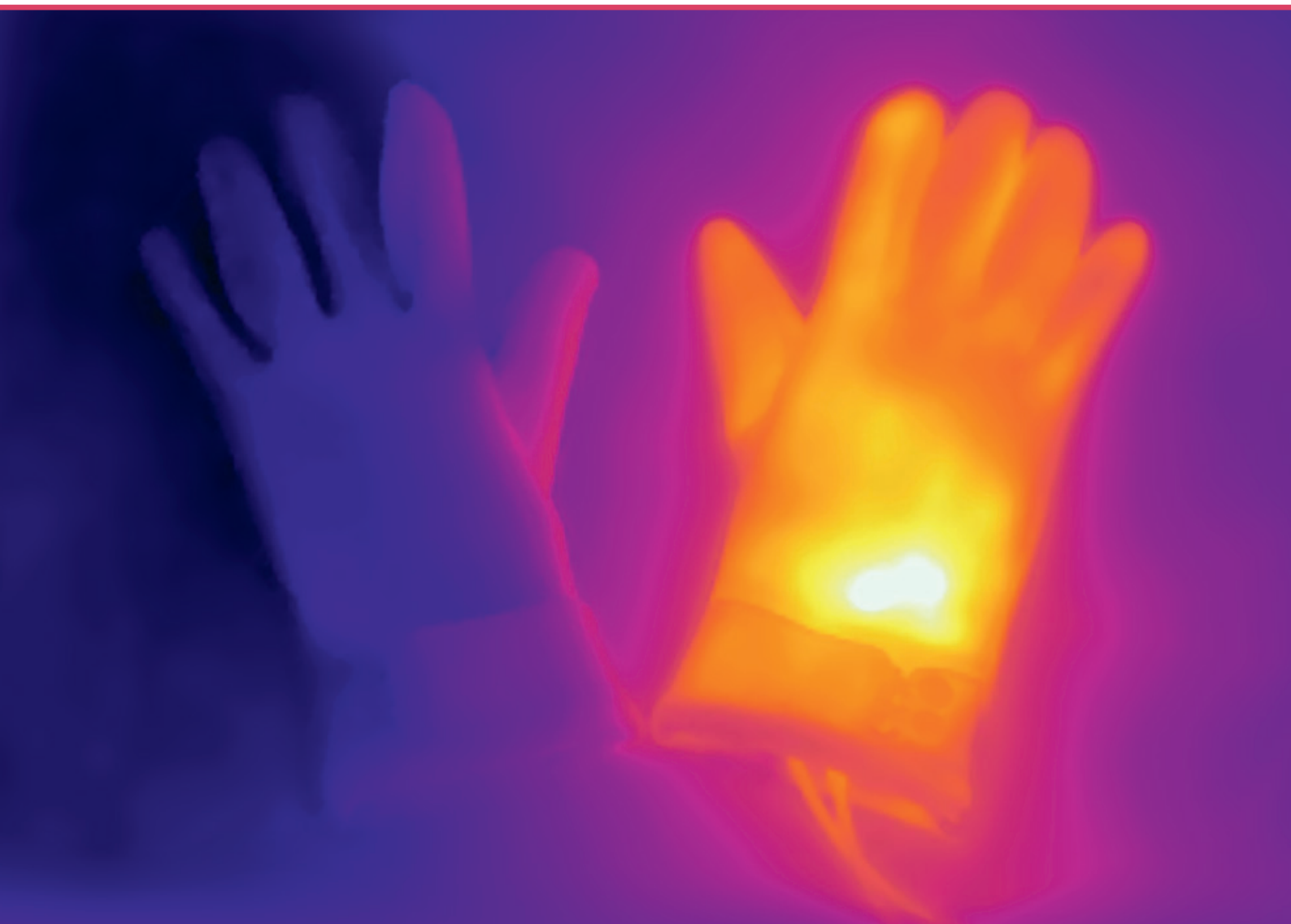


Astrīda Bērziņa

POLIMĒRA KOMPOZĪTU SILDELEMENTI CILVĒKA ĶERMENIM KOMFORTABLAS TEMPERATŪRAS NODROŠINĀŠANAI

Promocijas darbs



RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE

Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte

Tehniskās fizikas institūts

Astrīda Bērziņa

Doktora studiju programmas “Materiālzinātnes” doktorante

**POLIMĒRA KOMPOZĪTU SILDELEMENTI
CILVĒKA ĶERMENIM KOMFORTABLAS
TEMPERATŪRAS NODROŠINĀŠANAI**

Promocijas darbs

Zinātniskie vadītāji:

profesors *Dr. habil. phys.*

MĀRIS KNITE,

asociētais profesors *Dr. sc. ing.*

IGORS KLEMENOKS

Rīga 2023

Promocijas darbs izstrādāts Rīgas Tehniskās universitātes MLĶF Tehniskās fizikas institūtā, Materiālu fizikas laboratorijā laika posmā no 2016. gada septembra līdz 2023. gada jūlijam.

DARBA ZINĀTNISKIE VADĪTĀJI:

Dr.habil.phys., profesors Māris KNITE,

Dr.sc.ing., asoc. profesors Igors KLEMENOKS

Darbs izstrādāts Eiropas Sociālā fonda “Rīgas Tehniskās universitātes akadēmiskā personāla stiprināšana stratēģiskās specializācijas jomās” Nr. 8.2.2.0/18/A/017 ietvaros.

NACIONĀLAIS
ATTĪSTĪBAS
PLĀNS 2020



EIROPAS SAVIENĪBA
Eiropas Sociālais
fonds

I E G U L D Ī J U M S T A V Ā N Ā K O T N Ē

Darbs izstrādāts ar RTU doktorantūras granta atbalstu.

2023. gadā iesniegts aizstāvēšanai Rīgas Tehniskās universitātes Materiālzinātnes nozares Promocijas padomē RTU P-02

PATEICĪBA

Vispirms milzīgs paldies maniem darba vadītājiem Mārim Knitem un Igoram Klemenokam, jo bez viņu milzīgās līdzdalības šis darbs noteikti nebūtu tapis! Paldies Mārim Knitem par maza ķīmijas tehnologa pieņemšanu un iesaisti savā zinātniskajā grupā Tehniskās fizikas institūtā jau no bakalaura studiju otrā kursa! Paldies jums abiem par motivēšanu un ticēšanu maniem spēkiem, par vērtīgajām diskusijām par efektu skaidrojumiem un konstruktīvo kritiku, paldies par ziedotajām vēlajām vakara stundām un brīvdienu brīžiem, vienkārši milzīgs paldies!

Es gribētu izteikt vēl vienu pateicību Veltai Tupureinai. Jūsu viedie padomi, labie vārdi un izpalīdzīgā roka tika ļoti novērtēti. Diemžēl Jums neizdevās sagaidīt šī darba pabeigšanu un Jūs devāties tālāk, bet es vēlējos pateikt paldies.

Lielu paldies arī Tehniskās fizikas institūta kolēģiem Valdim Teterim, Jānim Barloti, Vijai Briltei, Kasparam Ozolam, Artim Linartam, Linardam Lapčinskim, Santai Rekšņai, Ilgvaram Gorņevam, Vilnim Jurķānam, Pēterim Lesničenokam, Līvai Ģērmanei, kuri palīdzēja ar eksperimentu plānošanu un veikšanu, tehnisko nodrošinājumu un ķibeļu risināšanu, ieteikumiem jauniem eksperimentiem un iegūto datu analīzi. Paldies jums, ka uzklusījāt manas problēmas un palīdzējāt rast risinājumus!

Paldies arī kolēģiem no Materiālu un virsmas tehnoloģiju institūta Kasparam Mālniekam, Raivim Eglītim, Dārtai Ūbelei-Kalniņai, Anzelmam Zukulam un Ramonai Dūrenai par dalīšanos ar savām zināšanām un pieredzi, lai palīdzētu risināt kādu manu problēmu, par uzklusīšanu un vērtīgo kritiku!

Paldies Polimēru materiālu institūta kolēģiem par *DSC* mērījumu veikšanu.

Visbeidzot – paldies manai ģimenei un Vitālijam Savickim par izturību un pacietību, par atbalstu un ticību, ka es to varu, visu šo gadu laikā! Paldies arī visiem pārējiem, kas bija līdzās, ticēja man un palīdzēja šī darba tapšanā!

ANOTĀCIJA

Promocijas darbā aplūkoti polihloroprēna (CR) un etilēna-oktēna kopolimēra (EOK) matricu nanokompozīti ar oglekļa nanodaļiņu (CB) pildvielu un raksturotas to elektriskās īpašības atkarībā no pieliktā sprieguma un sasniegtās temperatūras, lai iegūtu lokanus, energoefektīvus sildelementus tiešai cilvēka ķermeņa sildīšanai.

