

RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE
Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte
Polimērmateriālu institūts

Juris BITENIEKS

Doktora studiju programmas „Ķīmijas tehnoloģija” doktorants

OGLEKĻA NANOCAURULĪTES SATUROŠI TERMOPLASTISKI POLIMĒRKOMPOZĪTI

Promocijas darba kopsavilkums

Zinātniskie vadītāji:
profesors *Dr. habil. sc. ing.*
MĀRTIŅŠ KALNIŅŠ,
vadošais pētnieks *Dr. sc. ing.*
JĀNIS ZICĀNS

RTU Izdevniecība
Rīga 2018

Bitenieks J. Oglekļa nanocaurulītes saturoši termoplastiski polimērkompozīti. Promocijas darba kopsavilkums.

Rīga: RTU Izdevniecība, 2018. 38 lpp.

Iespiests saskaņā ar promocijas padomes „RTU P-02” 2017. gada 20. decembra lēmumu.

Šis darbs izstrādāts ar Eiropas Sociālā fonda atbalstu projektā “Atbalsts RTU doktora studiju īstenošanai”.



ISBN 978-9934-22-055-5
ISBN 978-9934-22-056-2 (pdf)

PROMOCIJAS DARBS IZVIRZĪTS INŽENIERZINĀTŅU DOKTORA GRĀDA IEGŪŠANAI RĪGAS TEHNISKAJĀ UNIVERSITĀTĒ

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

OFICIĀLIE RECENZENTI

Profesors *Dr. sc. ing.* Jurijs Ozoliņš,
Rīgas Tehniskā universitāte

Profesors *Dr. habil. phys.* Andris Šternbergs,
Latvijas Universitāte

Vadošais pētnieks *Dr. chem.* Bruno Andersons,
Latvijas Valsts koksnes ķīmijas institūts

APSTIPRINĀJUMS

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

Juris Bitenieks

Datums:

Promocijas darbs ir uzrakstīts latviešu valodā, tajā ir ievads, trīs nodaļas, secinājumi, literatūras saraksts, divi pielikumi, 124 attēli, 29 tabulas un 30 vienādojumu. Darba apjoms 179 lappuses, un tajā izmantoti 357 literatūras avoti.

PATEICĪBA

Izsaku visdziļāko pateicību promocijas darba zinātniskajiem vadītājiem profesoram Mārtiņam Kalniņam, vadošajam pētniekam Jānim Zicānam, kā arī profesoram Remo Merijam Meri par milzīgo ieinteresētību un motivāciju, kā arī par vērtīgajiem padomiem un veltīto laiku darba izstrādes laikā. Tāpat izsaku pateicību arī par doto iespēju izmantot RTU Polimērmateriāla institūta laboratorijas un plašo pētniecības iekārtu klāstu promocijas darba izstrādāšanai.

Liels paldies draudzīgajiem RTU Polimērmateriāla institūta kolēģiem, kas mani uzmundrināja un dalījās savās zināšanās promocijas darba izstrādes laikā.

Paldies profesoram Robertam Maksimovam no LU Polimēru mehānikas institūta par palīdzību ar mehānisko īpašību raksturošanu.

Paldies pētniekam Kārlim Kundziņam no LU Cietvielu fizikas institūta par mikroskopijas pētījumiem.

Sirsnīgs paldies manai ģimenei un draugiem par motivāciju un atbalstu.

SATURS

DARBA VISPĀRĪGS RAKSTUROJUMS	7
Tēmas aktualitāte	7
Darba mērķis.....	7
Darba uzdevumi.....	7
Darba zinātniskā novitāte	8
Darba praktiskā nozīme	8
Aizstāvamās tēzes.....	8
Darba aprobācija.....	9
LITERATŪRAS APSKATA KOPSAVILKUMS.....	9
METODISKĀ DAĻA	10
GALVENIE REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS.....	14
1. Morfoloģijas pētījumi.....	14
Ar dispersijas metodi iegūto polimēru matricu struktūra.....	14
Polimēru/ONC nanokompozītu struktūra	14
2. Mehāniskās īpašības.....	16
Polimēru matricu stiepes deformatīvās īpašības	16
Ar dispersijas metodi iegūto nanokompozītu stiepes deformatīvās īpašības	16
PVA/ONC nanokompozītu elastīgo īpašību modelēšana	17
Ar kausējuma metodi iegūto kompozītmateriālu stiepes deformatīvās īpašības	19
Mikrocietības pētījumi	21
Trieccienizturības pētījumi	22
3. Termiski mehāniskās īpašības.....	23
4. Termiskās īpašības	24
Ar dispersijas metodi iegūto nanokompozītu diferenciāli skenējošā kalorimetrija	24
Ar kausējuma metodi iegūto nanokompozītu diferenciāli skenējošā kalorimetrija	25
Termogravimetriskā analīze.....	25
Polimēru/ONC nanokompozītu siltuma īpašības	26
5. Dielektriskās īpašības.....	27
6. Reoloģiskās īpašības	29
SECINĀJUMI	33
LITERATŪRAS SARAĶSTS	34
DARBA APROBĀCIJA	35

SAĪSINĀJUMI UN SIMBOLI

a	temperatūras vadītspējas koeficients
A_T	triecienizturība
c	īpatnējā siltumietilpība
DMTA	dinamiski mehāniskā termiskā analīze
DONC	daudzsienu oglekļa nanocaurulītes
DSK	diferenciālā skenējošā kalorimetrija
E	stiepes elastības modulis
E'	krājuma modulis
E''	zudumu modulis
f	frekvence
F	spēks
G'	kausējuma krājuma modulis
H_V	Vickersa mikrocietība
n_{tec}	tecēšanas indekss
ONC	oglekļa nanocaurulītes
PE	polietilēns
PET	polietilēntereftalāts
PP	polipropilēns
PVA	polivinilacetāts
SAK	stirola-akrilāta kopolimērs
SEM	skenējošā elektronu mikroskopija
$\tan\delta$	zudumu leņķa tangenss
T	temperatūra
$T_{kuš}$	kušanas temperatūra
T_{st}	stiklošanās pārejas temperatūra
TGA	termogravimetriskā analīze
US	ultraskaņa
VAV	virsmas aktīvā viela
ε	relatīvā deformācija
ε_B	stiepes sagraušanas relatīvā deformācija
ε_Y	stiepes tecēšanas relatīvā deformācija
η^*	kompleksā viskozitāte
λ	siltuma vadāmība
σ	stiepes spriegums
σ'	maiņstrāvas vadāmība
σ_B	stiepes sagraušanas robežspriegums
σ_Y	stiepes tecēšanas robežspriegums
ω	leņķiskā frekvence

DARBA VISPĀRĪGS RAKSTUROJUMS

Tēmas aktualitāte

Polimēriem kā materiāliem raksturīgs plašs praktiski izmantojamo īpašību klāsts. To vidū: zems blīvums, salīdzinoši augsta stiprība, viegla pārstrādājamība u. c.

Esošā pieredze liecina, ka polimēru derīguma spektru iespējams būtiski paplašināt, uz to bāzes veidojot heterogēnus kompozītmateriālus.

Viena no pēdējo gadu perspektīvākajām pildvielām polimērmatricas kompozītos ir oglekļa nanocaurulītes (ONC). No līdz šim pieejamās informācijas par ONC saturošiem polimēru kompozītiem ir secināts, ka jau neliels ONC saturs ne tikai būtiski uzlabo polimēru stiprības-deformācijas īpašības, bet arī piedod tiem jaunas, polimēriem netipiskas īpašības, piemēram, palielina to elektrovadāmību un siltumvadāmību.

Lai pēc iespējas plašāk novērtētu ONC saturošu polimērkompozītu iegūšanas iespējas un to īpašības, tika izvēlēti dažādas dabas polimēri, kas atšķiras pēc to struktūras un stiprības-deformācijas rādītājiem:

1) polivinilacetāta (PVA) un stirola-akrilāta kopolimēra (SAK) ūdens dispersijas, ko izmantojot, iespējams iegūt polimēru/ONC nanokompozītus ar mazu ONC saturu (līdz 2 m. %) un labu ONC izkliedi polimēra tilpumā.

2) polietilēns (PE), polipropilēns (PP) un polietilēntereftalāts (PET), plaša lietojuma termoplastiski, daļēji kristāliski polimēri, kas kopā veido lielāko daļu no pasaulē izmantoto polimēru klāsta. ONC saturošu nanokompozītu veidošana ar šiem polimēriem paver iespējas paplašināt to specifisku lietojumu konstrukciju materiālos, iepakojuma materiālos un elektronikas materiālos.

Darba mērķis

Promocijas darba mērķis ir iegūt ONC saturošus polimērkompozītus, veidojot tos no dažādas dabas termoplastiskiem polimēriem (PVA, SAK, PE, PP, PET), izmantojot atšķirīgus polimēra stāvokļus ONC un polimēra savietošanas procesā: polimēru ūdens dispersiju un polimēra kausējumu.

Izpētīt polimēra dabas, kā arī kompozīta iegūšanas apstākļu ietekmi uz kompozīta svarīgākajiem struktūras rādītājiem un īpašībām.

Darba uzdevumi

1. Izstrādāt ONC/polimēru nanokompozītu iegūšanas metodoloģiju, izmantojot polimēra ūdens dispersijas (PVA un SAK polimēru matricas) un polimēra kausējumu (PE, PP un PET polimēru matricas).
2. Izstrādāt un pilnveidot pētīšanas objektu izgatavošanas metodoloģiju iegūtajām sistēmām kompozītu struktūras pētījumiem, kā arī stiprības-deformācijas, reoloģisko, dielektrisko un citu īpašību rādītāju noteikšanai.

3. Izvērtēt kopsakaru starp nanokompozītu struktūru raksturojošiem rādītājiem un svarīgākajām īpašībām.

Darba zinātniskā novitāte

Izvērtēts ar dažādām metodēm iegūtu oglekļa nanocaurulītes saturošu polimērkompozītu, ar pēc dabas atšķirīgu termoplastisku polimēra matricu, struktūru raksturojošo parametru un stiprības-deformācijas, termisko, dielektrisko, reoloģisko u. c. īpašību kopsakars. Šo īpašību rādītājus nosaka kompozīta morfoloģija nano un mikrolīmenī.

Izmantotās kompozītu iegūšanas metodes ļauj veidot kompozītus ar specifiskām morfoloģiskām iezīmēm. Oglekļa nanocaurulītes polimēra matricā veido saišķus un to telpiskas tīklveida kopas, kas stiegro polimēra matricu, vienlaikus mainot nanokompozītu termiskās, dielektriskās un reoloģiskās īpašības.

Pierādīts, ka, izmantojot Mori-Tanaka matemātisko modeli, ir iespējams aprakstīt nanokompozītu elastības moduļa atkarību no nanocaurulīšu satura un orientācijas kompozītā.

Darba praktiskā nozīme

Izstrādātas metodes ONC saturošu kompozītu iegūšanai plašam termoplastisku polimēru matricu klāstam, izmantojot atšķirīgus polimēra stāvokļus ONC savietošanas procesā: polimēru ūdens dispersiju un polimēra kausējumu.

Pierādīta iespēja panākt apmierinošu ONC disperģēšanās pakāpi kompozītā visiem pētītajiem polimēriem, pamatā izmantojot tradicionālas polimēru pārstrādes metodes.

Pierādīts, ka, ievadot termoplastisku polimēru matricās nelielus ONC daudzumus (līdz 2 m. %), iespējams iegūt kompozītus ar paaugstinātiem stiprības-deformācijas īpašību rādītājiem (stiepes elastības moduļa un stiprības robežsprieguma pieaugumu atbilstoši 1,6 un 1,7 reizes, lieces elastības moduļa pieaugumu 1,3 reizes un cietības pieaugumu 1,4 reizes), lielu strāvas vadāmības pieaugumu (10^2 – 10^5 reizes), palielinātu siltuma vadāmību (pieaugums 1,2–1,7 reizes).

Aizstāvamās tēzes

1. Mērķtiecīgi veidojot polimēru sistēmas ar nelielu pildvielas – ONC saturu (0,01–5 m. %) no ūdens PVA un SAK dispersijām, kā arī termoplastiskiem polimēriem PE, PP un PET, iespējams iegūt nanokompozītus ar plašu stiprības-deformācijas, termisko, dielektrisko un reoloģisko īpašību kompleksu.
2. Polimēru/ONC sistēmu iegūšanas procesā ONC polimēra matricā veido savstarpēji savienotu saišķu tīklveida struktūras, kas pilda stiegrojuma, elektriskās strāvas un siltuma vadīšanas funkcijas.
3. Iegūtās polimēru/ONC sistēmas, kas sastāv no diviem atšķirīgiem materiāliem – polimēra matricas un ONC pildvielas, noteiktās ONC koncentrācijās uzrāda dielektrisko un reoloģisko īpašību perkolācijas pāreju.

4. ONC ievadīšana izmaina daļēji kristālisko polimēru (PE, PP, PET) kristālisko struktūru, radot papildu kristalizācijas dīgļus. Tā rezultātā kristalizācijas procesā izveidojas kristalīti ar plašu izmēru sadalījumu.

Darba aprobācija

Par promocijas darba galvenajiem rezultātiem ziņots divdesmit vienā starptautiskajā konferencē, publicētas septiņas pilna teksta zinātniskās publikācijas un septiņas pilna teksta recenzētas zinātnisko konferenču tēzes.

LITERATŪRAS APSKATA KOPSAVILKUMS

1991. gadā S. Idžima [1], iedarbojoties ar elektrisko loku uz grafitu oglekļa kvēpos, atklāja daudzsienu oglekļa nanocaurulītes (DONC). DONC sastāv no divām vai vairākām koncentriskām cilindriskām grafitā čaulām, kas koaksiāli izvietotas ap centrālo tukšo kodolu. Starp čaulām darbojas Van der Vālsa spēki, un to starpsienas attālums ir 0,34–0,36 nm, kas ir tuvu atomu attālumiem grafitā režģī, bet caurulīšu diametrs ir vidēji daži desmiti nanometru [2]. ONC uzbūve ar stiprām σ saitēm starp oglekļa atomiem piedod tām augstu stiepes elastības moduli (E) un stiepes stiprību. Savukārt saišu lielā stiprība plaknē pa ONC cilindra asi nodrošina šīs struktūras izcilu spēju pretoties sagraušanai stiepē.

Ņemot vērā ONC potenciālās īpašības, līdz šim ir veikta plaša ONC/polimēru nanokompozītu izpēte. Tomēr plašs ONC kā polimēra matricas stiegrojuma lietojuma potenciāls ir visai limitēts tādu grūtību dēļ, kas saistītas ar ONC aglomerātu disperģēšanu kompozītā. ONC disperģēšanas problēmas ir atšķirīgas no citām tradicionālām pildvielām, piemēram, sfēriskām daļiņām un šķiedrām (oglekļa kvēpiem, māliem, stikla šķiedras u. c.), jo ONC piemīt tādas specifiskas īpašības kā mazs diametrs (nanoizmēru skalā) un liela garuma/diametra (l/d) attiecība (> 1000) [3].

Kompozīta iegūšana no dispersijas, suspensijas vai šķīduma ir viena no visvairāk izmantotajām ONC/polimēru nanokompozītu iegūšanas metodēm galvenokārt pētniecības nolūkos, jo tā ir piemērota nelielu paraugu izgatavošanai. Šo metodi parasti izmanto, lai izgatavotu kompozīta plēves [4]. Industriālai ONC/polimēru nanokompozītu iegūšanai tiek dota priekšroka kausējuma tehnoloģijai. Samaisīšana kausējumā ir savietojama ar tradicionālajām polimēru pārstrādes metodēm, piemēram, ekstrūziju, spiedliešanu, valcēšanu un presēšanu u. c.

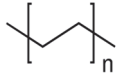
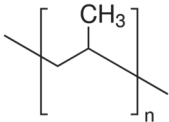
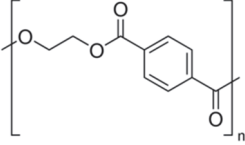
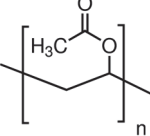
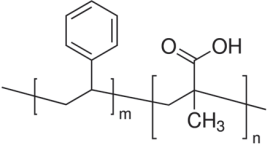
Patlaban galvenais izaicinājums polimēru nanokompozītu iegūšanā ir veiksmīga ONC raksturīgo mehānisko un strāvas vadāmības īpašību pārnese makroskopiskā mērogā kompozītmateriālos, kur ONC disperģēšana sagādā vislielākās problēmas. ONC stiegrojošo efektu un citus efektus kompozītos nosaka ONC disperģēšanas pakāpe, l/d attiecība, pildvielas telpiskais novietojums un starpfāžu iedarbība starp ONC un polimēra matricu [5].

