

RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE
Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte
Tehniskās fizikas institūts

Artis LINARTS

Doktora studiju programmas „Materiālzinātne” doktorants

**ELASTOMĒRA / NANOGRAFĪTA KOMPOZĪTU
SENSORELEMENTU SISTĒMU PJEZOREZISTĪVĀS
ĪPAŠĪBAS**

Promocijas darba kopsavilkums

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

Rīga 2015

UDK

A.Linarts. Elastomēra / nanografīta kompozītu sensorelementu sistēmu pjezorezistīvās īpašības. Promocijas darba kopsavilkums. Rīga – 2015. – 35 lpp.

Iespiests saskaņā ar RTU Tehniskās fizikas institūta 2015. gada 28. maija lēmumu, protokols Nr. 7



Šis darbs izstrādāts ar Eiropas Sociālā fonda atbalstu projektā Nr. 2013/0046/1DP/1.1.1.2.0/13/APIA/VIAA/021 „Tehnoloģiski svarīgu materiālu eksperimentāli un teorētiski pētījumi”

PROMOCIJAS DARBS

IZVIRZĪTS FIZIKAS DOKTORA GRĀDA IEGŪŠANAI

RĪGAS TEHNISKAJĀ UNIVERSITĀTĒ

Promocijas darbs fizikas doktora grāda iegūšanai tiek publiski aizstāvēts 2015. gada 9. septembrī Rīgas Tehniskās universitātes Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātē, Paula Valdena ielā 3/7 – 272. auditorijā.

OFICIĀLIE RECENZENTI

Asoc. prof., Dr. phys. Juris Blūms
Tehniskās fizikas institūts, Rīgas Tehniskā universitāte, Latvija

Vadošais pētnieks, Dr. phys. Anatolijs Šarakovskis
Cietvielu fizikas institūts, Latvijas Universitāte, Latvija

Pētniece, Dr. phys. Oļesja Starkova
Polimēru mehānikas institūts, Latvijas Universitāte, Latvija

APSTIPRINĀJUMS

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

Artis Linarts

Datums:

Promocijas darbs ir uzrakstīts latviešu valodā, satur ievadu, literatūras apskatu, metodisko daļu, eksperimentālo daļu, secinājumus un literatūras sarakstu. Promocijas darbs izklāstīts uz 111 lappusēm, tas satur 88 attēlus, 7 tabulas.

PATEICĪBA

Vēlos izteikt pateicību promocijas darba vadītājam, profesoram Mārim Knitem, par ieguldīto laiku, entuziasmu un atbalstu promocijas darba vadīšanas laikā. Esmu pateicīgs par sniegtajām konsultācijām, ieteikumiem, pamatoto kritiku, kas pilnveidoja izpratni un attīstīja spējas analizēt sarežģītu fizikālo procesu norisi. Paldies par sniegtajām iespējām un uzmundrinājumu šo gadu laikā.

Izsaku pateicību promocijas darba konsultantam Valdim Teterim par ieteikumiem eksperimentu realizēšanā un veselīgas kritikas izteikšanā par iegūtajiem rezultātiem.

Paldies AS „Baltijas Gumijas Fabrika” galvenajam tehnologam Ārim Solovjovam par dalīšanos pieredzē un sniegtajiem padomiem darba izstrādes laikā.

Liels paldies Tehniskās fizikas institūta esošajiem un bijušajiem kolēģiem – Jurim Zavickim, Gitai Šakalei, Kasparam Ozolam, Astrīdai Bērziņai, Santai Stepīnai, Alvaram Kļapsnam, Raimondam Orlovam, Jānim Barloti, Vijai Briltei, kuri palīdzēja eksperimentu realizēšanā un citu problēmu risināšanā.

Izsaku pateicību arī Polimērmateriālu institūta (PI) darbiniekiem par apmācību un iespēju studiju laikā izmantot PI pieejamās iekārtas. Paldies Dmitrijam Jakovļevam par kompozīta SEM attēlu iegūšanu.

Nobeigumā vēlos pateikties ģimenei par fizisku un garīgu atbalstu studiju laikā, kā arī draugiem par palīdzību dažādās dzīves situācijās.

SATURS

SATURS	5
DARBA VISPĀRĪGS RAKSTUROJUMS	6
Ievads	6
Darba mērķis	6
Darba uzdevumi	7
Darba zinātniskās novitātes.....	7
AIZSTĀVĀMĀS TĒZES	8
1. LITERATŪRAS APSKATS	9
2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA	9
3. PROMOCIJAS DARBA SECINĀJUMU APKOPOJUMS	
28	
ATSAUCES	31
DARBA APROBĀCIJA	32
Raksti žurnālos un zinātnisko rakstu krājumos:.....	32
Monogrāfijas:	33
Konferences:	33
Dalība starptautiskās vasaras skolās:	35

DARBA VISPĀRĪGS RAKSTUROJUMS

Ievads

Mūsdienās mehāniskas iedarbības sensori tiek plaši pielietoti sadzīvē un rūpniecībā, lai kontrolētu un monitorētu dažādu procesu norisi. Industriāli ir pieejami neskaitāmi sensoru veidi, kas savā starpā būtiski atšķirās ar uzbūvi, precizitātes klasi, izmaksām, pielietošamas apstākļiem un mehāniskās iedarbības detektēšanas veidu. Pārsvārā spiediena sensoru elementi tiek veidoti no cietām vielām – pjezorezistīviem pusvadītājiem, pjezoelektriskām keramikām, magnetostriktīviem un kapacitīviem metāliem, to sakausējumiem un oksīdiem. Vairums no šiem materiāliem ir neizturīgi pret ātru mehānisku iedarbību, kas ierobežo to pielietojumu dinamisku izmaiņu detektēšanai. Bieži vien spiediena sensoru izvēlei būtisks apstāklis ir to cena, kas līdzīgu īpašību sensoriem var ievērojami atšķirties dēļ sarežģītiem izgatavošanas un monitorēšanas apstākļiem. RTU Tehniskās Fizikas institūtā jau vairāk kā dekādi tiek veikti sensorīpašību pētījumi elastomēra/ nanooglekļa kompozītiem, kurus izgatavojot pie noteiktiem apstākļiem, tiek iegūta liela pjezorezistīvā efekta izmaiņa mehāniskas iedarbības rezultātā. Salīdzinot ar industriāli pieejamiem spiediena sensoriem, šiem sensoriem piemīt superelastība, kas nodrošina to izmantošanu plašā mehāniskās iedarbības diapazonā, kā arī tie ir spējīgi detektēt un ir izturīgi pret mehāniskiem triecieniem. Šo īpašību kombinācija ar vienkāršiem sensoru izgatavošanas apstākļiem, lētiem izejmateriāliem un vienkāršu sensora izmaiņas detektēšanu, padara tos potenciāli pievilcīgus jaunu, industriāli pievilcīgu sensoru ražošanai.

Darba mērķis

Izgatavot poliiizoprenā/nanooglekļa kompozītus un novērtēt dažādu nanooglekļa alotropisko veidu un koncentrāciju ietekmi uz pjezorezistīvo

efektu. Noteikt pjezorezistīvā efektu atkarību no apkārtējās vides temperatūras un mehāniskas slogošanas frekvences. Kvantitatīvi aprakstīt kompozītu elektriskās pretestības atkarību no temperatūras un izgatavot dažādu ģeometrisko izmēru viscaur superelastīgu spiedien sensoru sistēmas.

Darba uzdevumi

1. Izgatavot poliiizoprēna nanooglekļa kompozītus un noteikt:
 - a) dažādu nanooglekļa alotropisko veidu ietekmi uz pjezorezistīvo jutību
 - b) apkārtējās vides temperatūras ietekmi uz pjezorezistīvo jutību
 - c) mehāniskas slogošanas frekvences ietekmi uz pjezorezistīvo jutību
 - d) kompozītu elektriskās pretestības atkarību no temperatūras
2. Matemātiski aprakstīt kompozītu elektriskās pretestības atkarību no temperatūras ar literatūrā izmantotiem modeļiem, kā arī izstrādāt jaunu teorētisku modeli elektriskās pretestības pieaugšanas atkarībā no temperatūras aprakstīšanai
3. Izgatavot dažādu ģeometrisko izmēru viscaur superelastīgus spiediena sensoru sistēmas

Darba zinātniskās novitātes

Pierādīts, ka pastāv pjezorezistīvā efekta atkarība no temperatūras poliiizoprēna nanostrukturētu oglekļa kompozītos. To kāda būs temperatūras radītā ietekme nosaka kompozīta elektrovadošā struktūra.