Literatūras apskatā ir aprakstīti vadītspējas mehānismi polimēra kompozītos, kas saistīti ar temperatūras vai sprieguma ietekmi, apskatīti iespējamie temperatūras pretestības koeficientu veidi un izvērtēta situācija ar pašreiz ļoti ierobežotā skaitā veiktajiem pētījumiem, kas saistīti ar CR vai EOK kompozītiem un to pretestības atkarību no temperatūras un/vai pieliktā sprieguma.

Noteikta kompozītu sildīšanas ietekme uz elektrisko vadītspēju, tos ārēji sildot, un pašsildes režīmā ar pieliktu spriegumu. Izvērtēta šķērssaistītas EOK struktūras ietekme uz kompozīta termo-elektrisko stabilitāti un temperatūras pretestības koeficienta raksturu. Pretestības atkarība no temperatūras analizēta plašā CB sastāva diapazonā CR un EOK matricas polimēru kompozītiem. Katras matricas kompozītmateriālam ir noteikta pieliktā sprieguma ietekme uz kompozīta elektrisko pretestību un temperatūru un, izrietot no kompozītā notiekošajiem procesiem, pamatoti elektrovadītspējas mehānismi. Izvērtēta polāras un nepolāras matricas ietekme uz kompozīta elektriskās vadītspējas mehānismu.

Analizētas EOK-CB kompozītu atomspēku mikroskopa elektrovadošajā režīmā (EC-AFM) iegūtās kartes un aprēķināti daļiņu dispersijas pakāpi raksturojošie indeksi. No šiem datiem veikta indeksu aprēķinu uzlabošana, ņemot vērā veidoto kanālu strāvas stipruma sadalījumu. Aplūkoti praktiskās pielietojšanas aspekti un analizēti iespējamākie kompozītu sastāvi, elektrodu materiāli un dizaini konkrētiem pielietojumiem, kā sildelementiem.

Promocijas darbs uzrakstīts latviešu valodā, tā apjoms ir 103 lpp. Darbs satur 59 attēlus, deviņas tabulas, 14 formulas un 101 literatūras avotu.

ANNOTATION

The thesis regards polychloroprene (CR) and ethylene-octene copolymer (EOK) as the matrix material for nanocomposites formed with carbon black nanoparticles (CB) as the electroconductive filler, and characterizes their electrical properties depending on the applied voltage and the temperature reached, in order to obtain flexible, energy-efficient heating elements which are in direct contact and heating the human body directly.

The review of literature is about conductivity mechanisms for polymer composites which consider the influence of temperature or voltage, possible natures of the temperature coefficient of resistivity. As well as summarizes the currently very limited number of studies in the field of CR and EOK composites and their resistance dependence on temperature and/or applied voltage.

The dependence of electrical resistance on the temperature is determined by heating the composite externally or internally with an applied voltage.

The influence of cross-linking the structure of EOK on the thermo-electrical stability of the composite and the nature of the temperature coefficient of resistivity was evaluated. The electrical resistance dependence on temperature is determined in a wide range of CB concentrations for CR and EOK matrix polymer composites. For both types of composite materials, the influence of applied voltage on the electrical resistance and temperature is determined and as a result of the processes taking place in the composite, the most viable electrical conductivity mechanisms have been justified. The effect of polar and non-polar matrix on the electrical conductivity mechanism of the composite was evaluated.

The images obtained with atomic force microscope in the electroconductive mode (EC-AFM) are analysed and indexes for particle dispersion degree characterization are calculated. The index calculations have been improved, considering the current strength distribution of the formed channels. Practical application aspects for the manufacturing and product properties are discussed and the best combinations for polymer composites composition, electrode material and design for specific applications for example heating elements, are considered. The doctoral thesis is written in Latvian, it consists of 103 pages and it contains 59 figures, 9 tables, 14 formulas and 101 reference.

SATURS

ANOTĀCIJA	4
ANNOTATION	5
SATURS.....	6
LIETOTIE SAĪSINĀJUMI	9
IEVADS	11
AIZSTĀVAMĀS TĒZES	14
LITERATŪRAS APSKATS.....	15
1. ELEKTROVADĪTSPĒJA POLIMĒRU KOMPOZĪTOS	15
1.1. Perkolācijas teorija.....	15
1.2. Tunelēšanās teorija.....	16
1.2.1. Simmons tunelēšanās modelis	18
1.2.2. Foulera-Nordheima tunelēšanās (FNT) modelis.....	19
1.3. Elektronu pārlekšanas teorija	20
1.3.1. Mainīga attāluma pārlekšanas (VRH) modelis	20
1.4. Polimērs-pildviela mijiedarbība.....	21
1.4.1. Maksvela-Vāgnera starpfāžu polarizācijas efekts.....	23
2. TEMPERATŪRAS PRETESTĪBAS KOEFICIENTI.....	24
2.1. Ievads	24
2.2. Pozitīvais temperatūras pretestības koeficients	24
2.2.1. Termiskās izplešanās un elektrovadošo kanālu sabrukšanas teorija.....	24
2.2.2. Tuneļstrāvu mehānisms	24
2.2.3. Pildvielas daļiņu migrācijas un aglomerācijas mehānisms.....	25
2.2.4. Iekšējo mehānisko spriegumu mehānisms.....	26
2.3. Negatīvais temperatūras pretestības koeficients	26
2.3.1. Elektriskā lauka inducēts NTC	26
2.3.2. Polāras matricas radīts NTC	27
2.3.3. NTC novēršana - divkārtīgi šķērssaistīta kompozīta metode	28
2.4. Nulles temperatūras pretestības koeficients.....	28
2.5. Kopsavilkums un pašreiz pieņemtā teorija	29
3. HLOROPRĒNA GUMIJA	30
3.1. Vadītspējas atkarība no temperatūras	31
3.1.1. Tīra CR matrica.....	31
3.1.2. CR-CB kompozīti	31
3.1.3. CR-CF kompozīti.....	33
3.1.4. CR-RGO kompozīti	33
3.1.5. CR-CNT kompozīti.....	34
3.2. CR termiskā sadalīšanās	35
3.2.1. Tīra CR matrica.....	35
3.2.2. CR kompozīti.....	36
4. ETILĒNA-OKTĒNA KOPOLIMĒRS	38

4.1.	Vadītspējas atkarība no temperatūras	39
4.2.	Pašuzsildes režīma sildīšana	41
4.3.	Termiskā stabilitāte	43
4.4.	Kompozīti ar EOK kā matricu	43
4.5.	Kompozīti ar EOK un polimēra maisījumu kā matricu	45
5.	KOPSAVILKUMS PAR LITERATŪRAS APSKATU	46
5.1.	Vadītspējas modeļi.....	46
5.2.	Kompozītmateriālu izpēte	47
5.2.1.	Polihloroprēns	47
5.2.2.	Etilēna-oktēna kopolimērs	48
5.3.	Termiskā stabilitāte	48
	METODISKĀ DAĻA	49
6.	IZEJVIELAS	49
6.1.	Oglekļa nanodaļiņas <i>Printex XE2</i>	49
6.2.	Polihloroprēns Baypren 611 M 43	49
6.3.	Etilēna-oktēna kopolimērs Engage 8200	49
7.	PARAUGU IZGATAVOŠANA	50
7.1.	CR-CB kompozīts	50
7.2.	EOK-CB kompozīts	51
7.3.	Paraugu apzīmējumi.....	51
8.	SILDĪŠANAS EKSPERIMENTU APRAKSTS	52
8.1.	Pašuzsildes režīms	52
8.2.	Ārējas sildīšanas režīms	53
8.3.	Tīras matricas elektriskie mērījumi	53
9.	DIFERENCIĀLI SKENĒJOŠĀ KALORIMETRIJA	54
10.	LINEĀRĀS TERMISKĀS IZPLEŠANĀS MĒRĪJUMI	54
11.	ATOMSPĒKU MIKROSKOPA MĒRĪJUMI ELEKTROVADOŠĀ REŽĪMĀ.....	56
12.	DAĻIŅU IZKLIEDĒS METODIKA	56
12.1.	Atomspēku mikroskopa attēlu apstrāde	56
12.2.	Datu matemātiskā apstrāde	57
	EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA	58
13.	POLIHLOROPRĒNA – OGLEKĻA KVĒPU KOMPOZĪTI (CR-CB).....	58
13.1.	Pašuzsildes režīms	58
13.2.	Ārējas sildīšanas režīms	60
13.3.	Cikliski sildot	61
13.4.	Matricas un pildvielas pretestības atkarība no temperatūras	61
13.5.	Sprieguma ietekme.....	63
13.6.	Voltampēru raksturlīkne	64
13.7.	Lineārais termiskās izplešanās koeficients	67
13.8.	Secinājumi par CR-CB kompozītiem	68
14.	ETILĒNA OKTĒNA KOPOLIMĒRA – OGLEKĻA KVĒPU KOMPOZĪTI (EOK-CB)	69

