 500 ppm tvaiku koncentrācijas (16. attēls). Testējot paraugus šajā temperatūru diapazonā, nav iegūti nekādi sensorefekta uzlabojumi, vienīgi mainās relaksācijas ātrums. Tas nozīmē, ka, palielinoties temperatūrai, relatīvās elektriskās pretestības relaksācija notiek ātrāk. Tāpat jāpiemin, ka šie paraugi ir veidoti uz speciālām, apsildāmām pamatnītēm (sīkāks apraksts dots

promocijas darba metodiskajā daļā), kas šajā gadījumā ietekmē pretestības stabilitāti. To var skaidrot ar ķemjveida elektrodiem, kas ir rūpnieciski izveidoti uz pamatnītēm un atšķiras no pārējiem elektrodiem, kas izmantoti šajā darbā.

Pārbaudītas sensorefekta izmaiņas benzīna (ar oktānskaitli 95) tvaikos, palielinot temperatūru līdz 45 °C (16. attēls). Šeit redzams, ka sensorefekts ir ievērojami lielāks pie 35 °C, ko var skaidrot ar benzīna sastāva īpatnībām. Proti, benzīns sastāv no dažādām vielām ar dažādu iztvaikošanas temperatūru, ja kāda (vai vairākas) no šīm vielām pie 35 °C pastiprināti iztvaiko, tad sensorefekts attiecīgajā temperatūrā būs ievērojami augstāks.



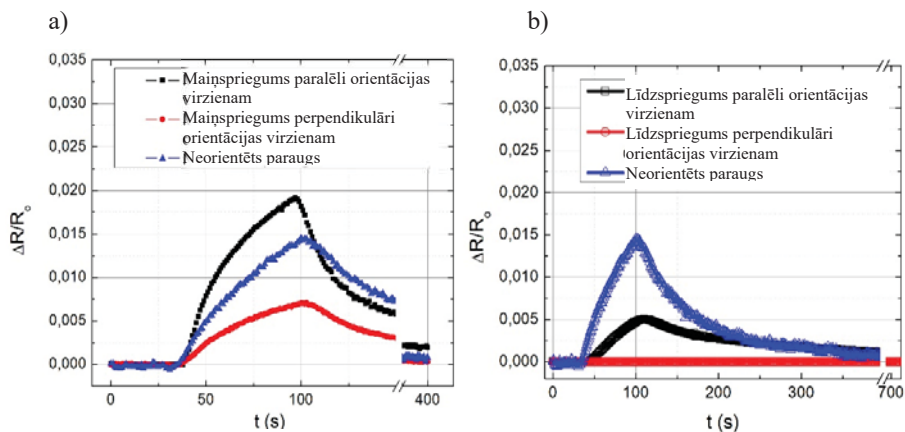
16. att. EVA-CB (7,75 masas daļas) relatīvās elektriskās pretestības izmaiņa toluola tvaikos (60 sek.; 500ppm) dažādās temperatūrās (a) un atkārtojamība (b).



17. att. EVA-CB (7,75 masas daļas) relatīvās elektriskās pretestības izmaiņa piesātinātos benzīna tvaikos (15 sek.) dažādās temperatūrās (a) un atkārtojamība (b).

Viens no promocijas darba uzdevumiem bija izpētīt, kā izmainās sensorefekts, ja paraugu izgatavošanā papildus izmantots vai nu līdzspriegums, vai maiņspriegums (veikta nanodaļiņu orientācija un sakārtošanās gar elektriskā lauka līnijām). Kā redzams 18. attēlā, izmantojot

līdzspriegumu, iegūts kompozīts, kas uzrāda efektu tad, ja vadāmība mērīta paralēli pieliktā orientējošā elektriskā lauka virzienam. Tomēr, izmantojot maiņspriegumu, iegūst daudz lielāku relatīvās elektriskās pretestības izmaiņu, mērot paralēli un perpendikulāri lauka virzienam. Jāuzsver, ka, izmantojot maiņstrāvu, palielinās arī parauga relaksācijas laiks.



18. att. EVA-CB relatīvās elektriskās pretestības izmaiņa atkarībā no laika paraugiem, kas izgatavoti, izmantojot (a) maiņspriegumu ($E = 60$ V/cm) un (b) līdzspriegumu ($E = 200$ V/cm), mērot paralēli un perpendikulāri orientācijas virzienam. 500 ppm toluols, 60 sekundes tvaikos.