AIZSTĀVĀMĀS TĒZES

- 1) No visiem testētiem poliizoprēna un dažādu oglekļa alotropisko veidu kompozītiem poliizoprēna/termiski eksfoliēta grafīta kompozītam piemīt vislielākā pjezorezistīvā jutība, kas skaidrojama ar 2D nanopildvielu savstarpējā kontakta virsmas laukuma samazināšanos šķērsdeformācijas rezultātā, kas, savukārt, dod papildus ieguldījumu tuneļstrāvu samazināšanā.
- 2) Pjezorezistīva efekta palielināšanos pieaugot temperatūrai nosaka poliizoprēna matricas tangens moduļa samazināšanās, kas pie viena un tā paša mehāniskā sprieguma izraisa lielāku matricas deformāciju un tās izraisītu tuneļstrāvu samazināšanos, kas attiecīgi rada lielāku viena tipa pildvielas kompozīta pretestības pieaugumu.
- 3) $\text{PiCNTs}(x)\text{CB}(y)$, kuru elektrovadošā tīkla pamatstruktūru veido CNTs, apkārtējās vides temperatūras palielināšanās nerada statistiski nozīmīgu ietekmi uz pjezorezistīvo jutību, jo CB mobilitāte vienlaicīgi ar atsevišķu CNTs atdalīšanu no kopējā elektrovadošā tīkla stimulē jaunu elektrovadošo kanālu veidošanos.
- 4) Elektriskās pretestības pozitīvais temperatūras koeficients gan poliizoprēna/nanografīta, gan polikaprolaktāna/CNT kompozītos izskaidrots ar kvantitatīvu modeli, kurš balstīts uz matricas termisko izplešanos radītu tuneļstrāvu samazināšanos un elektrovadošo kanālu trūkšanu.

1. LITERATŪRAS APSKATS

Literatūras apskatā aprakstītas izmantoto elektrovadošo pildvielu iegūšanas iespējas. Apskatīta dabīgā kaučuka iegūšana un dabīgās gumijas iegūšana izmantojot dažādas paātrinātās sēra vulkanizācijas sistēmas. Apkopoti rezultāti par polimēru elektrovadošu pildvielu kompozītu pjezorezistīvajām īpašībām atkarībā no izmantotās kompozīta matricas un elektrovadošās pildvielas.

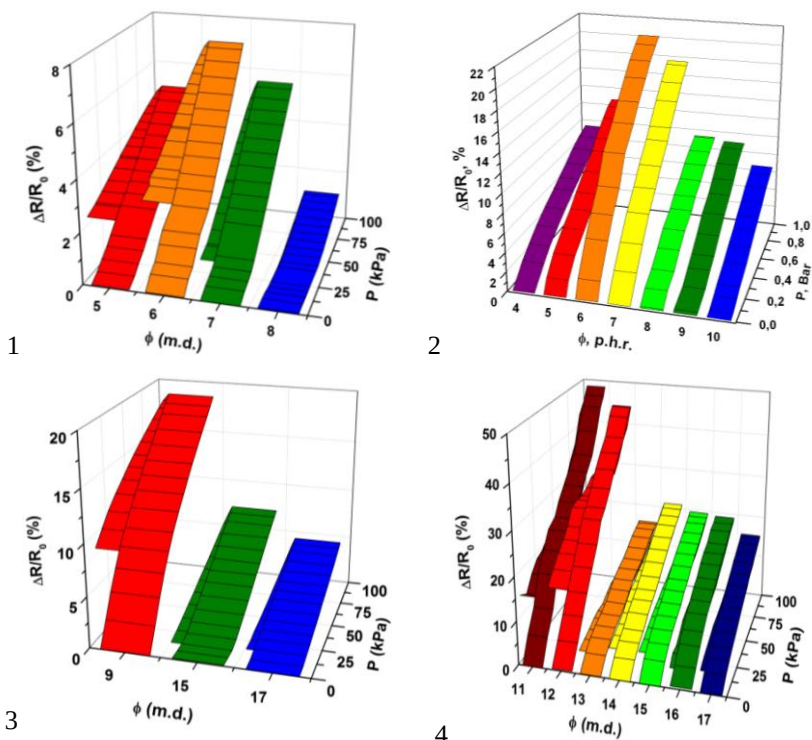
No literatūras apskata apkopotajiem rezultātiem secināts, ka viens no reālākajiem šādu pjezorezistīvu kompozītu pielietojumiem ir lētu, dažādu formu un materiālu taustes sensori. Jo integrējot šādus pjezorezistīvus kompozītus mehanizētās iekārtās, tiktu nodrošinātas primitīvas taustes funkcijas mijiedarbības detektēšanai ar apkārtējo vidi līdzīgi kā cilvēkiem, kuriem taustes maņa sniedz neapņemamu informācijas apjomu, palīdzot izprast mehānisku mijiedarbību ar apkārtējo vidi, tādējādi nodrošinot ķermeņa koordināciju un brīdinot par potenciālam briesmām.

Literatūras apskatā veikta pjezorezistīvo efektu analīze dažādu polimēru grafēnu kompozītos. Novērota plaša iegūto rezultātu izklīde, kas liecina par sensorīpašību izteiktu atkarību no kompozīta izgatavošanas veida, matricas izvēles un elektrovadošās pildvielas ģeometrijas.

2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

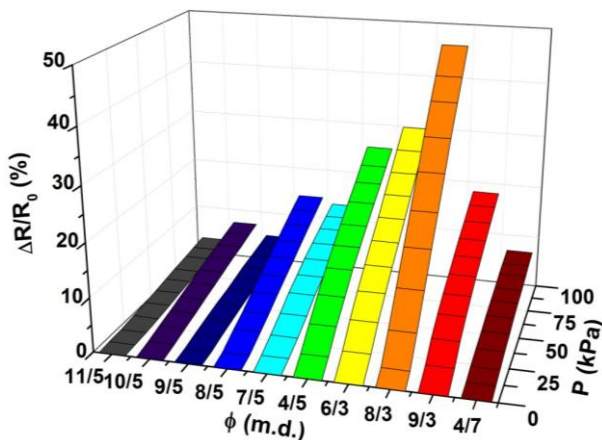
Eksperimentālās daļas nodaļa ir sadalīta 3 apakšnodaļās. Primajā apakšnodaļā noteikta pjezorezistīvā efekta atkarība no elektrovadošās pildvielas un salīdzināta oglekļa alotropijas ietekme uz kompozītu pjezorezistīvo jutību. No iegūtajiem rezultātiem secināts, ka poliiizpřēna termiski eksfoliēta grafīta kompozītiem piemīt vislielākā pjezorezistīvā jutība (skat. 1.att.), kas skaidrojama ar 2D pildvielas kontakta virsmas

laukuma samazināšanos šķērsdeformācijas rezultātā, kas dod papildus ieguldījumu pretestības pieaugumam.