METODISKĀ DAĻA

Par polimēru/ONC nanokompozītu matricas materiāliem tika izmantoti termoplastiski daļēji kristāliski polimēri (PE, PP, PET), kā arī polimēru ūdens dispersijas (PVA, SAK). Izmantotie polimēri un to stiepes rādītāji – elastības modulis (E), sagraušanas robežspriegums (σ_B), sagraušanas relatīvā deformācija (ε_B), tecēšanas robežspriegums (σ_Y) un tecēšanas relatīvā deformācija (ε_Y) – parādīti 1. tabulā.

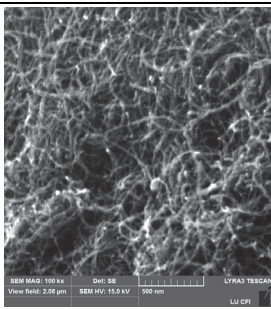
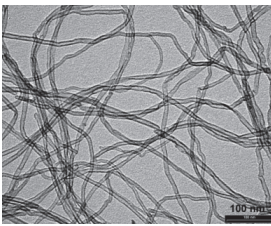
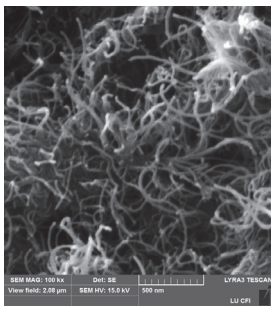
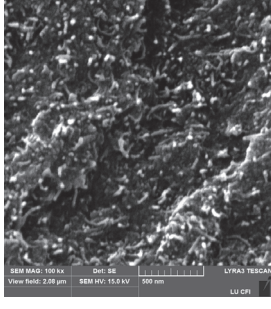
1. tabula

Darbā izmantotās polimēru matricas

Termoplastiski polimēri		
Nosaukums	Ķīmiskā struktūra	Stiepes parametri
Vidēja blīvuma polietilēns (PE) <i>Egypoptene MD 3804 U</i>		$E = 610 \text{ MPa}$ $\sigma_B = 11 \text{ MPa}$ $\varepsilon_B = 670 \%$ $\sigma_Y = 16 \text{ MPa}$ $\varepsilon_Y = 13 \%$
Polipropilēns (PP) <i>56M10</i>		$E = 937 \text{ MPa}$ $\sigma_B = 15 \text{ MPa}$ $\varepsilon_B = 570 \%$ $\sigma_Y = 21 \text{ MPa}$ $\varepsilon_Y = 5 \%$
Polietilēntereftalāts (PET) <i>Lighter C93</i>		$E = 2182 \text{ MPa}$ $\sigma_B = 34 \text{ MPa}$ $\varepsilon_B = 310 \%$ $\sigma_Y = 64 \text{ MPa}$ $\varepsilon_Y = 4 \%$
Polimēru ūdens dispersijas		
Polivinilacetāts (PVA) <i>FINNDISP HW 1</i>		$E = 1610 \text{ MPa}$ $\sigma_B = 15 \text{ MPa}$ $\varepsilon_B = 540 \%$ $\sigma_Y = 8 \text{ MPa}$ $\varepsilon_Y = 3 \%$
Stirola-akrilāta kopolimērs (SAK) <i>FINNDISP A 10</i>		$E = 1690 \text{ MPa}$ $\sigma_B = 14 \text{ MPa}$ $\varepsilon_B = 670 \%$ $\sigma_Y = 7 \text{ MPa}$ $\varepsilon_Y = 5 \%$

Kā polimēru matricu modificējošās pildvielas tika izmantotas DONC un dažādu veidu komerciālie ONC/polimēru koncentrāti. Minēto ONC pildvielu raksturīgie parametri un modificētās polimēru matricas parādītas 2. tabulā.

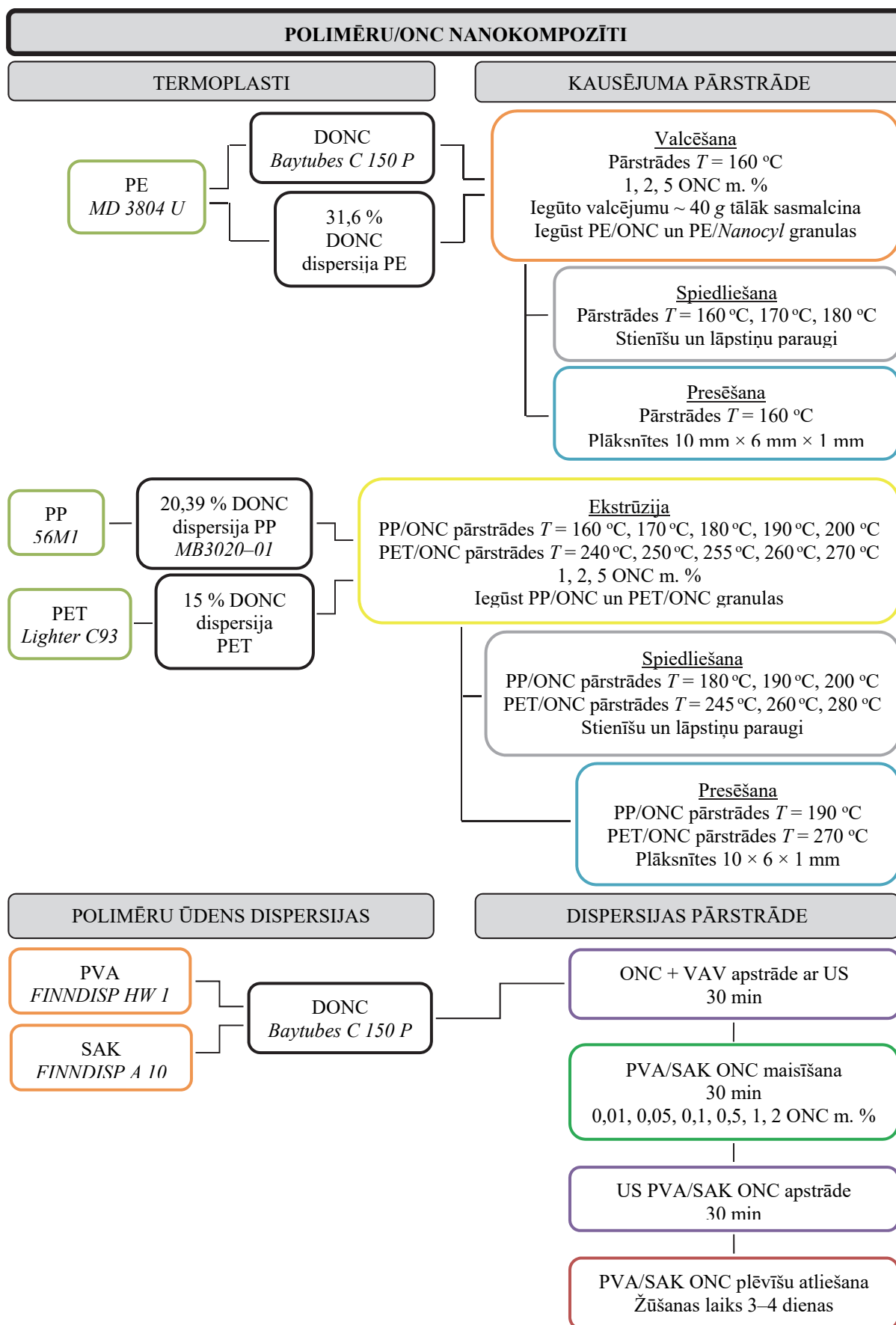
Darbā izmantotās DONC pildvielas

Nosaukums	Galvenie parametri	Struktūra	Matrica
<i>Baytubes C 150 P</i> DONC aglomerāti Paraugu apzīmējumi: PVA/ONC SAK/ONC PE/ONC	Ārējais diametrs: 13–16 nm Iekšējais diametrs: 4 nm Garums: 1–10 μm		PVA SAK PE
<i>Nanocyl 9000</i> polietilēnā predisperģēts <i>Nanocyl 7000</i> DONC koncentrāts Paraugu apzīmējumi: PE/Nanocyl	DONC saturs: 31,6 % Ārējais diametrs: 9,5 nm Garums: 1,5 μm $T_{\text{kuš}} = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$		PE
<i>MB3020-01</i> polipropilēnā predisperģēts DONC koncentrāts Paraugu apzīmējumi: PP/ONC	DONC saturs: 20,39 % Ārējais diametrs: 10 nm Garums: > 10 μm $T_{\text{kuš}} = 162\text{ }^{\circ}\text{C}$		PP
<i>MB6815-00</i> polietilēntereftalātā predisperģēts DONC koncentrāts Paraugu apzīmējumi: PET/ONC	DONC saturs: 15 % Ārējais diametrs: 10 nm Garums: > 10 μm $T_{\text{kuš}} = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$		PET

Atkarībā no izmatotās polimēra matricas veida ONC saturošu polimēru nanokompozītu iegūšanai tika izmantotas kausējuma un dispersijas metodes:

- 1) PE, PP un PET nanokompozīti tika iegūti, ONC iemaisot polimēra kausējumā ar valcēšanu un ekstrūziju; pētāmos paraugus izgatavoja ar spiedliešanu un presēšanu;
- 2) PVA un SAK matricu nanokompozīti tika iegūti, ONC disperģējot ūdenī ar ultraskaņu (US) un iemaisot polimēru dispersijās; lai stabilizētu ONC ūdens dispersiju, tika pievienota virsmas aktīvā viela (VAV) – nātrija dodecilsulfāts; pētāmos paraugus ieguva, atlejot nanokompozītu plēves.

Polimēru nanokompozītu iegūšanas shēma parādīta 1. attēlā.



1. att. Polimēru nanokompozītu iegūšanas shēma.

Izmantotās pētījumu metodes, iekārtas un noteiktie parametri iegūtajiem polimēru/ONC nanokompozītiem parādīti 3. tabulā.

3. tabula

Polimēru/ONC nanokompozītu pētījumu metodes

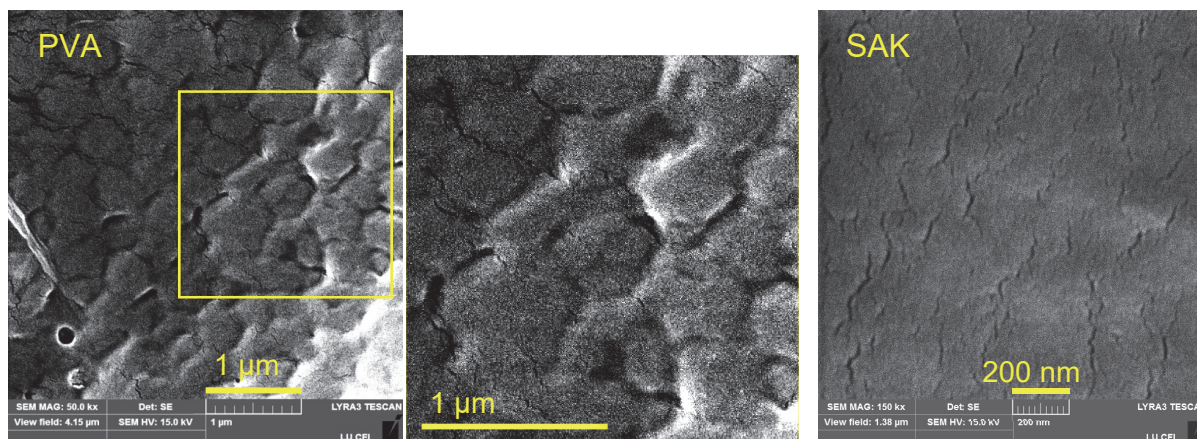
Pētījumu metode	Iekārta	Noteiktie parametri
Morfoloģija	Skenējošais elektronu mikroskops <i>Tescan Lyra3 XM</i>	Kriolauzuma virsmas struktūra
Blīvums	Hidrostatiskās svēršanas aprīkojums <i>YDK 01</i> kombinācijā ar <i>Sartorius KB BA 100</i> elektroniskajiem svāriem	Blīvums ρ
Stiprības-deformācijas īpašības	<i>Zwick/Roell</i> materiālu testēšanas iekārta <i>BDO-FB020TN</i>	Stiprības-deformācijas rādītāji stiepē: stiepes elastības modulis E , tecēšanas robežspriegums σ_Y , tecēšanas relatīvā deformācija ε_Y , sagraušanas robežspriegums σ_B , sagraušanas deformācija ε_B un liecē: lieces elastības modulis E_f un maksimālais spriegums σ_{fmax}
Vikersa mikrocietība	Mikrocietības mikroskops <i>Vickers M-41</i>	Mikrocietība H_V
Triecienizturība pēc Šarpī metodes	<i>Zwick 24</i>	Trieciena izturība A_T , trieciena enerģija E un sagraušanas spēks F
Šļūdes īpašības	Lieces un stiepes šļūdes stends	Ilglaicīgā un īslaicīgā šļūdes deformācija $\varepsilon\%$
Dinamiskā mehāniskā termiskā analīze	<i>Mettler Toledo DMA/SDTA861</i>	Dinamiski mehāniskās īpašības stiepē: krājuma modulis E' , zudumu modulis E'' un zudumu leņķa tangenss $\tan\delta$
Diferenciāli skenējošā kalorimetrija	<i>Mettler Toledo DSC 1/200W</i>	Stiklošanās temperatūra T_{st} , kušanas sākuma temperatūra $T_{s\text{ kuš}}$, kušanas maksimālā temperatūra T_k , kušanas beigu temperatūra $T_{b\text{ kuš}}$ un kristāliskās daļas kušanas siltuma efekts ΔH kristāliskuma pakāpes noteikšanai
Termogravimetriskā analīze	<i>Mettler Toledo TGA1/SF</i>	Masas izmaiņas %
Siltuma īpašības	<i>NETZSCH LFA 447 NanoFlash</i>	Temperatūras vadītspējas koeficients α , īpatnējā siltumietilpība c un siltuma vadāmība λ
Dielektriskās īpašības	Dielektriskais spektrometrs <i>Novocontrol Concept 50</i>	Relatīvā dielektriskā caurlaidība ε' , dielektriskie zudumi ε'' un maiņstrāvas vadāmība σ'
Kausējuma reoloģiskās īpašības	Rotācijas reometrs <i>REOLOGICA StressTech NOVA</i>	Kausējuma kompleksā viskozitāte η^* , krājuma G' un zudumu G'' moduļi

GALVENIE REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

1. Morfoloģijas pētījumi

Ar dispersijas metodi iegūto polimēru matricu struktūra

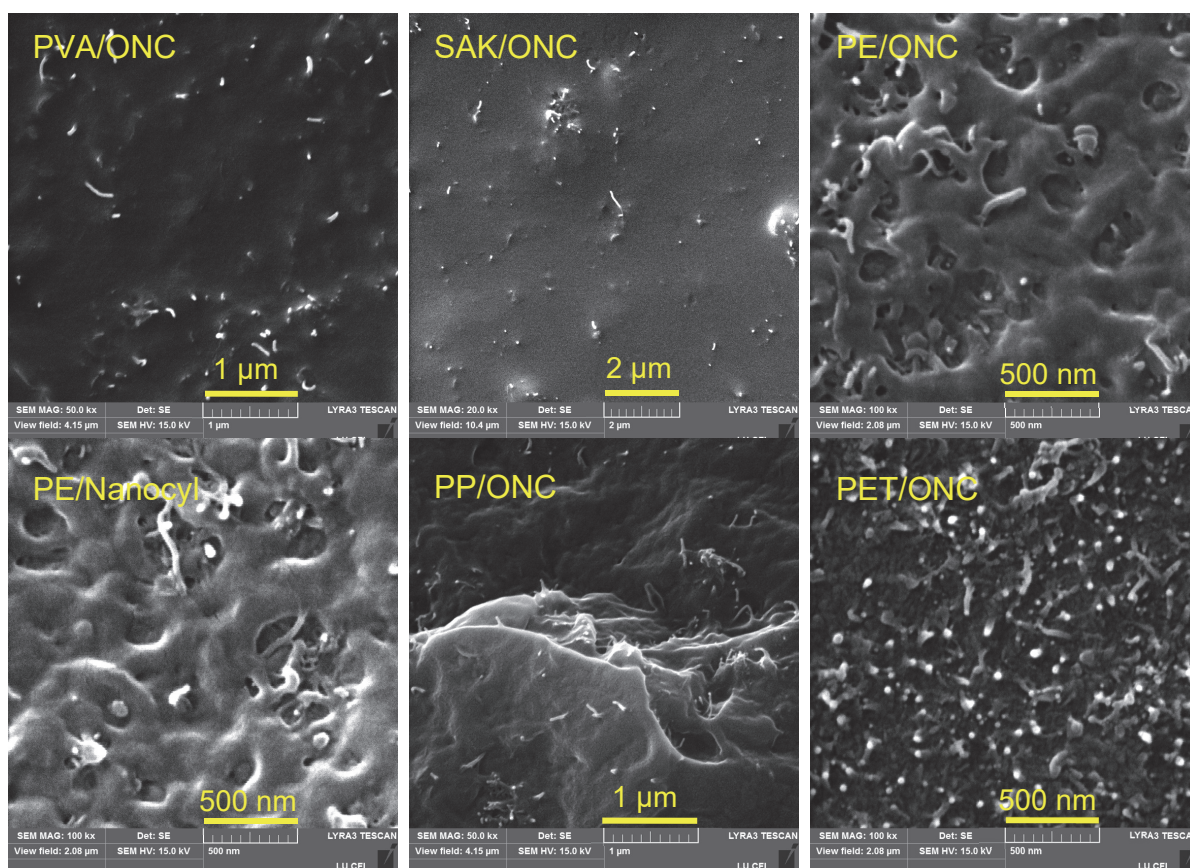
Par matricu izmantojot PVA dispersiju, iegūtās plēvītes struktūru veido saaugušas mikroskopiskas polimēra daļiņas (2. att.). Daļiņu saaugšana jeb koalescence [6] notikusi plēvītes veidošanās laikā, iztvaikojot šķīdinātājam un polimēra daļiņām (0,1–4 μm) savstarpēji satuvinoties. No SAK polimēra dispersijas iegūtajām plēvītēm daļiņu koalescenci neizdevās novērot, jo SAK daļiņas ir 30–40 reizes mazākas, salīdzinot ar PVA daļiņām. Tā rezultātā, veidojoties plēvītei, SAK daļiņas vienmērīgāk saaug kopā.



