

RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE

Materiālzinātnes un Lietišķās Ķīmijas fakultāte

Tehniskās fizikas institūts

Gita ŠAKALE

Doktora studiju programmas „Materiālzinātne” doktorante

POLIMĒRA-NANOSTRUKTURĒTA OGLEKĻA KOMPOZĪTU IZSTRĀDE UN TO ĪPAŠĪBU IZPĒTE PIELIETOJUMAM ĶĪMISKAJOS SENSOROS

Promocijas darba kopsavilkums

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

Rīga 2012

UDK 678.5.067(043.2)

Ša 250 p

G. Šakale. Polimēra-nanostrukturēta oglekļa kompozītu izstrāde un to īpašību izpēte pielietojumam ķīmiskajos sensoros. Promocijas darba kopsavilkums - Rīga: Tehniskās fizikas institūts, 2012. - 34 lpp.

Iespiests saskaņā ar RTU Tehniskās fizikas institūta 2012.gada 9. februāra lēmumu, protokols Nr.2.

ISBN



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

PROMOCIJAS DARBS IZVIRZĪTS INŽENIERZINĀTŅU DOKTORA GRĀDA IEGŪŠANAI RĪGAS TEHNISKAJĀ UNIVERSITĀTĒ

Promocijas darbs inženierzinātņu doktora grāda iegūšanai tiek publiski aizstāvēts 2012. gada 6. septembrī plkst. 15⁰⁰ Rīgas Tehniskās universitātes Materiālzinātnes un Lietišķās Ķīmijas fakultātē, Rīgā, Āzenes ielā 14/24, 272. telpā.

OFICIĀLIE RECENZENTI

Profesors, Dr.habil.sc.ing. Mārtiņš Kalniņš
Rīgas Tehniskā Universitāte, Polimērmateriālu institūts

Vadošais pētnieks, Dr.phys. Jānis Kleperis
Latvijas Universitāte, Cietvielu Fizikas institūts

Profesore, Fizikas un matemātikas zinātņu doktore, Ludmila Yu. Matzui
Kijevas Nacionālā Taras Ševčenko Universitāte, Fizikas fakultāte, Ukraina

APSTIPRINĀJUMS

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

Gita Šakale(Paraksts)

Datums:

PATEICĪBA

Promocijas darbs ir komandas darbs. Nevaru iedomāties tā tapšanu bez kolēģu aktīvas līdzdalības un ģimenes atbalsta. Šeit vēlos pateikties saviem komandas biedriem.

Izsaku pateicību promocijas darba vadītājam Mārim Knitem par to, ka saskatīja manī zinātnieces potenciālu un jau no bakalaura studiju laika mērķtiecīgi virzīja uz studijām doktorantūrā, ieveda zinātnes pasaulē un deva iespēju apmeklēt starptautiskas zinātniskās konferences Slovēnijā, Šveicē, Portugālē u.c. Paldies par pastāvīgu uzdevumu „latiņas” uzstādīšanu augstāk, kas man sākotnēji šķita dažreiz pat nesasniedzama, bet tas attīstīja manu izdomu un veicināja manu kā eksperimentatora izaugsmi. Paldies par palīdzību iegūto rezultātu analīzē un novēroto efektu fizikālās būtības izskaidrošanā.

Izsaku pateicību promocijas darba konsultantei Veltai Tupureinei par uzmundrinājumu un veselīgo humoru mūsu zinātniskās diskusijās, pašaiizliedzīgu dalīšanos savās bagātīgajās zināšanās un pieredzē, padoma neatteikšanu nekad un nekur, promocijas darba un kopā veidoto publikāciju rūpīgu rediģēšanu un pamatotu kritiku.

Izsaku pateicību promocijas darba konsultantam Valdim Teterim, ka iemācīja nebaidīties no praktiskām un dāmām ne tik ierastām nodarbēm kā, piemēram, lodēšana. Paldies par vērtīgiem ieteikumiem eksperimentālās iekārtas izveides laikā un citiem tehniskiem risinājumiem veiksmīgas eksperimentu norises nodrošināšanai, kā arī paldies par promocijas darba vairākkārtēju rediģēšanu.

Paldies manām studentēm, Santai Stepiņai un Elīnai Liepai par ražīgu un entuziastisku darbošanos laboratorijā, eksperimentālo datu ieguvī, apstrādi un apkopojumu sastādīšanu, rezultātu prezentēšanu starptautiskās konferencēs un Latvijas Izgudrotāju izstādē 2011.

Paldies Tehniskās fizikas institūta kolēģiem (Jurim Z., Vijai B., Kasparam O., Raimondam O., Artim L., Jurim B.), kuri izlīdzēja ar padomu eksperimentus realizējot vai interpretējot rezultātus, palīdzēja eksperimentālo datu ieguvē, veica rediģējumus publikācijām, izteica veselīgu kritiku promocijas darbam vai palīdzēja organizatorisku jautājumu risināšanā.

Vēlos izteikt pateicību arī Polimērmateriālu institūta darbiniekiem par iespēju izmantot institūtā pieejamās iekārtas un diferenciāli skenējošās kalorimetrijas ļoti operatīvu veikšanu izstrādātajiem kompozītu sastāviem.

Paldies Dmitrijam Jakovļevam par kompozīta SEM bilžu iegūšanu un Eināram Deksnim par iekārtas prototipa izveidi.

Visu beidzot paldies manai lieliskajai Ģimenei, Jānim un draugiem par ticību maniem spēkiem, atbalstu un līdzī jušanu promocijas darbu izstrādājot!

Gita Š.

SATURA RĀDĪTĀJS

Saīsinājumu saraksts.....	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
AIZSTĀVAMĀS TĒZES	9
Darba saturs	10
Literatūras apskats.....	10
Metodiskā daļa	11
Eksperimentālā daļa	13
Promocijas darba secinājumu apkopojums	29
Literatūras saraksts	31
Publikāciju saraksts	32

SAĪSINĀJUMU SARAKSTS

- CB – „carbon black” oglekļa nanodaļiņas
D – difūzijas koeficients
d – molekulu diametrs
 f_c – kritiskā pildvielas koncentrācija
GMWCNT – garās daudzsieniņu oglekļa nanocaurulītes
GOS – gaistošie organiskie savienojumi
HŠP – Hansena šķīdības parametri
IMWCNT – īsās daudzsieniņu oglekļa nanocaurulītes
MWCNT – (no angļu val. *multi wall carbon nanotubes*) - daudzsieniņu oglekļa nanocaurulītes
n – koeficients, kas liecina par difūzijas mehānismu
PEGCB – polietilēnglikola-oglekļa nanodaļiņu kompozīts
PiCB – poliizoprēna-oglekļa daļiņu kompozīts
PiCBRoll – poliizoprēna-oglekļa daļiņu kompozīts, kurā oglekļa nanodaļiņas poliizoprēnā iemaisītas valcējot.
PiCB24h – poliizoprēna-oglekļa daļiņu kompozīts, kura kopējais izgatavošanas laiks 24h (CB iejaukts zemas viskozitātes vidē)
PiCB48h – poliizoprēna-oglekļa daļiņu kompozīts, kura kopējais izgatavošanas laiks 48h (CB iejaukts augstas viskozitātes vidē)
PiGMWCNT – poliizoprēna-garo daudzsieniņu oglekļa nanocaurulīšu kompozīts
PiIMWCNT – poliizoprēna-īso daudzsieniņu oglekļa nanocaurulīšu kompozīts
PiMWCNT – poliizoprēna-daudzsieniņu oglekļa nanocaurulīšu kompozīts
PiNOK – poliizoprēna – nanostrukturēta oglekļa kompozīts
PNOK – polimēra nanostrukturēta oglekļa kompozīts
ppm – (no angļu val. *parts per million*) – daļas uz miljonu, GOS koncentrācijas mērs
PVAcCB – polivinilacetāta-oglekļa nanodaļiņu kompozīts
R,m,l – trīs parametru mērījumu metode (R- elektriskā pretestība, m – masa, l - garums)
 R^2 – statistiskais mērs, kas liecina par to, cik labi piemērotā līkne apraksta eksperimentālos datus
RED – relatīvā enerģijas attiecība
SEM – skenējošā elektronmikroskopija
 t – perkolācijas kritiskais indekss
 V_R – elektriskās pretestības izmaiņas ātrums (Ω/s)
 ϵ – dielektriskā caurlaidība

PiCB24h kompozīta apzīmējuma piemērs - PiCB4.424h ir PiCB24h kompozīts, kura sastāvā ir 4.4 masas daļas pildvielas.

DARBA VISPĀRĒJS RAKSTUROJUMS

Ievads

Inovatīvu gaistošo organisko savienojumu (GOS) sensoru materiālu izstrāde un izpēte ir aktuāla, jo pētījumu rezultāti liecina, ka šo sensoru potenciālā pielietojuma joma neaprobežojas tikai ar gaisa kvalitātes kontroli iekštelpās vai apkārtējā vidē, lai novērstu cilvēku darba drošības riskus vai ekoloģiskas vides katastrofas, organiskajiem šķīdinātājiem vai to maisījumiem nonākot apkārtējā vidē. Veicot GOS analīzi (nedestruktīva metode!) pārtikas produktiem vai dzērieniem, var pārlicināties par to ražošanas procesa norisi un gatavo produktu kvalitāti, jo gan fermentācijas procesus, gan baktēriju koloniju veidošanos pārtikā pavada GOS izdalīšanās. Līdzīgi GOS detektēšanu var veikt lauksaimniecībā, lai konstatētu augu slimības, jo mikroorganismi metabolīzes ceļā veido GOS, piemēram, alkoholu, aldehīdus, ketonus, aromātiskos savienojumus u.c. Vieni no nozīmīgākajiem un šobrīd pasaulē pētītākajiem ir sensoru materiāli pielietojumam medicīnā, jo, piemēram, arī indivīda izelpa satur GOS. Pie tam indivīda raksturīgais GOS sastāvs ir izmainīts, noteiktu saslimšanu gadījumā.

Pašlaik GOS analīzi šajās nozarēs pamatā veic izmantojot analītiskas metodes kā, piemēram, gāzu hromatogrāfija, kas ir gan laikietilpīga, gan specializētu personālu pieprasoša metode. Vai arī GOS analīzes iespēju neizmanto, jo komerciāli indikatīvi, selektīvi sensoru materiāli, kas spētu detektēt GOS sastāva izmaiņas procesa norises laikā, praktiski nav pieejami.

Šis promocijas darbs veltīts polimēra-nanostrukturēta oglekļa kompozītu (PNOK) elektrovadošās struktūras izpētei atkarībā no izmantotās matricas un elektrovadošās pildvielas, kā arī no izgatavošanas tehnoloģijas. Novērtēta PNOK iespēja tikt pielietotiem kā elektrozestīviem sensoru elementiem GOS detektēšanai, noteikts to potenciāli konstatējamo GOS spektrs. Izskaidrots PNOK GOS detektēšanas pamatprincips un analizēta GOS difūzija PNOK.

Darba mērķis

Izstrādāt polimēra-nanostrukturēta oglekļa kompozītu GOS detektēšanai (koncentrācijās, kas vienādas ar reglamentētām GOS koncentrācijām gaisā), novērtējot gan izmantotās kompozīta matricas, gan elektrovadošās pildvielas ietekmi uz GOS sensorefektu. Eksperimentāli pierādīt, ka PNOK GOS ierosinātas elektriskās pretestības maiņas mehānisms balstīts uz tuneļstrāvu samazināšanos plānajos matricas slāņos starp elektrovadošās pildvielas agregātiem.

Darba uzdevumi

1. Izstrādāt polimēra-nanostrukturēta oglekļa kompozītmateriālus un noteikt:
 - 1.1. perkolācijas kritiskos parametrus polivinilacetāta-nanostrukturēta oglekļa kompozītam (PVAcCB), polietilēnglikola-nanostrukturēta oglekļa kompozītam (PEGCB);

- 1.2.perkolācijas kritiskos parametrus atkarībā no izmantotās pildvielas un izgatavošanas tehnoloģijas poliizoprēna-nanostrukturēta oglekļa kompozītiem (PiCB24h, PiCB48h, PiCBRoll, PiGMWCNT, PiIMWCNT);
- 1.3.GOS sensorefektu PiCB24h, PiCB48h, PiCBRoll, PiGMWCNT, PiIMWCNT, PVAcCB un PEGCB kompozītiem.
2. Konstruēt iekārtu vienlaicīgu elektriskās pretestības, masas un pagarinājuma (R,m,l) mērījumu veikšanai.
3. Vienlaicīgu R,m,l mērījumu veikšana:
 - 3.1.PiNOK, lai skaidrotu GOS sensorefekta pamatprincipu, noteiktu GOS difūzijas mehānismu PiNOK un elektriskās pretestības maiņas mehānismu GOS iedarbībā.

Darba zinātniskās novitātes

1. Izmantojot oriģināli izstrādātu pētījumu metodi pierādīts, ka PNOK GOS sensorefekts balstīts uz GOS izraisītu matricas plāno slānīšu uzbriešanu, kas atrodas starp elektrovadošās pildvielas agregātiem un to savstarpējā attāluma palielināšanos, kas izraisa tuneļstrāvu samazināšanos starp agregātiem un kompozīta kopējās elektriskās pretestības pieaugumu.
2. Pierādīts, ka poliizoprēna-nanostrukturēta oglekļa kompozītā (PiNOK) eksistē vairāki, GOS ierosināti, elektriskās pretestības maiņas mehānismi, kas balstīti uz: tuneļstrāvu samazināšanos, elektrovadošo kanālu destrukciju un pašu GOS elektrisko vadītspēju.

Darba praktiskā nozīme

Izstrādāti jauni un tautsaimniecībā izmantojami polimēra-nanostrukturēta oglekļa kompozīti, kas uzrāda augstu GOS jutību, ir selektīvi un spēj reģistrēt GOS koncentrāciju gaisā zem reglamentētajiem robežlīmeņiem. Tāpat izstrādāts portatīvs iekārtas prototips ar integrētu polimēra-nanostrukturēta oglekļa kompozīta sensora elementu GOS detektēšanai gaisā.

Darba sastāvs un apjoms

Promocijas darbs ir uzrakstīts latviešu valodā, satur ievadu, 3 galvenās nodaļas, secinājumus, literatūras sarakstu, 2 pielikumus, 107 ilustrācijas, kopā 160 lappuses. Literatūras sarakstā izmantoti 94 informācijas avoti.