1. att. Pjerezestīvā efekta izmaiņas poliizoprēna dažādu oglekļa alotropisko veidu kompozītiem ar dažādām pildvielu koncentrācijām atkarībā no vienreizējas iedarbības spiediena līdz 100 kPa, kur 1)PiCNT; 2)PiCB [1]; 3)PiCNTs un 4)PiTEG

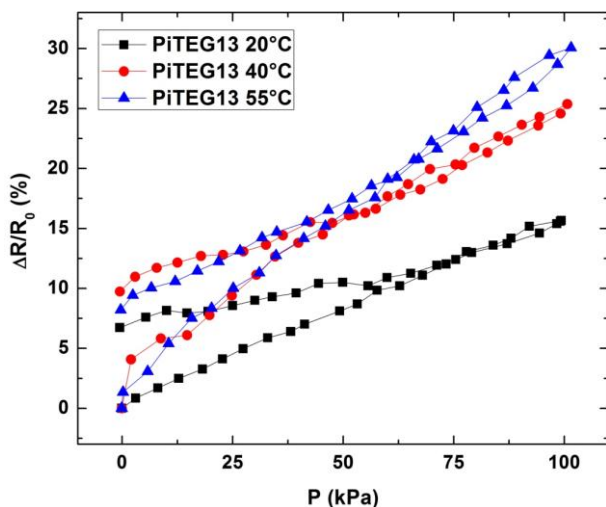
Vadoties no šiem rezultātiem izgatavoti kompozīti, kas satur divas elektrovadošas pildvielas dažādās koncentrācijās un noteikti to pjerezestīvie efekti (skat. 2.att.). Iegūtie kompozīti turpmāk tekstā apzīmēti ar saīsinājumu PiCNTs(x)CB(y), kur iekavās norādītie x un y apzīmē CNTs un CB koncentrāciju masas daļās.



2. att. Pjezorezistīvā efekta izmaiņas PiCNTs(x)CB(y) paraugiem ar dažādām pildvielu koncentrācijām atkarībā no vienreizējas iedarbības spiediena līdz 100 kPa

Redzams, ka šiem kompozītiem pie noteiktām abu pildvielu koncentrācijām piemīt labāka pjezorezistīvā jutība nekā PiCB un PiCNTs kompozītiem. Tas skaidrojams ar sarežģītāku elektrovadošā tīkla struktūru, respektīvi, jutīgākajiem paraugiem novērojama sinerģija starp abām pildvielām kompozīta elektrovadošās struktūras veidošanā. Kā viens no variantiem tiek piedāvāts skaidrojums, kas balstās uz to, ka elektrovadošo tīklu primāri veido CNTs, savukārt, CB daļiņas palīdz veidoties papildus kontaktiem starp atsevišķām CNTs, uzlabojot kopējo CNTs ieguldījumu elektrovadošā tīkla veidošanā. No pjezorezistīvā efekta viedokļa, kas balstās uz elektrovadošās struktūras izmaiņām deformācijas rezultātā, CB kā nulles dimensiju nanomateriāliem piemīt labākas daļiņu mobilitātes iespējas salīdzinot ar CNTs, kas pie noteiktām abu pildvielu koncentrācijām ārējas mehāniskas iedarbības rezultātā rada izteiktāku elektrovadošo tīklu izjaukšanu. Papildus priekšrocība šo kompozītu gadījumā ir dārgākas pildvielas (CNTs) daļēja aizvietošana ar lētāku (CB).

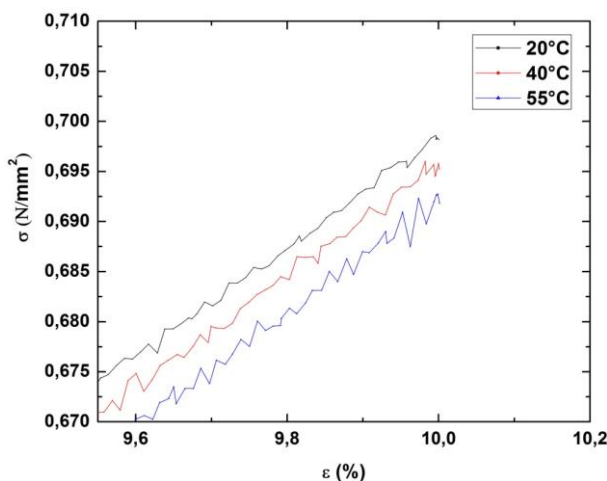
Otrajā apakšnodaļā ir pētīta temperatūras ietekme uz kompozītu pjezorezistīvo jutību saskaņā ar standartu ASTM D 1349 – 99, kas nosaka standarta temperatūras pie kādām jāveic gumijas īpašību noteikšanu. Ņemot vērā visas pieejamās iespējas, darbā izgatavotajiem paraugiem noteikti pjezorezistīvie efekti pie šādām apkārtējās vides temperatūrām 20°C, 40°C un 55°C.



3. att. Pjezorezistīvie efekti PiTEG ar 13 m. d. TEG pie dažādām apkārtējās vides temperatūrām atkarībā no vienreizējas iedarbības spiediena līdz 100 kPa

Visiem PiTEG kompozītiem ir novērojama sakarība, ka palielinoties apkārtējās vides temperatūrai pjezorezistīvā jutība pieaug, kas izskaidrojams ar matricas tangens moduļa samazināšanos. Tā rezultātā pie viena un tā paša mehāniskā sprieguma tiek izraisīta lielāka matricas deformācija, kas attiecīgi izraisa tuneļstrāvu samazināšanos. Diemžēl, iepriekš veiktajos pjezorezistīvo efektu mērījumos spiedes režīmā, paraugu deformācija ir pārāk niecīga, lai precīzi noteiktu paraugu deformāciju ar

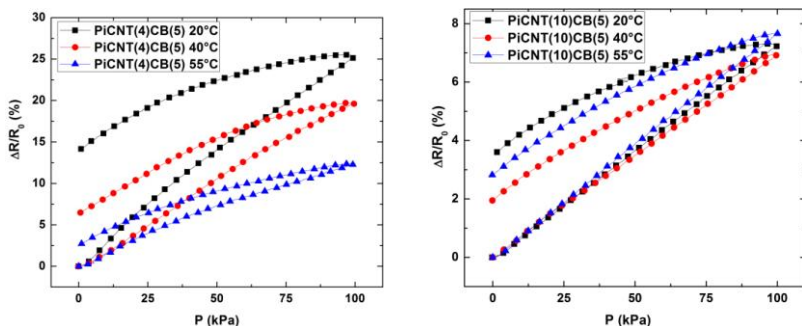
izmantotajām iekārtām. Tāpēc, lai apstiprinātu šo apgalvojumu, mehānisko īpašību atkarība no apkārtējās vides temperatūras ir noteikta stiepes režīmā paraugam ar ģeometriskajiem izmēriem 70x10x1 mm liekot iekārtai sasniegt 10 % lielu relatīvo pagarinājumu un nosakot nepieciešamo mehānisko spriegumu. Aplūkojot šos rezultātus maksimālas deformācijas apgabalā ir skaidri redzama sakarība, ka palielinoties apkārtējās vides temperatūrai ir nepieciešams mazāks mehāniskais spriegums, lai sasniegtu vienu un to pašu relatīvo deformāciju (skat. 4. att.).



4. att. Poliizoprēna nanostrukturēta oglekļa kompozīta sprieguma deformācijas līknes pie dažādām temperatūrām maksimālās deformācijas apgabalā

Salīdzinoši $\text{PiCNTs}(x)\text{CB}(y)$ nav novērojama sakarība kāda ir PiTEG kompozītu gadījumā, ka kompozītu pjezorezistīvā jutība palielinās palielinoties apkārtējās vides temperatūrai. $\text{PiCNTs}(4)\text{CB}(5)$ gadījumā pat ir novērojama pretēja temperatūras ietekme, respektīvi, palielinoties temperatūrai pjezorezistīvā izmaiņa samazinās, savukārt, $\text{PiCNTs}(10)\text{CB}(5)$

kompozītam temperatūras ietekme uz pjezorezistīvo jutību ir gandrīz nenozīmīga (skat. 5. att.).