2. att. PVA un SAK polimēru matricu SEM mikrofotogrāfijas.

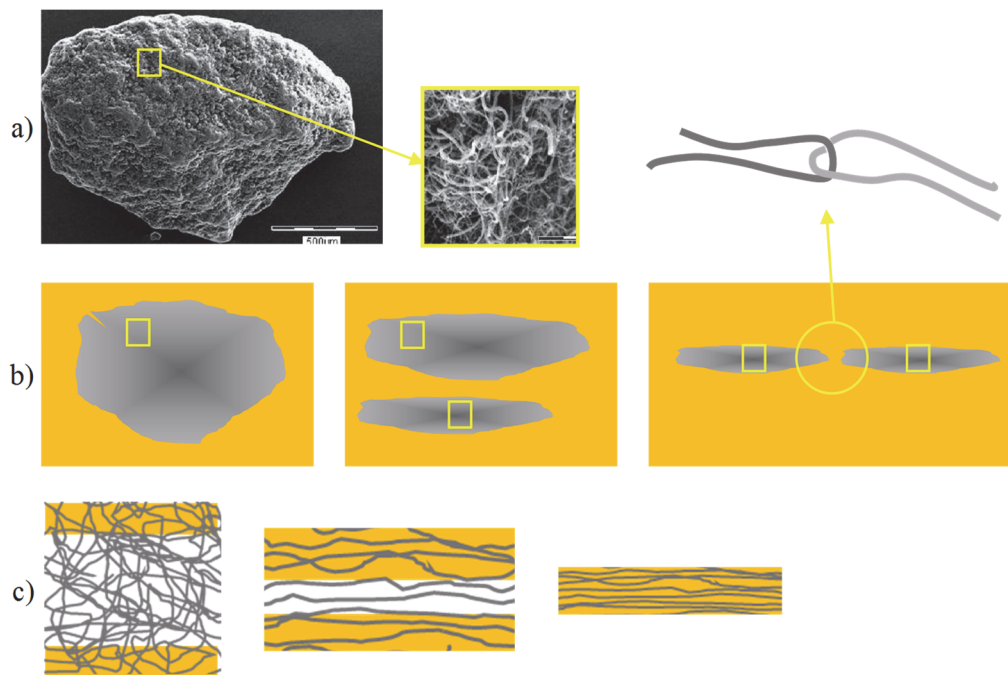
Polimēru/ONC nanokompozītu struktūra

Kā parādīts 3. attēlā, veidojoties PVA/ONC nanokompozītu plēvītei, ONC ieņem vietu telpā starp PVA daļiņām. Tomēr atsevišķos gadījumos novērotie ONC aglomerāti izjauc sakārtoto PVA daļiņu struktūru, un PVA koalescence nenotiek. Aplūkojot pārējos polimēru/ONC nanokompozītus, iespējams novērot vienmērīgu ONC dispersiju polimēru matricā, kur redzami uz parauga lūzuma virsmas daļēji izrauti ONC saišķu gali. Starp homogēni disperģētām individuālām ONC ir iespējams izšķirt līdzās pastāvošus ONC aglomerātus un savītu ONC saišķu stiegruma struktūras elementus.



3. att. Polimēru/ONC nanokompozītu SEM mikrofotogrāfijas.

ONC stiegrojuma veidošanās shēma parādīta 4. attēlā. ONC disperģēšanas un maisīšanas procesā sašķeļot ONC aglomerātus, tie pārsvarā tiek sadalīti daudz mazākos savītu ONC saišķos, kas bīdes spēku ietekmē tiek izstiepti, un ONC orientējas plūsmas virzienā. Šie saišķi, savijoties atsevišķām ONC, veido savienotas ONC saišķu kopas, kas nodrošina polimēra matricas stiegrojumu. Atkarībā no saišķu lieluma (4. att. c) lielākie saišķi nespēj pilnībā aizpildīties ar polimēra makromolekulām, kā rezultātā iegūtajos kompozītmateriālos paliek gaisa ieslēgumi, kas ietekmē to fizikālās īpašības.

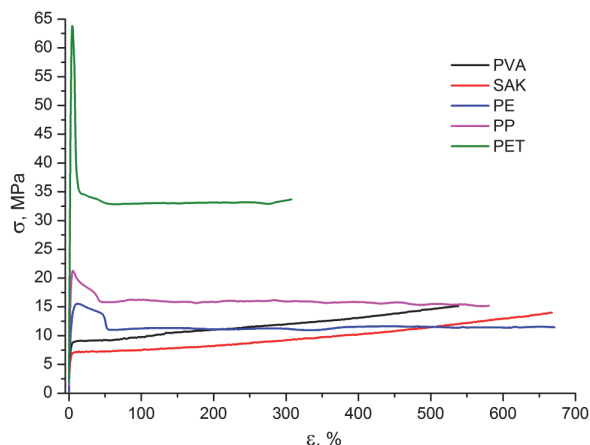


4. att. ONC aglomerāts (a) un no tā izveidojušies ONC saišķi (b), kas stiegro polimēra matricu (c).

2. Mehāniskās īpašības

Polimēru matricu stiepes deformatīvās īpašības

Izmantoto PVA, SAK, PE, PP un PET matricu struktūra ir būtiski atšķirīga, attiecīgi minēto matricu stiprības-deformācijas rādītāji arī atšķiras, kā tas ir redzams no sprieguma-deformācijas $\sigma(\varepsilon)$ līknēm 5. attēlā. Līdz ar to ONC stiegrošanas mehānisms un stiegrošanas rezultāts iegūtajiem polimēru/ONC nanokompozītiem atšķiras. PVA un SAK polimēru gadījumā slodzi nes koalescējušu polimēra daļiņu kopums, kas aizņem visu kompozīta tilpumu. Šī kopuma nestspēju nosaka saistība starp daļiņām, kuras nodrošināšanā noteicoša loma ir starpdaļiņu difūzajiem robežslāņiem, kuros ievietoja ONC saišķi. PE, PP un PET gadījumā mehānisko slodzi nes polimēra matricas kristālais karkass, kura tilpuma daļa nepārsniedz 36 %, 33 % un 24 %, un ONC ieņem vietu amorfajā fāzē.

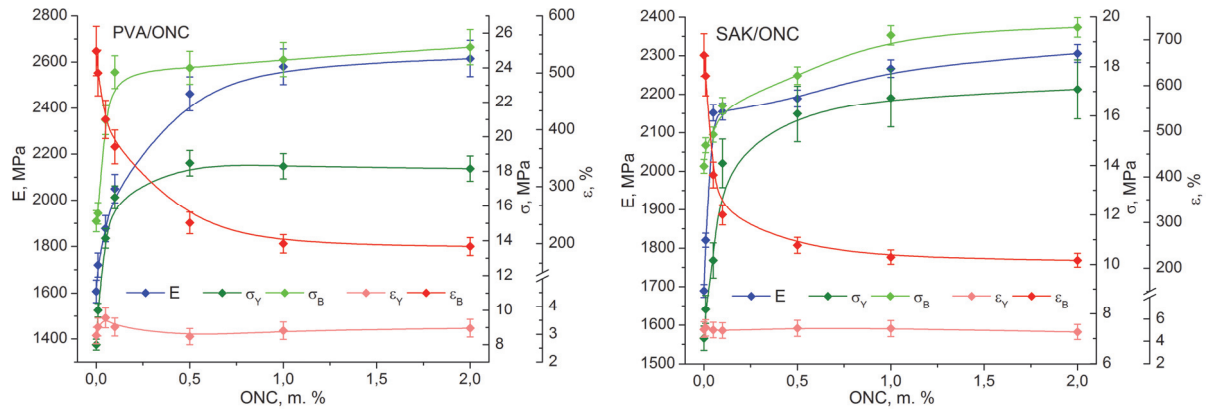


5. att. Polimēru matricu $\sigma(\varepsilon)$ līknes stiepes režīmā.

Ar dispersijas metodi iegūto nanokompozītu stiepes deformatīvās īpašības

PVA/ONC un SAK/ONC nanokompozītu sprieguma-deformācijas parametri (6. att.) parāda pakāpenisku relatīvās sagraušanas deformācijas samazināšanos, palielinoties matricā ievadītajai ONC koncentrācijai. Tajā pašā laikā ONC ievadīšana PVA un SAK matricās būtiski

uzlabo stiprības rādītājus. Par to liecina PVA/ONC un SAK/ONC nanokompozītu stiprības parametru (E , σ_Y un σ_B) pieaugums.



6. att. PVA/ONC un SAK/ONC nanokompozītu stiepes deformācijas parametru E , σ_Y , σ_B , ϵ_Y un ϵ_B atkarība no ONC koncentrācijas.

Ievadot nelielu daudzumu (līdz 0,5 m. %) ONC, novērojams ļoti straujš E , σ_Y un σ_B parametru pieaugums, PVA/ONC nanokompozītiem E pieaug par 53 %, σ_Y un σ_B palielinās par 131 % un 47 %, bet SAK/ONC nanokompozītiem šie parametri pie 0,5 m. % ONC koncentrācijas pieauga par 30 %, 130 % un 26 %. Tas norāda uz ONC stieģrojošo efektu un vienlaicīgo ietekmi uz PVA un SAK makromolekulām, ierobežojot to kustīgumu. Lielākās ONC koncentrācijām E un σ_B pieaugums strauji samazinās, bet σ_Y vērtības PVA/ONC nanokompozītiem pat nedaudz samazinās.

PVA/ONC nanokompozītu elastīgo īpašību modelēšana

Lai teorētiski modelētu iegūto nanokompozītu mehāniskās īpašības, tika lietota elastības teorija [7]. Tika noteikts elastības tenzors (C^*) saskaņā ar Ešeljija vienādojumu (1) kompozītam ar nelielas koncentrācijas uniaksiāli orientētiem jeb viendimensionāliem (1D) elipsoidāliem ieslēgumiem [8]:

$$C^* = C^m + V_f (C^f - C^m) \cdot A^f \quad (1)$$

$$A^f = A_{dilute} = [I + S \cdot (C^f - C^m) \cdot (C^m)^{-1}]^{-1} \quad (2)$$

kur V_f – ONC tilpuma daļa;

A^f – spriegumu koncentrācijas tenzors;

C^f – ONC pildvielas stīgrības tenzors;

C^m – matricas materiāla stīgrības tenzors;

S – Ešeljija tenzors;

I – ceturtās kārtas vienības tenzors ar komponentēm:

$$I_{ijkl} = \frac{1}{2} (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}) \quad (3)$$

kur δ_{ik} – Kronekera simbols.

Tomēr pie lielas nanopildvielas koncentrācijas (> 0,5 %) vairs nevar uzskatīt, ka pildvielas daļiņas ir vienmērīgi izkliedētas polimēra matricā, tāpēc nav iespējams lietot teorētiskos aprēķinu modeļus, kas paredz, ka kompozītam ir homogēna struktūra un pildvielas daļiņām noteikta l/d attiecība. Līdz ar to noteiktas nanopildvielas koncentrācijas gadījumā, kā arī ņemot vērā tās elastīgo iedarbību ar kompozītu, var lietot Mori-Tanaka modeli (4), saskaņā ar kuru spriegumu koncentrācijas tenzoru A^f izsaka šādā formā [9]:

$$A^f = A_{MT} = A_{dilute} \cdot \left[(1 - V_f)I + V_f A_{dilute} \right]^{-1} \quad (4)$$

kur A_{MT} – spriegumu koncentrācijas tenzors pēc Mori-Tanaka modeļa;

A_{dilute} – spriegumu koncentrācijas tenzors pēc Ešeljija modeļa.

Kompozīta stigrības tenzors C_{ijkl} (5) ar dažādu ONC orientāciju tika iegūts no kompozīta struktūras elementa telpiskas orientācijas vidējā stigrības tenzora C^* [10]:

$$C_{ijkl} = \frac{1}{30} \left[2(2C^*_{mmnn} - C^*_{mmnn})\delta_{ij}\delta_{kl} + (3C^*_{mmnn} - C^*_{mmnn})(\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk}) \right] \quad (5)$$

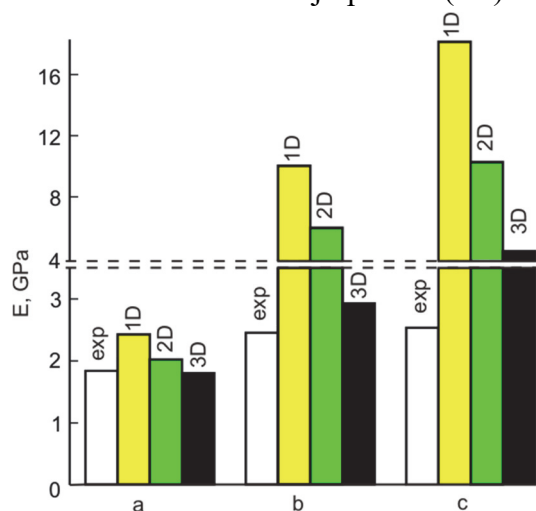
Izmantojot komponentu C^*_{ijkl} aprēķināšanai minētās formulas (1–5), tika iegūtas izteiksmes elastības konstantēm, respektīvi, elastības moduļim E , bīdes moduļim G un Puasona koeficientam ν . Lai novērtētu ONC orientācijas ietekmi uz kompozīciju elastiskajām īpašībām, tika modelēta ONC vienvirziena orientācija (1D), kā arī haotiska orientācija plaknē (2D) un telpā (3D). 7. attēlā salīdzinātas eksperimentālās un PVA/ONC nanokompozītam aprēķinātās E vērtības pie ONC koncentrācijas 0,1 (a), 1 (b) un 2 (c) m. % pie trim to orientācijas variantiem kompozītā.

Kā redzams, aprēķinātās E vērtības atrodas vistuvāk eksperimentālajām pie ONC koncentrācijas 0,1 m. % 3D orientācijas gadījumā. Pie palielinātas ONC koncentrācijas atšķirība starp eksperimentālajām un aprēķinātajām E vērtībām palielinās. Piemēram, pie ONC koncentrācijas 2 m. %, aprēķinātās E vērtības 1D, 2D un 3D ONC orientācijas variantiem pārsniedz eksperimentālos datus attiecīgi 7,4, 4,1 un 2,4 reizes. Tādēļ sākotnējie pieņēmumi par ONC iztaisnoto formu un pilnībā vienmērīgu dispersiju matricā neļauj aprakstīt eksperimentālo E atkarību no ONC koncentrācijas. Tāpēc tika apskatīts ONC aglomerācijas variants, uzskatot, ka daļa no ONC ir vienmērīgi disperģētas matricā, bet daļa ONC ir aglomerējušās (6):

$$V_f = V_{fd} + V_{fa} \quad (6)$$

kur V_f – visu ONC tilpuma saturs;

V_{fd} un V_{fa} – disperģēto un aglomerēto ONC tilpuma saturs.



7. att. PVA/ONC nanokompozītu eksperimentālās (exp) un teorētiskās E vērtības pie dažāda ONC izkārtojuma kompozītā pie 0,1 (a), 1 (b) un 2 (c) ONC m. %.

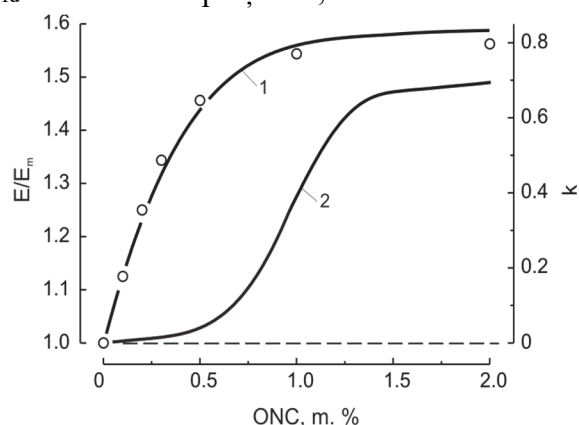
Lai aprakstītu aglomerētās un disperģētās ONC, tika ieviests koeficients $k = V_{fa}/V_f$, kas raksturo aglomerēto ONC relatīvo daļu kompozītā: pie $k = 0$ visas ONC ir vienmērīgi disperģētas polimēra matricā; pie $k = 1$ visas ONC ir aglomerētas. Aprēķinos tika pieņemts, ka aglomerāti ir sfēriskas formas. Analogiski kā minēts arī [11], izliektu ONC saišķi tiek modelēti ar atsevišķiem lineāriem segmentiem ar l/d attiecību daudz mazāku nekā taisnām ONC. Šajos aprēķinos izliektā ONC forma aglomerātos tika aizstāta ar zigzaga formu un dažādu telpisku orientāciju.