Darba aprobācija un publikācijas

Promocijas darba rezultāti publicēti 3 SCI publikācijās, 3 pilna teksta publikācijas konference rakstu krājumos (no tām 2 SCI) un prezentēti 14 starptautiskās konferencēs.

AIZSTĀVAMĀS TĒZES

1. Poliizoprēna-nanostrukturēta oglekļa kompozītā identificēti trīs, GOS ierosināti, elektriskās pretestības maiņas mehānismi:

I. Ja PiNOK relatīvā defomācija mazāka par 0,01, tad GOS sensorefektu nosaka tuneļstrāvu eksponenciāla samazināšanās atkarībā no PiNOK relatīvā pagarinājuma pieauguma, kas, savukārt, ir par pamatu novērotajai PiNOK augstajai GOS jutībai.

II. PiNOK uzbriešanai GOS vidē attīstoties un sasniedzot relatīvās deformācijas vērtības lielākas par 0,01, PiNOK notiek elektrovadošo kanālu destrukcija. Poliizoprēna slānīši, kas ir starp agregātiem, uzbriest un agregātu savstarpējais attālums pieaug tik lielā mērā, ka tuneļstrāvas PiNOK vairs neplūst un PiNOK elektriskā pretestība pieaug eksponenciāli ar polinomiālu atkarību no relatīvā pagarinājuma:

$$\left(\frac{R}{R_0} = \left[1 + \frac{\Delta l}{l_0} \right] \cdot e^{A\left(\frac{\Delta l}{l_0}\right) + B\left(\frac{\Delta l}{l_0}\right)^2 + C\left(\frac{\Delta l}{l_0}\right)^3 + D\left(\frac{\Delta l}{l_0}\right)^4} \right).$$

III. Ja PiNOK relatīvā deformācija ir viena un tā pati, kad PiNOK ir eksponēts GOS ar atšķirīgu polaritāti, tad PiNOK elektriskās pretestības izmaiņu ietekmē paša GOS elektriskā vadāmība, pie nosacījuma, ka tā ir ievērojami labāka par matricas elektrisko vadāmību. GOS elektriskā pretestība šuntē PiNOK elektrisko pretestību, tā rezultātā PiNOK kopējā elektriskās pretestības izmaiņa GOS vidē ir zemāka nekā to paredz tuneļstrāvu teorija PiNOK.

2. PiMWCNT kompozītos dominējošais ir I un III elektriskās pretestības maiņas mehānisms, II mehānismu nenovēro, jo, kompozītam uzbriestot, MWCNT ir daudz lielāka varbūtība veidot netiešos elektriskos kontaktus ar citām blakus esošām MWCNT. PiCB kompozītiem dominējošo (I vai II) elektriskās pretestības maiņas mehānismu nosaka tā elektrovadošā tīkla struktūra un kompozīta matricas uzbriešana GOS vidē, ko ietekmē matricas un GOS savietojamība. II elektiskās pretestības maiņas mehānisms realizējas straujāk tajos PiCB kompozītos, kur vienkāršāka CB agregātu forma un zemāks CB saturs.

3. Izstrādāta jauna metode un oriģināla mērīšanas iekārta elastomēru elektrovadošu kompozītu testēšanai, vienlaicīgi nosakot parauga elektriskās pretestības, masas un pagarinājuma izmaiņu laikā GOS iedarbībā.

DARBA SATURS

Literatūras apskats

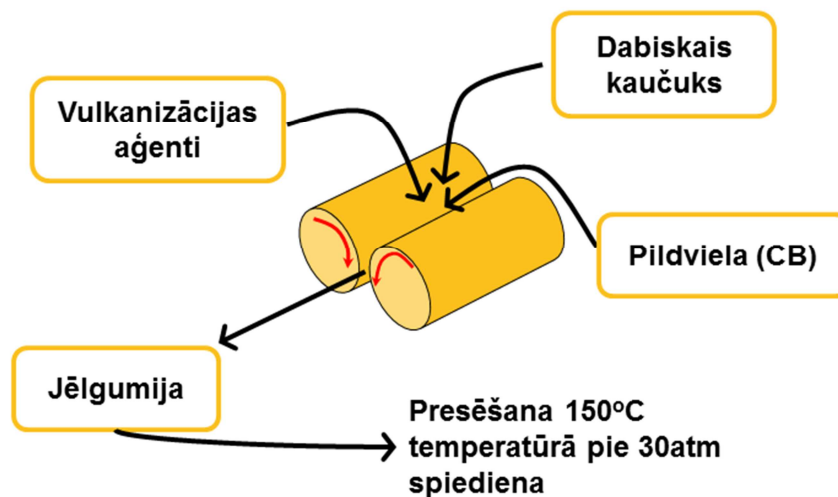
Literatūras apskats veidots tā, lai aptvertu plašā pielietojuma iespējas GOS detektēšanai. GOS ir plaši sastopami apkārtējā vidē un to analīze var sniegt vērtīgu informāciju tādās nozarēs kā gaisa kvalitātes kontrole, ķīmiskā un naftas ķīmiskā rūpniecība, pārtikas ražošana, lauksaimniecība un medicīna. Apzinājām iespējamos sensoru materiālu veidus, to jutības robežas, aprakstījām to uzbūvi un darbības principus. Atkarībā no reakcijas veida uz GOS klātbūtni gaisā izdalām sekojošus ķīmisko sensoru grupas: fizikāli ķīmiskie, ķīmiskie un biosensori. Tādējādi lēnām pozicionējot uzmanību uz PNOK kā GOS sensoru materiāliem. Lai izprastu kompozīta dabu, sakām ar PNOK elektrovadošās struktūras aprakstīšanu, aplūkojot perkolācijas teorētiskos aspektus PNOK. Analizējot *Balberg* iegūtos rezultātus secinām, ka CB daļiņu struktūra un agregātu forma ietekmē kompozīta perkolācijas kritisko parametru vērtības un paša kompozīta elektrovadītspēju [1], [2]. Tāpat secinām, ka statistisko perkolāciju var pielietot, lai aprakstītu elektrisko perkolāciju un elektrovadāmības pieaugšanu kompozītam, kas sastāv no matricas un elektrovadošas pildvielas. Bet jāņem vērā, ka starp daļiņu agregātiem, aglomerātiem nav ģeometriskā kontakta kā to paredz statistiskā perkolācija, tos atdala plāns polimēra slānītis. Tas nozīmē, ka agregāti un aglomerāti, ja attālums starp tiem ir pietiekoši mazs (~5-15nm), ir saistīti elektriski un starp tiem plānajā matricas slānī plūst tuneļstrāvas [3]. Ģeometriski kontakti starp daļiņām var pastāvēt daļiņu agregātu, aglomerātu ietvaros. *Bauhofers* un *Kovacs* ievieš kinētiskās perkolācijas jēdzienu, ar ko saprot daļiņu brīvu kustību, kas sekmē to aglomerāciju un perkolācijas sliekšņa sasniegšanu pie daudz zemākas daļiņu koncentrācijas [4]. Kinētiskās perkolācijas izraisītāji var būt vairāki ārēji faktori kā, piemēram, zemas viskozitātes vide, vāja maisīšanas intensitāte u.c. Caurskatot zinātnisko literatūru par PNOK, kas paredzēti GOS detektēšanai, konstatēts, ka nav eksperimentāla pierādījumu un visaptveroša skaidrojuma novērotajam GOS sensorefektam polimēra-elektrovadošas pildvielas kompozītiem. Bet ir noskaidrots, ka PNOK GOS sensorefektu nosaka GOS sorbcija kompozīta matricā nevis pildvielā, tāpēc elektriskās pretestības izmaiņā svarīga GOS/polimēra savietojamība. Viens no notiecošiem faktoriem, lai PNOK varētu pielietot kā GOS sensoru materiālu ir sekmīga difūzijas procesa norise. Darbā difūzijas procesu aplūkojam nevis atkarībā no ārēju faktoru iedarbības (temperatūra, spiediens), bet no materiāla struktūras viedokļa, kurā difūzija notiek. Secinām, ka polimēram, kas tiek izmantots kā matrica kompozīta izgatavošanai, jābūt ar pietiekoši lielu makromolekulu mobilitāti un zemu kohēzijas enerģiju, lai nekavētu difūzijas norisi kompozīta iekšienē. Zinātniskajā literatūrā GOS/polimēra savietojamības novērtēšanai vieksmīgi pielieto Hansena šķīdības parametru vai dielektriskās caurlaidības vērtību salīdzināšanu un slapēšanas koeficientu novērtēšanu. Tāpat zinātnieki ir konstatējuši, ka PNOK elektriskās pretestības izmaiņu

GOS vidē ietekmē arī GOS molekulu izmērs [5]. Īpaši veidojot kompozīta struktūru var panākt, ka kompozīts atšķir GOS nevis atkarībā no savietojamības ar matricu, bet atkarībā no GOS molekulu izmēriem.

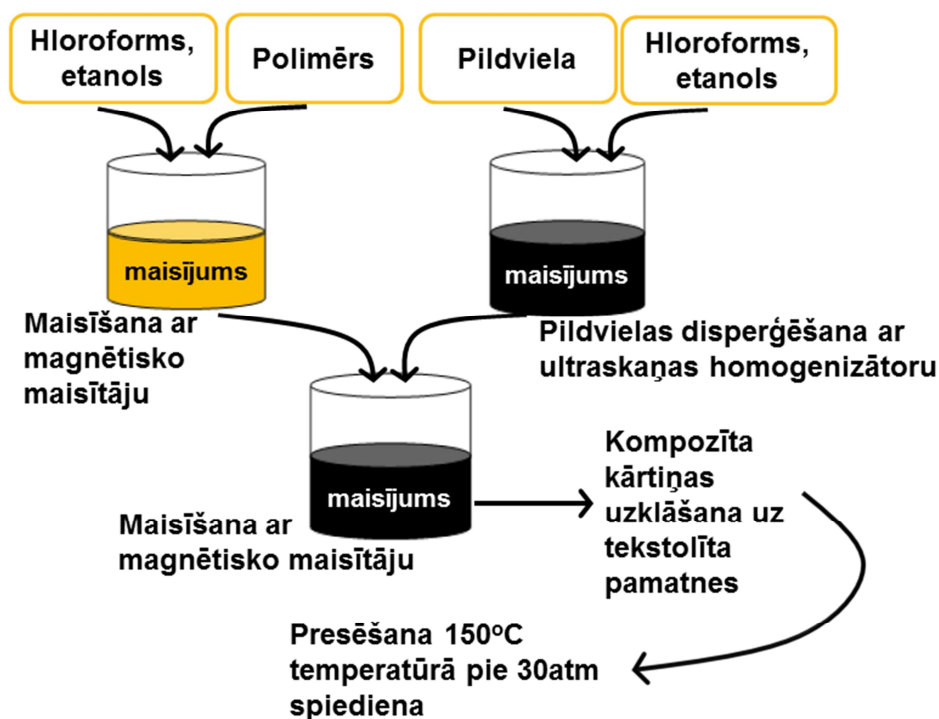
Rezumējot augstāk rakstīto, mēs konstatējam, ka ir eksperimentāli jāpierāda, ka PNOK kompozītos eksistē tuneļstrāvas starp daļiņu ageragātiem, kas atdalīti ar plānu polimēra slānīti. Tāpat par vienu no uzdevumiem izvirzījām, pierādīt, ka kompozīta GOS absorbcija izraisa polimēra slānīšu uzbriešanu kā rezultātā pildvielas daļiņas attālinās un tuneļstrāvas starp tām eksponenciāli samazinās. Tā kā uzskatām, ka PNOK GOS sensorefektu nevar analizēt atrauti no difūzijas, tad nolēmām veikt mērījumus, kura laikā vienlaicīgi reģistrē gan parauga pagarināšanās un elektriskās pretestības izmaiņu (tuneļstrāvu esamība), gan GOS sorbciju PNOK. GOS difūzijas procesa PNOK izvērtēšanu vēl jo vairāk mudināja tas, ka zinātniskajā literatūrā ir salīdzinoši maz informācijas par GOS difūzijas mehānismu PNOK. Izvērtēsim arī polimēra matricas ietekmi uz PNOK GOS sensorefektu no struktūras un savietojamības ar GOS viedokļa.

Metodiskā daļa

Metodiskajā daļā aprakstīti PNOK izgatavošanai izmantotie materiāli gan polimēra matricas: polivinilacetāts (PVAc), polietilēnglikols (PEG) un poliizoprēns (Pi), gan elektrovadošās pildvielas: oglekļa nanodaļiņas „carbon black” (CB), garās un īsās daudzsieniņu oglekļa nanocaurlītes. Evonik Degussa GmbH CB primārās daļiņas vidējais diametrs ir 30nm, dibutilftalāta absorbcijas spēja 380ml/100g, īpatnējās virsmas laukums – 950m²/g. Garo daudzsieniņu oglekļa nanocaurulīšu (GMWCNT) ārējais diametrs 40-60 nm un iekšējais diametrs 5-10 nm, garums 0,5-500µm, maksimālā g/d attiecība 12500, tās iegādātas no Aldrich. Īsās daudzsieniņu oglekļa nanocaurulītes (IMWCNT) ieguvām no Italian Institute of Technology Smart Materials Platform. IMWCNT ārējais diametrs 50-80 nm, iekšējais diametrs 5-15 nm, garums 0,5-2µm, maksimālā g/d attiecība 40. Īpatnējā virsma 40m²/g, elektrovadītspēja 100S/cm un blīvums 2,1 g/cm³. Metodiskajā daļā izklāstītas PNOK izgatavošanas metodes. Shēmas, pēc kurām izgatavoti kompozīti saskaņā ar 1. un 2. metodi, parādītas 1. un 2. attēlā. Poliizoprēna-oglekļa nanodaļiņu (PiCB) kompozīti izgatavoti kopumā 3 atšķirīgos veidos. Saskaņā ar 1. metodi izgatavotie kompozīti turpmāk apzīmēti kā PiCBRoll. Saskaņā ar 2. metodi izgatavoti 2 veidu PiCB kompozīti: PiCB48h un PiCB24h. PiCB48h tika izgatavots pilnībā atbilstoši 2. att. parādītajai shēmai ar kopējo maisīšanas ilgumu 48h. Savukārt, PiCB24h izgatavoti modificējot 2. metodi, t.i., CB dispersiju hlороforma šķīdumā pievieno poliizoprēna/hlorоforma šķīdumam, kad poliizoprēns vēl nav sācis šķīst hlороformā. Šī kompozīta sastāva kopējais maisīšanas ilgums uz magnētiskā maisītāja bija 24h. Pārējie kompozīti, t.i., PVAcCB, PEGCB, PiGMWCNT un PiIMWCNT izgatavoti neatkāpjoties no 2. attēlā dotās shēmas.