14.1.	Nešķērssaistīts nEOK-CB kompozīts	69
14.1.1.	Pašuzsildes režīms	69
14.1.2.	Ārējās sildīšanas režīms	70
14.1.3.	Secinājumi par nEOK-CB kompozītiem	71
14.2.	Šķērssaistīts EOK-CB kompozīts	72
14.2.1.	Pašuzsildes režīms	72
14.2.2.	Diferenciāli skenējošā kalorimetrija	73
14.2.3.	Ārējās sildīšanas režīms	73
14.2.4.	Matricas un pildvielas pretestības atkarība no temperatūras	74
14.2.5.	Sprieguma ietekme.....	74
14.2.6.	Voltampēru raksturlīknes.....	76
14.2.7.	Lineārā termiskās izplešanās koeficienta mērījumi	79
14.2.8.	EC-AFM mērījumi.....	80
14.2.9.	Secinājumi par EOK-CB kompozītiem	87
15.	PRAKTISKAIS PIELIETOJUMS	88
15.1.	Elektrodu materiāls	89
15.2.	Darbināšanas spriegums un sildītāja dizains.....	90
	SECINĀJUMI.....	92
	LITERATŪRAS SARAKSTS	95
	DARBA APROBĀCIJA	102

LIETOTIE SAĪSINĀJUMI

2D	divdimensionāls
3D	trīsdimensionāls
AC	maiņstrāva
AFM	atomspēku mikroskops
C	ogleklis
CB	elektrovadošas oglekļa kvēpu nanodaļiņas
CB _a	augstas struktūras oglekļa kvēpu nanodaļiņas
CB _z	zemas struktūras oglekļa kvēpu nanodaļiņas
CF	oglekļa šķiedra
Cl	hlors
CNF	oglekļa nanošķiedras
CNT	oglekļa nanocaurulītes
CR	polihloroprēns
Cu	varš
DC	līdzstrāva
DKP	dikumilperoksīds
DSC	diferenciāli skenējošā kalorimetrija
DTG	diferenciāli termiskā analīze
EC-AFM	elektrovadošais režīms atomspēku mikroskopijā
EMA	etilēna-metilakrilāta kopolimērs
EOK	etilēna-1-oktēna kopolimērs
EPDM	etilēna-propilēndiēna gumija
EPK	elektrovadošs polimēra kompozīts
FNT	Foulera-Nordheima tunelēšanās modelis
FTIR	Furjē transformācijas infrasarkanā spektroskopija
HAF CB	oglekļa nanodaļiņas, izgatavotas ar augstas abrazīvās krāsns metodi (<i>eng. High Abrasion Furnace carbon black</i>)
HCl	hlorūdeņradis
HDPE	augsta blīvuma polietilēns
HNO ₃	slāpekļskābe
I	strāvas stiprums
IL	jonu šķidrums
KMnO ₄	kālija permanganāts
LDPE	zema blīvuma polietilēns
md	masas daļa
MT CB	oglekļa nanodaļiņas, izgatavotas ar termisko metodi, vidējā izmērā (<i>eng. Medium Thermal carbon black</i>)
MU	Mūnija vienības (viskozitāti raksturojoša mērvienība)
MWCNT	daudzsienu oglekļa nanocaurulītes
N ₂	slāpeklis

nEOK	nešķērssaistīts etilēna-oktēna kopolimērs
NTC	negatīvais temperatūras pretestības koeficients
PDMS	polidimetilsiloksāns
PE	polietilēns
phr	daļas uz 100 daļām polimēra
PP	polipropilēns
Pt100	platīna 100 Ω pretestības temperatūras sensors
PTC	pozitīvais temperatūras pretestības koeficients
PVC	polivinilhlorīds
px	pikselis
RGO	reducēts grafēna oksīds
S	Sīmens (elektriskās vadāmības mērvienība)
T	absolūtā temperatūra
T _{95%}	temperatūra, pie kuras notiek 95% masas zudumi, termiskās stabilitātes testos
T _g	stiklošanās temperatūra
TGA	termogravimetriskā analīze
T _k	kušanas temperatūra
TPK	temperatūras pretestības koeficients
U	spriegums
VRH	mainīga attāluma pārlekšanas modelis
wt%	masas procenti
ZnCl ₂	cinka hlorīds
ZnO	cinka oksīds
α	lineārās termiskās izplešanās koeficients
μ	lādiņnesēju mobilitāte

IEVADS

Mūsdienās enerģijas efektīva izmantošana ir viens no aktuālākajiem pasaules mēroga jautājumiem. Aizsardzība no apkārtējās vides faktoru nelabvēlīgas ietekmes ir viena no cilvēka pamata nepieciešamībām, tāpēc efektīva siltuma pievade, it īpaši gada aukstajos mēnešos, ir ļoti nozīmīga. Lai efektīvi izmantotu enerģiju sildīšanai, viens no uzlabojumiem būtu novietot sildelementu tuvu cilvēka ķermenim un sildīt tieši ķermeni, piemēram, materiāli, kas ir iestrādāti audumos, kas piemēroti drēbju izgatavošanai. Šādiem sildelementiem jābūt lokaniem, ieteicams bez liekas papildu vadības elektronikas, un tiem jābūt drošiem ilgstošā kontaktā ar cilvēka ādu. Elastomēru polimēra kompozītu joma sniedz visdaudzsološāko risinājumu šādu materiālu iegūšanai.

Polimēra kompozītu elektriskā pretestība (turpmāk tekstā – “pretestība”, ja nav minēts citādi) var vai nu palielināties, vai arī samazināties līdz ar temperatūras pieaugumu. Parasti polimēra kompozītiem ar perkolatīvu struktūru, kas sastāv no izolatora matricā disperģētām elektrovadošām daļiņām, ir pozitīvais temperatūras pretestības koeficients (PTC). Tas lielākoties tiek skaidrots ar lineārā termiskās izplešanās koeficienta (α) atšķirībām pildvielai un matricai. Pildviela izplešas mazākā apjomā, salīdzinot ar matricu, tāpēc matricas termiskā izplešanās palielina attālumu starp pildvielas daļiņām, kas savukārt samazina caurplūstošās tuneļstrāvas stiprumu.

Pretejs efekts rodas, ja materiālam ir negatīvais temperatūras pretestības koeficients (NTC), kas lielākoties novērojams temperatūrās virs polimēra matricas mīksttapšanas vai kušanas temperatūras, pie kurām polimēra ķēdes un pildvielas daļiņas ir spējīgas pārorientēties un sakārtoties jaunās elektrovadošās struktūrās.

Pašregulējoši sildelementu materiāli ir noderīgi jomās, kurās temperatūru regulējošās elektronikas izmantošana ir grūti realizējama. Pašregulāciju nodrošina materiāli, kuriem ir pozitīvais temperatūras pretestības koeficients. Ja elektrovadošiem polimēra kompozītiem piemīt PTC efekts, tad, tos sildot, kompozīta pretestība palielinās noteiktas temperatūras reģionā. Ja pretestība palielinās par vairākām kārtām, tad šāda veida kompozītus var izmantot dažādos komerciāli nozīmīgos lietojumos, piemēram, pašregulējošos sildelementos [1], aizsardzības iekārtās pret strāvas pārslodzēm [2–4] vai temperatūras pārslodzēm [3,4], gudrajās mājās [5] u. c. Polimēra kompozīti ar PTC efektu ir viegli formējami, elastīgi un viegli, salīdzinot ar neorganiskiem materiāliem, kam arī piemīt PTC efekts, tomēr jānosauca arī to trūkumi. Pēc vienas tehnoloģijas veidoti polimēra kompozītmateriāli elektrisko īpašību jomā uzrāda relatīvi augstu nevienmērību un, ja materiāls tiek sasildīts virs kušanas temperatūras, tas uzrāda negatīvo temperatūras pretestības koeficientu (NTC). NTC rezultātā elektriskā pretestība, turpinot palielināt temperatūru, samazinās. NTC efekts pašregulējošu sildelementu jomā ir nevēlams efekts, jo šādi materiāli var viegli pārkarst, ja apkārtējā vide nav spējīga uzņemt pieaugošo izdalītā siltuma apjomu.

Pirmoreiz PTC efekts elektrovadošās nanodaļiņas saturošos polimēra kompozītos tika novērots ar oglekļa kvēpiem (CB) modificētā zema blīvuma polietilēna kompozītā 1945. gadā, ko publicēja Fridmans [6]. Pēc tam šis fenomens tika pētīts tālāk [7–9] un jau daudz plašākā mērogā, kā arī tika meklēti un piedāvāti dažādi PTC modeļi, kas apraksta tā darbību.