Aglomerāta efektīgās elastīgās konstantes ir atkarīgas no ONC tilpuma daļas μ_{fa} un ONC lineāro segmentu l/d attiecības aglomerātā, tāpēc aglomerātu tilpuma saturu V_a kompozītā var izteikt ar formulu:

$$V_a = \frac{V_{fa}}{\mu_{fa}} = \frac{kV_f}{\mu_{fa}} \quad (7)$$

ONC daļējas aglomerācijas gadījumā koeficienta k izmaiņas var tikt atrastas no sakarības starp eksperimentālajām un aprēķinātajām kompozīta E vērtībām. Aglomerāta efektīgās elastīgās konstantes tika aprēķinātas pie $\mu_{fa} = 0,5$ un ONC lineāro segmentu izmēru attiecības 20. Tad noteiktām V_f vērtībām tika pieņemtas k vērtības intervālā $0 \leq k \leq 1$ un, izmantojot vienādojumu (7), tika atrastas V_f vērtības un aprēķinātas elastīgās konstantes kompozītam, kas satur tikai aglomerātus, neievērojot lielumu V_{fd} . Tālāk tika pieņemts, ka visas ONC ir disperģētas, un tika aprēķinātas kompozīta E vērtības, un iegūtie rezultāti salīdzināti ar eksperimentāli iegūtajiem rezultātiem. Neatbilstību gadījumā starp šiem datiem aprēķini tika atkārtoti pie citām k vērtībām, līdz tika sasniegta pieņemama sakritība starp aprēķinātajiem un eksperimentālajiem rezultātiem.

Teorētiskā un eksperimentālā rezultātu sakarība parādīta 8. attēlā, kur punkti atbilst eksperimentālo vērtību attiecībai starp kompozīta (E) un matricas (E_m) moduli. Teorētiskā E/E_m attiecība atkarībā no ONC

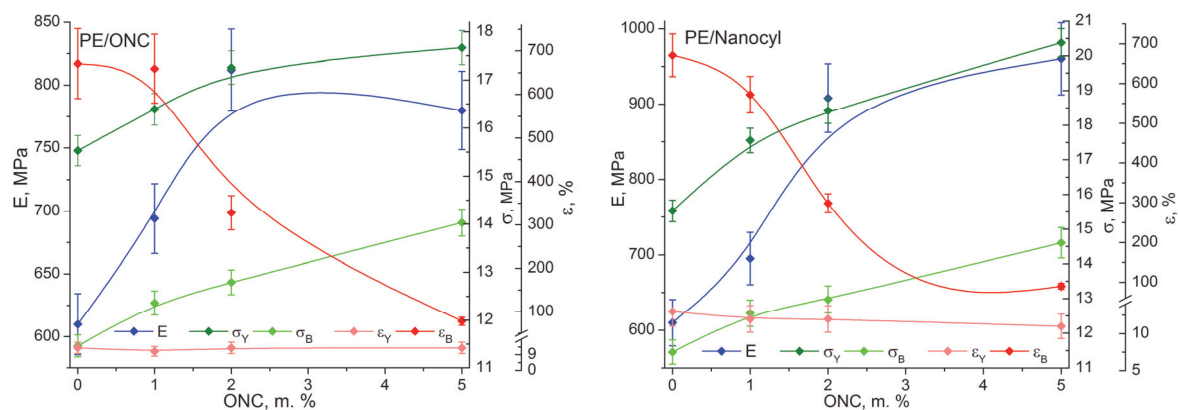


8. att. PVA/ONC nanokompozītu relatīvais elastības modulis E/E_m atkarībā no ONC koncentrācijas.

koncentrācijas (līkne 1) tika iegūta pie nemonotonām ONC aglomerācijas koeficienta k izmaiņām (līkne 2). Ir redzams, ka virs 0,5 m. % ONC koncentrācijas, ONC aglomerātu frakcija sāk strauji augt un pie 2 m. % sasniedz ~ 70 % no to kopējā satura kompozītā.

Ar kausējuma metodi iegūto kompozītmateriālu stiepes deformatīvās īpašības

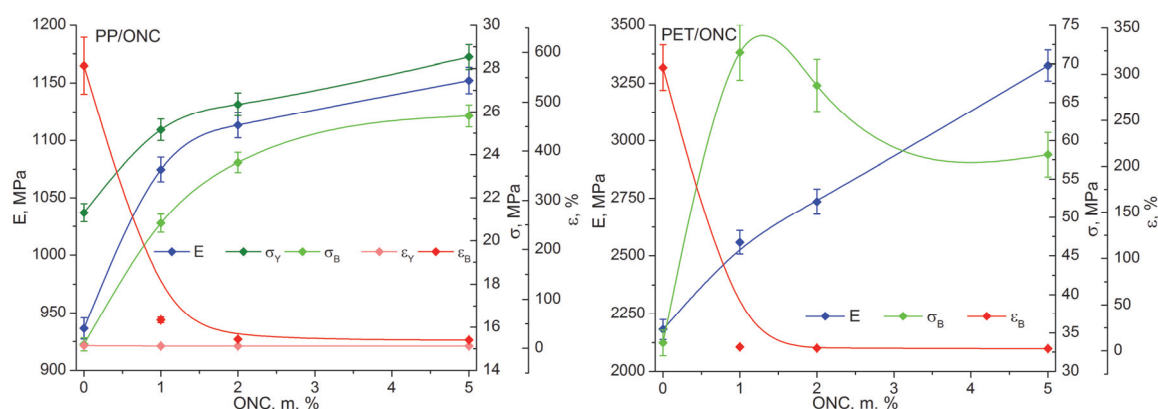
PE/ONC un PE/*Nanocyl* nanokompozītiem bija raksturīga daļēji kristālisku polimēru $\sigma(\epsilon)$ sakarība ar izteikta pārliekuma maksimuma (σ_Y) veidošanos pārejas apgabalā no elastīgās uz plastisko deformāciju. Pie 5 m. % ONC paraugi sagrūst uzreiz pēc minētā pārliekuma apgabala. Toties ONC ietekmē pakāpeniski palielinās nanokompozītu E , σ_Y un σ_B parametri (9. att.).



9. att. PE/ONC un PE/*Nanocyl* nanokompozītu stiepes deformācijas parametru E , σ_Y , σ_B , ε_Y un ε_B atkarība no ONC koncentrācijas.

Salīdzinot vienkāršu ONC iemaisīšanu PE matricā ar komerciāla PE/ONC koncentrāta (*Nanocyl*) iemaisīšanu PE matricā, iespējams secināt, ka lielāku efektu E pieaugumam dod ar *in situ* metodi iegūtu priekšdisperģētu ONC izmantošana PE nanokompozītu iegūšanā, jo, ievadot 5 m. % ONC, PE/*Nanocyl* nanokompozīti uzrāda par 180 MPa lielāku E vērtību nekā PE/ONC nanokompozīti. PE/*Nanocyl* nanokompozītu ε_B vērtības pie 1 un 2 m. % ONC ir par 87 % un 29 % mazākas, salīdzinot ar PE/ONC nanokompozītiem, bet pie 5 m. % ONC satura tās nedaudz palielinājās (par 12 %). Kā liecina citi stiepes testa rādītāji, tādas mehāniskās īpašības, kā σ_Y , σ_B un ε_Y , neskatoties uz teorētiski labāku ONC dispersiju ar *in situ* metodi iegūtā polimēra/ONC koncentrātā, ir samērā līdzīgas ar polimēra kausējumā iemaisītu ONC kompozītu σ_Y , σ_B , un ε_Y parametriem, mainoties 3 MPa, 0,6 MPa un 2 % robežās.

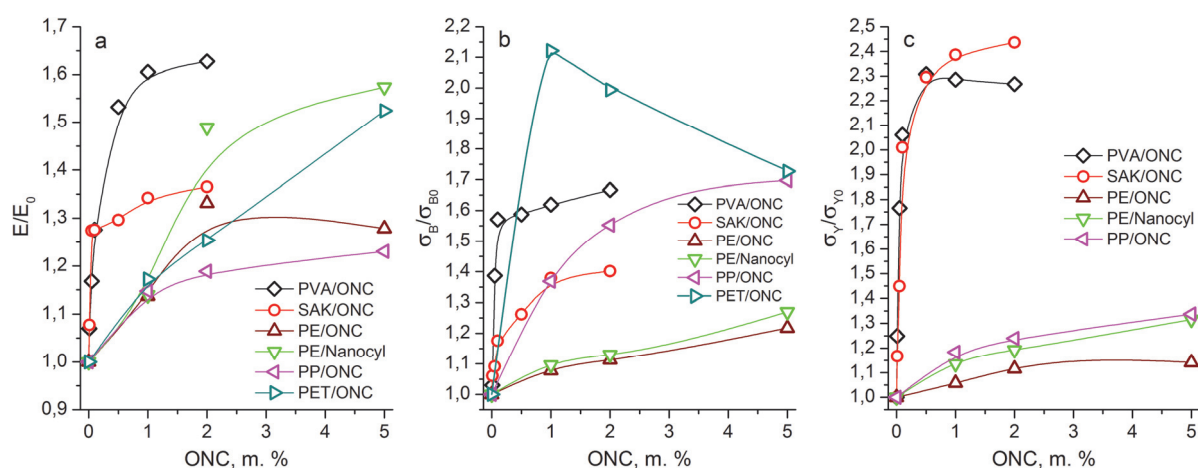
PP/ONC un PET/ONC nanokompozītiem (10. att.) novērojama ļoti strauja ε_B samazināšanās, kā arī pēc σ_Y sasniegšanas PP/ONC paraugi ar 2 un 5 m. % ONC koncentrāciju uzreiz sagrūst, bet PET/ONC nanokompozītiem, salīdzinot ar PET matricu, netika novērota tecēšana, jo tie tika sagrauti jau elastīgās deformācijas apgabalā, uzrādot trauslu sagrūšanu deformācijas reģionā līdz 4 %.



10. att. PP/ONC un PET/ONC nanokompozītu stiepes deformācijas parametru E , σ_Y , σ_B , ε_Y un ε_B atkarība no ONC koncentrācijas.

Vienlaikus tika noskaidrots, ka komerciālie PP un PET/ONC koncentrāti dod ieguldījumu uz nanokompozītu E pieaugumu, tomēr ļoti strauji samazina ε_B vērtības, salīdzinot, piemēram, ar dispersijas metodi iegūto nanokompozītu ε_B rādītājiem. PP/ONC nanokompozītu σ_B un σ_Y parametri pieaug proporcionāli E pieaugumam, bet ε_Y bija praktiski nemainīgs pie dažādām ONC koncentrācijām. PET/ONC nanokompozītiem σ_B samazināšanās pie ONC koncentrācijām virs 1 m. % ir saistīta ar straujo ε_B samazināšanos.

Pētīto polimēru/ONC nanokompozītu E moduļa, stiepes robežsprieguma σ_B un stiepes tecēšanas robežsprieguma σ_Y izmaiņas attiecībā pret matricas parametriem E_0 , σ_{B0} , un σ_{Y0} , atkarībā no ONC koncentrācijas apkopotas 11. attēlā.



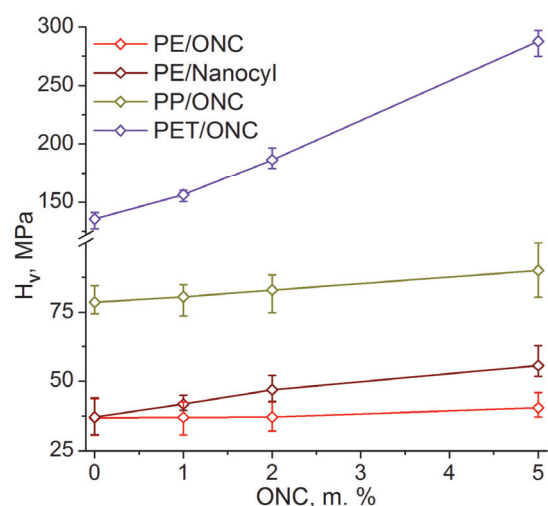
11. att. Nanokompozītu E , σ_B un σ_Y relatīvās vērtības, salīdzinot ar polimēru matricām.

Mikrocietības pētījumi

PE/ONC, PE/Nanocyl, PP/ONC un PET/ONC kompozītu Vikersa mikrocietības H_V atkarībā no pildvielas koncentrācijas parādīta 12. attēlā. Vienlaikus PE/ONC, PE/Nanocyl, PP/ONC un PET/ONC nanokompozītu H_V vērtības tika salīdzinātas ar σ_Y vērtībām (4. tabula) pēc Tabora vienādojuma (8), kur tika ņemti vērā nosacījumi, ka tiek izmantots Vikersa piramīdveida indensors un par salīdzināmo stiepes sprieguma vērtību tiek ņemts tecēšanas robežspriegums σ_Y [12]:

$$H_V \approx k\sigma_Y \quad (8)$$

Vienādojumā (8) konstante k parasti atrodas robežās no 2–4, un noteiktās polimēru/ONC nanokompozītu H_V/σ_Y attiecības, kas parādītas 3. tabulā, samērā labi saskan ar teorētisko k vērtību, ņemot vērā to, ka literatūrā minētas dažādas novirzes no šīs sakarības [13]. Iegūtie dati liecina, ka mikrocietības mērījumus var izmantot σ_Y orientējošai novērtēšanai.



12. att. Polimēru/ONC nanokompozītu H_V atkarībā no ONC koncentrācijas.

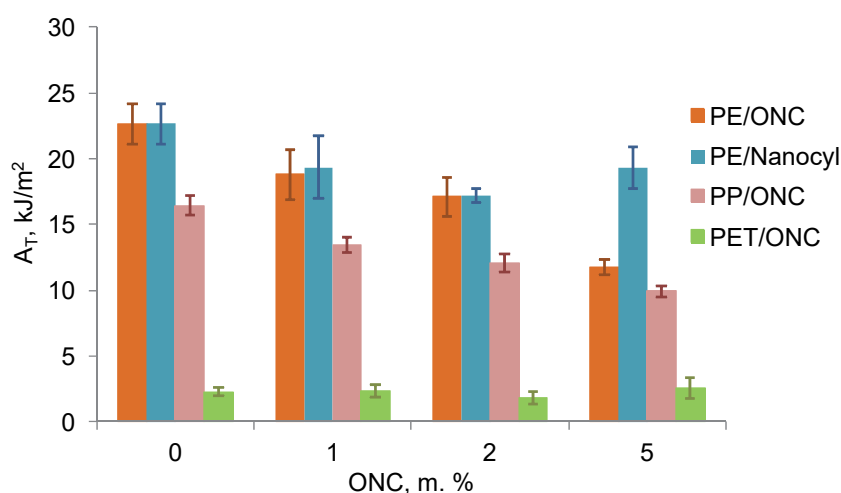
Vikersa cietības H_V un σ_Y sakarības nanokompozītiem

ONC, m. %	H_V/σ_Y			
	PE/ONC	PE/ <i>Nanocyl</i>	PP/ONC	PET/ONC
0	3,1	3,1	3,4	2,1
1	2,4	2,3	3,2	*
2	2,1	2,6	3,3	*
5	2,8	2,8	3,4	*

* Šīm PET/ONC kompozīcijām netika konstatēts tecēšanas robežspriegums.

Triecienizturības pētījumi

Pētītajiem polimēru/ONC nanokompozītiem tika novērota Šarpī triecienizturības samazināšanās. Kaut gan polimēra matricā disperģētās ONC varētu darboties kā stiegrojošais elements, nanokompozītu triecienizturība samazinās vai būtiski nemainās, palielinot ONC saturu, kā tas redzams 13. attēlā, kur apkopota PE/ONC un PE/*Nanocyl* triecienizturība pie – 150 °C un PP/ONC un PET/ONC triecienizturība istabas temperatūrā.