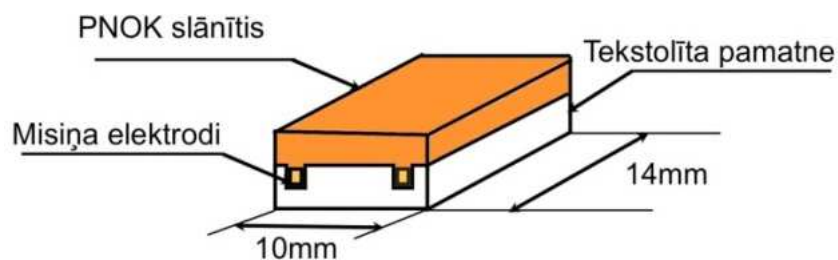


1. att. Shēma PNOK izgatavošanai saskaņā ar 1. metodi.

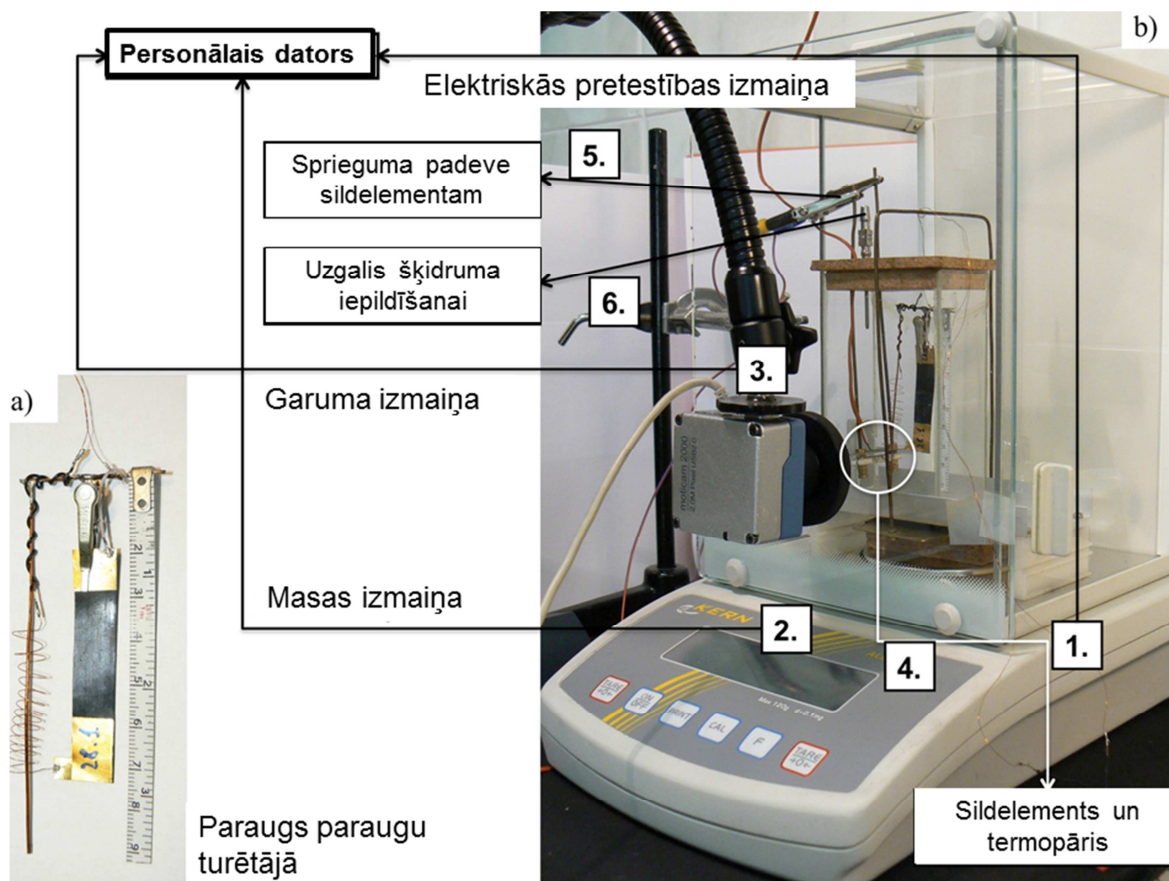


2. att. Shēma PNOK izgatavošanai saskaņā ar 2. metodi.

Metodiskajā daļā dots arī detalizēts izmantoto paraugu uzbūves apraksts. PNOK parauga shematiska uzbūve GOS sensorefekta noteikšanai parādīta 3. attēlā.



3. att. PNOK paraugu shematiska uzbūve.



4. att. a) Parauga tuvplāns paraugu turētājā. b) *In-situ* R,m,l mērījumu eksperimentālā shēma.

Metodiskajā daļā uzskaitītas izmantotās iekārtas un dots oriģināli izgatavotās iekārtas apraksts vienlaicīgu elektriskās pretestības, masas un garuma (R,m,l) mērījumu veikšanai GOS vidē (4. att.). Novērtēta izgatavotās iekārtas spēja saglabāt GOS vidi noteiktu laiku, kā arī noteiktas iekārtas lietošanas ierobežojumi. Tāpat izklāstīta izstrādātā R,m,l mērījumu veikšanas procedūra.

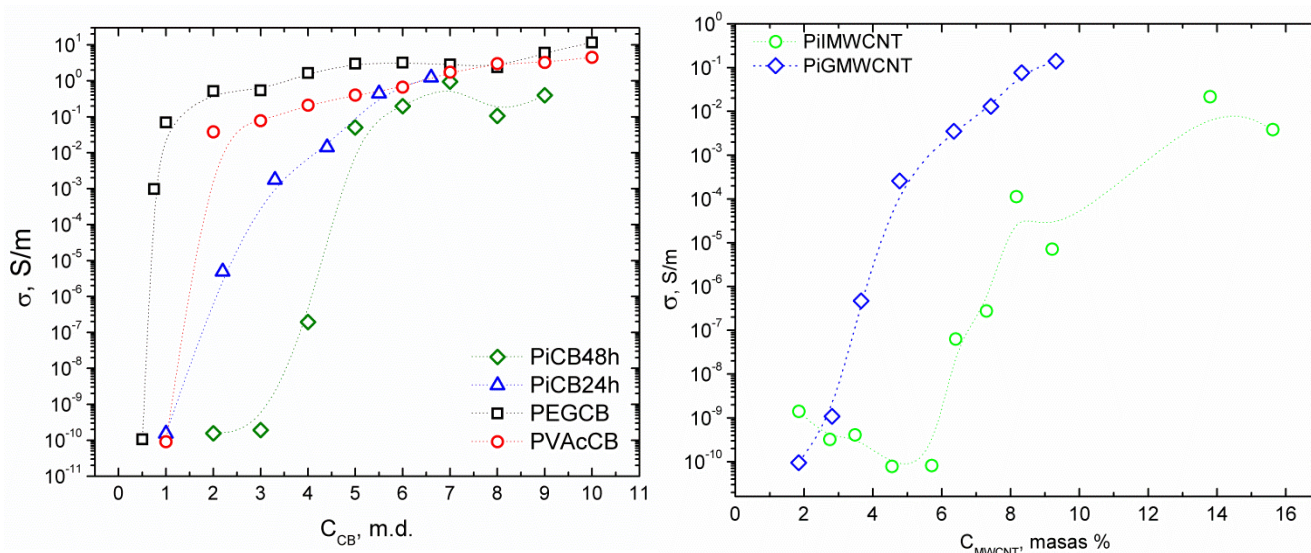
Eksperimentālā daļa

Eksperimentālās daļas nodaļu „PNOK GOS sensorefekts” pamatā var sadalīt divās apakšnodaļās. Pirmajā apakšnodaļā, lai izprastu PNOK GOS sensorefektu, raksturojam kompozītu elektrovadošo struktūru, ņemot vērā, ka kompozīti izgatavoti ar atšķirīgām metodēm, kā arī variējot kompozīta sastāvu. Saskaņā ar statistisko perkolācijas teoriju kompozīta elektrisko vadāmību izsaka:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot (f - f_c)^t, \quad (1)$$

kur σ_0 - materiāla sākotnējā vadāmība (S/m), f – pildvielas koncentrācija, f_c – kritiskā pildvielas koncentrācija (perkolācijas sliekšnis), t – kritiskais indekss. Šeit vienmēr $f > f_c$. Statistiskās perkolācijas teorijas mērogošanas likums paredz vienādojuma (1) logaritmēšanu un f_c vērtības meklēšanu, līdz iegūtos datus vislabāk apraksta lineāra funkcija. Par visoptimālāko eksperimentālo datu piemērošanu ar lineāru funkciju

uzskata gadījumu, kad sasniegts visaugstākais R^2 [6], [7]. Novērtējām iegūtās elektriskās perkolācijas līknes (5. att.) izgatavotajiem kompozītiem un noteicām saskaņā ar iepriekš aprakstītajām darbībām kompozītu perkolācijas kritiskos parametrus (f_c un t). PiCBRoll perkolācijas kritiskos parametrus bija noteicis jau iepriekš kolēģis *Zavickis* [7]. Iegūtās perkolācijas kritisko parametru vērtības kompozītiem apkopotas 1. tabulā. Šie dati ir par pamatu, lai interpretētu kompozītā izveidojušos elektrovadošo struktūru.

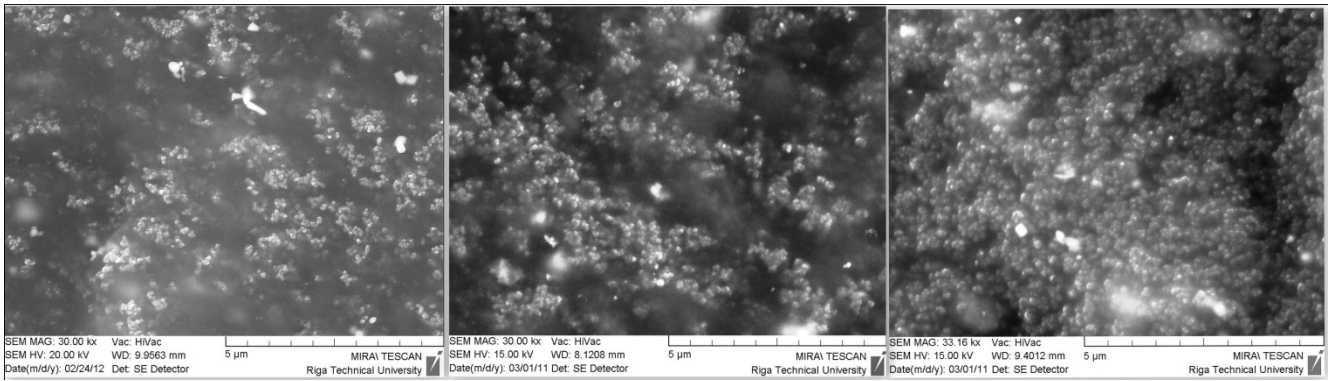


5. att. (pa kreisi) PNOK elektriskā vadāmība atkarībā no CB daudzuma kompozīta sastāvā. (pa labi) PiMWCNT elektriskā vadāmība atkarībā no MWCNT daudzuma kompozīta sastāvā.

1. tabula. PNOK perkolācijas kritiskie parametri

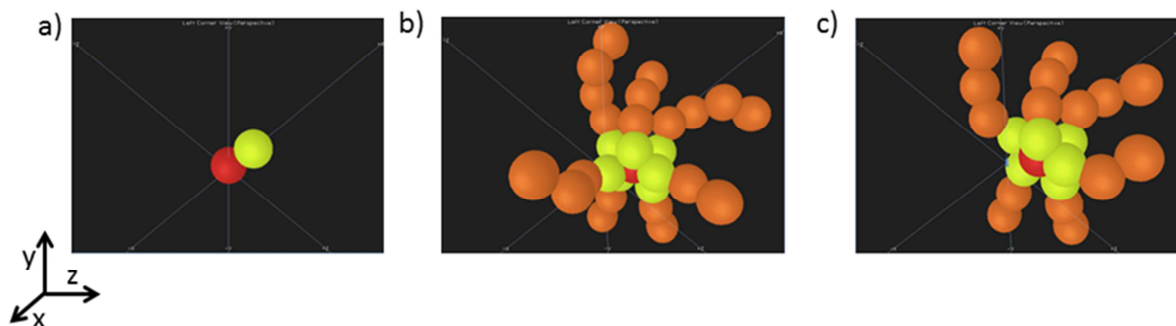
Materiāls	f_c , m.d.	t	Piezīmes
PiCB24h	1,2	7,4	Izgatavošanas tehnoloģijas ietekme
PiCB48h	2,6	1,078	
PiCBRoll	8,1	6,6	
PiCB48h	2,6	1,078	Matricas ietekme
PVAcCB	2	2,05	
PEGCB	0,75	1,28	
PiCB48h	2,6	1,078	Pildvielas ietekme
PiGMWCNT	3,15 m.% = 3,4 m.d.	4,95	
PiIMWCNT	5,8 m.% = 6,13 m.d.	4,54	

CB pildvielas disperģēšanas kvalitāti PiCB kompozītos, kas izgatavoti ar atšķirīgām metodēm, novērtējām, aplūkojot šķidrā slāpekļī salauztu paraugu virsmu ar skenējošo elektronmikroskopu (SEM). Iegūtie SEM attēli (sekundāro elektronu režīmā) PiCB paraugiem parādīti 6. att.

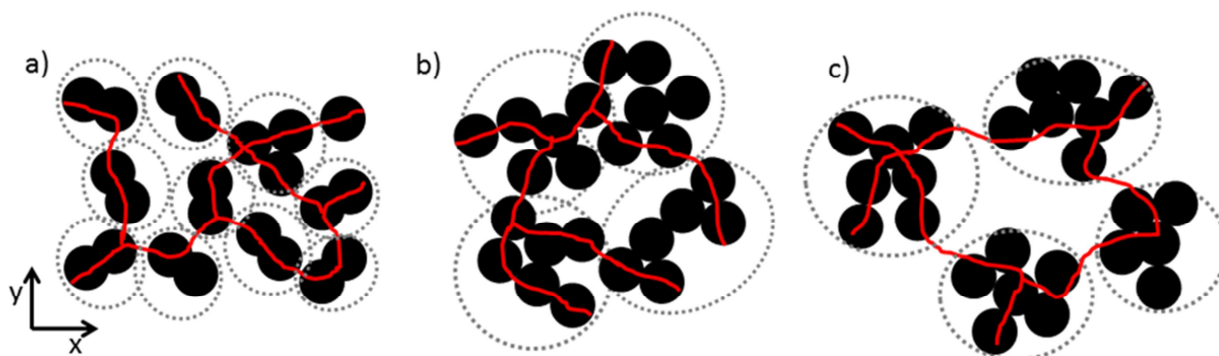


6. att. PiCB kompozītu SEM attēli: (*pa kreisi*) PiCB4.448h, (*pa vidu*) PiCB4.424h un (*pa labi*) PiCB10Roll.