Pētījumam, lai iegūtu lokanus un drošus sildelementus, kas ilgstoši var būt saskarē ar cilvēka ādu, tika izvēlētas divas polimēra matricas – polihloroprēns (CR), kas vairāk pazīstams ar nosaukumu neoprēns, no kā izgatavo ūdenslīdzēju tērpus, un tas sevi ir pierādījis, ka ilgstošā kontaktā ar cilvēka ādu, tas nav bīstams, un etilēna-1-oktēna kopolimērs (EOK), kura kušanas temperatūra mainās sākot jau ar 45 °C līdz 100 °C, kas ir reģions, kurā būtu vēlama vislielākā PTC intensitāte. Lai varētu nodrošināt cilvēka ķermenim komfortablu temperatūru, sildelementam jābūt spējīgam strādāt 45–60 °C temperatūrā. Viena polimēra matrica ir izvēlēta polāra – polihloroprēnam ir dubultsaites un elektronegatīvi hlora atomi, kas piesaistīti polimēra pamatķēdei, otra ir nepolāra – etilēna-oktēna kopolimērs sastāv no sazarotas alifātiskas ogļūdeņražu ķēdes, lai pētījumā varētu salīdzināt matricas elektrisko īpašību ietekmi uz vispārējo kompozīta vadītspēju. Šo parasti pētījumos neaplūko, jo matricai ir daudz reizes mazāka elektriskā vadāmība nekā pildvielas daļiņām, tāpēc šajā pētījumā tam tiks pievērsta uzmanība. Svarīgi, ka materiāli tiks aplūkoti darba apstākļos. Tas nozīmē, ka to vadītspējas atkarība no temperatūras tiks aplūkota pašuzsildes režīmā, kad materiālam tiek pielikts spriegums, nevis tikai mainīta apkārtējās vides temperatūra, kā tas tiek darīts lielākajā daļā literatūrā pieejamo pētījumu. Šis aspekts ir ļoti svarīgs, lai ņemtu vērā reālo situāciju elementa darbības laikā.

Darba mērķis

Darba mērķis ir izstrādāt lokanus kompozītmateriālus, kas darbotos kā pašregulējoši sildelementi temperatūras diapazonā 45–60 °C, kas ir cilvēka ķermenim komfortablas temperatūras sildītāji, un tie būtu droši ilgstošā kontaktā ar cilvēka ādu. Ar šo saistītais mērķis ir izpētīt elektrovadītspējas mehānismu polāras un nepolāras matricas kompozītos un aplūkot matricas ietekmi uz to, ņemot vērā gan temperatūras, gan pieliktā sprieguma ietekmi. Rezultātā iegūt vadlīnijas, pēc kurām var modelēt dažādu formu un īpašību sildelementus atšķirīgiem lietojumiem.

Darba uzdevumi

1. Izstrādāt CR-CB un EOK-CB kompozītus ar dažādām pildvielas pakāpēm robežās no 10 phr līdz 30 phr ar CB.
2. Noteikt iegūto kompozītu elektriskās pretestības atkarību no temperatūras, ja materiālu silda ārēji.
3. Novērtēt kompozītu elektriskās pretestības atkarību no temperatūras un pieliktā elektriskā sprieguma, ja materiāls tiek sildīts pašuzsildes režīmā, pieliekot spriegumu.
4. Novērtēt kompozītu temperatūras pretestības koeficientus un salīdzināt to dabu ārējas sildīšanas un pašuzsildes režīmā.
5. Novērtēt kompozīta matricas ietekmi uz kopējo elektrisko vadītspēju.
6. Analizēt iespējamās elektriskās vadītspējas mehānismus un procesus, kas notiek kompozītā, ja tas sasilst vai tam pieliek elektrisko spriegumu.
7. Izvērtēt pildvielas un matricas lineārās termiskās izplešanās ietekmi uz elektrisko vadītspēju un noteikt kompozītu lineāro termiskās izplešanās koeficientu.

8. Analizēt EC-AFM kartes un matemātiski raksturot pildvielas dispersiju, piedāvāt uzlabojumus metodei, lai raksturojošos indeksus var savstarpēji salīdzināt kompozītiem ar stipri atšķirīgu pildījuma pakāpi.
9. Izvērtēt kompozīta pildvielas satura, formas, elektrodu materiāla un elektrodu novietojuma ietekmi, kā arī nepieciešamo pielikto spriegumu, lai iegūtu praktiski lietojamu sildelementu.

Darba zinātniskā novitāte

- Līdz šim literatūrā nav aprakstīta matricas ietekme uz vispārējo kompozīta elektrisko vadītspēju, kā arī ir ļoti maz informācijas par tieši CR un EOK kompozītu elektriskās pretestības izmaiņu temperatūras un/vai sprieguma ietekmē, tāpēc vispārējā novitāte ir šo faktoru izpēte.
- Pašuzsildes režīmā CR-CB kompozīti uzrāda negatīvo temperatūras pretestības koeficientu, un atkarībā no pieliktā sprieguma var izšķirt četrus dominējošos mehānismus kompozīta kopējai vadītspējai. Parādīts, ka polimēra matricas elektriskajām īpašībām ir būtiska ietekme uz kopējo elektrovadītspēju.
- EOK-CB kompozītiem ar 20 un vairāk masas daļām pašuzsildes režīmā piemīt pozitīvais temperatūras pretestības koeficients un noteikts tā vadītspējas mehānisms.
- Izstrādāta daļiņu dispersijas pakāpi raksturojoša metode, kuras ietvaros, izvērtējot EC-AFM kartes arī pa strāvas stipruma līmeņiem, iespējams savstarpēji raksturot kompozītus ar ļoti atšķirīgu pildvielas koncentrāciju.

Darba praktiskā nozīme

Izstrādāti jauni, tautsaimniecībā noderīgi polimēra-oglekļa nanodaļiņu kompozīti, kas ir lokani, viegli un lēti izgatavojami un strādā kā sildelementi cilvēka ķermenim komfortablas temperatūras režīmā (45–60 °C). Iegūtais kompozīts CR-CB ir ar NTC, un tas spējīgs strādāt kā relatīvi jaudīgs sildelements, savukārt EOK-CB ir ar PTC, un to var izmantot kā pašregulējošu sildelementu.

AIZSTĀVAMĀS TĒZES

1. Polihloroprēna (CR) – oglekļa kvēpu kompozītu gadījumā novērots negatīvais temperatūras pretestības koeficients, ko nosaka cinka un hlora jonu vadītspēja, elektronu un caurumu vadītspēja un lādiņnesēju tunelēšanās vadītspēja.
2. Etilēna-oktēna (EOK) – oglekļa kvēpu kompozītiem piemīt pozitīvais temperatūras pretestības koeficients, ko izraisa matricas termiskās izplešanās radīta lādiņnesēju tunelēšanās vadītspējas samazināšanās.
3. Pie pieliktajiem spriegumiem – CR līdz 20 V, bet EOK līdz 10 V – tuneļstrāvu atkarību no ārējā elektriskā lauka var labi aprakstīt ar *Simmons* modeli vidēja pieliktā sprieguma gadījumā ($V < \varphi_0/e$, kur e – elektrona lādiņš, φ_0 – potenciāla barjeras augstums).
4. Lai arī polihloroprēna kompozītiem ir negatīvais temperatūras pretestības koeficients, tomēr pie viena un tā paša pieliktā sprieguma to izdalītā jauda ir lielāka nekā etilēna-oktēna kompozītiem, tāpēc tie ir efektīvāki sildelementi.
5. Etilēna-oktēna kompozītus var izmantot kā pašregulējošus sildelementus, jo tiem piemīt pozitīvais temperatūras pretestības koeficients.

LITERATŪRAS APSKATS

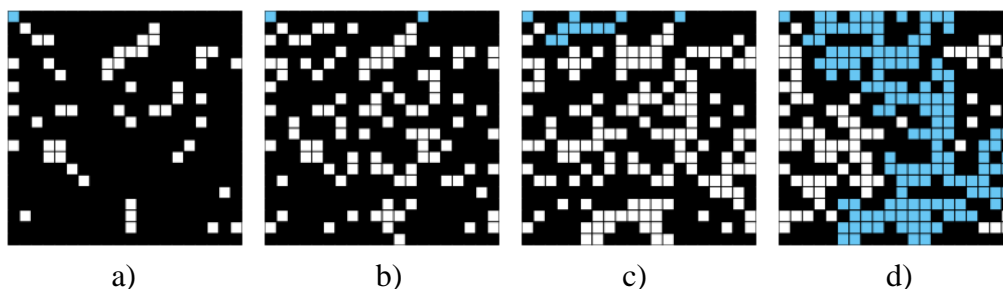
1. ELEKTROVADĪTSPĒJA POLIMĒRU KOMPOZĪTOS

1.1. Perkolācijas teorija

Klasiskā perkolācijas teorija apraksta nesakārtotas sistēmas, kas sastāv no divām komponentēm, un to savstarpējo mijiedarbību, balstoties uz varbūtību teoriju. Izrietot no šo komponentu savstarpējām ģeometriskajām īpašībām, tā matemātiski apraksta sistēmas fizikālās īpašības. Teorija var tikt pielietota arī vairāku pakāpju perkolatīvām sistēmām vai sistēmām, kas ir analogiskas perkolācijas sistēmai [10].