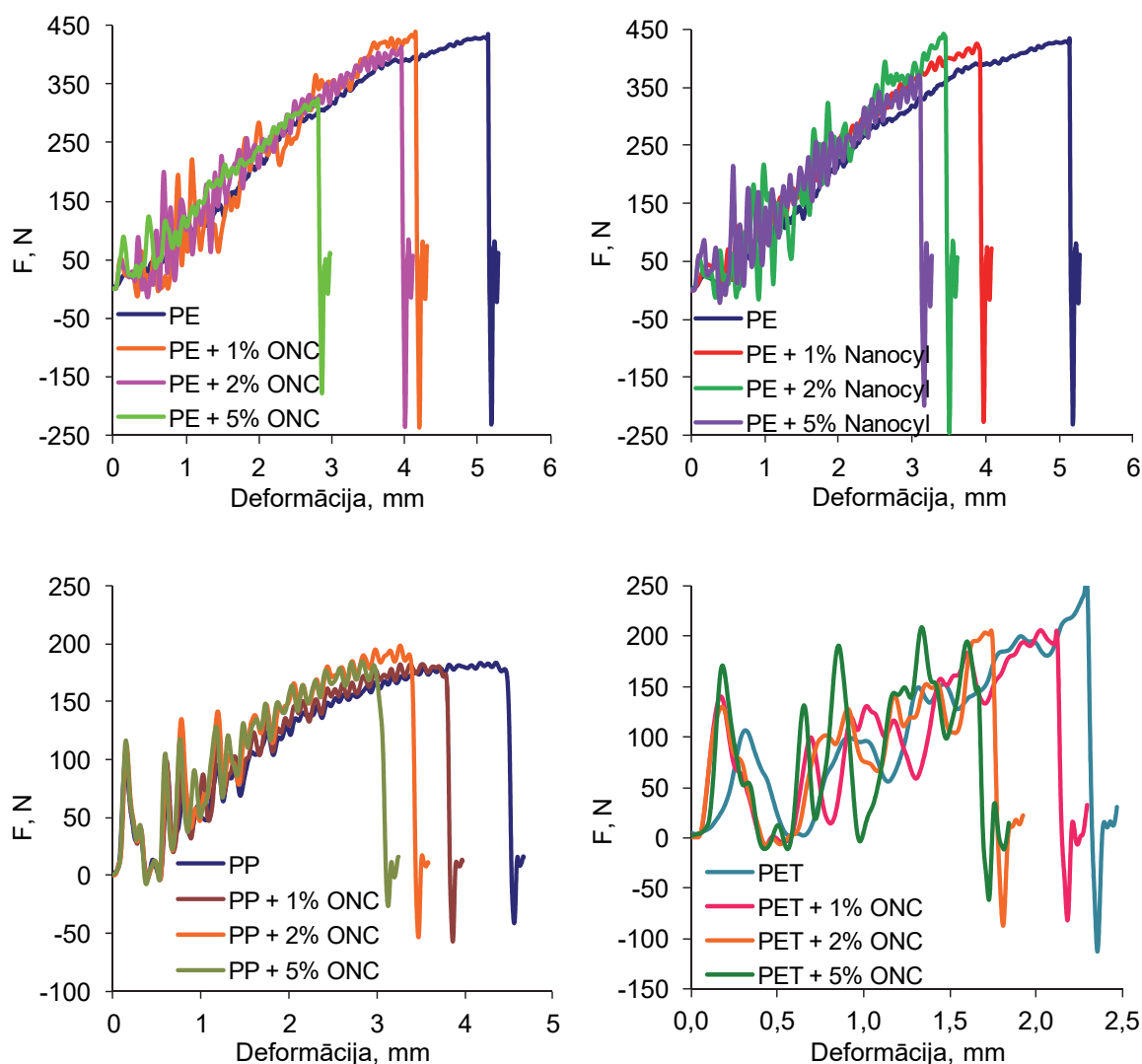
13. att. Polimēru/ONC nanokompozītu triecienizturības vērtības atkarībā no ONC satura.

Zemā trieciena enerģija bija saistīta ar pildvielas saturu, tāpēc var redzēt, ka pie lielāka pildvielas satura visiem nanokompozītiem samazinājās spēja absorbēt enerģiju plaisas izplatīšanās laikā. To ietekmē ONC augstā virsma enerģija un lielā l/d attiecība, līdz ar to tās paliek aizvien grūtāk disperģēt polimēra matricā pie lielāka ONC satura. ONC aglomerātu vietās polimēra matricā veidojās spriegumu koncentrācijas punkti, kuros var tikt ierosinātas plaisas, līdz ar to nanokompozītā rodas mazāka enerģijas izkliede, kam papildus esošie mikrotukšumi starp ONC un polimēra matricu, notiekot triecienam, izraisa mikroplaisas, ko tālāk pavada viegla plaisas izplatīšanās.

No 14. attēlā parādītajām polimēru nanokompozītu sagraušanas spēka līknēm redzams, ka visām pētītajām nanokompozītu sistēmām samazinās deformācija, palielinot ONC koncentrāciju – tie kļūst arvien trauslāki, kaut gan vienlaikus pie mazākām deformācijas

vērtībām nedaudz pieaug sagraušanas spēks. Tāpēc, neskatoties uz nanokompozītu pakāpenisku triecienizturības samazinājumu, ir skaidrs, ka daļa trieciena enerģijas tiek novirzīta uz ONC pildvielas daļiņām sagraušanas procesa laikā.

PE/ONC, PE/*Nanocyl* un PP/ONC paraugiem no triecienizturības sagraušanas spēka attēliem var novērot trauslo sagraušanu (paraugu slīdēšanu ar nestabilu sagraušanu), bet PET/ONC nanokompozītiem var novērot sprādzienvēda sagraušanu (paraugu sagraušanu, tiem sadaloties vairākās daļās).



14. att. Polimēru/ONC nanokompozītu triecienizturības sagraušanas spēks.

3. Termiski mehāniskās īpašības

Izmantojot dinamiskās mehāniskās termiskās analīzes (DMTA) metodi, pētītajiem polimēru/ONC kompozītiem noteiktās krājuma moduļa E' vērtības pakāpeniski pieauga, palielinoties ONC koncentrācijai, norādot uz ONC stiegrojošo ietekmi (5. tab.).

5. tabula

Ar DMTA metodi noteiktās krājuma moduļa E' vērtības pie 23 °C

ONC, m. %	E' , MPa					
	PVA/ONC	SAK/ONC	PE/ONC	PE/ <i>Nanocyl</i>	PP/ONC	PET/ONC
0	857	1075	888	888	1401	2390
0,5	1407	1141				
1	1772	1260	1001	1029	1740	2471
2	2259	1343	1033	1208	1840	2529
5			1133	1392	2049	2908

No 6. tabulā apkopotajām polimēru/ONC nanokompozītu zudumu moduļa E'' un zudumu leņķa tangensa tanδ maksimālajām vērtībām, kas raksturo stiklošanās pārejas temperatūru T_{st} , redzams, ka vairums polimēru/ONC nanokompozītiem tās pārvietojas augstāku temperatūru virzienā, pieaugot ONC saturam, kas liecina, ka pakāpeniska T_{st} palielināšanās jau pie nelielas ONC pildvielas ievadīšana polimēra matricā sāk ierobežot polimēra makromolekulu kustīgumu.

6. tabula

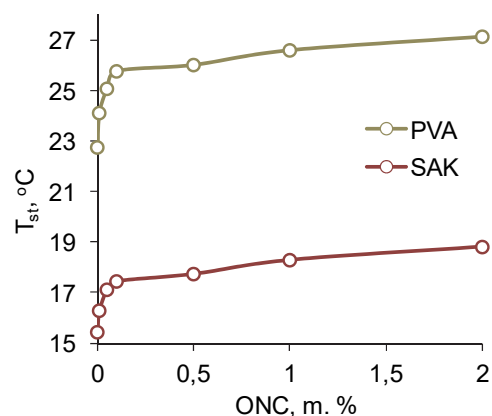
Ar DMTA metodi noteiktās stiklošanās pārejas temperatūras T_{st} , °C

ONC, m. %	PVA/ONC		SAK/ONC		PE/ONC		PE/ <i>Nanocyl</i>		PP/ONC		PET/ONC	
	E''	tanδ	E''	tanδ	E''	tanδ	E''	tanδ	E''	tanδ	E''	tanδ
0	15	32	23	53	-109	-105	-109	-105	8	11	77	87
0,5	20	33	23	53								
1	23	35	23	53	-111	-112	-112	-108	8	10	79	86
2	26	40	26	55	-112	-110	-111	-107	10	10	78	86
5					-111	-108	-113	-108	8	11	81	87

4. Termiskās īpašības

Ar dispersijas metodi iegūto nanokompozītu diferenciāli skenējošā kalorimetrija

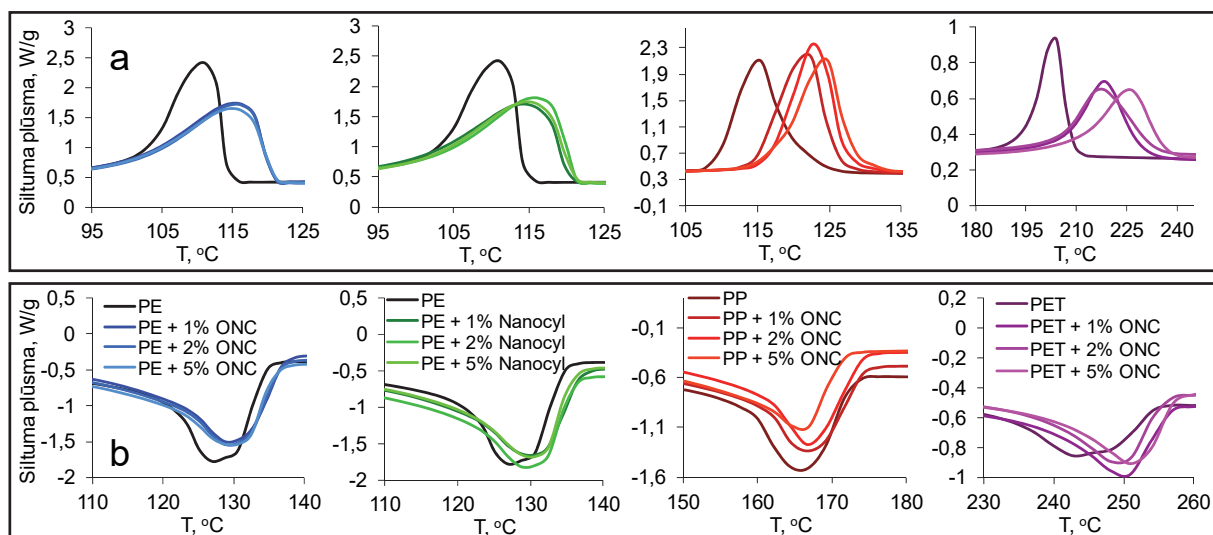
PVA un SAK ir amorfi polimēri, tāpēc PVA/ONC un SAK/ONC nanokompozītu diferenciālās skenējošās kalorimetrijas (DSK) mērījumos tika novērotas entalpijas izmaiņas, kas saistītas ar matricas stiklošanās pāreju. No PVA/ONC un SAK/ONC nanokompozītu stiklošanās pārejas temperatūrām T_{st} , kas parādītas 15. attēlā, redzams, ka ONC ievadīšanas rezultātā PVA un SAK stiklošanās pāreja nobīdās uz augstākām temperatūrām. PVA/ONC nanokompozītiem T_{st} izmainījās no 23 °C PVA matricai līdz 27 °C pie 2 m. % ONC satura, un SAK/ONC nanokompozītiem T_{st} pieauga no 15 °C SAK matricai līdz 19 °C pie 2 m. % ONC satura. Tas ļauj secināt, ka pastāv laba ONC dispersija PVA un

15. att. PVA/ONC un SAK/ONC nanokompozītu T_{st} izmaiņas.

SAK matricās un to spēcīgā iedarbība ar polimēru samazina polimēra makromolekulu kustību brīvību.

Ar kausējuma metodi iegūto nanokompozītu diferenciāli skenējošā kalorimetrija

ONC pildvielu ievadīšana PE, PP un PET matricās, kā redzams no DSK dzesēšanas līknēm 16. att. a, ar kausējuma pārstrādi iegūtajiem nanokompozītiem ievērojami paātrināja kristalizāciju, radot kristalizācijas pīķu pārvietošanos augstāku temperatūru diapazonā. ONC ievadīšana izmainīja arī kušanas pīķu raksturu, novirzot kušanas temperatūras uz augstākām (16. att. b). Novērotā kristalizācijas un kušanas temperatūru palielināšanās, būtiski nemainot kušanas sākuma temperatūru, liecina, ka ONC iedarbojas uz polimēriem kā kristalizācijas aģents, veicinot ātrāku kristālu augšanu un liela skaita mazu kristālu veidošanos heterogēnā kristalizācijas procesā. Tas norāda arī uz to, ka ONC ierobežo lielu un vienmērīgu sferolītu izveidošanos, kā ietekmē rodas heterogēni kristāli ar plašu to izmēru sadalījumu, traucējot blīvi sakārtotas kristāliskās fāzes veidošanos.



16. att. Polimēru/ONC nanokompozītu novērotie kristalizācijas pīķi DSK dzesēšanas ciklā (a) un kušanas pīķi sildīšanas ciklā (b).

Termogravimetriskā analīze

Termiskās sadalīšanās temperatūra pie 50 % masas zudumiem tiek uzskatīta par indikatoru materiāla struktūras stabilitātes zaudēšanai, pētīto nanokompozītu temperatūra, pie kuras novērojami 50 % paraugu masas zudumi, ir apkopota 7. tabulā. Ar dispersijas metodi iegūto polimēru/ONC nanokompozītiem ONC ietekme uz termiskās sadalīšanās temperatūru bija visai neliela, bet ar kausējuma metodi iegūtajiem polimēru/ONC nanokompozītiem masas zudumu temperatūras pārvietojās augstāku temperatūru virzienā, norādot uz labāku nanokompozītu termisko stabilitāti, tiem sākot sadalīties pie augstākām temperatūrām. Termiskās stabilitātes uzlabošanās ir saistīta ar stipru starpfāžu iedarbību starp polimēru un ONC, ko nodrošina ONC izveidotais tīkls polimēra matricā, kas darbojas kā termiski izolējoša barjera, ONC viegli uzņemot pievadīto siltumu un to novadot vienmērīgi visā polimēra matricas tilpumā. Tā

rezultātā polimēra matricā esošais ONC tīkla barjerslānis aizkavē termisko sadalīšanos, uzlabojot siltuma pārnesei un kavējot termiskās sadalīšanās produktu izdalīšanos.

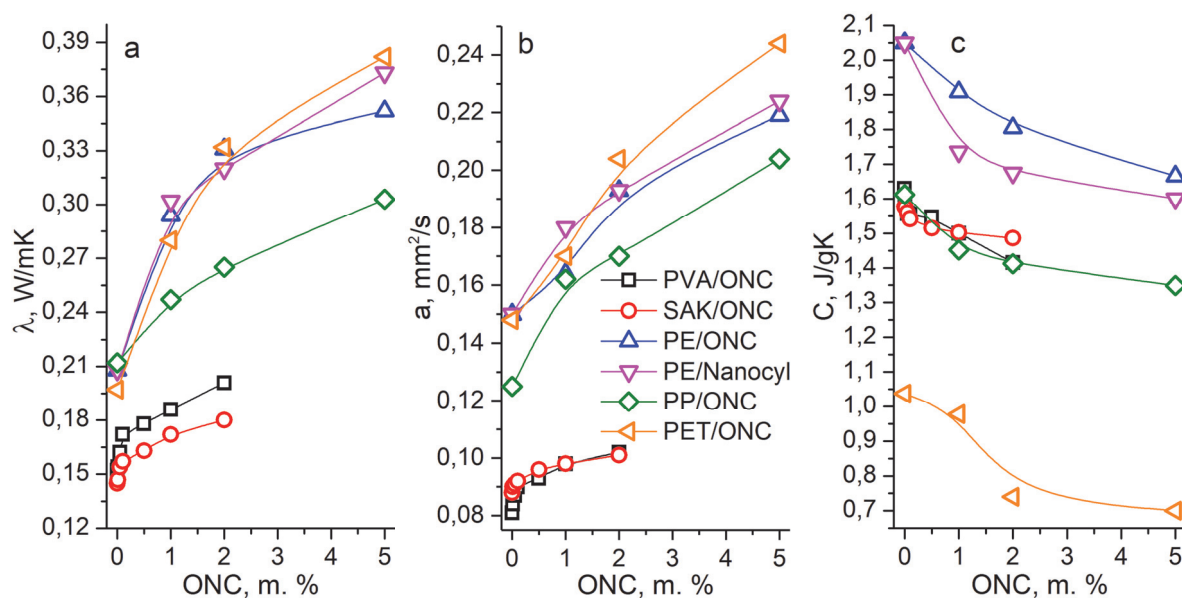
7. tabula

Polimēru/ONC nanokompozītu TGA temperatūra pie 50 % masas zudumiem

ONC, m. %	PVA/ONC	SAK/ONC	PE/ONC	PE/ <i>Nanocyl</i>	PP/ONC	PET/ONC
0	352	414	469	469	454	440
0,01	357	416				
0,05	356	419				
0,1	356	419				
0,5	354	417				
1	353	419	488	495	463	440
2	352	423	490	499	465	443
5			496	500	464	446

Polimēru/ONC nanokompozītu siltuma īpašības

17. attēlā a parādītas polimēru/ONC nanokompozītu siltuma vadāmības λ līknes, no kurām redzams, ka, palielinot ONC koncentrāciju, salīdzinot ar polimēru matricu, polimēru/ONC nanokompozītu siltuma vadāmība palielinās. Tas notiek, pateicoties ONC augstajai siltuma vadāmībai (750 W/mK) [14]. Polimēru matricām λ vērtības ir mazas makromolekulu ķēžu lokanības dēļ, un līdz ar to siltuma svārstību rezultātā ģenerētie fononi izplatās ar zemāku ātrumu nekā kristāliskās vielās.