Apkopojot iegūtos rezultātus secinājām, ka pildvielas disperģēšanas veidam ir izšķiroša nozīme kompozīta elektrovadošās struktūras izveidē. Pildvielu iejaucot matricā ar „sauso metodi” (valcējot), bīdes spēku iedarbībā oglekļa daļiņu aglomerāti ir sagrauti mazākā mērā nekā ar ultraskaņu. Par to liecina PiCBRoll kritiskā indeksa vērtība (t), kas vienāda ar 6,6 (1.tabula). Tas nozīmē, ka vienai daļiņai ir vismaz 6,6 elektrovadoši kontakti ar citām daļiņām un agregāta forma ir iespējama sarežģītāka nekā PiCB48h. PiCB kompozītos esošo CB agregātu forma vizuālizēta 7. attēlā, ņemot vērā, noteiktos perkolācijas kritiskos indeksus. PiCBRoll perkolācijas sliekšnis augsts un elektriskā vadāmība iestājas vēlāk, jo matricas lielās viskozitātes dēļ CB agregāti ir izolētāki viens no otra un lielāka pildvielas koncentrācija nepieciešama perkolācijas sliekšņa sasniegšanai. Kompozītos, kas iegūti ar „slapjo metodi” un CB disperģējot ar ultraskaņu, CB agregāti ir mazāka izmēra nekā PiCBRoll, jo mazāks ir kontaktējošo daļiņu skaits, un to forma ir sfēriskāka. Tomēr šajā gadījumā izšķiroša nozīme ir maisījuma viskozitātei, pildvielas pievienošanas brīdī. Pildvielas pievienošana maz viskozā vidē sekmē CB aglomerāciju un sarežģītas formas agregātu (aglomerātu) veidošanos (7. att. b)) kā rezultātā kompozītam ātrāk iestājas vadāmība (PiCB24h 1. tabula). Savukārt, viskoza maisījuma vide slāpē CB tieksmi aglomerēties, kompozītam (PiCB48h 1.tabula) vadāmība iestājas vēlāk un elektrovadošo struktūru veidojošie CB agregāti līdzinās sfērām vai lineāriem agregātiem (7. att. a)).



7. att. CB agregātu forma: a) PiCB48h, b) PiCB24h un c) PiCBRoll. Sarkanā sfēra – CB nanodaļiņa, kas veido kontaktus ar citām CB daļiņām. Zaļā sfēra – CB daļiņa, kurai ir elektrovadošs kontakts ar sarkano sfēru.



8.att. PiCB kompozītu elektrovadošā struktūra: a) PiCB48h, b) PiCB24h un c) PiCBRoll. ● – oglekļa nanodaļiņas. Ar pelēku raustītu līniju apzīmēti CB agregāti šajā kompozītā. Sarkanās līnijas – tuneļstrāvas, kas realizējas kompozītā starp CB agregātiem vai aglomerātiem.

Lai nākamajās nodaļās izprastu PiNOK elektriskās pretestības maiņas mehānismu GOS iedarbībā, vizualizējam PiCB kompozītu elektrovadošo struktūru. PiCB48h elektrovadošo struktūru veido vienkāršas formas CB agregāti, kas savstarpēji atdalīti ar plānu poliizoprēna slānīti (8. att. a)). PiCB24h elektrovadošo struktūru veido sarežģītākas formas agregāti, kas pie tam vēl ir savstarpēji aglomerējušies (8. att. b)). PiCBRoll elektrovadošo tīklu veido līdzvērtīgas formas sarežģītības CB agregāti kā PiCB24h, bet tie nav savstarpēji aglomerējušies (8. att.c)).

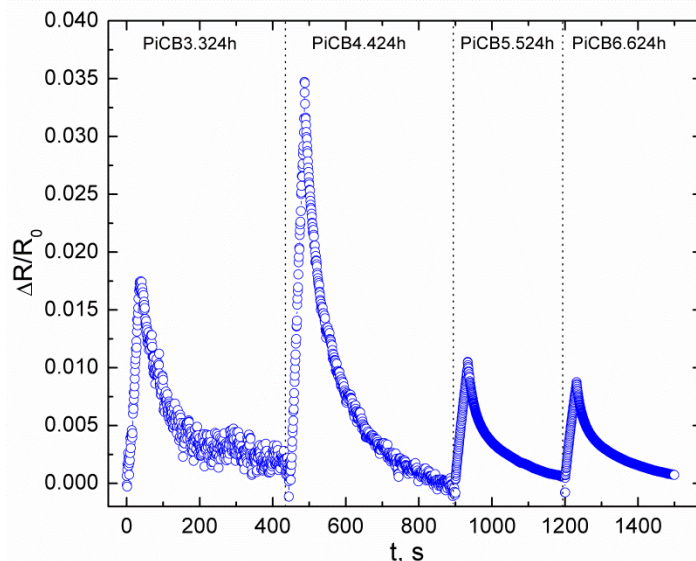
PNOK vadāmība saskaņā ar noteiktajiem perkolācijas kritiskajiem parametriem ir atkarīga no izmantotās matricas struktūras veida (kristālisks, amorfs, amorfs-šķērssaistīts) (1. tabula). Perkolācijas sliekšnis kristāliskos polimēros ar lineārām makromolekulām ir sasniegts ātrāk nekā amorfos vai šķērssaistītos polimēros.

Salīdzinot 1. tabulā dotos datus izvērtējam izmantotās elektrovadošās pildvielas ietekmi uz PiNOK perkolācijas kritiskajiem parametriem. Veidojot PiMWCNT kompozītus, vadāmība ātrāk iestājas kompozītā, kurā izmantotas MWCNT ar lielāku g/d attiecību. Tomēr perkolācijas sliekšnis, tāpat ievērojami augstāks nekā PiCB kompozītiem. Augstu perkolācijas sliekšņa vērtību saistam ar to, ka GMWCNT ir spageti tipa (vērienīgi samazina g/d attiecību), kā arī nevar izslēgt MWCNT/polimēra mijiedarbību.

Nodaļas „**PNOK GOS sensorefekts**” otrajā apakšnodaļā aprakstīts GOS sensorefekts dažādiem PNOK, novērtēts jutīgākais PNOK sastāvs atkarībā no pildvielas koncentrācijas, salīdzināta un analizēta elektriskās pretestības relaksācija un GOS sensorefekta atkārtotamība, novērtēta GOS un matricas savietojamība, salīdzinot gan dielektriskās caurlaidības vērtības, gan Hansena šķīdības parametrus. Korelējam savietojamību ar kompozīta elektriskās pretestības izmaiņu GOS iedarbībā.

Piemēram, 9. attēlā dota PiCB24h kompozītu relatīvās elektriskās pretestības izmaiņa 2000ppm toluola tvaikos un relaksējot gaisā. Šajos mērījumos izmantots PiCB24h kompozīts ar atšķirīgu pildvielas saturu, attiecīgi 3,3; 4,4; 5,5 un 6,6 masas daļām (m.d.) CB. Vislielāko jutību novērojam sastāvam ar 4.4 m.d. CB, kas ir mazliet virs perkolācijas sliekšņa. Arī PVAcCB un PEGCB sastāviem vislielāko elektriskās

pretestības izmaiņu etanola tvaiku iedarbībā novērojama nedaudz virs perkolācijas sliekšņa. Savukārt, PiCB48h, PiGMWCNT un PiIMWCNT vislielākā jutība novērojama pie pildvielas koncentrācijas stipri aiz perkolācijas pārejas.

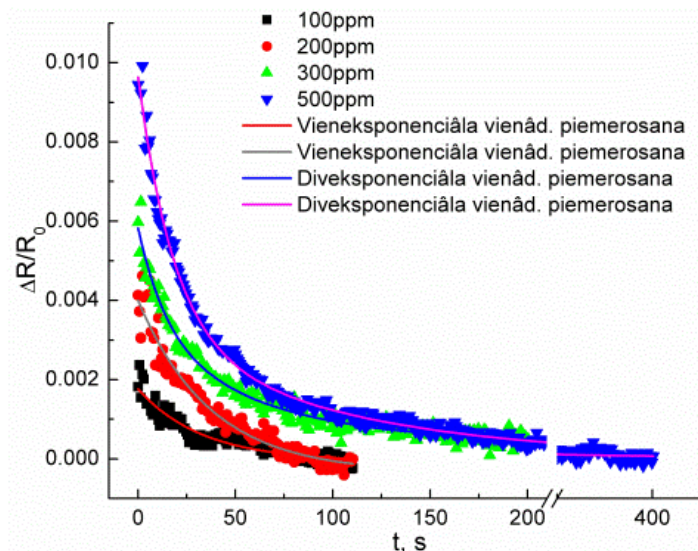


9. att. Toluola (2000ppm) ierosināta PiCB24h relatīvā elektriskās pretestības izmaiņa ($\Delta R/R_0$) atkarībā no pildvielas koncentrācijas PiCB24h sastāvā.

Nemazāk svarīga par gāzu sensoru materiālu augstu un ātru jutību, ir to relaksācijas process jeb pietiekoši ātra atgriešanās sākuma stāvoklī. Materiāla spēja pēc GOS iedarbības salīdzinoši īsā laikā atgūt tā sākotnējo elektrisko pretestību, nodrošinātu tā vairākkārtēju pielietojšanu. Iegūtos PNOK elektriskās pretestības relaksācijas eksperimentālos datus aprakstījām ar vienādojumu un noteicām relaksācijas laika konstantes (τ):

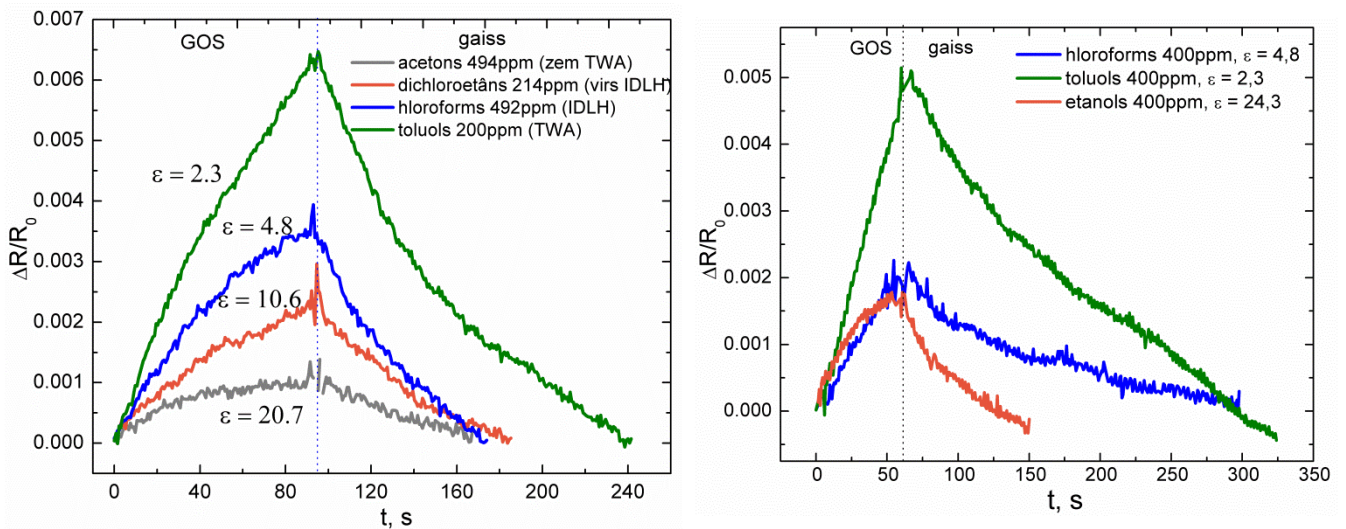
$$\Delta R/R_{0(t)} = \Delta R/R_{0(\infty)} + A_1 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right), \quad (2)$$

kur $\Delta R/R_{0(t)}$ – relatīvā elektriskās pretestības izmaiņa laikā t , $\Delta R/R_{0(\infty)}$ - relatīvā elektriskās pretestības izmaiņa laikā t , kad t tiecas uz ∞ , t – laiks, s, τ_1 – relaksācijas laika konstante (s). Sākotnēji noteicām PiCB848h relatīvās elektriskās pretestības izmaiņa laikā, kad paraugi eksponēti toluolā ar pieaugošu koncentrāciju (100 līdz 500ppm) un relaksējot gaisā. Elektriskās pretestības relaksācija atkarībā no tvaiku koncentrācijas eksponēšanas laikā parādīta 10. attēlā.