1. tabulā iespējams redzēt gan ar maiņspriegumu, gan līdzspriegumu izgatavoto paraugu elektrovadītspējas un to attiecības (anizotropijas¹) vērtības, kur L.1 līdz L.4 ir paraugi, kas izgatavoti ar līdzspriegumu, M.1 līdz M.4 ir paraugi, kas izgatavoti ar maiņspriegumu. Šeit var redzēt, ka vidējā anizotropija gan maiņsprieguma, gan līdzsprieguma izmantošanas gadījumā ir ļoti līdzīga, tomēr, skatoties uz sensorefektu, redzamas krasas izmaiņas. Maiņstrāvā orientētais paraugs uzrāda vislielāko sensorefektu, ja tas mērīts paralēli, kas arī tika sagaidīts, analizējot literatūrā dotos datus. Tomēr līdzsprieguma gadījumā šī sakarība nav spēkā, jo neorientētais paraugs uzrāda vislielāko sensorefektu, ko varētu skaidrot ar to, ka līdzsprieguma gadījumā ir nepieciešams lielāks spriegums ($E = 200$ V/cm), lai notiktu nanodaļiņu agregātu sakārtošanās, kas izraisa materiāla sasilšanu, un attiecīgi matricas molekulu termiskā kustība traucē nanodaļiņu sakārtošanos.

¹ Anizotropija – elektrovadītspējas attiecība, kur vadītspēja, kas mērīta paralēli orientācijas virzienam, tiek dalīta ar vadītspēju, kas mērīta perpendikulāri orientācijas virzienam.

1. tabula

Paraugu vadāmības un anizotropijas vērtības

Parauga nr.	Īpatnējā pretestība		Vadāmība σ , S/m		Elektrovadāmības anizotropija	Vidējā anizotropija orientēšanas veidam
	Paralēli	Perpendikulāri	Paralēli	Perpendikulāri		
L.1	10,1717	33,2765	0,0983	0,0301	3,2715	3,0083
L.2	6,1657	25,6446	0,1622	0,0390	4,1592	
L.3	7,6086	22,6370	0,1314	0,0442	2,9752	
L.4	10,7289	17,4584	0,0932	0,0573	1,6272	
M.1	366,1670	1027,0197	0,0027	0,0010	2,8048	3,3896
M.2	204,5710	943,9656	0,0049	0,0011	4,6144	
M.3	677,8930	2190,6371	0,0015	0,0005	3,2315	
M.4	506,4890	1472,6952	0,0020	0,0007	2,9077	

PROMOCIJAS DARBA SECINĀJUMU APKOPOJUMS

1. Promocijas darba ietvaros izgatavoti trīs dažādu sastāvu kompozīti, izmantojot divas pildvielas: oglekļa kvēpu nanodaļiņas un oglekļa nanocaurulītes. No visiem trīs izveidotajiem sastāviem vislielāko relatīvās elektriskās pretestības izmaiņu uzrādīja EVA-CB, kas arī izmantots tālākajos pētījumos.
2. Palielinoties BTEX tvaiku koncentrācijai, EVA-CB sensorefekts lineāri pieaug un kompozīta relaksācijas laiks palielinās.
3. EVA-CB (7,75 masas daļas) sensorefekts ir atkārtojams, un relatīvās elektriskās pretestības izmaiņa paliek nemainīga arī tad, ja iepriekš veiktais mērījums nav pabeigts (nav sagaidīta kompozīta relaksācija).
4. Sensorefekta datu apstrādei izmantojot PCA, ir iespējams secināt, ka EVA-CB ir selektīvs attiecībā uz BTEX koncentrāciju diapozonā no 35 līdz 800 ppm.
5. Noskaidrots, ka benzīnam (ar oktānskaitli 95), pievienojot klāt papildu bezolu vai toluolu, EVA-CB (7,75 masas daļas) sensorefekts samazinās.
6. Ar gāzu hromotogrāfijas palīdzību noskaidrots, ka EVA-CB (7,75 masas daļas) spēj detektēt dīzeļdegvielas pamatsastāva izmaiņas.
7. Pie 35 °C temperatūras EVA-CB (7,75 masas daļas) sensorefekts benzīna tvaikos strauji palielinās, kas saistīts ar atsevišķu benzīna sastāvdaļu pastiprinātu iztvaikošanu. Savukārt EVA-CB (7,75 masas daļas) sensorefekts toluola tvaikos paliek nemainīgs 25–45 °C temperatūrā.
8. Izmantojot kompozīta uzklāšanu ar rotācijas metodi, ir iespējams iegūt lielāku relatīvās elektriskās pretestības izmaiņu, šai izmaiņai, atkarībā no rotācijas ātruma ir maksimums. Vislielāko relatīvās elektriskās pretestības izmaiņu EVA-CB (7,75 masas daļas) ir iespējams iegūt ar 1000 rpm rotācijas ātrumu.
9. Izmantojot maiņspriegumu vai līdzspriegumu kompozītu izgatavošanas laikā, ir iespējams iegūt kompozītus ar elektrovadāmības anizotropiju. Konstatēta arī sensorefekta jutības (relatīvās elektriskās pretestības izmaiņas) anizotropija. Maiņsprieguma gadījumā iegūti kompozīti ar lielāku sensorefekta jutību, salīdzinot ar paraugiem, kas iegūti ar iemērķšanas metodi.
10. Salīdzinot visus izgatavotos kompozītus, vislielāko relatīvās elektriskās pretestības izmaiņu uzrāda paraugi, kas izgatavoti, izmantojot rotācijas metodi ar rotācijas ātrumu 1000 rpm.