Klasisko perkolācijas teoriju var vizualizēt, aprakstot sistēmu kā 20×20 pozīciju matricu (skat. 1.1. att.), kur katrā no pozīcijām ar kādu konkrētu varbūtību var atrasties vai nu matrica (melns) vai pildvielas daļiņa (balts) [11]. Lai izmainītos kompozīta makro-īpašība, ko ietekmē pildviela, piemēram elektriskā vadāmība, tad svarīgi ir aprakstīt sistēmas aizpildījumu ar pildvielu. Konkrēti, jāaplūko pildvielas veidotais tīkls cauri sistēmai – ja pildviela cauri sistēmai veido nepārtrauktu tīklu, tad ar lielāku varbūtību kompozītam makro-īpašībā izpaudīsies pildvielas ietekme (skat. 1.1. att. c) un d)), savukārt, ja veidotais tīkls ir nepilnīgs, tad varbūtīgāka ir matricas īpašību dominance (skat. 1.1. att. a) un b)). Elektriskās vadītspējas aprakstam, varam iztēloties šo matricu kā elementus, kur katrs “kubiņš” vai nu ir izolējošs vai vadošs elements. Elektriskā vadāmība ir nodrošināta tikai gadījumā, ja ir kontakts starp augšējo malu un apakšējo malu, ko varam iedomāties kā pretējos elektrodus. Palielinot pildvielas daudzumu jeb tilpumdaļu, izolējošās pozīcijas patvaļīgi aizpildās ar vadošiem elementiem (melnie kubiņi nomainās par baltajiem). Pie konkrētas vadošo elementu koncentrācijas, rodas pirmais nepārtrauktais kanāls no augšējās malas līdz apakšējai (skat. 1.1. att. d) ar zilu krāsu iezīmētais ceļš), kas nodrošina, ka sistēma kopumā sāk vadīt strāvu, jo ir noslēgta ķēde. Klasiskajā perkolācijas teorijā minimālā nepieciešamā pildvielas tilpumdaļa, pie kuras izveidojas pirmais nepārtrauktais pildvielas daļiņu veidotais kanāls cauri matricai, tiek definēta kā perkolācijas sliekšņa koncentrācija un tai atbilstošā pāreja, kā perkolācijas sliekšnis [12].

Analogiski, elektrovadošu polimēra kompozītu (EPK) elektriskā vadāmība un attiecīgi elektriskā pretestība ir atkarīga no elektrovadošās pildvielas tilpumdaļas Φ lieluma [10,13]. Ja



1.1. att. Shematisks attēlojums perkolācijas teorijai. Katrs no baltajiem kubiņiem attēlo elektrovadošu daļiņu. Pildvielas koncentrācija palielinās ejot no a) uz d). Zili iekrāsotie kubiņi parāda “pirmo iespējami caurejošo kanālu” cauri matricai (melnie kubiņi). Pie noteiktas kritiskās koncentrācijas cauri sistēmai veidojas nepārtraukts kanāls (d), kas nosaka perkolācijas sliekšņa koncentrāciju [11].

palielina pildvielas daudzumu kompozītā, pie noteiktas vērtības tiek sasniegta kritiskā tilpumdaļa Φ_c , kad materiāla kopējā elektriskā pretestība no sākotnēji izolējoša stāvokļa strauji samazinās līdz pretestībai, kas gandrīz salīdzināma ar tīras pildvielas elektrisko pretestību [14]. Eksperimentālā pretestības atkarība no elektrovadošās komponentes tilpumdaļas, kas attēlota grafiski, ir tā saucamā perkolācijas līkne. Šo līkni apraksta pakāpes vienādojums [10]:

$$R = R_0(\Phi - \Phi_c)^{-t}, \quad (1)$$

kur R_0 – konstante, Φ_c – kritiskā tilpumdaļa elektrovadošajai komponentei, t – elektrovadāmības eksponentes kritiskais indekss pie $\Phi > \Phi_c$. Klasiskajā perkolācijas teorijā trīsdimensionāliem (3D) sakārtojumiem parametrs t ir novērtēts robežās no 1,5 līdz 2 [15,16]. Φ_c ir tā sauktā kritiskā tilpumdaļa, jeb perkolācijas sliekšņa tilpumdaļa – tas ir pildvielas aizņemtais tilpums matricā, pie kura veidojas pirmais elektrovadošais kanāls cauri sistēmai (skat. 1.1. att. d) ar zilu iezīmētais caurejošais kanāls). Klasiskajā perkolācijas teorijā šis kontakts starp elektrovadošajām pildvielas daļiņām ir ģeometrisks kontakts, ko stipri ietekmē pildvielas īpašības, piemēram, izmērs un forma. Tomēr, eksperimenti pierāda, ka elektriskā vadāmība iestājas pie stipri zemākām pildvielas koncentrācijām nekā nepieciešams ģeometriskā kontakta perkolācijas sliekšnim. Šis ir novērojams daudzās sistēmās un it īpaši polimēru kompozītos, ģeometriskā kontakta iestāšanās un elektriskās vadītspējas iestāšanās savstarpēji nesakrīt. To savstarpējā korelācija ir atkarīga no fizikāla procesa, ko sauc par lādiņnesēju tunelēšanos [12]. Šī iemesla dēļ, perkolācijas teoriju klasiskajā izpratnē elektrovadošiem polimēru kompozītiem nepielieto. Lai aprakstītu elektriskās vadītspējas procesus, izmanto tunelēšanās perkolācijas teoriju.

1.2. Tunelēšanās teorija

Lai notiktu elektronu kustība kompozīta sistēmā, kas sastāv no izolējošas matricas un ģeometriski atdalītām elektrovadošām daļiņām, ir jānotiek tunelēšanās procesam.

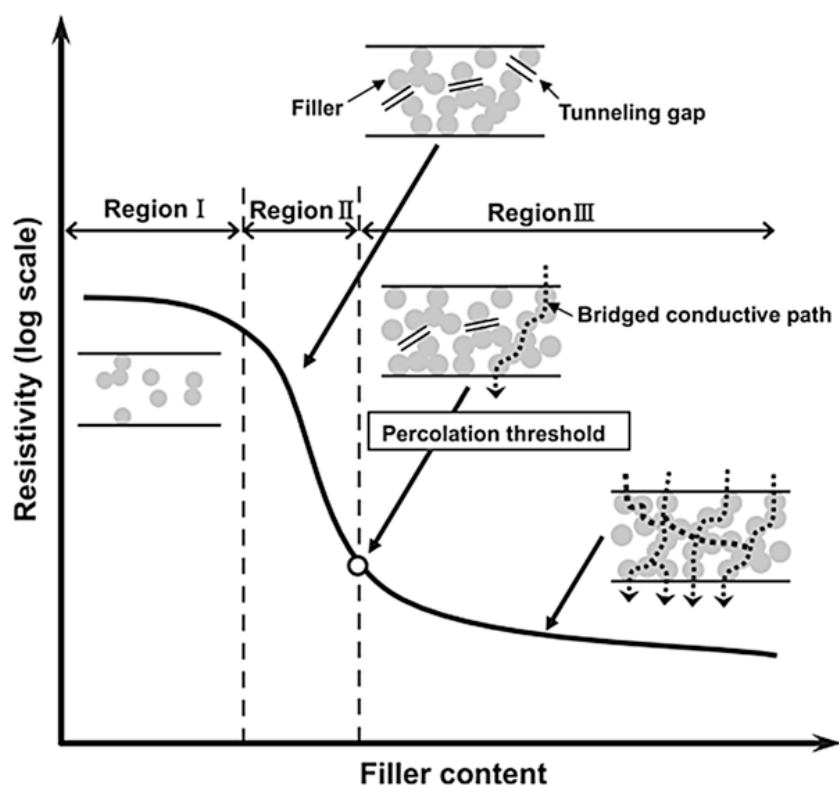
Pagaidām ir novēroti divi elektronu tunelēšanās veidi, kas saistīti ar temperatūras ietekmi. Pirmais veids ir elektriskais tuneļefekts, kas novērojams starp līdzīgiem elektrodiem, kas atdalīti ar plānu izolējošu slāni. Šo efektu atklāja Simmons [17] un tas nosaka, ka elektriskā strāva, kas plūst cauri barjerai ar vidējo augstumu virs elektrodu Fermī līmeņa, pie konkrētas temperatūras ir atkarīga no izolatora slāņa biezuma un tam pieliktā elektriskā sprieguma (turpmāk tekstā vienkārši “spriegums”). Otrais veids ir fluktuāciju inducēta tunelēšanās vadīšana nesakārtotās materiālu sistēmās, ko atklāja Šengs ar līdzautoriem [18]. Šajā modelī tiek aprakstīta elektriskā vadītspēja, kas atkarīga no temperatūras, izmantojot fluktuāciju varbūtību funkciju, kad termisko fluktuāciju radītais lauks ir stiprāks nekā pieliktais lauks. Ar Šenga teoriju, ņemot vērā, ka potenciāla barjerai ir paraboliska forma, var aprakstīt vadītspēju polimēru-vadošu pildvielu sistēmās, kā funkciju no absolūtās temperatūras.