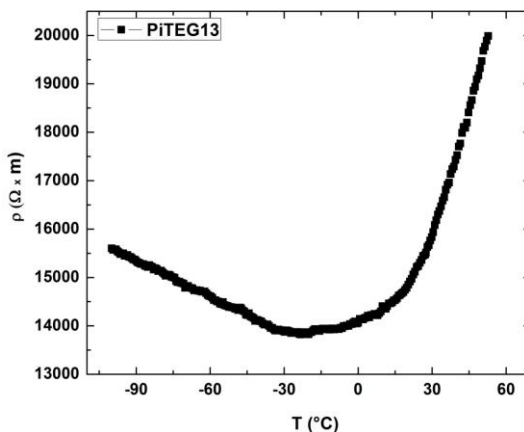
5. att. Pjezorezistīvie efekti $\text{PiCNTs}(x)\text{CB}(y)$ (kreisajā pusē

$\text{PiCNTs}(4)\text{CB}(5)$; labajā $\text{PiCNTs}(10)\text{CB}(5)$) pie dažādām apkārtējās vides temperatūrām atkarībā no vienreizējas iedarbības spiediena līdz 100 kPa

Attiecīgi no šiem rezultātiem var secināt, ka $\text{PiCNTs}(x)\text{CB}(y)$ gadījumā nav novērots viennozīmīgs piezorezistīvās jutības pieaugums palielinoties temperatūrai, kas skaidrojams ar ievērojami sarežģītāku elektrovadošā tīkla uzbūvi un CNTs / CB daļiņu mobilitāti deformācijas laikā – attiecīgi temperatūras ietekmi uz pjezorezistīvo jutību nosaka elektrovadošā tīklā dominējošā elektrovadošā pildviela.

Papildus šiem rezultātiem otrajā apakšnodaļā ir noteikta kompozītu elektriskās pretestības atkarība no temperatūras diapazonā no -100 līdz 60 °C (skat. 6. att.). Redzams, ka temperatūras diapazonā no -100 līdz -15°C PiTEG13 sastāvam novērojams negatīvs temperatūras ietekmes koeficients (NTK) uz elektriskās pretestības izmaiņu, savukārt, temperatūras diapazonā no 0 līdz 60°C novērojams pozitīvs temperatūras ietekmes koeficients (PTK). Jāmin, ka noteiktajā elektriskās pretestības atkarības no temperatūras diapazonā, norit kompozīta matricas pāreja no stiklveida stāvokļa uz superelastīgo stāvokli. Izmantotās poliizoprēna gumijas

stiklošanās temperatūra ir -70°C . Pārejot no stiklveida stāvokļa uz superelastīgo ievērojami mainās poliizoprēna lineārās termiskās izplešanās koeficients – no $54,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ stiklveida stāvoklī līdz $325,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ superelastīgajā stāvoklī (izmērījusi Ilze Aulika Vīnes Universitātes Eksperimentālās fizikas institūtā).



6. att. PiTEG13 īpatnējās elektriskās pretestības atkarība no temperatūras

Literatūrā NTK efektu polimēru elektrovadošu pildvielu kompozītos parasti skaidro ar elektronu lēcienveida pārvietošanos vai tunelēšanos starp elektrovadošajiem reģioniem. Pārsvarā NTK skaidrošanai tiek izmantoti divi matemātiski modeļi:

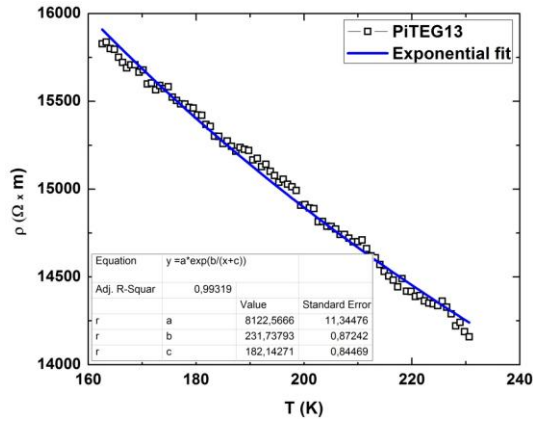
- 1) Shenga temperatūras fluktuāciju izraisītās tunelēšanās modelis (TFIT) [2]

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{T_1}{T + T_0}\right) \quad (1.)$$

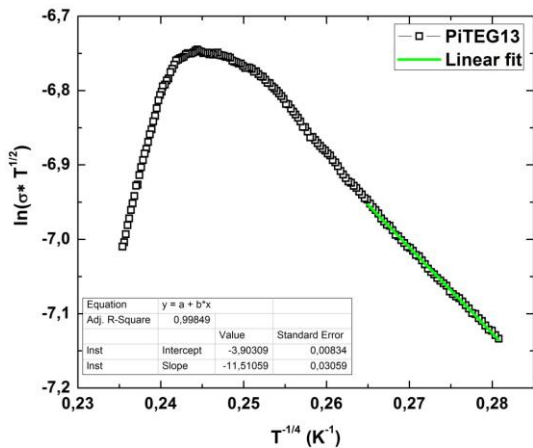
- 2) Motta mainīga attāluma elektronu lēcienveidu pārejas (VHR) [3]

$$\sigma\sqrt{T} = \sigma_0 \exp\left(-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{4}}\right) \quad (2.)$$

PiTEG13 elektriskās pretestības atkarības no temperatūras rezultātu fitēšana ar TFIT modeli un iegūtas vērtības ir redzamas att. 7., savukārt, šo pašu rezultātu fitēšanu ar VRH modeli un iegūtas vērtības ir redzamas 8.att.



7. att. PiTEG13 īpatnējās elektriskās pretestības atkarības no temperatūras fitēšana ar TFIT modeli



8. att. PiTEG13 elektriskās vadītspējas atkarības no temperatūras rezultātu fitēšana ar VRH modeli

Promocijas darbā ir veikts novērojums, ka salīdzinot PiTEG un PiCNTs(x)CB(y) elektrovadāmības atkarības no temperatūras diapazonā līdz poliiizoprēna stiklošanās temperatūrai, var secināt, ka VRH modelis apraksta šo atkarību precīzāk un ir iespējams iegūt fizikāli pamatoras vērtības. Tai pat laikā literatūrā nepastāv modelis, kas aprakstītu polimēru elektrovadošu pildvielu kompozītu elektrovadāmības / elektriskās pretestības atkarību augstās temperatūrās, kad novērojams elektriskās pretestības PTK. Lai izskaidrotu PTK, promocijas darbā tiek piedāvāts matemātisks modelis, kas izstrādāts pamatojoties uz literatūrā atrodamajiem iepriekš veiktiem pētījumiem. Pieņemot, ka kompozītu veidojošo matricas lineārā termiskā izplešanās koeficienta atšķirība no pildvielas lineārā termiskā izplešanās koeficienta, temperatūras palielināšanās gadījumā rada daļiņu attālumu pieaugumu, kas izraisa tuneļstrāvu intensitātes samazināšanos, elektriskās pretestības PTK tiek aprakstīts ar vienādojumu:

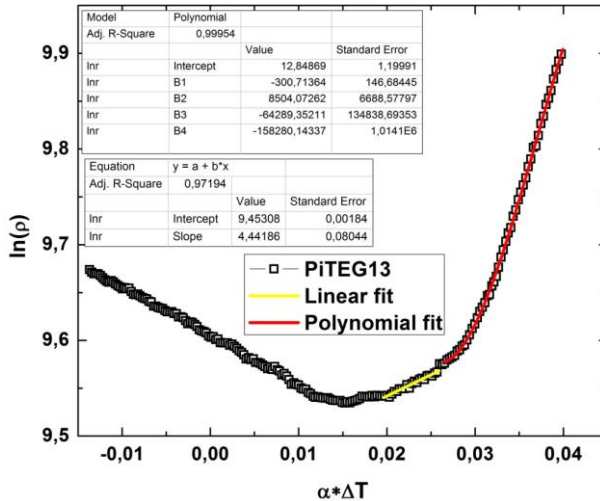
$$\ln R = \ln R_0 + A_0 \alpha \Delta T \quad (3.)$$

Attiecīgi pie lielākas daļiņu attālumu nobīdes notiek papildus elektrovadošo kanālu skaita samazināšanās, kas tiek aprakstīta ar vienādojumu:

$$\ln R = \ln R_0 + A \alpha \Delta T + B (\alpha \Delta T)^2 + C (\alpha \Delta T)^3 + D (\alpha \Delta T)^4 \quad (4.)$$