LITERATŪRAS SARAKSTS

- [1] Knite M, Klemenok I, Shakale G, Teteris V and Zicans J 2007 Polyisoprene–carbon nano-composites for application in multifunctional sensors *J. Alloys Compd.* **434–435** 850–3.
- [2] Knite M, Ozols K, Sakale G and Teteris V 2007 Polyisoprene and high structure carbon nanoparticle composite for sensing organic solvent vapours *Sensors Actuators B Chem.* **126** 209–13.
- [3] Jian J, Guo X, Lin L, Cai Q, Cheng J and Li J 2013 Gas-sensing characteristics of dielectrophoretically assembled composite film of oxygen plasma-treated SWCNTs and PEDOT/PSS polymer *Sensors Actuators, B Chem.* **178** 279–88.
- [4] Tung T T, Nine M J, Krebsz M, Pasinszki T, Coghlan C J, Tran D N H and Losic D 2017 Recent Advances in Sensing Applications of Graphene Assemblies and Their Composites *Adv. Funct. Mater.* **27** 1–57.
- [5] Balberg I 2002 A comprehensive picture of the electrical phenomena in carbon black–polymer composites *Carbon N. Y.* **40** 139–43.
- [6] Kumar S K, Castro M, Pillin I, Feller J F, Thomas S and Grohens Y 2013 Simple technique for the simultaneous determination of solvent diffusion coefficient in polymer by Quantum Resistive Sensors and FT-IR spectroscopy *Polym. Adv. Technol.* **24** 487–94.
- [7] Jović N, Dudić D, Montone A, Antisari M V, Mitrić M and Djoković V 2008 Temperature dependence of the electrical conductivity of epoxy/expanded graphite nanosheet composites *Scr. Mater.* **58** 846–9.
- [8] Ruschau G R, Yoshikawa S and Newnham R E 1992 Resistivities of conductive composites *J. Appl. Phys.* **72** 953–9.
- [9] Weng W, Chen G and Wu D 2005 Transport properties of electrically conducting nylon 6/foiated graphite nanocomposites *Polymer (Guildf)*. **46** 6250–7.
- [10] Wu Z, Zhang Z Z, Chang K and Peeters F M 2010 Quantum tunneling through graphene nanorings. *Nanotechnology* **21** 185201.
- [11] Zheng W, Lu X and Wong S C 2004 Electrical and mechanical properties of expanded graphite-reinforced high-density polyethylene *J. Appl. Polym. Sci.* **91** 2781–8.
- [12] Kim Y S 2006 Microheater-integrated single gas sensor array chip fabricated on flexible polyimide substrate *Sensors Actuators B Chem.* **114** 410–7.
- [13] Kim Y S 2010 Fabrication of carbon black–polymer composite sensors using a position-selective and thickness-controlled electro spray method *Sensors Actuators B Chem.* **147** 137–44.
- [14] Tager A 1972 *Physical chemistry of polymers* (Moscow: Mir publishers).
- [15] Zeng W, Zhang M Q, Rong M Z and Zheng Q 2007 Conductive polymer composites as gas sensors with size-related molecular discrimination capability *Sensors Actuators B Chem.* **124** 118–26.