Savukārt tunelēšanās efektu, kas ņem vērā elektriskā lauka ietekmi, apraksta Foulera-Nordheima tunelēšanās [19]. Šajā modelī tiek pieņemts, ka elektroni var pārvarēt konkrēta augstuma barjeru, jo tā tiek noliekta intensīva elektriskā lauka ietekmē.

Tālākās nodaļās smalkāk tiks aplūkoti Simmons un Foulera-Nordheima modeļi, kā iespējamie vadītspējas mehānismi no tunelēšanās viedokļa, jo Šenga modelis apraksta elektrovadītspēju zem šķidrā slāpekļa viršanas temperatūras.

1.2. attēls shematiski parāda pretestības atkarību no pildvielas koncentrācijās, kā arī aglomerātu savstarpējo novietojumu katrā no perkolācijas apgabaliem, ja vadītspēja notiek pēc tunelēšanās perkolācijas teorijas [20]. Ja Φ ir pirmajā reģionā (I), kompozīta elektriskā pretestība ir praktiski vienāda ar izolējošās matricas elektrisko pretestību, jo daļiņas ir pārāk tālu cita no citas – koncentrācija ir pārāk zema. Nākamajā “perkolācijas pārejas” reģionā (II), tālāk palielinot pildvielas koncentrāciju, attālumi starp daļiņām turpina samazināties un atsevišķās vietās sāk parādīties tunelstrāvas – elektriskās pretestības līknē sāk novērot kritumu. Dažkārt tunelēšanās perkolācijas teorijā pildvielas koncentrāciju, pie kuras parādās pirmais tunelstrāvu nodrošinātais elektrovadošais kanāls, sauc par perkolācijas sliekšņa kritisko koncentrāciju (reģiona (II) kreisā robeža), savukārt klasiskajā perkolācijas teorijā perkolācijas sliekšņa kritiskā koncentrācija ir tilpumdaļa, pie kuras iestājas pirmais ģeometriski savienotais caurejošais kanāls (reģiona (II) labā robeža) – dažādos literatūras avotos perkolācijas sliekšņa kritiskā koncentrācija tiek izvēlēta pie atšķirīgiem pārejas punktiem. Sasniedzot pildvielas kritisko koncentrāciju Φ_c , jeb klasiskās teorijas perkolācijas sliekšni, parādās pirmais pildvielas tīkla ģeometriski savienotais elektrovadošais kanāls caur kompozītu. Kad pildvielas koncentrācija ir tik liela, ka veidojas stabils trīsdimensionāls tīkls no pildvielas daļiņām (III), vadītspēju galvenokārt nodrošina kontaktējošās daļiņas [20].

Dažādi polimēru/elektrovadošu daļiņu kompozītu pielietojumi, kas saistīti ar elektriskās pretestības izmaiņu dažādu ārējo spēku ietekmē, vislielāko efektu uzrādīs tieši ar pildvielas



1.2. att. Shematisks attēlojums perkolācijas līknei un iespējamie elektrovadošo agregātu izvietojumi polimēra matricā [20].
Grafikā attēlota īpatnējās pretestības atkarība logaritmiskā skalā no pildvielas daudzuma.

koncentrācijām perkolācijas pārejas reģionā (II), jo mazas izmaiņas vidējajā daļiņu attālumā (tunelēšanās barjerā) rezultējās eksponencionāli lielākās izmaiņās kompozīta elektriskajā pretestībā, tādejādi tunelēšanās ietekme strādā kā pastiprinātājs ārējas iedarbības spēku ietekmei.

1.2.1. Simmons tunelēšanās modelis

Pēc šī modeļa ir iegūta formula elektriskajam tuneļefektam cauri patvaļīgas formas potenciāla barjerai, kas pastāv plānā izolatora slānī. Formulu var pielietot taisnstūrveida barjerai ar vai bez šķietamo spēku barjeras pazemināšanas efekta (*image force barrier lowering effect*). Problēmas aprakstā ar šķietamajiem spēkiem, patiesais šķietamo spēku potenciāls tiek aproksimēts ar parabolas risinājumu [17].

Ja divi elektrodi ir atdalīti ar plānu izolatora slāni un šis slānis ir pietiekami plāns, strāva ir spējīga plūst starp elektrodiem tuneļefekta rezultātā [21]. Ja divi metāliski elektrodi ir atdalīti ar izolējošu slāni, tad nepieciešams, lai izolatora aizliegtās zonas virsējais līmenis atrastos virs elektronu Fermī līmeņa, lai būtu līdzsvara nosacījumi. Tādejādi izolējošā slāņa uzdevums ir radīt potenciāla barjeru starp elektrodiem, kas traucē elektronu plūsmai starp elektrodiem [17].

Elektroni var plūst cauri izolējošajam reģionam starp elektrodiem, ja: (a) elektronu elektroniem ir pietiekams daudzums siltumenerģijas, lai pārvarētu potenciāla barjeru un pārvietotos uz vadītspējas zonu, (b) barjera ir pietiekami plāna, lai notiktu tunelēšanās caur to. Lai izslēgtu termiskās enerģijas ierosinātu strāvu, analīze tika veikta zemās temperatūrās, tādejādi novērotā elektronu plūsma ir tikai dēļ tunelēšanās efekta. Iegūtā modeļa vispārīgā formula ir sekojoša [17]:

$$J = J_0 \left(\bar{\varphi} e^{-A\bar{\varphi}^{\frac{1}{2}}} - (\bar{\varphi} + eV) e^{-A(\bar{\varphi} + eV)^{\frac{1}{2}}} \right) \quad (1)$$

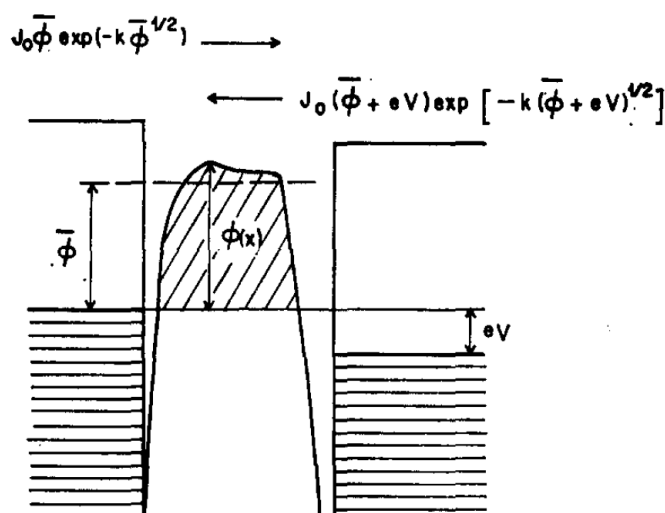
kur $J_0 = e/2\pi\hbar(\beta\Delta s)^2$, $A = (4\pi\beta\Delta s/\hbar)(2m)^{1/2}$, $\bar{\varphi}$ – vidējais barjeras augstums, e – elektrona lādiņš, V – izolatora slānim pieliktais spriegums, \hbar – Planka konstante, β – korekcijas faktors integrālim $(1 - \frac{1}{8\beta^2\Delta s} \int_{s_1}^{s_2} (f(x) - f)^2 dx)$, ko racionālas kļūdas ietvaros var aproksimēt uz 1), s – izolatora slāņa biezums, s_1, s_2 – barjeras limiti Fermī līmenī, $\Delta s = s_2 - s_1$, m – elektrona masa.

Šī formula var tikt izmantota dažādu formu potenciāla barjerām, ja vien ir zināms barjeras vidējais augstums, vai alternatīvi, ja zināma voltampēru raksturlielne tuneļpārejai, pēc kuras var noteikt vidējo barjeras augstumu [17].

Ja spriegums ir nulle, tad var pieņemt, ka ir iestājies dinamisks līdzsvara stāvoklis, kad uz katru no pusēm plūst vienāds strāvas blīvums $J_0 \bar{\varphi} e^{-A\bar{\varphi}^{\frac{1}{2}}}$ kā parādīts 1.3. attēlā.

Lai vienkāršotu formulu, izšķir 3 robežas sprieguma vērtībai, zemu spriegumu apgabals ($V \approx 0$), vidēju spriegumu apgabals ($V < \varphi_0/e$) un augstu spriegumu apgabals ($V > \varphi_0/e$). Tā kā darbā strādāts tika tikai vidēju spriegumu apgabalā, tad tālāk aplūkots formulas vienkāršojums tieši šajā gadījumā [17].