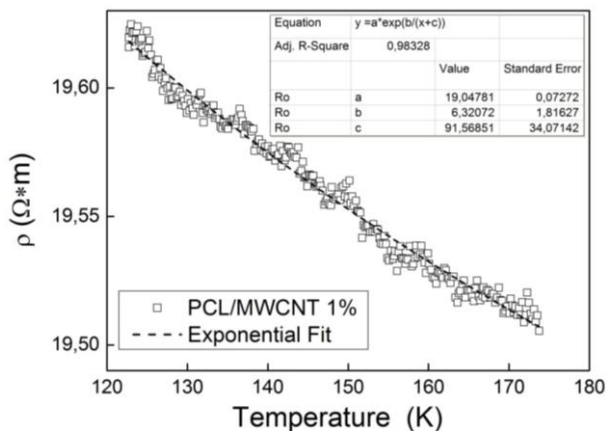
Ar 3. un 4. vienādojumiem ir fitēta PiTEG un PiCNTs(x)CB(y) elektriskās pretestības atkarība no temperatūras PTK rajonā. PiTEG13 gadījumā rezultāti ir redzami 9. att.. Kopumā, no promocijas darbā iegūtajiem rezultātiem var secināt, ka PiTEG kompozītu elektriskās pretestības atkarība no temperatūras aprakstās ar abiem piedāvātajiem modeļiem. PiCNTs(x)CB(y) gadījumā elektriskās pretestības pieaugumu var fitēt tikai ar elektrovadošo daļiņu attāluma pieauguma izraisītu tuneļstrāvu intensitātes samazināšanās modeli. To var skaidrot ar PiCNTs(x)CB(y)

elektrovadošo daļiņu ģeometriju, kas potenciāli var veidot ievērojami lielāku elektrisku kontaktu skaitu starp divām daļiņām, kā rezultātā temperatūrās līdz 60 °C nav novērojama elektrovadošo kanālu skaita samazināšanās.

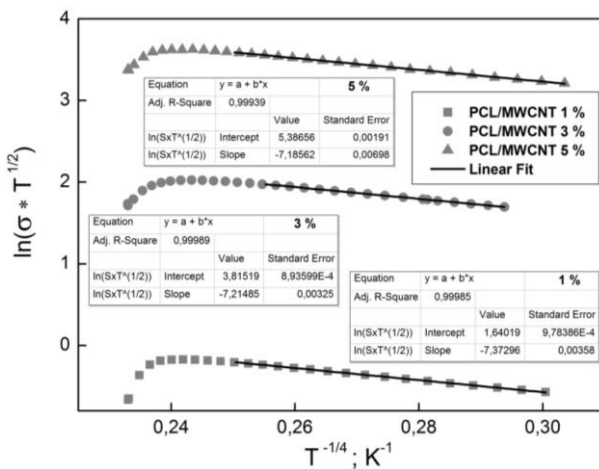


9. att. PiTEG13 elektriskās pretestības atkarības no temperatūras rezultātu fitēšana ar 3. un 4. vienādojumiem

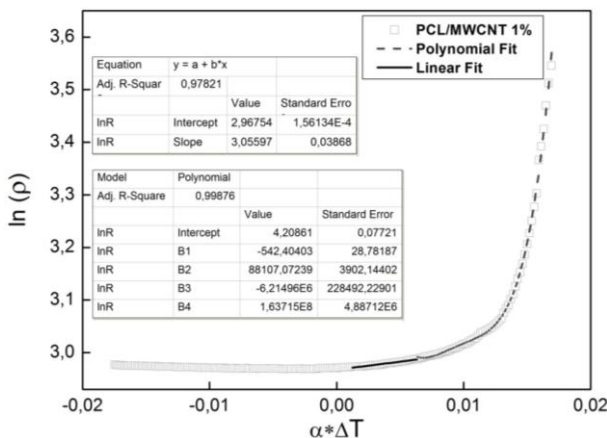
Pēc tādas pašas metodes ir noteikta polikaprolaktāna daudzsieniņu oglekļa nanocaurulīšu kompozītu (PCL/CNT) elektriskās pretestības temperatūras atkarības mērījumi un aprakstīti iepriekš minētajā secībā (skat. 10., 11., un 12. att.). Redzams, ka visos gadījumos polikaprolaktāna daudzsieniņu oglekļa nanocaurulīšu kompozītu elektriskās pretestības atkarība no temperatūras aprakstās ar labu noteikšanas koeficientu ($R^2 > 0,97$). Šie rezultāti un izstrādātais matemātiskais modelis ir aprobēti promocijas laikā izstrādātā publikācijā [4].



10. att. Polikaprolaktāna daudzsieniņu oglekļa nanocaurulīšu kompozītu elektriskās pretestības atkarības no temperatūras rezultātu fītēšana ar TFIT



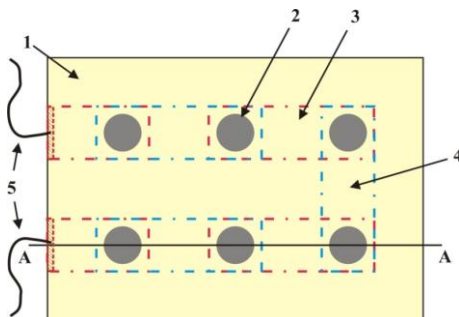
11. att. Polikaprolaktāna daudzsieniņu oglekļa nanocaurulīšu kompozītu elektriskās pretestības atkarības no temperatūras rezultātu fītēšana ar VRH



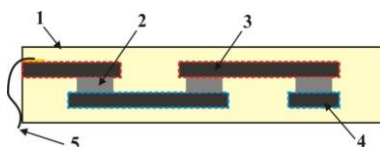
12. att. Polikaprolaktāna daudzsienu oglekļa nanocaurulīšu kompozītu elektriskās pretestības atkarības no temperatūras rezultātu fitēšana ar 3. un 4. vienādojumiem

Promocijas darba eksperimentālās daļas trešajā apaksnodaļā ir izgatavoti 3 veidu viscaur superelastīgas sensoru sistēmas (VSSS), kurās kā izejmateriāli izmantoti AS „BGF” izgatavotie poliizoprēna nanostrukturēta oglekļa kompozīti (PNCC). jo bija nepieciešami lieli izejmateriālu daudzumi. Kopumā izstrādāti 3 veidu VSSS:

- 1) Sensoru sistēma, kas sastāv no 6 pjezoresistīviem elementiem saslēgtiem virknes slēgumā ar gumijas elektrodiem, lai nodrošinātu lielāku sensora jutību (VPS). VPS dimensijas ir 100x70x5 mm un tā struktūra sastāv no pieciem dabīgās gumijas slāņiem ar biezumu 1 mm. Katram slānim ir sava funkcionāla nozīme - ārējie slāņi pasargā aktīvos elementus no atmosfēras ietekmes, savukārt, vidējā slāni ir integrēti 6 jutīgie elementi, kas savienoti virknes slēgumā ar elektrodiem no abās pusēs esošiem slāņiem. Jutīgie elementi ir ar diskveida formu (rādiuss 5mm, biezums 1mm), attālums starp katru jutīgo elementu ir aptuveni 20 mm.



a) VPS struktūras planārs shematiskais attēls

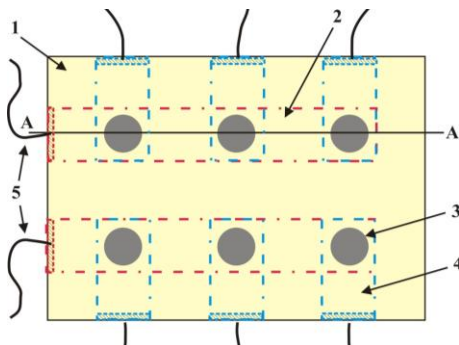


b) VPS struktūras shematiskais AA šķērs griezuma skats

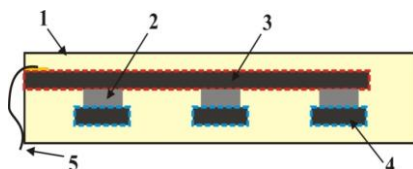
13. att. VPS struktūras planārs shematiskais attēls (a) un VPS struktūras AA šķērs griezuma shematiskais attēls. Leģenda :