- [16] BALBERG I, AZULAY D, TOKER D and MILLO O 2004 PERCOLATION AND TUNNELING IN COMPOSITE MATERIALS *Int. J. Mod. Phys. B* **18** 2091–121.
- [17] Lee G, Yang G, Cho A, Han J W and Kim J 2016 Defect-engineered graphene chemical sensors with ultrahigh sensitivity *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 14198–204.
- [18] Sakale G 2012 *Promocijas darbs “Polimēra-nanostrukturēta oglekļa kompozītu izstrāde un to īpašību izpēte pielietojumam ķīmiskajos sensoros”* (Rīga: Rīgas Tehniskā universitāte).
- [19] Harris P J F 2005 New Perspectives on the Structure of Graphitic Carbons *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **30** 235–53.
- [20] Choudhary V and Gupta A Polymer/Carbon Nanotube Nanocomposites *Carbon Nanotubes - Polymer Nanocomposites*.
- [21] Vollath D 2008 *Nanomaterials : an introduction to synthesis, properties and application* (Wiley-VCH).
- [22] Sakale G, Knite M, Teteris V, Tupureina V, Stepina S and Liepa E 2010 The investigation of sensing mechanism of ethanol vapour in polymer-nanostructured carbon composite *Cent. Eur. J. Phys.* **9** 307–12.
- [23] Johnson R A and Dean W. Wichern 2008 *Applied Multivariate Statistical Analysis* (New Jersey: Pearson Education, Inc.).
- [24] Berzina A, Tupureina V, Klemenoks I and Knite M 2016 A Method for Dispersion Degree Characterization Using Electro Conductive Mode of Atomic Force Microscopy *Procedia Comput. Sci.* **104** 338–45.

DARBA APROBĀCIJA

Projekti un programmas

1. RTU Doktorantūras pētniecības grants (iegūts no 2015. gada 1. decembra līdz 2016. gada 30. novembrim).
2. Valsts pētījumu programma IMIS2 – “Daudzfunkcionālie materiāli un kompozīti, fotonika un nanotehnoloģijas”. Projekts Nr. 3 “Nanokompozītu materiāli”.
3. ESF projekts C1756: Inovatīvu funkcionālo materiālu un nanomateriālu izstrāde izmantošanai vidi kontrolējošās tehnoloģijās.
4. Valsts programma V7632.2 „Inovatīvu daudzfunkcionālu materiālu, signālapstrādes un informātikas tehnoloģiju izstrāde konkurētspējīgiem zinātņu ietilpīgiem produktiem” projekta Nr. 3 „Nanostrukturēti, modifikatorus saturoši, pašarmēti polimēru kompozīti un to tehnoloģiju izstrāde pielietojumiem inteliģentajos materiālos un ierīcēs” sadaļa: „Fizikāli aktīvi nanostrukturēti polimēru kompozīti un to tehnoloģiju izstrāde”.

Rezultāti publicēti šādās publikācijās

1. G. Sakale, M. Knite, V. Teteris, V. Tupureina, S. Stepina, E. Liepa. The investigation of sensing mechanism of ethanol vapour in polymer-nanostructured carbon composite. *Central European Journal of Physics*, 2011 V 9 N 2, 307–312. (SCOPUS; Web of Science).
2. Stepina, S., Sakale, G., Knite, M.. Ethylene vinylacetate copolymer and nanographite composite as chemical vapour sensor, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2013, 49, doi:10.1088/1757-899X/49/1/012017 (SCOPUS; Web of Science).
3. Stepina S., Šakale G., Knite M. Ethylene Vinyl Acetate Copolymer and Nanographite Hybrid Composite as Innovative Material for Chemical Vapour Sensing. *Advanced Research Materials*, 2015, 1117, pp 179–182.
4. Stepina, S., Bērziņa, A., Šakale, G., Knite, M. BTEX Detection with Composites of Ethylenevinyl Acetate and Nanostructured Carbon. *Beilstein Journal of Nanotechnologies*, 2017, Vol. 8, pp. 982–988. ISSN 2190-4286. Available from: doi:10.3762/bjnano.8.100 (SCOPUS; Web of Science).
5. G. Sakale, M. Knite, M. Novada, E. Liepa, S. Stepina. Atmosphere control by chemoresistive polymer composites, *Proc. of 8th International Conference on informatics in Control, Automation and Robotics (ICINCO 2011)*; Noordwijkerhout, The Netherlands, July 28–31, 2011, 370–375. (SCOPUS; Web of Science).
6. Stepina S., Sakale G., Vlasenko I., Knite M., Polymers-nanostructured carbons composite for fuel detecting. *Human. Environment. Technologies. Proceedings of the 18th Student International Scientific Practical Conference*, Latvia, Rēzekne, April 23, 2014, pp 332–339, ISBN 978-9984-44-153-5.