Vidēju spriegumu gadījumā formulā (1) lielumus Δs un $\bar{\varphi}$ aizstāj ar attiecīgi $\Delta s = s$ un $\bar{\varphi} = (\varphi - eV/2)$. Aproksimēta integrāļa izmantošana β aprēķinam ievieš apmēram 1% kļūdu, ja



1.3. att. Formulas 1. piktogrāfisks attēlojums, kas parāda strāvas plūsmu starp elektrodiem [17].

$V = \varphi_0/e$, bet lielumiem $V < \varphi_0/e$ šī kļūda strauji samazinās. Ja β izvēlas vienu vienību lielu, tad kļūda eksponentei ir apmēram 6% pie robežgadījuma $V = \varphi_0/e$. Bet tā kā kļūdas vērtība strauji samazinās, ja $V < \varphi_0/e$, un pie $V = 0,75\varphi_0/e$ šī kļūdas vērtība ir tikai 1%, tad β var racionālas aproksimācijas ietvaros tikt pieņemts par 1.

Ja ievieš šīs aproksimācijas, tad izteiksmi (1) var pārrakstīt [17]:

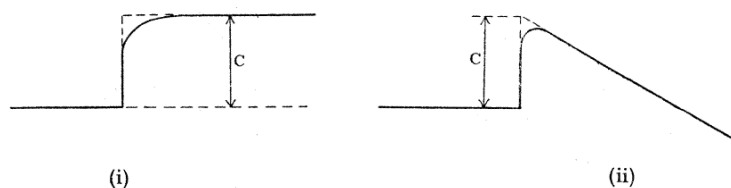
$$J = \frac{e}{2\pi\hbar s^2} \left(\left(\varphi_0 - \frac{eV}{2} \right) e^{-4\pi s \sqrt{\frac{2m(\varphi_0 - \frac{eV}{2})}{\hbar}}} - \left(\varphi_0 + \frac{eV}{2} \right) e^{-4\pi s \sqrt{\frac{2m(\varphi_0 + \frac{eV}{2})}{\hbar}}} \right), \quad (2)$$

kur e – elektrona lādiņš, \hbar – Planka konstante, s – izolatora slāņa biezums, φ_0 – taisnstūra potenciāla barjeras augstums, V – izolatora slānim pieliktais spriegums, m – elektrona masa.

1.2.2. Foulera-Nordheima tunelēšanās (FNT) modelis

Šis modelis apraksta elektronu emisiju intensīvos elektriskos laukos un tajā parādīts, ka elektroni ir spējīgi pārvarēt konkrēta augstuma barjeru, jo tā tiek noliekta intensīva lauka ietekmē. Tipiskie elektriskie lauki, lai notiktu šāda emisija ir $10^7 \sim 10^8$ V/cm [22].

Nordheims [23] savā sākotnējā darbā ir aprēķinājis emisijas koeficientus elektroniem ar zināmu kinētisko enerģiju W pie metāla virsmas, kurai pēkšņi novērojams potenciālās enerģijas pieaugums par lielumu C (skat. 1.4. att. (i)). Foulers tālāk līdzīgi aprēķināja emisijas koeficientus elektroniem, ar doto enerģiju, ja uz tiem darbojas vienmērīgs ārējais lauks, noliecot barjeru tā, ka elektronu potenciālā enerģija izmainās kā parādīts 1.4. attēlā (ii). Abos gadījumos



1.4. att. Potenciālās enerģijas, kas noapaļotas šķietamo spēku efekta ietekmē un pēkšņi palielinās par lielumu C , bez (i) un ar (ii) pieliktu ārējo lauku [19].

stūri būs noapaļoti šķietamo spēku efekta rezultātā (*image effect*) [19]. Lauka emisija var tikt aplūkota kā kvantu tunelēšanās process elektroniem, kas atrodas vadītspējas zonā, caur trīsstūrveida potenciāla barjeru [22]. Potenciāla barjera ir atkarīga no ārējā elektriskā lauka. W ir kinētiskā enerģija elektrona kustībai, kas notiek pa normāli pret metāla virsmu (pārējā kinētiskā enerģija nav svarīga problēmas aprakstam) [19].

Foulers un Nordheims analītiski parādīja, ka elektrons ir spējīgs pārvarēt šādu potenciāla barjeru un tunelēšanās strāvas atkarība no pieliktā lauka ir izsakāma ar relatīvi vienkāršu formulu [19]:

$$I = CF^2 e^{-\alpha/F}, \quad (3)$$

kur I – tunelēšanās strāvas stiprums, F – elektriskais lauks, C un α – konstantes.

Savukārt pārveidota priekš tunelēšanās aprakstīšanas oglekļa kompozītmateriālos tā izskatās sekojoši [24]:

$$I \propto \sum_1^{n_1} v^2 \exp\left(-\frac{8\pi s \sqrt{2m\phi^3}}{2.96ehv}\right), \quad (4)$$

kur I – tunelēšanās strāvas stiprums, v – spriegums, s – izolējošā slāņa veidotās potenciāla barjeras platums, ϕ – potenciāla barjeras augstums, m – elektrona masa, h - Planka konstante, n_1 – aproksimācijas parametrs, kas raksturo vidējo ekvivalento paralēlo strāvas kanālu skaitu [24].

1.3. Elektronu pārlekšanas teorija

Elektronu pārlekšana temperatūras ietekmē var notikt pēc 2 mehānismiem. Pirmais mehānisms dominē pie augstām temperatūrām, kad ir pietiekami liela termiskā enerģija, lai varētu ierosināt elektronus no valences zonas uz vadītspējas zonu, un tādejādi palielinātu elektrisko vadītspēju. Šāda veida procesi aprakstāmi ar Arrēniusa vienādojumu [25]. Otra veida mehānisms ir pazīstams kā mainīga attāluma pārlekšana (*eng. variable range hopping*) (VRH) un to teorētiski aprakstīja Mott un Davis [26] zemām temperatūrām. Zemās temperatūrās, ierosinātie elektroni zaudē savu spēju pārlēkt uz vadītspējas zonu un tā vietā cenšas atrast stāvokli ar sev līdzīgu enerģiju, pārlecot uz tālākām vietām nekā tuvāko kaimiņu pozīcijām, tādejādi paplašinot pieejamo iespējamo elektronu enerģijas līmeņu klāstu, uz kuriem var notikt lēcieni. Teorija sākotnējā izpildījumā bija pielietojama pusvadītāju sistēmām un to nevarēja attiecināt uz polimēru kompozītiem. Modificējot to materiāliem, kas sastāv no izolējošā matricā iekļautām vadošām daļiņām, tā apraksta vadītspējas atkarību no temperatūras nesakārtotās sistēmās – lādiņš pārlec starp divām lokalizētām vietām ar līdzīgām enerģijām, bet kas ir telpiski atdalītas ar izolatora slāni.

1.3.1. Mainīga attāluma pārlekšanas (VRH) modelis

Šis mehānisms ir novērojams pie pietiekami zemām temperatūrām (zem 100 K), kad pārlekšanas distance R_d palielinās, ja samazinās temperatūra. Uz to pirmais norādīja Motts [26], kas savā modelī parāda, ka pie zemām temperatūrām, vadītspēja ir atkarīga no temperatūras

kā $e^{-B/T^{1/4}}$ trīsdimensionālās sistēmās, vai $e^{-B/T^{1/3}}$ divdimensionālās sistēmās (B – konstante). Šajā modelī uzskata, ka kādā pietiekami augstā temperatūrā T elektrons normāli pārlekos uz vietu, kas distances ziņā ir tuvāka par R_d . Motts to dēvē par tuvo attālumu pārlēkšanu. Tas nozīmē, ka elektronam būs pieejamas $4\pi(R_d/a)^3/3$ vietas uz kurām tas var pārlēkt. Normāli tas pārlēktu uz vietu, kurai aktivācijas enerģija ir pēc iespējas zemāka [26], bet pie zemām temperatūrām (zem 100 K) nepieciešams izvērtēt enerģiju atšķirību starp stāvokļiem, kurā elektrons ir vienā vietā un uz kuru tas iespējams pārlēks. Pārlēkšanas varbūtība, izrietot no tā, ir proporcionāla faktoram $e^{-W/k_B T}$, kur W – enerģiju starpība. Varbūtība pārlēcienam starp divām vietām, kas atdalītas ar distanci R_d , apmēram var tikt pieņemta kā [27]:

$$P \sim e^{-2\alpha_c R_d - \left(\frac{W}{k_B T}\right)}, \quad (5)$$

kur α_c tiek noteikts ar viļņu funkciju pārklāšanos starp abām vietām un k_B – Bolcmaņa konstante. Šajā gadījumā pirms eksponentes reizināšanas faktors netiek ņemts vērā. Kā arī tiek pieņemts, ka vadītspēja var tikt novērtēta ar visvarbūtīgāko palēcienu, tas ir, maksimāli palielinot P . Pārveidojot un vienkāršojot formulu (5), var parādīt, ka R_0 , kas ir visvarbūtīgākā pārlēkšanas distance, ir proporcionāla $T^{-1/4}$, kas nozīmē, ka R_0 palielinās, ja T samazinās. Tātad, pēc pieņēmuma, ka vadītspējai būtu jābūt proporcionālai P un iepriekš minēto par R_d , var secināt, ka [27]:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}}, \quad (6)$$

kur σ_0 un T_0 ir konstantes un T_0 tiek dots kā:

$$k_B T_0 = \left(\frac{4}{3}\right)^4 \left(\frac{9}{4\pi} \frac{(2\alpha_c)^3}{G(\epsilon_F)}\right), \quad (7)$$