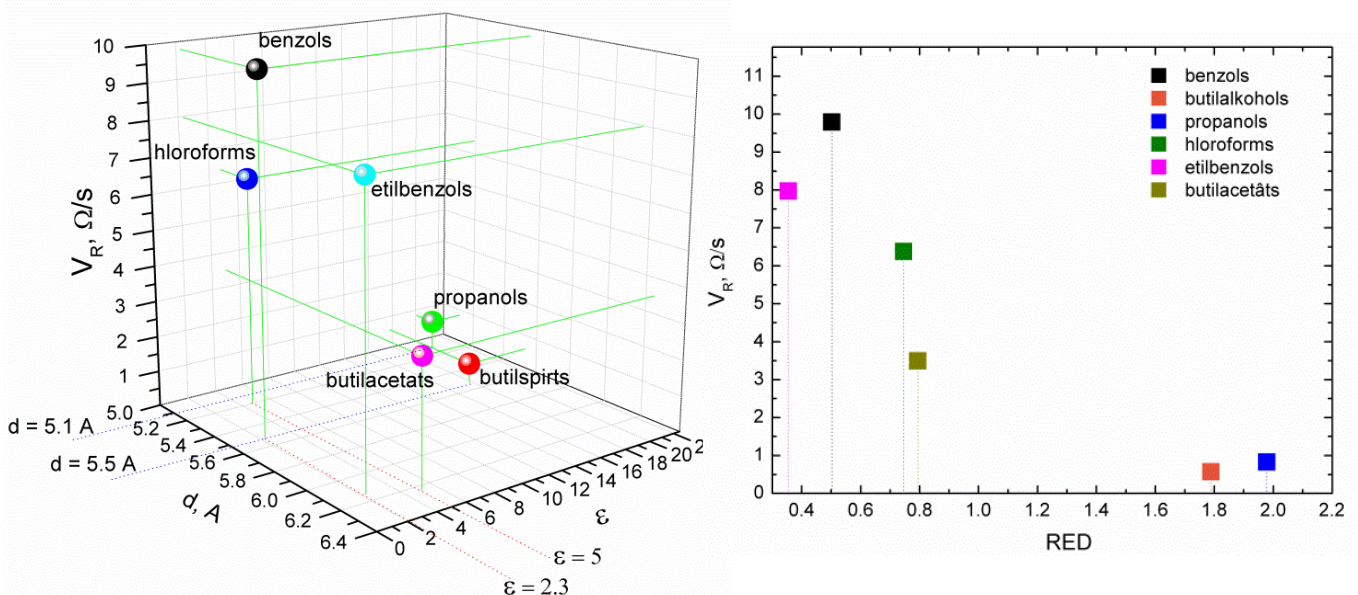


10. att. PiCB848h elektriskās pretestības relaksācija laikā pēc eksponēšanas toluola tvaikos. Eksperimentālajiem datiem piemērotas teorētiskās līknes, kurām atbilst vienādojums (2).

Darba ietvaros izstrādātie kompozīti tika pakļauti dažādu GOS iedarbībai un novērota to elektriskās pretestības izmaiņa, lai novērtētu PNOK spēju selektīvi detektēt noteikta veida GOS. PNOK selektivitāti nosaka GOS un matricas savietojamība, kuru novērtējam, salīdzinot GOS un poliizoprēna dielektriskās caurlaidības (ϵ) vērtības. Poliizoprēna ϵ ir 2,68 [9]. 11. attēlā dota PiCB4.424h un PiIMWCNT17 relatīvās elektriskās pretestības izmaiņa GOS, kuriem atšķirīga polaritāte. No 11. attēla uzskatāmi redzams, ka kompozītu elektriskās pretestības izmaiņa vērienīgi atšķiras, ja mainīta GOS vide, kurā paraugu eksponē. Pie tam jo GOS ϵ vērtība tuvāka poliizoprēna ϵ , jo PNOK elektriskās pretestības izmaiņa GOS vidē lielāka. Pie PNOK selektivitātes izvērtēta arī GOS molekulu izmēra ietekme uz PNOK elektriskās pretestības izmaiņas ātrumu (12. att. (*pa kreisi*)). To realizējam, atlasot GOS pārus, kam vienāds d , bet atšķirīgs ϵ un pretēji – atšķirīgs d un vienāds vai tuvs ϵ . Pēc veiktajiem mērījumiem secinājām, ka PNOK elektriskās pretestības izmaiņu GOS klātbūtnē ietekmē, galvenokārt, GOS savietojamība ar kompozīta matricu, GOS molekulu izmēram ir sekundāra nozīme. Poliizoprēna un GOS savietojamību novērtējam, salīdzinot Hansena šķīdības parametrus un nosakot relatīvo enerģijas attiecību (RED). PiCB10Roll elektriskās pretestības izmaiņas ātrumu GOS vidē attiecinām pret attiecīgo RED vērtību (12. att. (*pa labi*)).



11. att. (pa kreisi) PiCB4.424h relatīvā elektriskās pretestības izmaiņa GOS vidē un relaksējot gaisā. GOS koncentrācijas TWA¹ un IDLH² līmenī. (pa labi) PiIMWCNT17 relatīvā elektriskās pretestības izmaiņa dažādu GOS vidēs.



12. att. (pa kreisi) PiCB10Roll elektriskās pretestības izmaiņas ātrums (V_R) atkarībā no GOS molekulu izmēra (d) un ϵ vērtības. (pa labi) PiCB10Roll elektriskās pretestības izmaiņas ātrums dažādos GOS atkarībā no relatīvās enerģijas attiecības - RED (poliizoprēnam ar attiecīgo GOS).

Secinājām, ka starp V_R un RED ir korelācija, samazinoties relatīvajai enerģijas attiecībai starp GOS un Pi, palielinās PiNOK elektriskās pretestības izmaiņa, t.i., jutība.

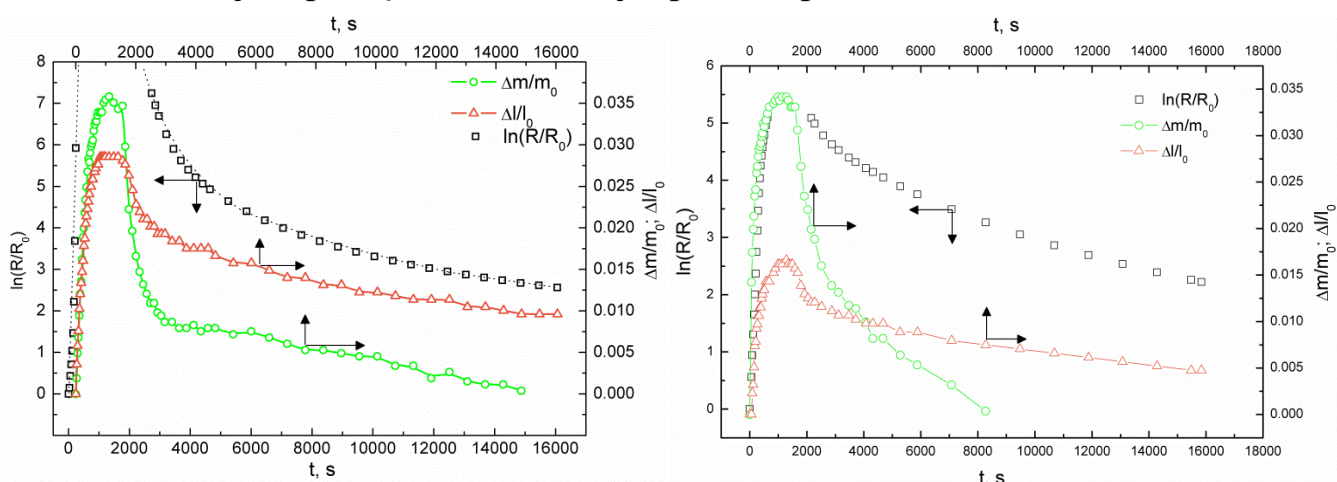
Eksperimentālās daļas nodaļā „**Vienlaicīgi elektriskās pretestības, garuma un masas izmaiņas mērījumi**” aprakstījām oriģināli izstrādāto metodi vienlaicīgu R,m,l mērījumu veikšanai. Tāpat analizējām PiNOK 3 parametru maiņu laikā, kad uz

¹ TWA - vidējā, pieļaujāmā GOS koncentrācija 8 stundu darba dienā, 40 stundu darba nedēļā.

² IDLH - GOS koncentrācija, kurai iestājoties draud nopietnas briesmas cilvēku veselībai.

kompozītu iedarbojas ar GOS. Novērtējām GOS ietekmi uz kompozīta elektriskās pretestības izmaiņu, korelējot to ar absorbēto masu un parauga relatīvā pagarinājuma izmaiņu. Izvērtējām 3 parametru maiņu arī atkarībā no PiNOK izgatavošanas tehnoloģijas un izmantotās pildvielas. Iegūtie rezultāti, pirmkārt, ļauj vispusīgi skaidrot PiNOK novēroto GOS senorefektu (elektriskās pretestības maiņas mehānismu), kā arī relaksācijas procesu gaisā. Otrkārt, ieguvām salīdzinoši unikālus datus par GOS difūziju PiNOK, jo zinātniskajā literatūrā maz pētījumu apraksti par GOS difūziju PNOK. Tāpat salīdzinājām PiNOK iegūtos difūzijas datus ar to, ko paredz difūzijas teorija polimēros.

Viens no PiCB4.448h un PiIMWCNT17 R,m,l mērījumiem toluola tvaikos dots 13. att. R,m,l izmaiņas līkņu raksturs līdzīgs visu apskatīto PiNOK gadījumā un tajās var izdalīt trīs raksturīgos apgabali: a) laika posmā līdz 1000s parauga elektriskā pretestība, masa un pagarinājums pieaug; b) piesātinājuma sasniegšana, PiNOK nonāk termodinamiskajā līdzsvarā dotajos apstākļos; c) relaksācijas process, pēc GOS atsūkšanas no kameras.



13. att. (pa kreisi) PiCB4.448h un (pa labi) PiIMWCNT17 elektriskās pretestības, masas un garuma izmaiņa laikā, kad paraugi pakļauti toluola tvaiku iedarbībai un relaksējot gaisā.

Veicot R,m,l mērījumus dažādās GOS vidēs secinājām, jo labāk savietojams GOS ar matricu, jo vairāk GOS tiek absorbēts, lielāka kompozīta uzbrišana novērojama un lielāka elektriskās pretestības izmaiņa. Līdz ar to ilgāk norit arī relaksācijas process. PNOK spēja uzbriest GOS vidē ir tieši atkarīga no izmantotās pildvielas. MWCNT izmantošana kā pildvielas ievērojami samazina matricas uzbrišanas spēju, jo tās darbojas kā matricu armējošs elements. Pie tam noteicām, ka GMWCNT to samezgotās struktūras dēļ ir vairāk izteikta armējošā iedarbība uz polimēra struktūru nekā IMWCNT, kas kavē kompozīta izplešanos. Pie vienas un tās pašas maksimālās relatīvās masas izmaiņas novērojam krasi atšķirīgu maksimālo pagarinājumu. Salīdzinot PiCB4.448h un PiIMWCNT17 maksimālo relatīvo pagarinājumu (13. att.) secinām, ka CB ierobežo makromolekulu kustīgumu, bet ne pašu uzbrišanu, jo makromolekulas uzbrišanas rezultātā spēj pārvietot vienkāršas formas CB agregātus/daļiņas.

R,m,l mērijumu rezultāti liecina par to, ka elektriskās pretestības relaksācijas process ir saistīts ar makromolekulu spēju pārorientēties un ieņemt līdzsvara stāvokli, kas atbilst desorbētā stāvoklim. Tajā pašā laikā velkot līdzī daļiņas un satuvinot tās aptuvenā sākotnējā stāvoklī, kā rezultātā atjaunojas kompozīta elektriskā pretestība.

Nodaļas „**Vienlaicīgi elektriskās pretestības, garuma un masas izmaiņas mērijumi**” apakšnodaļā „GOS difūzija PNOK” prezentējam iegūtos GOS sorbcijas rezultātus. No difūzijas teorijas zināms, ka līdzsvara sorpciju salīdzinoši īsiem laika posmiem izsaka [10], [11]:

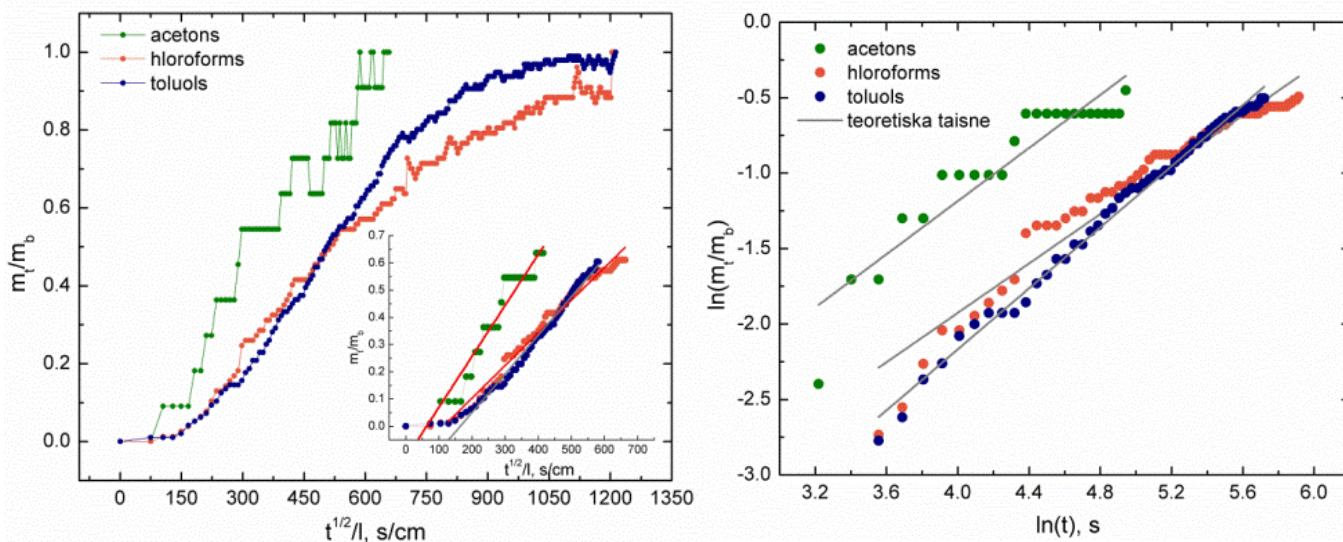
$$\frac{m_t}{m_\infty} = \frac{4}{l} \left[\frac{Dt}{\pi} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (3)$$

kur m_t ir masas pieaugums laikā t , m_∞ - masas pieaugums, kad t tiecas uz bezgalību, D - difūzijas koeficients, l – parauga biezums un t - laiks.