17. att. Polimēru/ONC nanokompozītu siltuma vadāmība λ (a), temperatūras vadītspējas koeficients a (b) un īpatnējā siltumietilpība c (c) atkarībā no ONC koncentrācijas.

ONC siltuma vadāmībā dominē arī fononi, tāpēc polimēru/ONC nanokompozītu siltuma vadāmību ļoti ietekmē fononu izkliede to brīvā ceļa garuma izmaiņu un atstarošanās dēļ uz

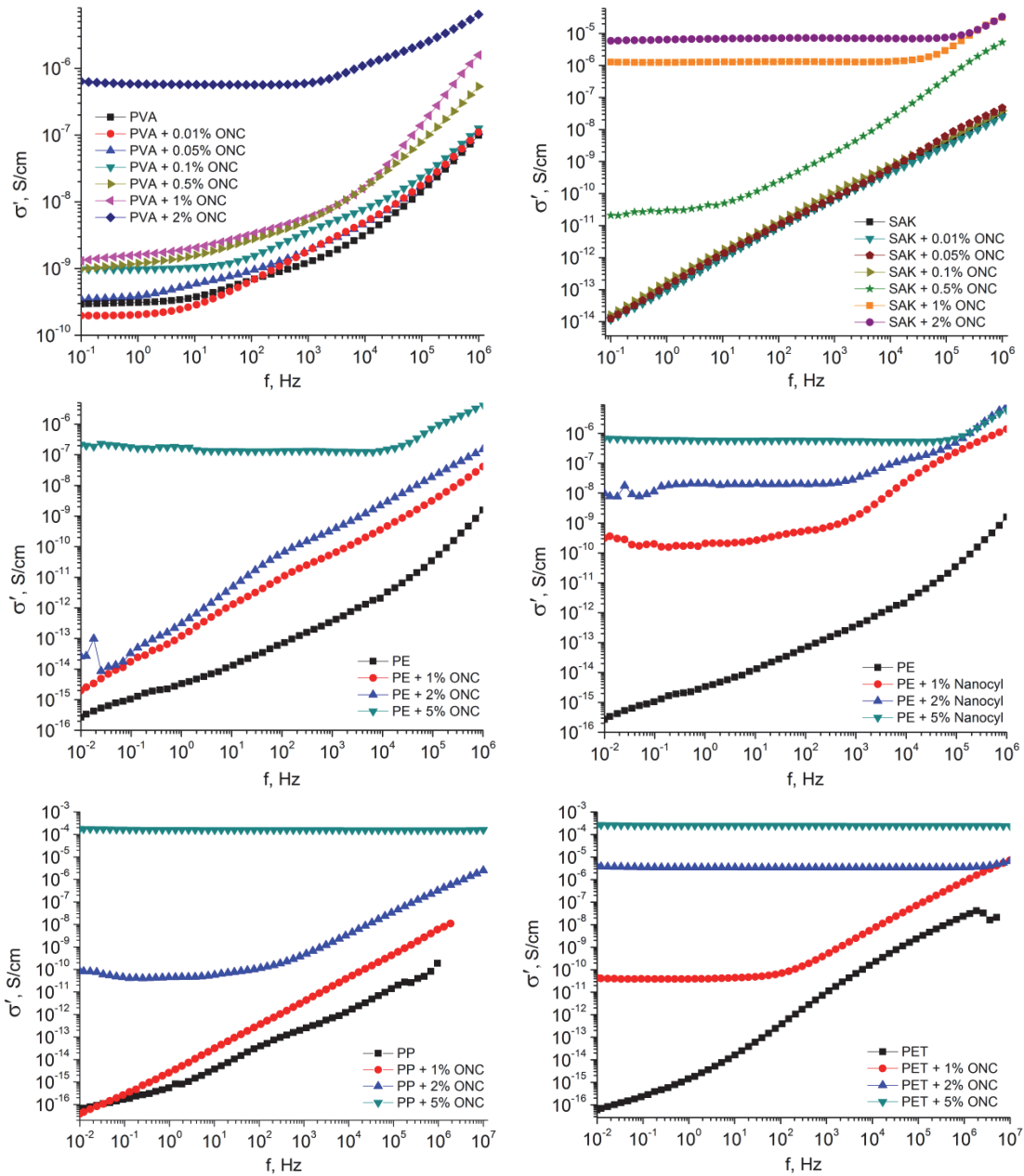
polimēra matricas un ONC robežvirsmas, ko nosaka lielās šo abu komponentu siltuma vadāmību atšķirības. Robežvirsmas pretestība kavē siltuma izplatīšanos starp polimēru un ONC jeb praktisko siltuma vadāmības pieaugumu pētītajiem kompozītiem ietekmē liela starpfāžu pretestība pa ONC-matricas vai ONC-ONC robežvirsmu.

Fononu vidējais brīvā ceļa garums polimēru kristāliskajā fāzē sakārtotās struktūras dēļ ir lielāks nekā amorfajā, līdz ar to amorfie PVA un SAK nanokompozīti uzrādīja vismazākās siltuma vadāmības un temperatūras vadītspējas koeficienta (17. att. b) vērtības. Daļēji kristālisko PE, PP un PET polimēru nanokompozītu siltuma vadāmība un temperatūras vadītspējas koeficients un to pieaugums, pievienojot ONC, likumsakarīgi bija lielāks. Ja PVA/ONC un SAK/ONC nanokompozītiem pie 2 m. % ONC koncentrācijas, salīdzinot ar matricas polimēriem, temperatūras vadītspējas koeficients pieauga par 26 % un 15 %, tad pie 2 m. % ONC koncentrācijas PE/ONC, PE/*Nanocyl*, PP/ONC un PET/ONC nanokompozītiem temperatūras vadītspējas koeficients pieauga par 29 %, 29 %, 36 % un 38 %.

Pētīto polimēru/ONC nanokompozītu īpatnējā siltumietilpība c (17. att. c) ir atšķirīga no to siltuma vadāmības un temperatūras vadītspējas koeficienta. ONC pievienošana samazina polimēru/ONC nanokompozītu īpatnējo siltumietilpību no relatīvi lielas matricas īpatnējās siltumietilpības uz zemāku zemās ONC siltumietilpības vērtības (0,75 J/gK) dēļ [14].

5. Dielektriskās īpašības

Pētītajiem polimēru/ONC nanokompozītiem (18. att.) atkarībā no ONC koncentrācijas tika novērotas divas dažādas maiņstrāvas vadāmības (σ') īpašības. Pirmkārt, pie nelielām ONC koncentrācijām σ' vērtības, pieaugot frekvencei, lineāri pieauga, tādējādi uzrādot tipisku elektrisko strāvu izolējošu materiālu uzvedību. Pretēji tam, pie lielākām ONC koncentrācijām polimēru/ONC kompozīti pie zemām frekvencēm sāka uzrādīt maiņstrāvas vadāmības plato ar konstantu σ' , kas nav vairs atkarīga no frekvences. Šāda σ' neatkarība no frekvences un vienlaicīga palielināšanās par vairākām kārtām jau ir raksturīga elektrisko strāvu vadošiem materiāliem, no kā var secināt, ka pie noteiktām ONC koncentrācijām ir pārsniegta maiņstrāvas vadāmības σ' perkolācijas pāreja, kas raksturo strāvu vadoša ONC tīkla struktūru polimēra matricas tilpumā.



18. att. Polimēru/ONC nanokompozītu maiņstrāvas vadāmības σ' atkarība no frekvences.

SAK/ONC, PE/*Nanocyl* un PET/ONC nanokompozītiem tika teorētiski aprēķinātas (19. att.) perkolācijas pārejas līdzstrāvai, izmantojot statistisko perkolācijas teoriju, kas nosaka pildvielas perkolācijas koncentrāciju, pie kuras novēro perkolācijas pāreju. ONC pildvielas perkolācijas koncentrāciju aprēķina, izmantojot pakāpes vienādojumu [15]:

$$\sigma_{DC} \approx \sigma_0 (\varphi - \varphi_\sigma)^{t_\sigma} \quad (9)$$

kur σ_{DC} – kompozīta līdzstrāvas vadāmība;

σ_0 – ONC strāvas vadāmība;

φ – ONC tilpuma saturs;

φ_σ – ONC perkolācijas tilpuma saturs;

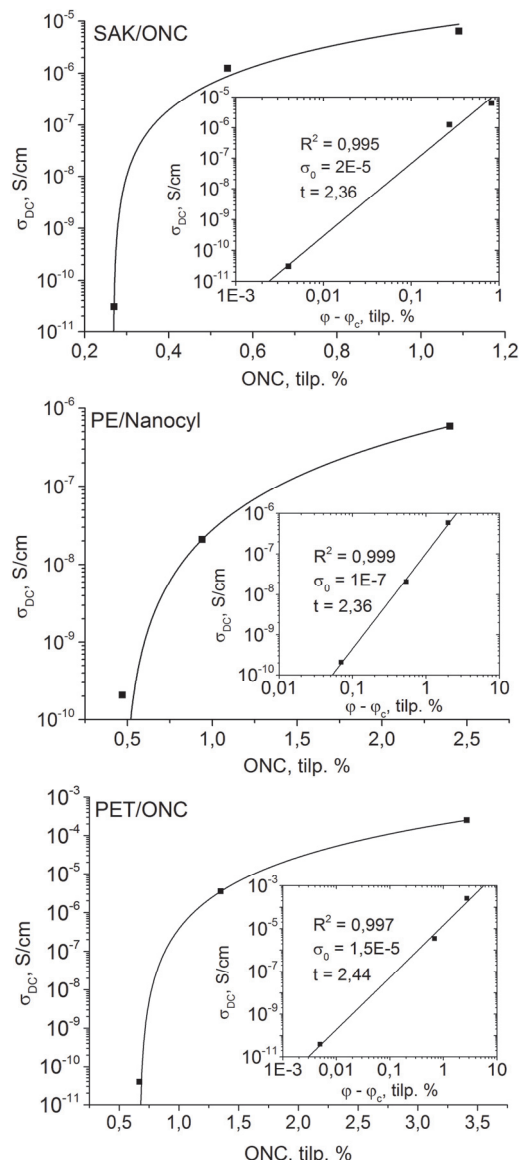
t_σ – eksponente, kas apzīmē sistēmas dimensionalitāti.

Ierobežojumi nosaka, ka vienādojumu (9) izmanto pie nelielām ONC koncentrācijām ($< 10\%$) un virs perkolācijas pārejas ($\varphi > \varphi_\sigma$). Eksponentes t_σ vērtības no 1–1,3 raksturo divdimensionālu ONC strāvu vadošu tīklu, 1,6–2 – trīsdimensionālu. ONC/polimēru nanokompozītu perkolācijas pārejas iepriekšējie pētījumi uzrāda φ_σ vērtības no 0,0025 % līdz 10,5 % [16]. Palielinot ONC saturu virs φ_σ vērtības, ONC/polimēra nanokompozīta strāvas vadāmība pakāpeniski palielināsies, sasniedzot plato.

Maiņstrāvas vadāmības gadījumā vienādojumu (9) iespējams lietot ONC koncentrācijām zem kritiskās frekvences f_c , pie kuras parauga maiņstrāvas vadāmība σ' vairs nav atkarīga no frekvences: $\sigma_{DC} = \sigma'(\omega \rightarrow 0)$. Maiņstrāvas vadāmības perkolācijas koncentrācija φ_σ tika noteikta, attēlojot $\varphi - \varphi_\sigma$ tilpuma koncentrāciju logaritmiskajā skalā, pakāpeniski mainot φ_σ , līdz tika sasniegta lielākā R^2 vērtība. φ_σ vērtības SAK/ONC, PE/*Nanocyl* un PET/ONC nanokompozītiem tika iegūtas 0,27 tilp. % (0,49 m. %), 0,4 tilp. % (0,85 m. %) un 0,67 tilp. % (0,98 m. %). Pie šādām φ_σ vērtībām SAK/ONC un PE/*Nanocyl* nanokompozītiem eksponente t_σ tika iegūta 2,36, bet PET/ONC nanokompozītiem 2,44. Iegūtās t_σ vērtības ir lielākas nekā definētas teorētiskajos ONC izkārtojuma modeļos polimēra matricā. Bieži sastopamas daudz lielākas t_σ vērtības [17], kas tiek skaidrotas ar to, ka šādi aprēķini ir precīzi pie pildvielas koncentrācijas tuvu perkolācijas koncentrācijai. Turklāt, tā kā pārsvarā starp ONC nepastāv tiešs fizikāls kontakts, strāvas vadāmība tiek sasniegta tuneļefekta dēļ, un tādā gadījumā plašs attālumu sadalījums starp daļiņām uzrāda augstākas eksponentes t_σ un σ_0 vērtības nekā teorētiskajiem 2D un 3D modeļiem.

6. Reoloģiskās īpašības

Reoloģisko īpašību izpēte dod ieskatu par polimēru un to kompozītu iekšējo struktūru un pārstrādājamības īpatnībām. ONC saturošiem nanokompozītiem šīs īpašības sniedz informāciju par ONC tīkla struktūru, daļiņu dispersiju un iedarbību starp ONC un polimēra matricu. Ar kausējuma metodi iegūto PE/ONC, PE/*Nanocyl*, PP/ONC un PET/ONC nanokompozītu kompleksās viskozitātes η^* atkarību no leņķiskās frekvences ω oscilējošā režīmā iespējams



19. att. SAK/ONC, PE/*Nanocyl* un PET/ONC nanokompozītu elektriskās perkolācijas pārejas parametri.

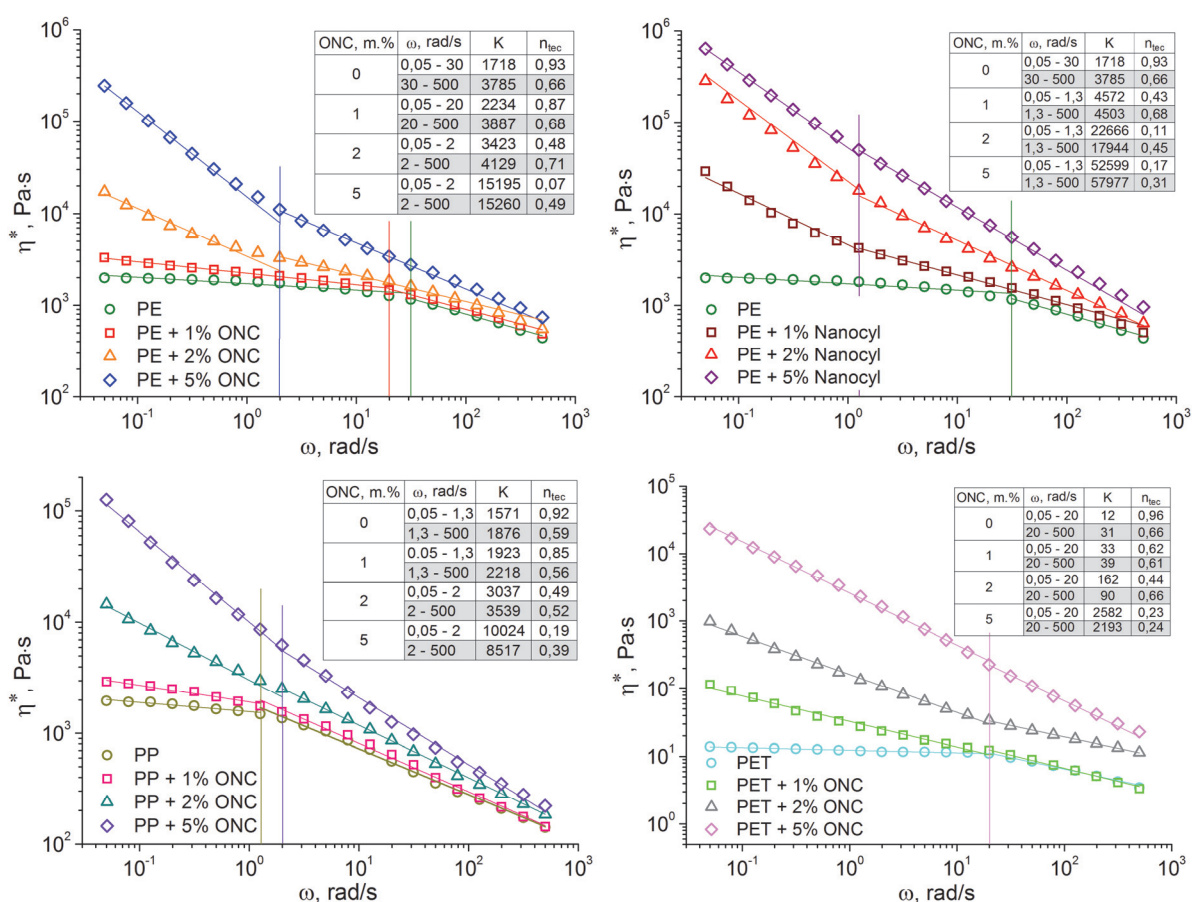
aprakstīt, izmantojot Ostvalda-de Vala pakāpes vienādojumu [18]: $\eta = K\dot{\gamma}^{n_{\text{tec}}-1}$, ko pēc Koks-Merca likuma [19]: $\eta(\dot{\gamma}) = \left| \eta^*(\omega) \right|_{\omega=\dot{\gamma}}$ iespējams piemērot oscilācijas režīmam, lai iegūtu viskozitātes vērtības pie lieliem bīdes ātrumiem, kam ir praktiska nozīme polimēru pārstrādes procesos:

$$\eta^* = K\omega^{n_{\text{tec}}-1} \quad (10)$$

kur K – konsistenci raksturojoša konstante, kas ir vienāda ar efektīvās viskozitātes vērtību normētos apstākļos ($\omega = 1$);

n_{tec} – tecēšanas indekss, kas raksturo kausējuma pseidoplastiskumu: Ņūtona šķidrumiem $n_{\text{tec}} = 1$, pseidoplastiskiem šķidrumiem $n_{\text{tec}} < 1$, dilatantiem šķidrumiem $n_{\text{tec}} > 1$.