Recenzētas konferenču tēzes

1. S. Stepina, E. Liepa, G. Šakale, M. Knite, V. Tupureina. Etanola tvaiku sensormateriāla izstrāde uz polimēra nanostrukturēta oglekļa kompozīta bāzes. 51. RTU studentu zinātniskās un tehniskās konferences materiālos, Rīga, Latvija, Aprīlis, 2010, 189. lpp.
2. G. Sakale, S. Stepina, V. Tupureina, M. Knite, Evaluation of polymer-nanostructured carbon composites response to chemical stimuli, Abstracts of International Conference "Functional materials and nanotechnologies 2011", Riga, Latvia, April 5–8, 2011, p. 200.
3. Stepina S., Šakale G., Knite M. Polimēra-nanostrukturēta oglekļa kompozītmateriāla reaģētspēja ar ķīmiskiem tvaikiem, 52. RTU Studentu zinātniskās un tehniskās konferences materiāli, Latvija, Rīga, 28.–29. aprīlis, 2011, 232. lpp.
4. G. Sakale, M. Knite, M. Novada, E. Liepa, S. Stepina. Atmosphere control by chemoresistive polymer composites. In Abstracts of 8th International Conference on informatics in Control, Automation and Robotics (ICINCO 2011); Noordwijkerhout, The Netherlands, July 28–31, 2011, p. 52.
5. S. Stepina, G. Sakale, M. Knite, V. Tupureina. Evaluation of polymer – nanostructured carbon composites response to chemical stimuli. In Abstracts of 52nd Int. Scientific Conference of Riga Technical University; Riga, Latvia, October 13–15, 2011, p. 89.
6. S. Stepina, G. Sakale, M. Knite, V. Tupureina, Evaluation of polymer-nanostructured carbon composites response to chemical stimuli, Abstracts of International Conference "Functional materials and nanotechnologies 2012", Riga, Latvia, April 17–20, 2012, p. 265.
7. Stepina, S., Sakale, G., Knite, M. Ethylene vinylacetate copolymer and nanographite composite as chemical vapour sensor, International conference „Functional materials and nanotechnologies”, 2013, Tartu, Estonia, PO-24.
8. Stepina, S., Sakale, G., Knite, M. Ethylene vinylacetate – nanostructured carbon composite for different vapour sensing, RTU 54 international scientific conference, 2013, Riga, Latvia, p. 53.
9. S. Stepina, G. Šakale, M. Knite, Degvielas detektēšana ar inovatīvu polimēra – nanostrukturēta oglekļa kompozītmateriālu, Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūts 30. zinātniskās konferences tēzes, 2014. gada 19.–21. februāris, 49. lpp.
10. Stepina S., Šakale G., Knite M. Ethylene Vinyl Acetate Copolymer and Nanographite Hybrid Composite as Innovative Material for Chemical Vapour Sensing. No: The 13th International Conference on Global Research and Education "Inter Academia 2014": Digest, Latvija, Rīga, 10.–12. septembris, 2014. Riga: Riga Technical University, 2014, p. 196.–197. ISBN 978-9934-10-583-8.
11. S. Stepina, G. Sakale, M. Knite, Detecting VOC with Different Polymer-Nanostructured Carbon Composites, Abstracts of Joint 12th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity and 9th International Conference Functional Materials and Nanotechnologies, September 29–October 2, Riga, 2014, p. 319 ISBN 978-9984-45-875-5.
12. G. Sakale, M. Knite, S. Stepina, E. Liepa, S. Sergejeva. Volatile organic compound detection by polymer-nanostructured carbon composite. COST Action TD1105 EuNetAir