- 1) dabīgas gumija
- 2) pjezorezistīvais elements no PNCC ar 8 m.d. CB
- 3) augšējie elektrodu elementi no PNCC ar 10 m.d. CB
- 4) apakšējie elektrodu elementi no PNCC ar 10 m.d. CB
- 5) elektriskie izvadi

2) Sensoru sistēma, kas pēc uzbūves ir tāda pati kā VPS, bet ar savādāku elektrodu izvietojumu, lai nodrošinātu katra atsevišķā jutīgā elementa monitoringu (APS). Teorētiski APS var izmantot, lai detektētu, kurā vietā ir notikusi mehāniska iedarbība uz APS virsmas. 3.3.2.2. att. ir attēlota APS shematiska uzbūve.



a) APS struktūras planārs shematiskais attēls



b) APS struktūras shematiskais AA šķērs griezuma skats

14. att. APS struktūras planārs shematiskais attēls (a) un APS struktūras AA šķērs griezuma shematiskais attēls. Leģenda :

1) dabīgas gumija

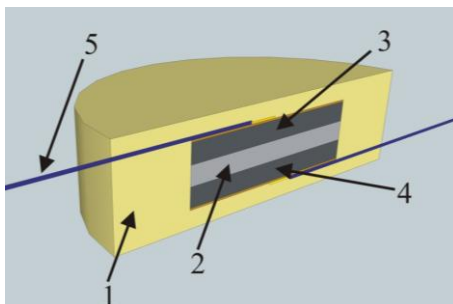
2) pjezorezistīvais elements no PNCC ar 8 m.d. CB

3) augšējie elektrodu elementi no PNCC ar 10 m.d. CB

4) apakšējie elektrodu elementi no PNCC ar 10 m.d. CB

5) elektriskie izvadi

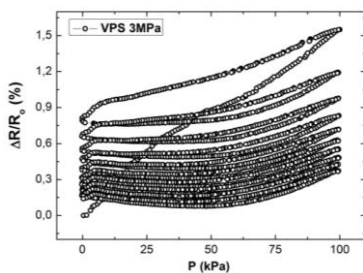
3) VSSS ar vienu pjezorezistīvo elementu (PS) un daudz mazākiem dimensiju izmēriem ($\varnothing = 18 \text{ mm}$; $h = 5 \text{ mm}$). Pateicoties mazam nepieciešamā izejmateriāla daudzumam, PS ir piemērots, lai veiktu sensora īpašību pētījumus atkarība no tā struktūras vai izgatavošanas apstākļiem, piemēram, kā mainās sensoru pjezorezistīvās īpašības atkarībā no izmantotās elektrovadošās pildvielas pjezorezistīvajos elementos. 3.3.2.3. att. ir aplūkojama PS sensoru shematiska uzbūve.



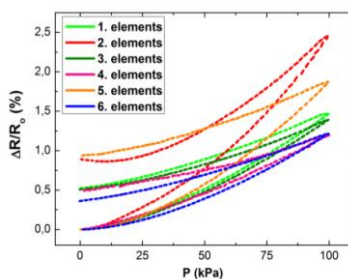
15. att. PS struktūras šķērsriezuma shematiskais attēls. Lēģenda :

- 1) dabīgas gumija
- 2) pjezorezistīvais elements no PNCC ar 8 m.d. CB
- 3) augšējie elektrodu elementi no PNCC ar 10 m.d. CB
- 4) apakšējie elektrodu elementi no PNCC ar 10 m.d. CB
- 5) elektriskie izvadi

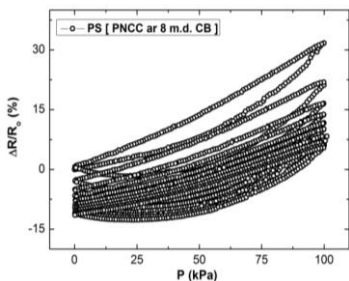
Promocijas darbā ir noteikti VSSS pjezorezistīvie efekti istabas temperatūrās (skat. 16.att.) un var secimāt, ka visi VSSS ir spējīgi detektēt mehānisku iedarību. PS sensoram papildus noteikta pjezorezistīvā efekta atkarība no apkārtējās vides temperatūras, kas VPS un APS nav noteikta tehnoloģisko ierobežojumu dēļ. Kopumā no šiem rezultātiem var secināt, ka PS ir izmantojams temperatūrās no 20 līdz 85°C, taču precīzākai mehāniskās iedarbības novērtēšanai būtu nepieciešama sensora kalibrācija.



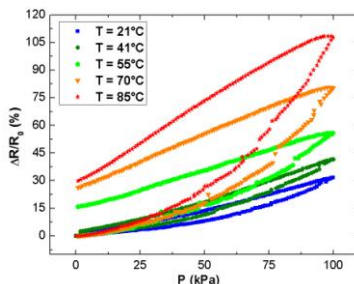
1



2



3



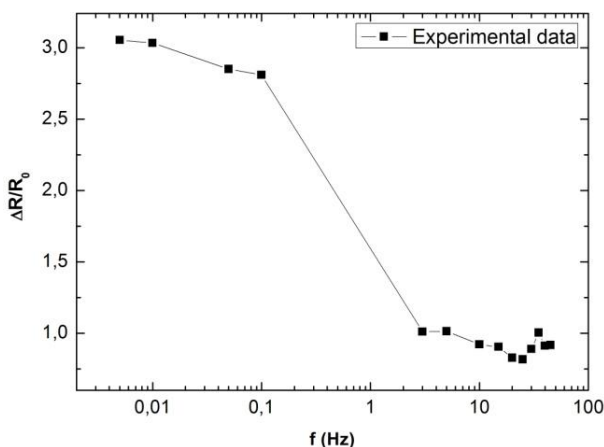
4

16. att. VSSS pjezorezistīvā efekta atkarība no cikliskas mehāniskas iedarbības līdz 100kPa, kur: 1 – VPS; 2 – APS; 3 – PS , 4 – attēlota PS jutības atkarība pie dažādām temperatūrām

Līdzīgi kā apkārtējās vides temperatūras diapazona noteikšana, arī mehāniskas slogošanas frekvence ir būtisks parametrs VSSS praktiskai pielietošanai. Diemžēl VSSS frekvenču darbības diapazonu spiedē nebija iespējams noteikt tehnoloģisku ierobežojumu dēļ. Taču ir noteiktas VSSS sensorelementa (PNCC ar 8 m.d. CB) pjezorezistīvā efekta atkarība no slogošanas frekvences stiepē, frekvenču diapazonā no 0,005 līdz 45 Hz līdz maksimālai relatīvai deformācijai 6,6%. Pjezorezistīvā efekta atkarība no stiepes slogošanas frekvences noteiktas pie 0,005; 0,01; 0,05; 0,1; 3; 5; 10; 15; 20; 25; 30; 35; 40 un 45 Hz slogošanas frekvencēm un rezultāti attēloti 17. att.

No rezultātiem redzams, ka VSSS sensorelementa kopējā pjezorezistīvā jutība samazinās palielinoties slogošanas frekvencei. Tas skaidrojams ar elektrovadošā tīkla pārkārtošanos cikliskas slogošanas laikā. Respektīvi – palielinoties deformācijai, kompozīta struktūrā notiek tās izraisīta elektrovadošās pildvielas pārvietošanās, kas rada elektriskās pretestības pieaugumu, jo palielinās vidējais attālums starp daļiņām un attiecīgi samazinās elektrovadošo kanālu skaits. Savukārt atslogošanas

laikā, elektriskā pretestība samazinās, jo notiek kompozīta elektrovadošās struktūras atgriešanās iepriekšējā stāvoklī. Palielinoties slogošanas frekvencei, elektrovadošais tīkls nespēj atgriezties savā sākotnējā stāvoklī, kā rezultātā elektriskā pretestība nedeformētā stāvoklī pieaug, jo kopējais elektrovadošais tīkls sastāv no mazāk elektrovadošiem kanāliem. Elektrovadošo kanālu skaita samazināšanās, palielinoties slogošanas frekvencei, izraisa lielāku elektriskās pretestības pieaugumu deformētā stāvoklī, taču kopējā elektriskās pretestības izmaiņa samazinās, jo samazinās aktīvo kanālu skaits, kas piedalās elektrovadošā tīkla veidošanā.