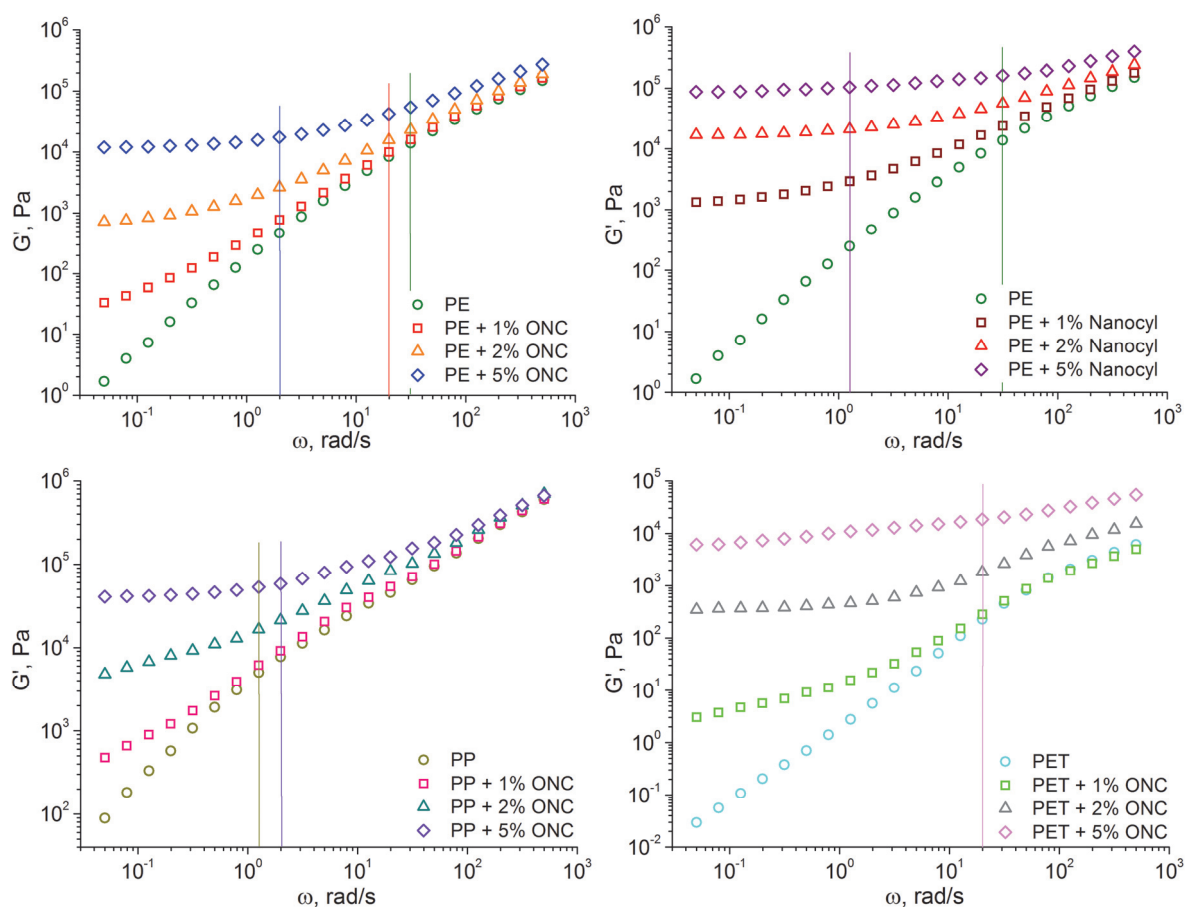
Polimēru/ONC sistēmu $\eta^*(\omega)$ līknes uzrāda divus pseidoplastiskus apgabalus, kas liecina par to kausējumu plūsmas rakstura maiņu pie lielākām ω vērtībām (20. att.). PE, PP un PET polimēru kausējumiem bija raksturīga Ņūtona šķidrumu uzvedība pie zemām ω vērtībām ar aprēķināto tecēšanas indeksu n_{tec} kura vērtība ir no 0,92 līdz 0,96, bet ω vērtībām palielinoties virs 30 rad/s, 1,3 rad/s un 20 rad/s, PE, PP un PET uzrāda pseidoplastiskas īpašības. Salīdzinot ar polimēru matricām, ONC ietekme uz η^* vērtībām nanokompozītiem bija daudz izteiktāka pseidoplastiskajā apgabalā pie zemām leņķiskajām frekvencēm, un pie augstām leņķiskajām frekvencēm, n_{tec} vērtības, palielinoties ONC koncentrācijai, pakāpeniski samazinājās.



20. att. Polimēru/ONC nanokompozītu kompleksās viskozitātes $\eta^*(\omega)$ līknes.

Nanokompozītu uzrādītais η^* palielinājums, it īpaši pie 2 un 5 m. % ONC koncentrācijām, salīdzinot ar polimēru matricām, norāda uz savienotu vai tīklveida struktūru veidošanos ONC-ONC pildvielas un ONC-polimēra iedarbības rezultātā. Šāda nanokompozītu uzvedība var arī būt saistīta ar berzes iedarbības eksistenci starp ļoti anizotropiskām daļiņām, kādas ir ONC, jo tām ir liela l/d attiecība. Tādēļ nanokompozīti uzrādīja izteiktu pseidoplastisku šķidrumu uzvedību arī pie zemām ω vērtībām, ko parasti novēro pildītiem polimēru kompozītiem ar stipru iedarbību starp pildvielu un polimēru. Pētīto polimēru/nanokompozītu viskozitātes līkņu tuvināšanās polimēru matricu viskozitātei pie lielām ω vērtībām norāda uz to, ka ne tikai sabrūk polimēru starpmolekulārās saites un notiek makromolekulu kamolu deformācija plūsmas virzienā, bet arī izjūk ONC savstarpējās un ar polimēru makromolekulām izveidotās struktūras.

Novērtējot nanokompozītu krājuma moduļi (G') plašā ω apgabalā (21. att.), redzams, ka PE, PP un PET matricas uzrādīja gandrīz lineāru G' atkarību no ω , kamēr polimēru/ONC nanokompozītiem G' vērtību ietekme no ω mazinājās. Pakāpenisko G' līkņu kāpuma samazināšanos nanokompozītiem, palielinot ONC saturu, var izskaidrot ar faktu līdzīgi kā η^* izmaiņu gadījumā, kad ONC-ONC vai ONC-polimēra savstarpējā mijiedarbība var radīt savienotu vai tīklveida struktūru veidošanos, kā rezultātā veidojas pseidoplastiskiem šķidrumiem līdzīga uzvedība. Šāda nanokompozītu G' neatkarība no ω pie lielām ONC koncentrācijām tiek uzskatīta par reoloģisko perkolācijas pāreju.



21. att. Polimēru/ONC nanokompozītu krājuma moduļu $G'(\omega)$ līknes.

Līdzīgi, kā aprēķinot elektrisko perkolācijas koncentrāciju, lai noteiktu reoloģiskās perkolācijas koncentrāciju, iespējams piemērot perkolācijas pakāpes vienādojumu, par pamatu ņemot G' moduļa izmaiņas, jo tas visuzskatāmāk raksturo nanokompozīta reoloģiskās izmaiņas atkarībā no ONC koncentrācijas:

$$G' \approx G'_0 (\varphi - \varphi_{c,G'})^{t_{G'}} \quad (11)$$

kur G' – kompozīta krājuma modulis;

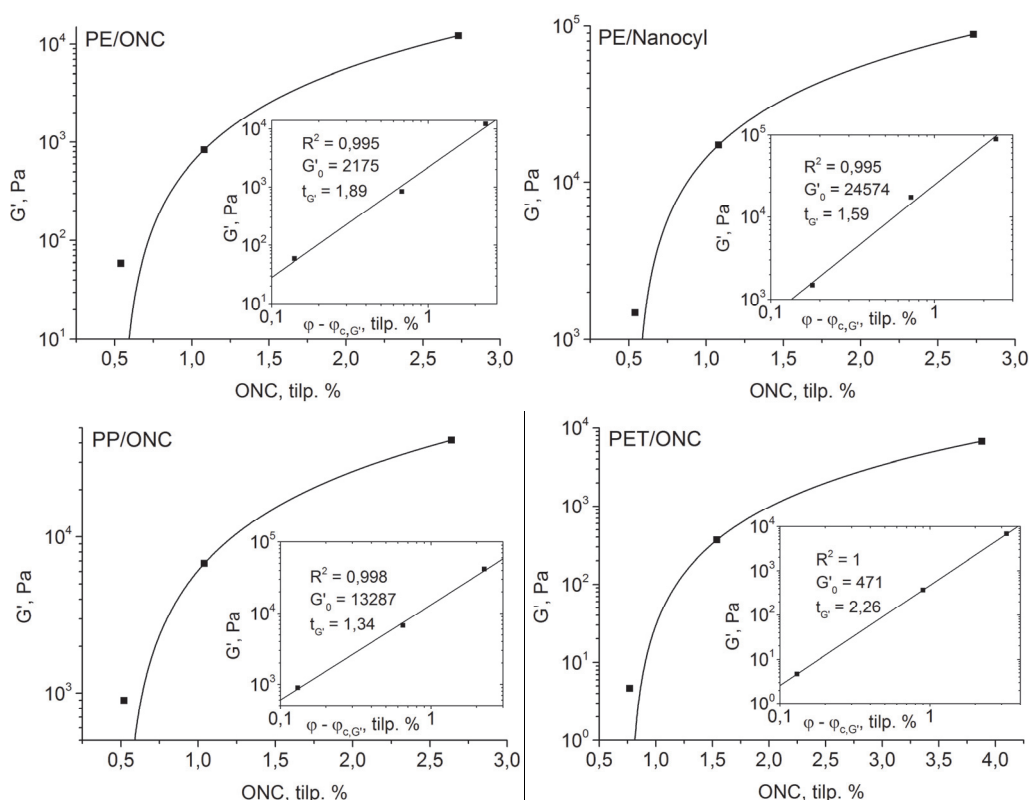
G'_0 – ONC raksturojošs krājuma modulis;

φ – ONC tilpuma saturs;

$\varphi_{c,G'}$ – ONC perkolācijas tilpuma saturs;

$t_{G'}$ – eksponente, kas apzīmē sistēmas dimensionalitāti.

PE/ONC, PE/*Nanocyl*, PP/ONC un PET/ONC nanokompozītiem (22. att.) $\varphi_{c,G'}$ vērtības tika iegūtas pie 0,4 tilp. % (0,75 m. %), 0,36 tilp. % (0,67 m. %), 0,39 tilp. % (0,75 m. %) un 0,64 tilp. % (0,83 m. %). Aprēķinātās PE/*Nanocyl* un PET/ONC $\varphi_{c,G'}$ vērtības ir par 0,15 un 0,18 m. % mazākas par šo nanokompozītu elektriskās perkolācijas $\varphi_{c,\sigma}$ vērtībām. Tas ir saistīts ar kompozīta struktūru, ko nosaka iedarbība starp polimēra makromolekulām un ONC. Elektriskās perkolācijas pamatā ir nepieciešama ONC tīkla izveidošanās polimēra matricā ar ONC-ONC kontaktiem, savukārt reoloģiskās perkolācijas gadījumā G' pieaugumu nosaka polimēra-ONC iedarbība polimēra kausējumā, kur attālumi starp ONC vēl ir lieli, lai matricas tilpumā veidotos savienots ONC tīkls, bet ONC jau spēj traucēt makromolekulu kustības. Iegūtās eksponentes $t_{G'}$ vērtības parasti ir atkarīgas no pildvielas l/d attiecības un ω vērtības.



21. att. Polimēru nanokompozītu reoloģiskās perkolācijas pārejas parametri.

SECINĀJUMI

1. Iegūti polimērkompozīti, veicot pildvielas – oglekļa nanocaurulīšu (ONC) savietošanu ar termoplastiskiem polimēriem: polivinilacetātu (PVA), stirola-akrilāta kopolimēru (SAK), polietilēnu (PE), polipropilēnu (PP) un polietilēntereftalātu (PET) atšķirīgās tehnoloģiskās formās: ūdens dispersijā un kausējumā. Noskaidrots iegūto kompozītu stiprības-deformācijas, elektrisko, reoloģisko un siltuma īpašību rādītāju kopsakars ar kompozītu struktūru raksturojošiem parametriem.
2. Atrasti savietošanas tehnoloģiskie risinājumi, kas garantē apmierinošu nanocaurulīšu izkliedi kompozītā. Savietojot kausējumā, daļa ONC agregātu netiek sagrauta pilnībā, atsevišķas ONC kopas polimēra kausējuma plūsmā tiek izstieptas, caurulītēm savstarpēji orientējoties. Radušies veidojumi nodrošina būtisku stiegrojošo efektu kompozītā.
3. Nanocaurulītes un to kopas efektīvi stiegro visas pētītās polimēru matricas. Jau neliela (līdz 2 m. %) daudzuma nanocaurulīšu klātbūtne būtiski maina matricu stiprības-deformācijas īpašību spektru: palielinās sistēmas stiepes un lieces elastības moduļa vērtības, kā arī tecēšanas robežsprieguma, sagraušanas robežsprieguma un lieces maksimālo spriegumu vērtības. Pieaug kompozīta cietība, samazinās šķūdes temps.
4. Izmantojot Mori-Tanaka matemātisko modeli, kas pamatojas uz priekšstatu par stiegrojuma-matricas elastīgu mijiedarbību, aprakstīta nanokompozītu elastības moduļa atkarība no nanocaurulīšu satura kompozītā, to savstarpējās orientācijas un konformācijas.
5. Krasa stiprības-deformācijas īpašību rādītāju maiņa, straujš kompozītu siltuma un strāvas vadāmības pieaugums, kā arī kompozīta kausējumu ne-Ņūtona šķidruma dabas palielināšanās, pieaugot nanocaurulīšu saturam kompozītos ar PE, PP un PET matricu, liecina par tīklveida struktūru veidošanos kompozītā, kurā līdzās mijiedarbībai šķiedra-polimērs vērojama arī mijiedarbība šķiedra-šķiedra.
6. Pateicoties nanocaurulīšu augstajai siltuma vadāmībai, to veidotās struktūras nodrošina palielinātu nanokompozītu siltuma vadāmību un temperatūras vadītspējas koeficientu, bet samazina to īpatnējo siltumietilpību.
7. Vērojama izteikta starpfāžu polarizācija starp nanocaurulīšu strāvu vadošo tīklu un nevadošo polimēra matricu. Tās rezultāta, palielinoties ONC saturam, strauji pieaug kompozīta dielektriskā caurlaidība un dielektriskie zudumi. Kompozīti iegūst strāvu vadošu materiālu īpašības.
8. Nanocaurulīšu saturam pārsniedzot noteiktu robežu, novēro perkolācijas pāreju, pie kuras ONC izveido savienotu tīkla struktūru. Perkolācijas pāreju raksturo strauja dielektrisko un reoloģisko parametru izmaiņa.