GOS difūzijas mehānisms polimēros var variēt no Fika līdz ne-Fika difūzijai atkarībā no polimēra struktūras (amorfs-superelastīgs, amorfs-stiklveida vai kristālisks). GOS difūzijas mehānismu polimērā nosaka saskaņā ar vienādojumu [10]:

$$\frac{m_t}{m_\infty} = k \cdot t^n, \quad (4)$$

kur k ir konstante, bet n – konstante, kas norāda par difūzijas mehānisma veidu. Ja $n = 0,5$, tad difūzijas ātrums ir daudz lēnāks nekā polimēra makromolekulu ķēžu relaksācija (Fika difūzija) [12],[13]. Materiālos, kuros spēkā šis difūzijas mehānisms, absorbētā difuzanta daudzums var tik reģistrēts ar nekavējošu makromolekulu pārkārtošanos un kompozīta elektriskās pretestības maiņu. Kad difūzijas ātrums ir ļoti liels salīdzinājumā ar makromolekulu ķēžu relaksācijas ātrumu, tad spēkā ir Supercase II, kur $n > 1$, vai Case II, kur $n = 1$ [12],[13]. Tas nozīmē, ka makromolekulas nespēj nekavējoties mainīt savu konformāciju un ir nepieciešams ilgāks laiks, lai tās ieņemtu līdzsvara stāvokli, kas būtu atbilstošs absorbētajam difuzanta daudzumam. Izmantojot šāda veida polimēru kā gāzu sensoru materiālu, varētu novērot laikā kavētu sensora atbildi uz GOS klātbūtni gaisā. Supercase II un Case II visbiežāk novērojami polimēriem stiklveida stāvoklī. Trešais difūzijas mehānisma veids ir anomālā difūzija, kad $0,5 < n < 1$ [12],[13]. To novēro, ja difūzijas ātrums ir salīdzināms ar polimēra makromolekulu ķēžu relaksācijas ātrumu. Notiekot GOS difūzijai polimērā, tā makromolekulas gandrīz nekavējoties pēc GOS absorbcijas pārorientējas uz jauno līdzsvara stāvokli.



14. att. (*pa kreisi*) PiCB4.448h masas izmaiņa laikā dažādās GOS vidēs. Ievietotajā grafikā parādīta masas izmaiņa laikā līdz m_t/m_b sasniedz 0,6, kompozītu difūzijas koeficienta noteikšanai. (*pa labi*) PiCB4.448h logaritmiska masas izmaiņa laikā, kad paraugs pakļauts dažādu GOS iedarbībai.

14. attēlā doti masas sorbcijas rezultāti PiCB4.448h dažādās GOS vidēs. No iegūtajiem ekperimentālajiem datiem saskaņā ar vienādojumu (3) aprēķinājām GOS difūzijas koeficientu PiCB4.448h (14. att. (*pa kreisi*)) un pēc vienādojuma (4) noteicām GOS difūzijas mehānismu PiCB4.448h (14. att. (*pa labi*)) kompozītā.

Noteiktie GOS difūzijas koeficienti un difūzijas mehānisms PiNOK apkopoti 2. tabulā. Tā kā iegūtās n vērtības ir robežās no $\sim 0,5$ līdz ~ 1 , tad secinām, ka PiNOK eksistē anomāls difūzijas mehānisms, kas atbilst salīdzināmam GOS difūzijas ātrumam un polimēra makromolekulu kustīgumam. Tāpat GOS difūzijas analīze PiNOK liecina par to, ka, palielinoties difūzijas ātrumam, poliizoprēna makromolekulu spēja izsekot līdzi difūzijas ātrumam samazinās, jo makromolekulas ir saistītas ar fizikālām un ķīmiskām saitēm ar pildvielas daļiņām.

2. tabula. GOS difūzijas koeficients (D) un difūzijas mehānisms (n) PiNOK

Materiāls	GOS	$D, \text{cm}^2/\text{s}$	n
PiCB4.448h	acetons	$2,78 \cdot 10^{-6}$	0,880
PiCB4.448h	toluols	$3,27 \cdot 10^{-7}$	1,011
PiCB4.448h	hloroforms	$2,64 \cdot 10^{-7}$	0,756
PiCB848h	toluols	$4,19 \cdot 10^{-7}$	0,853
PiCB848h	hloroforms	$3,27 \cdot 10^{-7}$	0,650
PiCB4.424h	etilacetāts	$6,32 \cdot 10^{-7}$	0,854
PiCB4.424h	toluols	$4,13 \cdot 10^{-7}$	0,702
PiCB10Roll	etilacetāts	$2,86 \cdot 10^{-7}$	0,598
PiCB10Roll	toluols	$2,38 \cdot 10^{-7}$	0,567
PiIMWCNT17	toluols	$7,09 \cdot 10^{-7}$	0,601
PiIMWCNT17	etilacetāts	$2,73 \cdot 10^{-7}$	0,473
PiGMWCNT7	etilacetāts	$6,22 \cdot 10^{-7}$	0,422

Anomāls difūzijas mehānisms

Eksperimentālās daļas nodaļā „Elektriskās pretestības maiņas mehānisms PNOK” novērtējam PiNOK elektriskās pretestības izmaiņu atkarībā no relatīvā pagarinājuma un identificējam PiNOK elektriskās pretestības maiņas mehānismu GOS iedarbībā.

Teorētiski elektrovadoša polimēru kompozīta elektrisko pretestību aprēķina, ņemot vērā daļiņu skaitu, kas veido elektrovadošo kontaktu un elektrovadošo ceļu skaitu, saskaņā ar [3],[14],[15]:

$$R = \frac{L}{N} \left(\frac{8\pi\hbar s}{3a^2 \gamma e^2} \right) \exp(\gamma s_0), \quad (5)$$

kur L – daļiņu skaits, kas veido vienu elektrovadošo ceļu, N – elektrovadošo ceļu skaits, s_0 – mazākais attālums starp daļiņām; a – efektīvais šķērsriezuma laukums, kur notiek tunelēšanās, e – elektrona lādiņš, γ – konstante, kuru aprēķina saskaņā ar:

$$\gamma = \frac{4\pi}{h} \sqrt{2m\phi}, \quad (6)$$

kur m – elektrona masa, h – Planka konstante, ϕ – potenciāla barjeras augstums starp daļiņām. Kompozīta elektrisko pretestību atkarībā no elektrovadošās pildvielas daļiņu savstarpējā attāluma izmaiņas, paraugu mehāniski deformējot spiedē, Zhang [3] izsaka saskaņā ar:

$$\frac{R}{R_0} = \frac{s}{s_0} \exp[\gamma(s - s_0)], \quad (7)$$

kur R_0 – kompozīta sākotnējā elektriskā pretestība, s_0 – sākotnējais attālums starp daļiņām. Elektrovadošam kompozītam, kad tas pakļauts stiepes deformācijai, daļiņu attālumu izsaka [14]:

$$s = s_0(1 + \varepsilon) = s_0 \left(1 + \frac{\Delta l}{l_0} \right), \quad (8)$$

kur $\Delta l = l - l_0$, l_0 – parauga sākotnējais garums.

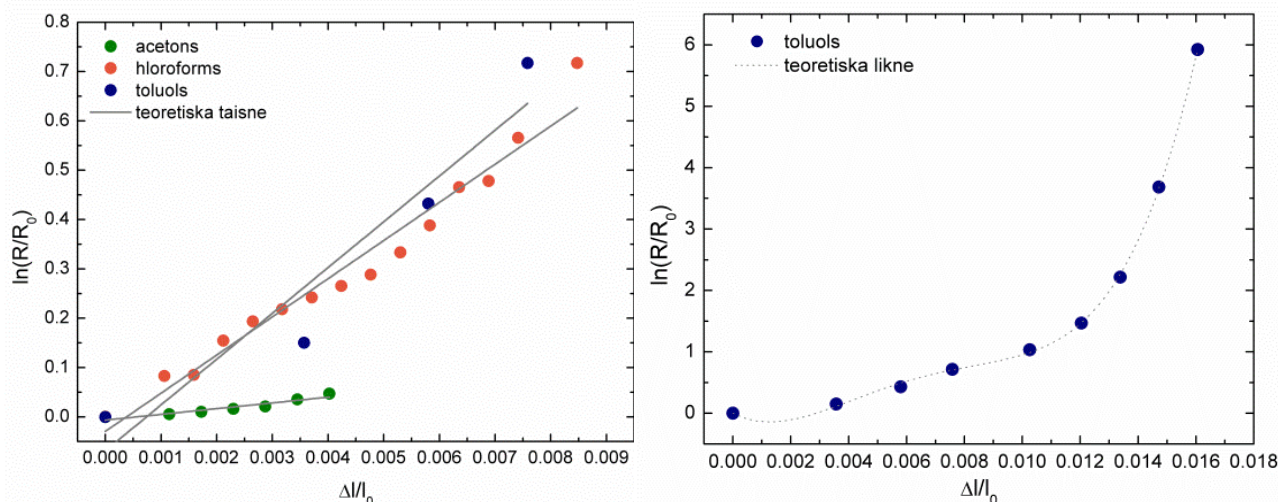
Vienādojumu (8) ievietojot vienādojumā (7) izriet [13]:

$$\ln R = \ln R_0 + \ln \left[1 + \frac{\Delta l}{l_0} \right] + A_0 \left(\frac{\Delta l}{l_0} \right), \quad (9)$$

kur $A_0 = \gamma s_0$.

Pirmkārt, tika izvērtēta GOS nozīme PiNOK elektriskās pretestības izmaiņā. Tā kā izmantotā matrica PiNOK ir viena un tā pati, t.i., poliizoprēns, tad GOS nozīmes izvērtēšanu veicām tikai vienam PiNOK sastāvam – PiCB4.448h. 15. attēlā dota PiCB4.448h elektriskās pretestības izmaiņa atkarībā no relatīvā pagarinājuma ($\Delta l/l_0$ līdz 0,01) acetona, hloroforma un toluola tvaikos. No iegūtajiem rezultātiem secinām, ka kompozīta elektriskā pretestība eksponenciāli pieaug atkarībā no relatīvā pagarinājuma un iegūtos eksperimentālos datus var aprakstīt ar vienādojumu (9) (15. att. (pa kreisi) teorētiskās taisnes), kur vienādojuma loceklis $\ln(1 + \Delta l/l_0) \approx 0$. Mērījuma rezultāti

pierāda, ka kompozīta GOS sensorefekts ir balstīts uz matricas uzbriešanu, CB agregātu attālināšanu un tuneļstrāvu samazināšanos kā rezultātā kompozīta elektriskā pretestība pieaug.



15. att. (pa kreisi) PiCB4.448h elektriskās pretestības izmaiņa atkarībā no relatīvā pagarinājuma acetona, hloroforma un toluola tvaikos. Eksperimentālie dati (punkti) aprakstīti ar teorētisko taisni, kurai atbilst vienādojums (9). (pa labi) PiCB4.448h elektriskās pretestības izmaiņa atkarībā no relatīvā pagarinājuma toluola tvaikos. Eksperimentālie dati (punkti) aprakstīti ar teorētisko līkni, kurai atbilst vienādojums (10).

Veicot mērījumus dažādās GOS vidēs konstatējām, ka pie viena un tā paša relatīvā pagarinājuma kompozīta elektriskās pretestības izmaiņu ietekmē paša GOS elektrovadītspēja³. Ja GOS elektrovadītspēja ievērojami augstāka par matricas elektrovadītspēju, tad GOS šuntē kompozīta elektrisko pretestību un tā rezultātā kompozīta kopējā elektriskās pretestības izmaiņa ir mazāka nekā tai būtu jābūt pie panāktā relatīvā pagarinājuma. Tā, piemēram, toluolam ir vislielākā elektriskā pretestība no pārbaudītajiem GOS un tās vērtība ir tuvāk dielektriķa elektriskajai pretestībai ($\sim 10^{14} \Omega$). Toluola tvaikos PiCB4.448h novērojām vislielāko elektriskās pretestības izmaiņu, jo toluola tvaiki maz vai praktiski nemaz nešuntē kompozīta elektrisko pretestību. Savukārt, hloroformā PiCB4.448h elektriskās pretestības izmaiņa ir mazāka, jo hloroforma tvaiki šuntē kompozīta elektrisko pretestību. Bet vislielākā mērā šuntēšana novērojama acetona tvaiku gadījumā, tādēļ kompozīta kopējā elektriskās pretestības izmaiņa ir vismazākā.

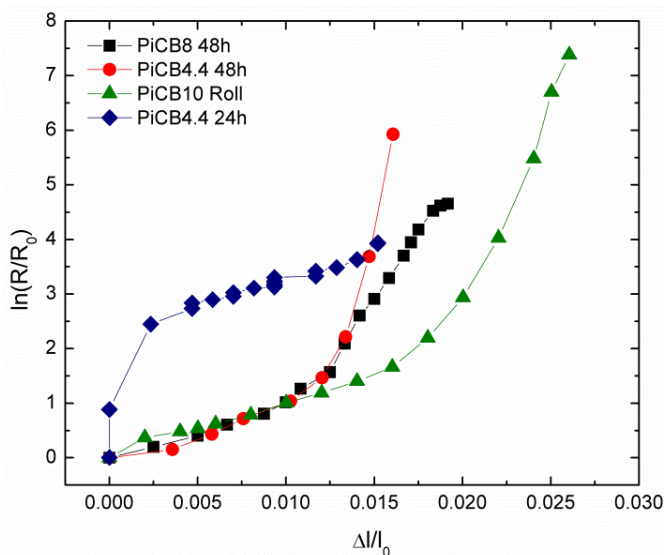
PiCB4.448h toluola tvaiku iedarbībā novērojām ļoti strauju elektriskās pretestības pieaugumu, kad parauga relatīvais pagarinājums lielāks par 0,01 (15. att. (pa labi)). To saistām ar CB agregātu savstarpējā attāluma tādu pieaugumu, ka tuneļstrāvas vairs neplūst. Notiek elektrovadošo kanālu destrukcija un samazinās kopējais elektrovadošo

³ Īpatnējā elektriskā pretestība pārbaudītajiem GOS ir: $1,2 \cdot 10^{10} \Omega m$ (toluols), $1,6 \cdot 10^6 \Omega m$ (hloroforms), $4,08 \cdot 10^4 \Omega m$ (acetons).

kanālu skaits (N) kompozītā. Secinām, ka kompozīta uzbriešanai attīstoties un sasniedzot relatīvā pagarinājuma vērtības lielākas par 0,01, kompozītā norit elektrovadošo kanālu destrukcija un kompozīta elektriskā pretestība pieaug eksponenciāli ar polinomiālu atkarību no relatīvā pagarinājuma, ko matemātiski apraksta ar vienādojumu:

$$\ln\left(\frac{R}{R_0}\right) = \ln\left(1 + \frac{\Delta l}{l_0}\right) + A\left(\frac{\Delta l}{l_0}\right) + B\left(\frac{\Delta l}{l_0}\right)^2 + C\left(\frac{\Delta l}{l_0}\right)^3 + D\left(\frac{\Delta l}{l_0}\right)^4 \quad (10)$$