17. att. Sensorelementa pjezorezistīvās jutības atkarība no slogošanas frekvences līdz 6,6% relatīvai deformācijai no 0,005 līdz 45 Hz frekvencei

Analizējot VSSS mehanoelektriskās īpašības var secināt, ka izstrādātajiem sensoriem nepiemīt tieša un ,cikliski slogojot, nemainīga sakarība starp mehāniskās iedarbības apjomu un elektriskās pretestības izmaiņu, kas ierobežo sensoru pielietošanu jomās, kurās nepieciešama precīzu vērtību noteikšana. Taču neskatoties uz šo būtisko VSSS īpašību

trūkumu, to tik un tā ir iespējams pielietot nozarēs, kurās nepieciešams tikai detektēt mehānisko iedarbību vai relatīvi novērtēt tās apjomu. Salīdzinoši ar citiem spiediena sensoriem, VSSS piemīt superelastība, kas ļauj tos izmantot ļoti plašā mehāniskās iedarbības diapazonā (sākot ar vieglu pieskārienu līdz pat triecienam ar cietu ķermeni) saglabājot to pjezorezistīvās īpašības. Apzinoties VSSS īpašības un trūkumus var piedāvāt sekojošus VSSS pielietojumus:

- 1) Mākslīgā āda jeb taustes sensori, kas radītu iespēju mehānizētām iekārtām „detektēt” mijiedarbību ar apkārtējo vidi;
- 2) Drošības sistēmās, kas ļautu novērtēt vietu, kur notikusi mehāniska iedarbība, un vienlaicīgi spētu pasargāt objektu no salīdzinoši mazas mehāniskas iedarbības;
- 3) Satiksmes vai gājēju plūsmas monitoringam, kas radītu iespēju produktīvāk kontrolēt loģistiku un cilvēku pārvietošanos
- 4) Ražošanas industrijā, tā dēvētajos „gudrajos” slēdžos, kas atslēgtu noteiktu procesu norisi mehānisku bojājumu gadījumā, tādējādi samazinot kopējo bojājumu apjomu.

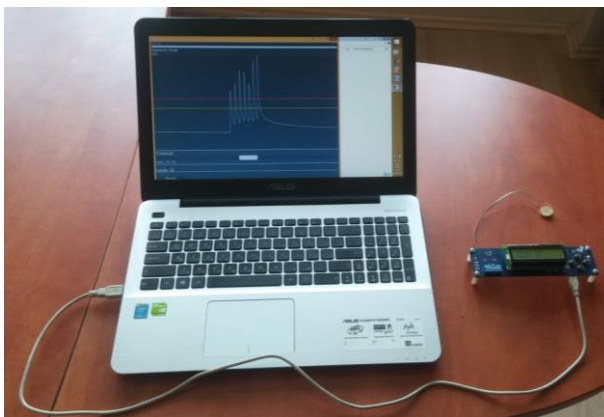
Promocijas darba laikā ar RTU Robotikas kluba biedra Eināra Dekšņa palīdzību izgatavots mehāniskas iedarbības detektora prototips, kas spējīgs reālā laikā demonstrēt PS relatīvas pretestības izmaiņu atkarībā no mehāniskās iedarbības, kā arī saskaitīt iedarbības impulsus. PS elektriskās pretestības izmaiņu fiksēšanai izgatavota mērpārveidojumu plate un grafiskā interfeisa programma uz datora. Mērpārveidojumu plates funkcijas:

- 1) Sensora elektriskās pretestības pārveidošana spriegumā, kurš tiek nomērīts ar 10 bitu analogciparu pārveidotāju

2) Pretestības mērījumu apstrāde ar ciparu filtru 8 bitu AVR mikrokontrolierī novēršot mērījumu kļūdas un augstfrekvences traucējumus

3) Mērījumu datu nosūtīšana uz datoru izmantojot USB – UART pārveidotāju

Interfeisa programma nodrošina tekošo mērījumu rezultātu grafisku attēlošanu 20 sekunžu laika skalā, kā arī iedarbības impulsu detektēšanas parametru uzstādīšanu un attiecīgu impulsu uzskaiti.



3.3.9.1. att. Mehāniskas iedarbības detektora prototips ar PS un grafiskā interfeisa programmu uz datora

3. PROMOCIJAS DARBA SECINĀJUMU

APKOPOJUMS

- 1) PiTEG kompozītiem piemīt vislielākā pjezorezistīvā jutība atkarībā no pieliktā spiediena, kas skaidrojams ar elektrovadošo kanālu veidojošo pildvielu ģeometrisku formu un kontaktu skaitu. Respektīvi, starp divām loksnēm ar lielu varbūtību var pastāvēt tikai viens elektrisks kontakts, kura kontakta laukums samazinās šķērsdeformācijas rezultātā, kas dod papildus ieguldījumu un ievērojami samazina iespēju veidoties jauniem elektrovadošiem kanāliem.
- 2) Palielinot TEG daļiņu suspensijas hloroformā apstrādes laiku ar US izdevās samazināt daļiņu vidējos izmērus par divām kārtām. Paraugiem, kas izgatavoti no šīm pildvielām, novērojama izteiktāka pjezorezistīvā efekta atkarība no pieliktā uniaksiālā spiediena, kas liecina par uzlabotu elektrovadošās pildvielas mobilitāti deformācijas rezultātā.
- 3) PiCNTs(x)CB(y) noteiktu pildvielu koncentrāciju gadījumā ir ievērojami labāka pjezorezistīvā jutība nekā tas ir PiCB un PiCNTs kompozītiem. Novērotais liecina par sinerģisku efektu pie noteiktām abu pildvielu koncentrācijām elektrovadošā tīkla veidošanā. CB kā 0 dimensiju nanostruktūrām piemīt labākas daļiņu mobilitātes iespējas salīdzinot ar CNTs, kas rada izteiktāku elektrovadošā tīkla izjaukšanu ārējas mehāniskas iedarbības rezultātā.
- 4) Visiem PiTEG kompozītiem ir novērojama sakarība, ka palielinoties apkārtējās vides temperatūrai pjezorezistīvā jutība pieaug, kas skaidrojams ar matricas tangens moduļa samazināšanos. Tā rezultātā pie viena un tā paša mehāniskā sprieguma tiek izraisīta lielāka matricas deformācija, kas attiecīgi izraisa tuneļstrāvu samazināšanos.

- 5) $\text{PnCNTs}(x)\text{CB}(y)$ gadījumā nav novērots viennozīmīgs piezorezistīvās jutības pieaugums palielinoties temperatūrai, kas skaidrojams ar ievērojami sarežģītāku elektrovadošā tīkla uzbūvi un CNTs / CB daļiņu mobilitāti deformācijas laikā – attiecīgi temperatūras ietekmi uz pjezorezistīvo jutību nosaka elektrovadošā tīklā dominējošā elektrovadošā pildviela.
- 6) $\text{PnCNTs}(4)\text{CB}(5)$ gadījumā novēroto pjezorezistīvās jutības samazināšanos palielinoties temperatūrai var skaidrot sekojoši. Par cik CB koncentrācija ir proporcionāli lielāka šī sastāva gadījumā, var uzskatīt, ka CB ir lielāka ietekme uz elektrovadošās struktūras / kanālu veidošanu. Palielinoties temperatūrai vidējais tuneļpāreju biezums starp visām daļiņām tik un tā palielinās, taču deformācijas radīta daļiņu mobilitāte, rada situāciju, kad CB veidotā elektrovadošā struktūra nobrūk, bet tā vietā pakāpeniski veidojas jauna, jo ar labāku mobilitāti apveltītas CB daļiņas iesaista CNTs elektrovadošā tīkla struktūrā.
- 7) Noteiktas kompozītu elektriskās pretestības atkarības no temperatūras diapazonā no -100 līdz 60°C . Novērotā elektriskās pretestības samazināšanās zemo temperatūru apgalbā kvantitatīvi apstrādāta ar diviem literatūrā izmantotiem matemātiskiem modeļiem, savukārt, elektriskās pretestības pieaugumu augsto temperatūru apgalbā aprakstīšanai izstrādāts matemātisks modelis, kas balstās uz tuneļstrāvu samazināšanos un elektrovadošo kanālu trūkšanu matricas termiskās izplešanās dēļ.
- 8) Izstrādāti 3 veidu viscaur superelastīgu spiediena sensoru sistēmu dizaini, eksperimentāli noteikti optimālie pārstrādes apstākļi, kā arī izgatavoti reāli sensoru sistēmu prototipi, kuru aktīvie elementi sastāv no As „BGF” izgatavotajiem PNCN ar dažādām CB koncentrācijām.