LITERATŪRAS SARAKSTS

1. S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 1991, 354, 56–58.
2. J. H. Lehman, M. Terrones, E. Mansfield, K. E. Hurst, V. Meunier. Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes. *Carbon*, 2011, 49 (8), 2581–2602.
3. A. G. Mamalis, L. O. G. Vogtländer, A. Markopoulos. Nanotechnology and nanostructured materials: trends in carbon nanotubes. *Precis. Eng.*, 2004, 28 (1), 16–30.
4. S. Yellampalli. Carbon nanotubes – Polymer Nanocomposites. Rijeka: InTech, 2011, 396 pp.
5. G. Pal, S. Kumar. Modeling of carbon nanotubes and carbon nanotube–polymer composites. *Prog. Aerosp. Sci.*, 2016, 80, 33–58.
6. J. L. Keddie. Film formation of latex. *Mat. Sci. Eng. R*, 1997, 21 (3), 101–170.
7. R. Hill. Elastic properties of reinforced solids; some theoretical principles. *J. Mech. Phys. Solids*, 1963, 11 (5), 357–372.
8. J. D. Eshelby. The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion, and related problems. *Proc. R. Soc. A*, 1957, 241 (1226), 376–396.
9. T. Mori, K. Tanaka. Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions. *Acta Metall.*, 1973, 21 (5), 571–574.
10. A. Lagzdins, R. D. Maksimov, E. Plume. Anisotropy of elasticity of a composite with irregularly oriented anisometric filler particles. *Mech. Compos. Mater.*, 2009, 45 (4), 345–358.
11. D. M. Schaefer, R. S. Justice. How nano are nanocomposites? *Macromolecules*, 2007, 40 (24), 8501–8517.
12. I. M. Hutchings. The contributions of David Tabor to the science of indentation hardness. *J. Mater. Res.*, 2009, 24 (3), 581–589.
13. P. Zhang, S. X. Li, Z. F. Zhang. General relationship between strength and hardness. *Mater. Sci. Eng. A*, 2011, 529, 62–73.
14. S. Shenogin, L. Xue, R. Ozisik, P. Keblinski, D. G. Cahil. Role of thermal boundary resistance on the heat flow in carbon-nanotube composites. *J. Appl. Phys.*, 2004, 95 (12), 8136–8144.
15. W. Bauhofer, J. Z. Kovacs. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites. *Compos. Sci. Technol.*, 2009, 69 (10), 1486–1498.
16. W. Fang, H. W. Jang, S. N. Leung. Evaluation and modelling of electrically conductive polymer nanocomposites with carbon nanotube networks. *Composites Part B*, 2015, 83, 184–193.
17. M. Arjmand, M. Mahmoodi, G.A. Gelves, S. Park, U. Sundararaj. Electrical and electromagnetic interference shielding properties of flow-induced oriented carbon nanotubes in polycarbonate. *Carbon*, 2011, 49 (11), 3430–3440.
18. T. G. Mezger. The Rheology Handbook: For Users of Rotational and Oscillatory Rheometers. Hannover: Vincentz Network GmbH & Co KG, 2006, 299 pp.
19. W. P. Cox, E. H. Merz. Correlation of dynamic and steady flow viscosities. *J. Polym. Sci.*, 1958, 28 (118), 619–622.

DARBA APROBĀCIJA

Raksti zinātniskajos žurnālos

1. **Bitenieks J.**, Merijs-Meri R., Zicāns J., Kalniņš M. Characterization of Polyvinyl Acetate/Multi Walled Carbon Nanotube Nanocomposites. *Key Eng. Mater.*, 2017, 721, 13–17. (Scopus)
2. Plyushch A. O., Paddubskaya A. G., Kuzhir P. P., Maksimenko S. A., Ivanova T., Merijs-Meri R., **Bitenieks J.**, Zicans J., Suslyayev V. I., Pletnev M. A. Comparative Analysis of Electromagnetic Response of PVA/MWCNT and Styrene-Acrylic Copolymer/MWCNT Composites, *Russ. Phys. J.*, 2016, 59 (2), 278–283. (Scopus)
3. Merijs-Meri R., Zicans J., Ivanova T., **Bitenieks J.**, Paddubskaya A., Kuzhir P., Maksimenko S., Macutkevicius J., Kuznetsov V., Moseenkov S. Carbon Nanotubes and Carbon Onions for Modification of Styrene-Acrylate Copolymer Nanocomposites. *Polym. Compos.*, 2015, 36 (6), 1048–1054. (Scopus)
4. **Bitenieks J.**, Merijs-Meri R., Zicans J., Maksimovs R., Vasile C., Musteata V. E., Styrene-acrylate/carbon nanotube nanocomposites: Mechanical, thermal, and electrical properties, *Proc. Est. Acad. Sci.*, 2012, 61 (3), 172–177. (Scopus)
5. Maksimov R. D., **Bitenieks J.**, Plume E., Zicans J., Merijs-Meri R., Properties of a Composite Prepared Using a Concentrate of Carbon Nanotubes in Polyethylene. *Mech. Compos. Mater.*, 2012, 48 (1), 47–56. (Scopus)
6. Merijs-Meri R., **Bitenieks J.**, Kalnins M., Maksimov R., Modeling and Stress-Strain Characteristics of Mechanical Properties of Carbon Nanotube Reinforced Polyvinylacetate Nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2011, 122 (6), 3569–3573. (Scopus)
7. Maksimov R. D., **Bitenieks J.**, Plume E., Zicans J., Merijs-Meri R., The Effect of Introduction of Carbon Nanotubes on the Physicomechanical Properties of Polyvinylacetate. *Mech. Compos. Mater.*, 2011, 46 (3), 237–250. (Scopus)

Raksti pilna teksta konferenču rakstu krājumā

1. **Bitenieks J.**, Merijs-Meri R., Zicāns J., Kalniņš M. Mechanical Properties of Polyethylene/Multi-Walled Carbon Nanotube Nanocomposite. In: Riga Technical University 57th International Scientific Conference "Materials Science and Applied Chemistry" (MSAC 2016): Proceedings and Programme, Latvia, Riga, 21–21 October, 2016. Riga: RTU Press, 2016, 36–39.
2. Merijs-Meri R., Zicāns J., Ivanova T., **Bitenieks J.**, Kuzhir P., Maksimenko S., Kuznetsov V., Moseenkov S. Carbon Nanotubes and Carbon Onions for Modification of Styrene-Acrylate Copolymer Based Nanocomposites. In: AIP Conference Proceedings: 7th International Conference on Times of Polymers (TOP) and Composites, Italy, Ischia, 22–26 June, 2014. Melville: American Institute of Physics, 2014, 426–429. (Scopus)
3. Zicans J., Merijs-Meri R., Ivanova T., **Bitenieks J.**, Maksimovs R., Vasile C., Musteata V. E., Structure, elastic and electrical properties of polyethylene (PE)/carbon nanotube (CNT) nanocomposites, ECCM 2012 – Composites at Venice, Proceedings of the 15th European Conference on Composite Materials 2012, 15th European Conference on

Composite Materials: Composites at Venice, ECCM 2012. Venice, Italy, 24–28 June, 2012, 1–8. (Scopus)

4. **Bitenieks, J.**, Ivanova, T., Merijs-Meri, R., Kalniņš, M., Maksimovs, R. Carbon Nanotube/Polyvinyl Acetate Composites: Structure and Stress-Strain Characteristics. In: Proceedings of 14th European Conference on Composite Materials, Hungary, Budapest, 7–10 June, 2010. Budapest: 2010, 1–6.
5. Merijs-Meri, R., **Bitenieks, J.**, Kalniņš, M., Maksimovs, R. Modeling and Stress-Strain Characteristics of Mechanical Properties of Carbon Nanotube Reinforced Polyvinylacetate Nanocomposites. In: AIP Conference Proceedings: 5th International Conference on Times of Polymers (TOP) and Composites, Italy, Ischia, 20–23 June, 2010. Melville: American Institute of Physics, 2010, Vol. 1255, 333–335. (Scopus)
6. Ivanova, T., **Bitenieks, J.**, Merijs-Meri, R., Zicāns, J., Roja, Ž., Bledzki, A. Characterization of CNT- Polymer Nanocomposites Prepared by Latex Technology. In: Scientific Proceedings of the International Conference "MITECH 2009", Czech Republic, Prague, 25–26 June, 2009. Prague: Czech University of Life Sciences Prague, 2009, 96–101.
7. Elksnite, I., **Bitenieks, J.**, Zicans, J., Bledzki, A. K., Manufacturing and investigation of the MWCNT/Polymer Nanocomposites, EMRS Symposium F: Nanocomposite Materials; Warsaw; Poland; 15–19 September, 2008. *Solid State Phenomena*, 2009, 151, 171–175. (Scopus)

Dalība starptautiskās konferencēs

1. **Bitenieks, J.**, Merijs-Meri, R., Zicāns, J., Kalniņš, M. Characterization of Polyvinyl Acetate/Multi Walled Carbon Nanotube Nanocomposites. In: The 25th International Baltic Conference of Engineering Materials & Tribology Baltmattrib 2016: Book of Abstracts, Latvia, Riga, 3–4 November, 2016. Riga: The Latvian Materials Research Society, 2016, 78–78.
2. **Bitenieks, J.**, Merijs-Meri, R., Zicāns, J., Kalniņš, M. Mechanical and Electrical Characteristics of Polyethylene/Carbon Nanotube Nanocomposite. In: Baltic Polymer Symposium 2016: Programme and Abstracts, Lithuania, Klaipeda, 21–24 September, 2016. Kaunas: 2016, 32–32.
3. Ivanova, T., Zicāns, J., **Bitenieks, J.**, Merijs-Meri, R., Maksimenko, S., Kuzhir, P. The Effect of Anisomeric Carbonaceous Nanofillers on the Relaxational Behaviour of Thermoplastic Polymers. In: Baltic Polymer Symposium 2013: Programme and Abstracts, Lithuania, Trakai, 18–21 September, 2013. Vlnius: Vilnius University Publishing House, 2013, 53–53.
4. **Bitenieks, J.**, Trausa, A., Merijs-Meri, R., Zicāns, J., Ivanova, T., Kužir, P., Maksimenko, S. The Effect of Anisometric Carbon Nanofillers on the Structural, Electrical and Mechanical Properties of Thermoplastic Polymer Nanocomposites. In: Abstracts of Riga Technical University 54th International Scientific Conference: Section: Materials Science and Applied Chemistry, Latvia, Riga, 14–16 October, 2013. Riga: RTU Press, 2013, 70–70.

5. Merijs-Meri, R., Zicāns, J., Ivanova, T., **Bitenieks, J.**, Maksimenko, S., Kuzhir, P. Characterization of Carbon Nanofillers Containing Composites Obtained by Means of Latex Based Route. In: BALTRIB 2013: VII International Scientific Conference: Extended Abstracts, Lithuania, Kaunas, 14–15 November, 2013. Kaunas: Aleksandras Stulginkis University, 2013, 40–41.
6. Merijs-Meri, R., Zicāns, J., Ivanova, T., **Bitenieks, J.**, Kaļķis, V. Structure, Elastic and Thermophysical Properties of Styrene-Acrylate Polymer/Nanostructured Carbon Composites. In: 17th International Conference on Composite Structures: Book of Abstracts, Portugal, Porto, 17–21 June, 2013. Porto: 2013, 104–104.
7. Zicāns, J., Merijs-Meri, R., Ivanova, T., **Bitenieks, J.**, Maksimovs, R., Vasile, C., Musteata, V. Structure, Elastic and Electrical Properties of Polyethylene (PE)/Carbon Nanotube (CNT) Nanocomposites. In: Electronic Proceedings of the International Conference – 15th European Conference on Composite Materials. Composites at Venice, Italy, Venice, 24–28 June, 2012. Venice: 2012, 1–1.
8. **Bitenieks, J.**, Merijs-Meri, R., Zicāns, J., Maksimovs, R., Plūme, E. Physicomechanical Properties of Polyethylene/Carbon Nanotube Composite Prepared Using Concentrate of Nanotubes in Polyethylene. In: Seventeenth International Conference "Mechanics of Composite Materials" (MCM – 2012): Book of Abstracts, Latvia, Riga, 28 May – 1 June, 2012. Riga: 2012, 61–61.
9. Zicāns, J., Merijs-Meri, R., **Bitenieks, J.**, Maksimovs, R., Knite, M. Mechanical and Electrical Properties of PE Nanocomposites with Carbon Nanotubes. In: International Conference "Functional Materials and Nanotechnologies" (FM&NT-2012): Book of Abstracts, Latvia, Riga, 17–20 April, 2012. Riga: 2012, 257–257.
10. Zicāns, J., Merijs-Meri, R., **Bitenieks, J.**, Ivanova, T., Kaļķis, V., Vasile, C., Musteata, V. Structure, Elastic and Relaxation Behavior of Styrene-Acrylate Polymer/Multiwall Carbon Nanotubes Composites. In: XI International Conference of Nanostructured Materials (NANO2012): CD of Abstracts, Greece, Rhodes, 26–31 August, 2012. Rhodes: 2012, 1–1.
11. **Bitenieks, J.**, Merijs-Meri, R., Zicāns, J., Maksimovs, R., Vasile, C., Musteata, V., Cheaburu, C. Styrene-Acrylate/CNT Nanocomposites: Structure and Selected Exploitation Properties. In: Book of Abstracts of the International Conference Baltic Polymer Symposium 2011, Estonia, Parnu, 21–24 September, 2011. Parnu: 2011, 33–33.
12. Zicāns, J., **Bitenieks, J.**, Knite, M. Carbon Nanotubes Modified Polyvinylacetate Composite: Theoretical and Experimental Aspects. In: Book of Abstracts of 16th International Conference on Composite Structures (ICCS16), Portugal, Porto, 28–30 June, 2011. Porto: 2011, 409–409.
13. **Bitenieks, J.**, Zicāns, J., Merijs-Meri, R., Ivanova, T., Knite, M., Maksimovs, R. Structure and Properties of Polymer-Carbon Nanotube Composites, Obtained by Latex Route. In: Abstracts of the 52nd International Scientific Conference of Riga Technical University. Section: Materials Science and Applied Chemistry, Latvia, Riga, 13–14 October, 2011. Riga: RTU, 2011, 60–60.
14. Zicāns, J., Merijs-Meri, R., Ivanova, T., **Bitenieks, J.**, Vasile, C., Musteata, V. Structure and Functional Properties of Polymer-Carbon Nanotube Composites. In: Book of Abstracts

- of International Workshop "Characterization of Safe Nanostructured Polymeric Materials", Italy, Pozzuoli, Naples, 3–4 March, 2011. Pozzuoli: 2011, 71–71.
15. Zicāns, J., Merijs-Meri, R., Ivanova, T., **Bitenieks, J.**, Knite, M. Structure and Electrical Properties of Styrene Acrylonitrile Copolymer Nanocomposites. In: International Conference "Functional Materials and Nanotechnologies" (FM&NT-2011): Book of Abstracts, Latvia, Riga, 5–8 April, 2011. Riga: University of Latvia, 2011, 76–76.
 16. **Bitenieks, J.**, Zicāns, J., Merijs-Meri, R. Rheological, Elastic and Dielectric Properties of Polyethylene/Carbon Nanotube Nanocomposites. In: International Workshop "Characterization of Safe Nanostructured Polymeric Materials": Book of Abstracts, Italy, Pozzuoli (Naples), 3–4 March, 2011. Pozzuoli: 2011, 38–38.
 17. **Bitenieks, J.**, Merijs-Meri, R., Zicāns, J., Maksimovs, R. Carbon Nanotube Containing Polymer Nanocomposites: Structural, Rheological and Mechanical Behaviour. In: Baltic Polymer Symposium 2010: Programme and Abstracts, Lithuania, Palanga, 8–11 September, 2010. Kaunas: Technologija, 2010, 7–7.
 18. **Bitenieks, J.**, Ivanova, T., Merijs-Meri, R., Kalniņš, M., Maksimovs, R. Carbon Nanotube/Polyvinyl Acetate Composites: Structure and Stress-Strain Characteristics. In: 14th European Conference on Composite Materials, Hungary, Budapest, 7–10 June, 2010. Budapest: Budapest University of Technology and Economics, 2010, 6–6.
 19. **Bitenieks, J.**, Zicāns, J., Maksimovs, R., Merijs-Meri, R., Plūme, E. Physicomechanical Properties of Polyvinylacetate Reinforced with Carbon Nanotubes. In: Sixteenth International Conference "Mechanics of Composite Materials" (MCM – 2010): Book of Abstracts, Latvia, Riga, 24–28 May, 2010. Riga: Institute of Polymer Mechanics. University of Latvia, 2010, 51–51.
 20. Maksimovs, R., Zicāns, J., Bledzki, A., Ivanova, T., **Bitenieks, J.** Polyvinylacetate/CNT Nanocomposites for Coating Applications. In: Extended Abstracts of the International Conference Balttrib 2009, Lithuania, Kaunas, 19–21 November, 2009. Kaunas: LU of Agriculture, 2009, 23–23.
 21. **Bitenieks, J.**, Merijs-Meri, R., Maksimovs, R., Plūme, E. Properties of Carbon Nanotube-Reinforced Polymer Composite. In: Baltic Polymer Symposium 2009: Programme and Proceedings, Latvia, Ventspils, 22–25 September, 2009. Riga: RTU, 2009, 34–34.