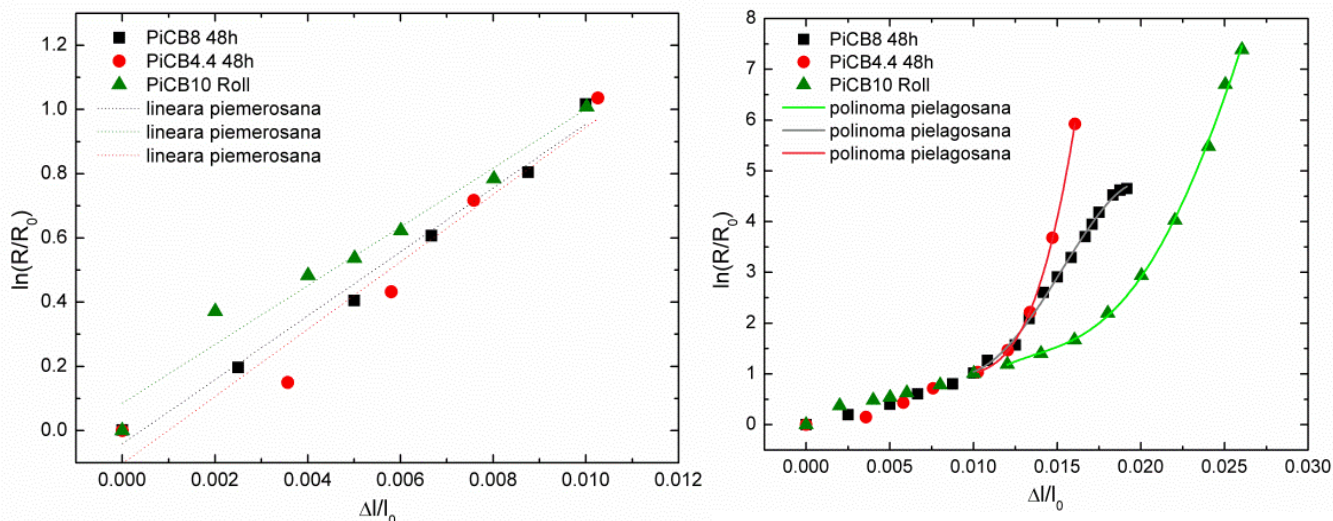
Otrkārt, novērtējām kādi elektriskās pretestības maiņas mehānismi eksistē PiCB kompozītos, kas iegūti ar atšķirīgām izgatavošanas metodēm. Iegūto PiCB kompozītu elektriskās pretestības izmaiņa atkarībā no relatīvā pagarinājuma toluola tvaikos parādīta 16. attēlā. Konstatējām, ka PiCB4.424h eksistē atšķirīgs elektriskās pretestības maiņas mehānisms nekā PiCB48h un PiCB10Roll. Strauju elektriskās pretestības kāpumu PiCB4.424h saistam ar šī kompozīta elektrovadošo struktūru. Kaut vai viena elementa (agregāta/aglomerāta) attālināšanās no elektrovadošā tīkla, kuru kopumā veido salīdzinoši maz elementu, izraisa kompozīta elektriskās pretestības vērīnīgi strauju pieaugumu. PiCB4.424h atšķirībā no pārējiem kompozītiem pakļāvām 2x mazākai toluola tvaiku koncentrācijai. Elektriskās pretestības maiņas mehānismu, kas saistīts ar tuneļstrāvu samazināšanos plānajos matricas slāņos, šajā gadījumā konstatēt neizdevās, jo mazākā parauga garuma izmaiņa, ko varam konstatēt ar izmantoto fotokameru ir 12μm.



16. att. PiCB elektriskās pretestības izmaiņa atkarībā no relatīvā pagarinājuma, kad paraugi eksponēti toluola tvaikos.

PiCB4.448h, PiCB848h un PiCB10Roll novērojām līdzīgus elektriskās pretestības maiņas mehānismus, kuri ir saskaņā ar vienādojumu (9) un (10). PiCB48h pārbaudīti divi paraugi. Viens ar 4.4 m.d. CB un otrs ar 8 m.d. CB kompozīta sastāvā. To darījām mērķtiecīgi, jo PiCB4.448h ir perkolācijas pārejas rajonā, savukārt, PiCB848h tika

konstatēta vislielākā GOS jutība iepriekš veiktajos mērījumos. Elektriskās pretestības izmaiņa pie relatīvā pagarinājuma mazāka par 0,01 PiCB4.448h, PiCB848h un PiCB10Roll dota 17. attēlā (*pa kreisi*). Secinām, ka visu trīs kompozītu gadījumā elektriskā pretestība pieaug eksponenciāli atkarībā no relatīvā pagarinājuma. Tas nozīmē, ka arī šajos kompozītos esam konstatējuši tuneļstrāvu esamību.

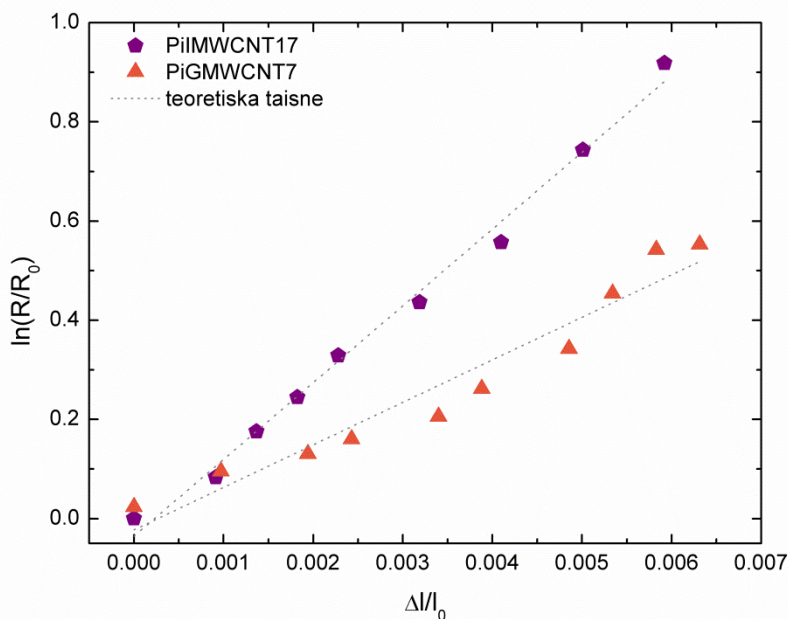


17. att. PiCB elektriskās pretestības izmaiņa atkarībā no relatīvā pagarinājuma $< 0,01$ (*pa kreisi*) un $> 0,01$ (*pa labi*), kad paraugi eksponēti toluola tvaikos. Eksperimentālie dati (punkti) aprakstīti ar teorētiskām līknēm, kas atbilst vienādojumam (9) un (10).

Ja PiCB4.448h, PiCB848h un PiCB10Roll relatīvais pagarinājums lielāks par 0,01, kompozītu elektriskā pretestība pieaug ļoti strauji, kas izskaidrojams ar elektrovadošo kanālu destrukciju (17. att. (*pa labi*)). Secinām, ka elektrovadošo kanālu destrukcija ir atkarīga no sākotnējā elektrovadošo ceļu skaita. Jo mazāks sākotnējais elektrovadošo ceļu skaits kompozītā, jo ātrāk iestājas elektriskās pretestības maiņas mehānisms, kas saistīts ar elektrovadošo ceļu destrukciju. Tā, piemēram, visātrāk šis elektriskās pretestības maiņas mehānisms iestājas PiCB4.448h, tad seko PiCB848h un PiCB10Roll. Tāpat secinām, ka visstraujāk elektrovadošo kanālu destrukcija notiek, ja kanālus veido vienkāršas formas CB agregāti. CB agregātu formas sarežģītība pieaug sekojošā secībā PiCB4.448h, PiCB848h un PiCB10Roll.

Treškārt, elektriskās pretestības maiņas mehānismu GOS iedarbībā noskaidrojām PiMWCNT kompozītiem. 18. attēlā dota elektriskās pretestības izmaiņa atkarībā no relatīvā pagarinājuma PiIMWCNT17 un PiGMWCNT7 kompozītiem etilacetāta tvaikos. Secinām, ka kompozītu elektriskā pretestība pieaug eksponenciāli atkarībā no relatīvā pagarinājuma. PiMWCNT novērojām elektriskās pretestības maiņas mehānismu, kas saistīts ar elektrovadošo kanālu destrukciju ne etilacetāta tvaikos, ne toluola tvaikos, kad PiIMWCNT17 maksimālais relatīvais pagarinājums ir 0,016. Mūsaprāt, destrukciju nenovērojam, jo MWCNT ir lielāks virsmas laukums nekā CB.

PiMWCNT uzbriestot, MWCNT daudz lielāka ir varbūtība veidot netiešos elektriskos kontaktus, kuros realizējas tuneļstrāvas, ar citām blakus esošām MWCNT.



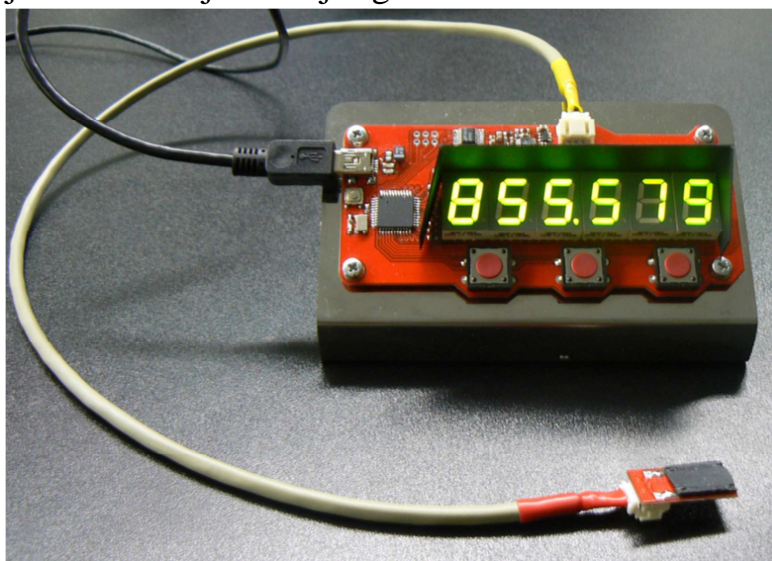
18. att. PiMWCNT elektriskās pretestības izmaiņa atkarībā no relatīvā pagarinājuma, kad paraugi eksponēti etilacetāta tvaikos. Eksperimentālie dati (punkti) aprakstīti ar teorētiskām taisnēm, kas atbilst vienādojumam (9).

Apkopojot nodaļas „**Vienlaicīgi elektriskās pretestības, garuma un masas izmaiņas mērījumi**” rezultātus izdarījām sekojošus secinājumus:

1. 3 parametru izmaiņa PNOK GOS iedarbībā ir atkarīga no matricas un GOS savietojamības. Jo labāka savietojamība, jo lielāka GOS absorbcija, PNOK uzbrišana un elektriskās pretestības izmaiņa.
2. Vienlaicīga kompozīta elektriskās pretestības un relatīvā pagarinājuma izmaiņa gan detektējot GOS, gan relaksējot gaisā netieši pierāda, ka sastāvā esošā CB pildviela ir saistīta ar poliizoprēna makromolekulām ar kovalentajām saitēm.
3. PNOK spēja uzbriest GOS vidē ir tieši atkarīga no izmantotās pildvielas. CB ierobežo makromolekulu kustīgumu, bet ne pašu uzbrišanu, jo makromolekulas uzbrišanas rezultātā spēj pārvietot CB agregātus/daļiņas. GMWCNT vairāk izteikta armējošā iedarbība uz polimēra struktūru nekā IMWCNT, kas kavē tā izplešanos.
4. R,m,l mērījumi liecina par to, ka elektriskās pretestības relaksācijas process ir saistīts ar makromolekulu spēju pārorientēties un ieņemt līdzsvara stāvokli, kas atbilst desorbētā stāvoklim. Tajā pašā laikā velkot līdzī daļiņas un satuvinot tās aptuvenā sākotnējā stāvoklī, kā rezultātā atjaunojas kompozīta elektriskā pretestība.
5. Noskaidrots, ka PiNOK eksistē anomāls difūzijas mehānisms, kas atbilst salīdzināmam GOS difūzijas ātrumam un polimēra makromolekulu kustīgumam.

6. GOS difūzijas analīze PiNOK liecina par to, ka palielinoties difūzijas ātrumam poliizoprēna makromolekulu spēja izsekot līdzīgi difūzijas ātrumam samazinās, jo makromolekulas ir saistītas ar ķīmiskām saitēm ar pildvielas daļiņām.
7. Eksperimentāli pierādīts, ka PiNOK GOS sensorefekts ir balstīts uz GOS izraisītu kompozīta uzbriešanu, tā rezultātā daļiņas un agregāti attālinās, tuneļstrāvas samazinās un kompozīta elektriskā pretestība pieaug eksponenciāli atkarībā no relatīvā pagarinājuma. Papildus tam PiNOK novēroti vēl divi elektriskās pretestības maiņas mehānismi, kas saistīti ar elektrovadošo kanālu destrukciju un pašu GOS elektrisko vadāmību.
8. Elektriskās pretestības maiņas mehānisms dažādos GOS viena veida kompozītam atkarīgs no PiNOK uzbriešanas pakāpes, kuru nosaka GOS/polimēra matricas savietojamība.
9. Konstatēts, ka pie viena un tā paša relatīvā pagarinājuma PiNOK, kas pakļauts dažādu GOS iedarbībai, nozīme ir paša GOS elektriskajai pretestībai. Ja tā ir ievērojami zemāka par polimēra (dielektriķa) elektrisko pretestību, tad GOS šuntē kompozīta elektrisko pretestību.
10. Elektriskās pretestības maiņas mehānismu GOS iedarbībā nosaka kompozīta elektrovadošā struktūra, to veidojošie elementi (daļiņas vai nanocaurulītes), pildvielas agregācijas pakāpe, agregātu forma un izmērs, kā arī to dispersijas matricā kvalitāte.

Pēdējā promocijas darba eksperimentālās daļas apakšnodaļā aprakstīts RTU DIFT studenta Eināra Dekšņa izstrādātais iekārtas prototips (19.att.), kurā integrēts PNOK sensorelements GOS detektēšanai. Tāpat demonstrēts, kāda ir minimālā toluola tvaiku koncentrācija, ko izstrādātie sensormateriāli spēj reģistrēt. Mērījumi veikti 2 paralēliem sensoru elementiem PiCB848h un PiIMWCNT17, tajā pašā laikā toluola koncentrāciju eksikātorā reģistrējot arī ar fotojonizācijas gāzu detektoru.



19. att. Prototips ar pievienotu PiCB848h sensora elementu.