- 9) Noteikta pjezorezistīvā efekta atkarība no cikliskas slogošanas frekvences sastāvam, kurš izmantots jutīgā elementa izgatavošanā VSSS. Novērots, ka pjezorezistīvā jutība samazinās palielinoties cikliskas slogošanas frekvencei, kas skaidrojams ar elektrovadošo daļiņu mobilitātes histerēzi un tās izraisītu aktīvo elektrovadošo kanālu skaita samazināšanos.

ATSAUCES

- [1] J.Zavickis, A.Linarts, M.Knite. The Downshift of the Electrical Percolation Threshold in Polyisoprene – Nanostructured Carbon Composite. *Energetika*, **2011**, 57, 44.-49.
- [2] P.Sheng, E.K.Sichel, J.I.Gittleman. Fluctuation - induced tunneling conduction in carbon-polyvinylchloride composites. *Phys. Rev. Lett.*, **1978**, 40, 1197-1200.
- [3] N.F. Mott. Conduction in non-crystalline materials (2nd ed.). Oxford University Press Inc (1993), pp. 146.
- [4] S.J.Chin, S.Vempati, P.Dawson, M.Knite, A.Linarts, K.Ozols, T.McNally. Electrical conduction and rheological behaviour of composites of poly(ϵ -caprolactone) and MWCNTs. *Polymer*, **2015**, 58, 209-221.

DARBA APROBĀCIJA

Raksti žurnālos un zinātnisko rakstu krājumos:

- 1) S. J. Chin, S. Vempati, P. Dawson, M. Knite, A. Linarts, K. Ozols, T. McNally. Electrical Conductivity and Rheological Behaviour of Composites of Poly(e-caprolactone) and MWCNTs. **Polymer** 2015, 58, p209-221
- 2) A. Linarts, M. Knite. Piezoresistivity and electrical resistance relaxation of polyisoprene nanostructured carbon allotrope hybrid composites. **Advanced Materials Research**, 2015, Vol .1117 pp 52-55
- 3) A. Linarts, I. Barons, M. Knite, The Dependence of Piezoresistivity of Elastomer/Nanostructured carbon Composites on Dynamic Mechanical Load Frequency, *Proceedings of the 11th International Conference on Informatics in Control, Automation and Robotics (ICINCO 2014)*, 1-3 September, 2014, Vienna, Austria, p. 416-420
- 4) M.Knite, J.Zavickis, G.Sakale, K.Ozols & A.Linarts, Advanced smart polymer/nanographite composites for environmental pollution control, in book *Green design, Materials and Manufacturing Processes* _Bartolo et al. (eds) 2013, Taylor & Francis Group, London, ISBN 978-1-138-00046-9, 587-592
- 5) J. Zavickis, M. Knite, A. Linarts and R. Orlovs, Hyper-elastic Pressure Sensors: Temperature Dependence of Piezoresistivity of Polyisoprene – Nanostructured Carbon Composite, *Proceedings of the 11th International Conference on Informatics in Control, Automation and Robotics (ICINCO 2012)*, 28 - 31 July, 2012, Roma, Italy, p 494-498

- 6) A.Linarts, J.Zavickis, M.Knite, Entirely hyperelastic pressure sensor system, *Proceedings of Scientific Conference of Young Scientists on Energy Issues 2012 (CYSENI 2012)* , Kaunas, Lithuania, May 24-25, 2012, p.500-505, ISSN 1822-7554

Monogrāfijas:

M.Knite, Artis Linarts, Polymer/ Nanographite Composites for Mechanical Impact Sensing, Chapter in book ***Graphene-Based Polymer Nanocomposites in Electronics***, Springer, 2015, 223-252, ISBN 978-3-319-13874-9

Konferences:

- 1) Linarts, A., Knite, M. Piezoresistivity and Electrical Resistance Relaxation of Polyisoprene Nanostructured Carbon Allotrope Hybrid Composites. The 13th International Conference on Global Research and Education "Inter Academia 2014": Digest, Riga, Latvia, September 10-12, 2014, 156.-157pp. ISBN 978-9934-10-583-8.
- 2) Artis Linarts, Imants Barons and Maris Knite, The Dependence of Piezoresistivity of Elastomer/Nanostructured carbon Composites on Dynamic Mechanical Load Frequency, Final Programm and Book of Abstracts of the 11th International Conference on Informatics in Control, Automation and Robotics (ICINCO 2014),1-3 September, 2014, Vienna, Austria, p. 76-77
- 3) A.Linarts, M.Knite, Piezoresistive effect in polyisoprene nanostructured carbon allotropes hybrid composites, Abstracts of The 30th Scientific conference of Solid State Physics Institute LU, Latvia, Riga, February 19-21, 2014, p 86

- 4) Linarts, A., Knite, M. Improved Piezoresistive Sensitivity in Polyisoprene Nanostructured Carbon Allotrope Hybrid Composites. 10th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids (DSL-2014)" Abstract Book, France, Paris, June 23-27, 2014, 49.-50.pp.
- 5) A.Linarts, G.Sakale, J.Zavickis, M.Knite, Innovative polymer/nanographite smart composites, Abstracts of The 29th Scientific conference of Solid state Physics Institute LU, Latvia, Riga, February 20-22, 2013, p 104
- 6) M.Knite, L.Matzui, J.Zavickis, G.Sakale, A.Linarts, K.Ozols, I.Aulika, Elastomer/nanographite composites for mechanical and chemical sensing, Electronic book of abstracts of A European Conference/Workshop on the Synthesis, Characterization and Applications of Graphene (GrapHEL), Mykonos, Greece, September 27-30, 2012, E98
- 7) Linarts A., Zavickis J., Matzui L., Knite M. Piezoresistive Behavior of Polyisoprene Nanostructured Graphite Composites // Baltic Polymer Symposium 2012: Programme and Proceedings, Latvia, Liepāja, 19.-21. September, 2012. - pp 177-177.
- 8) J. Zavickis, M. Knite, A. Linarts and R. Orlovs, Hyper-elastic Pressure Sensors: Temperature Dependence of Piezoresistivity of Polyisoprene – Nanostructured Carbon Composite, Abstracts of the 9th International Conference on Informatics in Control, Automation and Robotics (ICINCO 2012), 28 - 31 July, 2012, Roma, Italy, p 101
- 9) A.Linarts, J.Zavickis, M.Knite, Ā.Solovjovs, Completely Hyperelastic Pressure Sensing Mat with Structurally Integrated

Piezoresistive Sensors, Abstracts of International Conference “Functional materials and nanotechnologies 2012”, Riga, Latvia, April 17-20, 2012, 267

- 10) M. Knite, L. Matzui, J.Zavickis, G.Sakale, A.Linarts, K.Ozols, Sensing Effects in Polymer/Thermoexfoliated Graphite and Polymer/Multiwall Carbon Nanotube Composites, Abstracts of International Conference “Functional materials and nanotechnologies 2012”, Riga, Latvia, April 17-20, 2012, 266

Dalība starptautiskās vasaras skolās:

2nd COST COINAPO Summer School – „Advances in Nanocomposite materials: preparation and characterization” September 3-7, 2012, Bucharest, Romania. Summer School was organized in the framework of the COST Action MP0902-COINAPO.