- International Meeting on New Sensing Technologies and Modelling for Air-Pollution Monitoring, Institute for Environment and Development – IDAD, Aveiro, 14-15 October 2014.
13. S. Stepina, G. Sakale, M. Knite, Ethylene vinylacetate copolymer and nanographite particle composite as VOC sensor. COST Action TD1105 EuNetAir booklet, Third international action workshop: New Trends and Challenges for Air Quality Control, Riga, Latvia, 26–27 March 2015, p. 74–75. Available online: http://www.eunetair.it/cost/workshops/docRiga/RIGA_BOOKLET-OF-ABSTRACTS.pdf.
 14. Sakale, G., Knite, M., Stepina, S., Guzlēna, S., Klemenoks, I. Challenges performing outdoor air pollution monitoring with polymer nanocomposites. COST Action TD1105 EuNetAir Linköping 3–5 June 2015. Available online: http://www.eunetair.it/cost/meetings/DocLinköping/BOOKLET_WG-MC-MEETING_LINKÖPING_V1.pdf.
 15. Santa Stepina, Gita Sakale, Maris Knite, Ethylene vinylacetate copolymer and nanographite particle composite as VOC vapour sensor. Available online: http://euronanoforum2015.eu/wp-content/uploads/2015/03/Abstract_Stepina.pdf EuroNanoForum 2015, 10–12 June, Riga, Latvia.
 16. Maris Knite, Gita Sakale, Kaspars Ozols, Artis Linarts, Santa Stepina, Velta Tupureina, Raimonds Orlovs, Sandra Guzlēna, Valdis Teteris, Jānis Barloti, Innovative Polymer/Nanographite composites for sensor applications. Available online: http://euronanoforum2015.eu/wp-content/uploads/2015/05/ENF-15_Abstract_Maris-Knite.pdf EuroNanoForum 2015, 10–12 June, Riga, Latvia.
 17. Santa Stepina, Gita Sakale, Maris Knite. Temperature influence on chemical sensor-effect of polymer nanostructured carbon composites. Baltic Polymer Symposium Programme and proceedings, 2015, Sigulda, Latvia, September 16–18, p. 43.
 18. S. Stepina, G. Sakale, M. Knite, Ethylene Vinylacetate Copolymer and Nanostructured Carbon Composite for Organic Solvent Vapour Detection, Abstracts of RIGA Technical University 56th International Scientific Conference, October 14–16, 2015, Riga, Latvia, p. 48.
 19. M. Knite, V. Tupureina, K. Ozols, A. Linarts, S. Stepina, I. Stalte, R. Orlovs, IMPACT OF ELECTRICAL FIELD ON PROCESSING OF POLYMER/HIGHLY STRUCTURED CARBON BLACK COMPOSITES AND THEIR PROPERTIES, Riga Technical University 56th International Scientific Conference PROGRAMME, October 14–16, 2015, Riga, Latvia, p. 110.
 20. S. Stepina, G. Sakale, M. Knite, Benzene and toluene influence on polymer-nanostructured carbon composite sensor effect in gasoline vapours, Institute of Solid State Physics, University of Latvia, Abstracts of the 32nd Scientific Conference, February 17–19, 2016 Riga p. 59.

21. Santa Stepina, Gita Sakale, Maris Knite, Benzene and its derivatives detection with ethylene vinyl acetate – nanostructured carbon composite, Abstracts of EMRS Spring meeting 2016, May 2–6, 2016, Lille, France, X.PI.42.
22. Santa Stepina, Gita Sakale, Astrida Berzina, Maris Knite, Polymer/nanostructured carbon composite characterization for usage as VOC vapour sensor, Book of Abstracts International conference Functional Materials and Nanotechnologies 2017, Tartu, Estonia in April, 24–27, 2017, p. 128.
23. Stepina, S., Šakale, G., Vlasenko, I., Vecstaudža, J., Knite, M. *Polymer/carbon nanostructure composites quantum chemo-resistive sensor material elaboration for diesel fuel vapour detection*. Abstracts of Frontiers in polymer science 2017, May 17–19, 2017, Seville, Spain, P2.099. Available from: <http://elsevier.conference-services.net/secureProgramme.asp?conferenceID=4100&uID=798094>.
24. Santa Stepina, Gita Šakale, Māris Knite Rotācijas pārklāšanas metodes ātruma ietekme uz kvantu pretestības ķīmiskā sensora īpašībām. Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūta 34. zinātniskās konferences tēzes, 20.–22. februāris, 2018, Rīga, Latvija, 59. lpp.