PROMOCIJAS DARBA SECINĀJUMU APKOPOJUMS

1. Darbā ir izstrādāts jauns gaistošo organisko savienojumu (GOS) detektēšanai paredzēts sensormateriāls uz elektrovadošas pildvielas (CB vai MWCNT) un poliizoprēna bāzes ar GOS jutības sliekšni 75ppm (toluols), kas ir zemāks par reglamentēto GOS robežlīmeni gaisā. Sistemātiski pētīts sensormateriāla darbības mehānisms ar oriģinālu iekārtu un metodi.
2. PiCB izveidojusies elektrovadošā struktūra, un tā elektriskā pretestība ir atkarīga no pildvielas iekļaušanas tehnoloģijas kompozīta matricā. Ja pildvielas iekļaušanai izmantota valcēšana, kompozīta elektrovadošo struktūru veido izolētāki sarežģītas formas CB agregāti, liels CB daudzums nepieciešams, lai kompozītā iestātos elektriskā vadāmība. Ja pildviela iekļauta šķidrā vidē, pirms tam pildvielu disperģējot ar ultraskaņu, kompozīta elektrovadošo struktūru veido vienkāršas formas CB agregāti, neliels CB daudzums nepieciešams, lai kompozītā iestātos vadāmība. CB agregātu formas sarežģītību nosaka maisījuma viskozitāte, kompozīta izgatavošanas laikā.
3. PiMWCNT kompozītiem, vadāmība ātrāk iestājas kompozītā, kurā izmantotas MWCNT ar lielāku garuma/diametra (g/d) attiecību. Eksperimentāli noteiktais perkolācijas sliekšnis PiGMWCNT ievērojami augstāks nekā teorētiski aprēķinātais, jo GMWCNT ir spageti tipa, kas būtiski samazina g/d attiecību, kā arī nevar izslēgt MWCNT/polimēra mijiedarbību.
4. PNOK vadāmība saskaņā ar noteiktajiem perkolācijas kritiskajiem parametriem ir atkarīga no izmantotās matricas struktūras (kristāliska, amorfs, amorfs-šķērssaistīts). Kristāliskos polimēros ar lineārām makromolekulām, blīvā molekulu sakārtojuma dēļ, perkolācijas sliekšnis tiek sasniegts pie zemākas pildvielas koncentrācijas nekā amorfos vai šķērssaistītos polimēros.
5. Izstrādātāti PNOK ar selektīvu GOS sensorefektu; tas ir arī atgriezenisks - PNOK pēc eksponēšanas GOS atgūst sākotnējo elektrisko pretestību. Elektriskās pretestības relaksācijas process ir saistīts ar makromolekulu spēju pārorientēties un ieņemt līdzsvara stāvokli, kas atbilst desorbētām stāvoklim, tajā pašā laikā velkot līdzīgas daļiņas un satuvinot tās aptuvenā sākotnējā stāvoklī, kā rezultātā atjaunojas kompozīta elektriskā pretestība.
6. PNOK elektriskās pretestības izmaiņu GOS iedarbībā, galvenokārt, nosaka GOS savietojamība ar kompozīta matricu. GOS un Pi savietojamība novērtēta, salīdzinot Hansena šķīdības parametrus un nosakot relatīvās enerģijas attiecību starp GOS un Pi. Samazinoties relatīvās enerģijas attiecībai palielinās PiNOK jutība uz GOS klātbūtni gaisā.
7. Izmantojot oriģinālu iekārtu un metodi, ir izmērīta 3 parametru vienlaicīga izmaiņa PNOK gan GOS iedarbībā, gan relaksējot gaisā. Secinām, ka 3 parametru izmaiņa

PNOK ir atkarīga no matricas un GOS savietojamības. Jo labāka savietojamība, jo vairāk GOS absorbēts, lielāka PNOK uzbriešana un elektriskās pretestības izmaiņa.

8. PiNOK eksistē anomāls difūzijas mehānisms, kas atbilst salīdzināmam GOS difūzijas ātrumam un polimēra makromolekulu kustīgumam. Tomēr, palielinoties difūzijas ātrumam, poliizoprēna makromolekulu spēja izsekot līdzīgai difūzijas ātrumam samazinās, jo makromolekulas ir saistītas ar ķīmiskām saitēm ar pildvielas daļiņām.
9. Eksperimentāli pierādīts, ka PiNOK GOS sensorefekts ir balstīts uz GOS izraisītu kompozīta uzbriešanu, tā rezultātā daļiņas un agregāti attālinās, tuneļstrāvas samazinās un kompozīta elektriskā pretestība pieaug eksponenciāli atkarībā no relatīvā pagarinājuma. Papildus tam PiNOK novēroti vēl divi elektriskās pretestības maiņas mehānismi, kas saistīti ar elektrovadošo kanālu destrukciju un pašu GOS elektrisko vadāmību.

LITERATŪRAS SARAKSTS

- [1] Balberg I., *A comprehensive picture of the electrical phenomena in carbon black a polymer composites*//*Physical Review B* – 2002 – Nr. 40 – 139.-143.lpp.
- [2] Balberg I., Azulay D., Toker D., Millo O., *Percolation and tunneling in composite materials*//*International Journal Of Modern Physics B* – 2004 – Nr.18 – 2091.-2121.lpp.
- [3] Zhang X.W., Pan Y., Zheng Q., Yi X.S., *Time dependence of piezoresistance for the conductor-filled polymer composites*//*Journal of polymer science: B* – 2000 – Nr.38 – 2739.-2749.lpp.
- [4] Bauhofer W., Kovacs J.Z., *A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites*//*Composites Science and Technology* – 2009 – Nr.69 – 1486.-1498.lpp.
- [5] Zeng W., Zhang M., Rong M., Zheng Q., *Conductive polymer composites as gas sensors with size-related molecular discrimination capability*//*Sensors and Actuators B: Chemical* – 2007 – Nr.124 – 118.-126.lpp.
- [6] Connor M.T., Roy S., Ezquerro T.A., Baltá Calleja F.J. *Broadband ac conductivity of conductor-polymer composites*//*Physical Review B* - 1998 – Nr.57 – 2286.-2294.lpp.
- [7] Zavickis J., Linarts A., Knite M. *The Electrical Percolation Shift in Polyisoprene - Nanostructured Carbon Composite* //*Conference of Young Scientists on Energy Issues: Conference Proceedings, Lietuva, Kauņa, 27.-28. maijs, 2010* - 408.-415.lpp.
- [8] Zavickis J., Linarts A., Knite M. *The downshift of electrical percolation threshold in polyisoprene-nanostructured carbon composite*//*Energetika* – 2011 – Nr.1 – 44-49.lpp
- [9] Brandrup J., Immergut E.H. *Polymer handbook 3rd edition.* – New York: John Wiley&Sons Inc., 1989. – V7.-V8.lpp.
- [10] Vieth W.R. *Diffusion in and through polymers.* – New York: Oxford University Press, 1991 – 22.-29.lpp.
- [11] Crank J., Park G.S. *Diffusion in polymers.* – New York: Academic Press, Inc., 1968 – 15. -16. lpp.
- [12] Neogi P. *Diffusion in Polymers.* - New York: Marcel Dekker, Inc. , 1996 – 184.-185.lpp.
- [13] Yang Y., Huang Y., Wang D., Liu H., Hu C., *Sorption and diffusion of ethanol vapour polybutadiene/acrylonitrile, polybutadiene/styrene and polybutadiene based polyurethanes*//*Eur. Polym. J.* – 2004 – Nr.40 – 855.-863.lpp.
- [14] Knite M., Kiploka A., Teteris V., Kaupuzs J. *Polyisoprene-Carbon Black Nanocomposites as Tensile Strain and Pressure Sensor Materials* // *Sensors and Actuators A* – 2004 – Nr.110 - 142.-149. lpp.
- [15] 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.

PUBLIKĀCIJU SARAKSTS

Starptautiski citējamas zinātniskās publikācijas

- 1) The investigation of sensing mechanism of ethanol vapour in polymer-nanostructured carbon composite. G.Sakale, M.Knite, V.Teteris, V. Tupureina, S.Stepina; E.Liepa. Central European Journal of Physics, 2011, 9, 307-312
- 2) Polyisoprene-nanostructured carbon composite (PNCC) organic solvent vapour sensitivity and repeatability. G.Sakale, M.Knite, V.Teteris. Sensors and Actuators A: Physical, 2011, 171, 19-25
- 3) Diffusion, swelling and electrical properties of polyisoprene/multiwall carbon nanotube composites in organic solvent vapours. G.Sakale, M.Knite, V.Teteris. Journal of nanoscience and nanotechnology, 2012, doi:10.1166/jnn.2011.4519 (*in print*)

Starptautiski citējami raksti pilna teksta konferenču rakstu krājumos

- 1) Polyisoprene – nanostructured carbon composite (PNCC) material for volatile organic compound detection. Sakale G., Knite M., Teteris V., Tupureina V. International Conference on Biomedical Electronics and Devices, 2009. Janvāris, Portugāle, Porto. – Porto: INSTICC PRESS, 2009, 117-122
- 2) Atmosphere control by chemoresistive polymer composites. Šakale G., Knite M., Novada M., Liepa E., Stepina S., Tupureina V. Proceedings of the 8th International Conference on Informatics in Control, Automation and Robotics, Nīderlande, Noordwijkerhout, 28.-31. jūlijs, 2011, 370-375
- 3) Polymer nanomaterials for novel sensing systems: Nanocomposites for chemical sensing. A. Sternberg, I.Muzikante, R.Dobulans, D.Millers, L.Grigorjeva, K.Smits, M.Knite, G.Sakale. Iesniegts rediģēšanai: NATO Advanced Research Workshop NATO ARW CRB.NUKR.ARW 984333 Nanodevices and Nanomaterials for Ecological Security 2012, (*in print*)

Promocijas darba rezultāti prezentēti sekojošās starptautiskās konferencēs

1. International Conference on Biomedical Electronics and Devices, Porto, Portugāle, 14-17. janvāris, 2009. Mutisks ziņojums: G.Sakale, M.Knite, V.Teteris, V.Tupureina. Polyisoprene – nanostructured carbon composite (PNCC) material for volatile organic compound detection.
2. International conference “Functional materials and nanotechnologies” Rīga, Latvija, 31.marts – 3. aprīlis, 2009. Mutisks ziņojums: G.Sakale, M.Knite, V.Tupureina, V.Teteris. PNCC electric resistance versus organic solvents vapour characteristics.
3. 11th International conference-school “Advanced materials and technologies”, Palanga, Lietuva, 27.-31. Augusts, 2009.
4. Baltic Polymer Symposium 2009, Septembris, Ventspils, Latvija, 22. Septembris – 25.septembris, 2009. Stenda referāts: Sakale G., Knite M., Teteris V., Klemenoks I., Tupureina V. Elaboration of Miniature Polyisoprene-Nanostructured Carbon Composite for Volatile Analyte Detection.

5. Rīgas Tehniskās universitātes 50. Starptautiskā zinātniskā konference, Rīga, Latvija, 14.-16. Oktobris, 2009. Mutisks ziņojums: M.Knite, V.Teteris, G.Šakale. Organic solvent vapour induced electric resistance, mass and longitude change in-situ measurements for polyisoprene-nanostructured carbon composite.
6. International conference "Functional materials and nanotechnologies", Rīga, Latvija, 16.-19. marts, 2010. Mutisks ziņojums: Sakale G., Knite M., Teteris V. The investigation of organic solvent vapour sensing mechanism on polymer-nanostructured carbon composite.
7. 20th Anniversary World Congress on Biosensors 2010, Glasgova, Lielbritānija, 26.-28. maijs, 2010. Stenda referāts: Sakale G., Knite M., Teteris V. Sensing element performance analyses using in-situ measurements of electric resistance, mass and the sample length change.
8. European Materials Research Society Spring Meeting 2010, Strastbūra, Francija, 7.-11. jūnijs, 2010. Stenda referāts: Sakale G., Knite M., Teteris V., Zavickis J. Polyisoprene-nanostructured carbon composite (PNCC) organic solvent vapour sensitivity and repeatability.
9. The 9th International Conference on Global Research and Education, Rīga, Latvija, 9.-12. augusts, 2010. Mutisks ziņojums un stenda referāts: Sakale G., Knite M., Teteris V. Filler dispersion method effect on polyisoprene-nanostructured filler composite (PNFC) vapour sensitivity. (Saņemta konferences orgkomitejas balva par stenda referāta prezentāciju).
10. Rīgas Tehniskās universitātes 51. zinātniskā konference, Rīga, Latvija, 14.-16. oktobris, 2010. Mutisks ziņojums: G.Šakale, M.Knite, V.Tupureina, S.Stepiņa, E.Liepa Matrix material selection for organic solvent vapour sensitive nanostructured composite production.
11. Starp. konference Functional materials and nanotechnologies, 5.-8. aprīlis, 2011, Rīga, Latvija. G.Sakale, M.Knite, V.Teteris. Stenda referāts: Evaluation of analyte vapour diffusion in polymer-nanostructured carbon composite.
12. 8th International Conference on Informatics in Control, Automation and Robotics, Nīderlande, Noordwijkerhout, 28.-31. jūlijs, 2011. Šakale G., Knite M., Novada M., Liepa E., Stepiņa S., Tupureina V. Mutisks ziņojums: Atmosphere control by chemoresistive polymer composites.
13. RTU 52. Starptautiskā zinātniskā konference, Rīga, 13.-15. oktobris, 2011. G.Šakale, M.Knite. Mutisks ziņojums: Evolution of polyisoprene-nanostructured carbon composite structure and properties during vulcanization.
14. 9th International conference on Nanosciences & Nanotechnologies, Grieķija, Thessaloniki, 3.-6., jūlijs, 2012. Sakale G., Knite M., Aulika I., Jakovlevs D. Mutisks ziņojums: Percolation phenomena and chemoresistivity study of polyisoprene-MWCNT composite.

Dalība starptautiskās vasaras skolās:

1. 1st COST COINAPO Summer School “Characterisation Work Group: from Functional Nanomaterials to Composites” 25.-27. jūlijs, 2011., Oksforda, Lielbritānija.
2. 21st Jyväskylä Summer School 8.-19. augusts, 2011., Jyväskylä, Somija. Skolas ietvaros apgūti sekojoši kursi:
 - a. Introduction to Micro- and Nanorobotics 8.-12. augusts.
 - b. Processing of High Dimensional Data 8.-12. augusts.
 - c. Nonlinear microscopy - Four wave mixing (FWM) imaging techniques and their applications - from nanomaterials to biological application 15.-19. augusts.