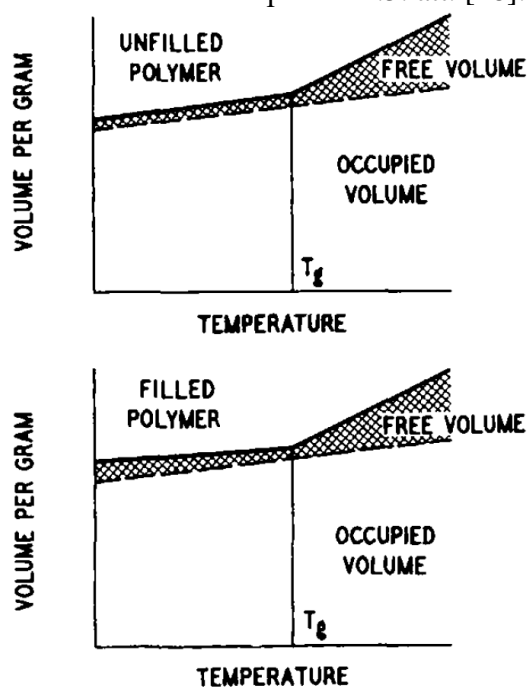
šeit $G(\epsilon_F)$ – enerģētisko stāvokļu blīvums tilpuma vienībā pie Fermi enerģijas. Vadītspējas atkarības formula (6) raksturo mainīga attāluma pārlēkšanu pie zemām temperatūrām (zem 100 K). Tā ir spēkā, ja R_0 ir lielāks par vidējo distanci starp pārlēkšanas vietām [27]. No formulas (6) aprakstītās sakarības var secināt, ka līdz ar temperatūras samazināšanos, palielinās elektrona pārlēkšanas vidējā distance. Ko var skaidrot ar faktu, lai varētu notikt elektrona pārlēkšana, nepieciešama vieta ar enerģiju, kas pēc lieluma ir tuva izejas vietas $k_B T$ enerģijai, un šādas enerģijas atrašanās varbūtība līdz ar distanci palielinās. [27].

1.4. Polimērs-pildviela mijiedarbība

Aplūkojot termisko izplešanos butadiēna-stirola kopolimēra kompozītā, kas pildīts ar augstas struktūras (CB_a) un zemas struktūras (CB_z) oglekļa nanodaļiņām, var iegūt secinājumus par polimēra-daļiņu mijiedarbību temperatūras ietekmē. Šajā pētījumā parādīts, ka stiklošanās temperatūra neietek ietekmēta atkarībā no CB_z pildījuma pakāpes un uz katriem pievienotiem 10 phr CB_a , stiklošanās temperatūra palielinās tikai par 0,2 °C. Polimēra matricas īpatnējā tilpuma atvasinājums no temperatūras (turpmāk nodaļā “izplešanās koeficients”) superelastīgajā fāzē atkarībā no pievienotās pildvielas daudzuma īpaši netika ietekmēts, bet ievērojami samazinājās līdz ar pildvielas koncentrācijas pieaugumu stiklveida stāvoklī. Šis

norāda, ka superelastīgajā stāvoklī brīvā tilpuma apjoms netiek ietekmēts ar pildvielas klātbūtni, bet tas palielinās līdz ar temperatūras pazemināšanos pie temperatūrām zem stiklošanās temperatūras. Ko var skaidrot, ka pazeminot temperatūru zem matricas stiklošanās temperatūras, matricā ap daļiņām veidojas mehāniskie spriegumi, kas rodas, jo pastāv atšķirība starp pildvielas un polimēra lineārās termiskās izplešanās koeficientiem. Šo spriegumu ietekmē matrica nevar sarauties atbilstoši sasniegtajai zemākajai temperatūrai, bet tā paliek “iesaldēta” izplestā stāvoklī, jo stiklveida stāvoklī šie spriegumi nespēj relaksēties. Tā kā superelastīgajā stāvoklī pildvielas koncentrācijas izmaiņa neietekmē stiklošanās temperatūru un izplešanās koeficientu, var secināt, ka segmentu kustīgums maz ietekmējas no polimēru segmentu adsorbcijas uz CB daļiņu virsmas. Pieticīgs aptuvenš novērtējums norāda, ka segmentu kustīguma ierobežojošais efekts pildvielas daļiņu tuvumā ir iespējams tikai 30 Å slānī ap daļiņu [28].

Nepildītā polimērā termiskās izplešanās brīvais tilpums $\Delta\beta$ ir starpība starp īpatnējā tilpuma atvasinājumu no temperatūras polimēram superelastīgajā stāvoklī β_r un polimēram stiklveida stāvoklī β_g . Tā kā līdz ar CB koncentrācijas pieaugumu, palielinās termiskās izplešanās brīvā tilpuma skaitliskā vērtība, iespējams izdarīt maldīgu secinājumu, ka CB ievērojami iedarbojas uz rezultējošo brīvo tilpumu un līdz ar to ķēžu kustīgumu. Tomēr eksperimentā novērotais norāda pret šādu interpretāciju: izplešanās koeficients superelastīgajā stāvoklī neietekmējas no CB koncentrācijas, termiskās izplešanās brīvā tilpuma palielinājums ($\Delta\beta$) veidojas tikai no samazinājuma īpatnējā tilpuma atvasinājumam no temperatūras, kas novērojams polimēram stiklveida stāvoklī (β_g). Tā kā pildviela nevar ietekmēt polimēra aizņemto tilpumu, tad virs T_g brīvā tilpuma palielinājumam jābūt vienādam gan pildītā, gan nepildītā sistēmā (neņemot vērā nelielās T_g izmaiņas, kas rodas pievienojot pildvielu). No tā izriet, ka vienīgais veids kopējā brīvā tilpuma pieaugumam, ko novēro pildītā sistēmā, ir brīvā tilpuma pieaugums zem T_g , līdz ar temperatūras samazināšanos. To shematiski parāda 1.5. att. [28].



1.5. att. Nepildīta un pildīta polimēra kompozīta brīvā tilpuma izmaiņas shematisks attēlojums. (T_g mazo izmaiņu pildvielas ietekmē šeit neņem vērā) [28].

Iespējamais mehānisms anomālajam brīvā tilpuma pieaugumam pildītā polimēra sistēmā ir skaidrojams ar to, ka polimēra lineārais termiskās izplešanās koeficients gan superelastīgajā, gan stiklveida stāvoklī ir ievērojami lielāks nekā pildvielai un atdzesējot pildītu kompozītu zem T_g , matricā ap CB daļiņām radīsies mehāniskie spriegumi. Līdz T_g šie spriegumi ir spējīgi relaksēties, jo nevulkanizēts polimērs ir spējīgs pakļauties superelastīgajai un tecēšanas deformācijai. Virs T_g , šķērssaistītā polimēra kompozītā nenotiks tecēšanas deformācija, bet šie spriegumi būs mazi, savukārt temperatūrai samazinoties zem T_g , šie spriegumi palielinās, jo tiem nav iespējas relaksēties. Polimēra slānis tieši ap daļiņu ir biaksiāli nospriegots un tā kā Puasona koeficients polimēriem stiklveida stāvoklī ir mazāks par $\frac{1}{2}$, tad izplešanās būs lielāka līdz ar temperatūras samazināšanos zem T_g . Pretēji polimēra termiskajam sarukumam, ja samazinās temperatūra, šis izplešanās efekts samazina lineāro termisko izplešanos un tāpēc šķietami palielinās brīvais tilpums [28].

Summāri, segmentu mobilitāte ar oglekļa nanodaļiņām pildītā polimēra kompozītā netiek īpaši ietekmēta ar polimēra ķēdes segmenta adsorbciju uz pildvielas daļiņu virsmas. Šeit gan jāpiemin, ka brīvā tilpuma palielināšanās un lineārā viskoelastība ir fenomeni, kas sevī ietver ļoti mazas deformācijas, bet pildvielas armējuma efekti, ko novēro polimēru kompozītos, ir makroskopiskas īpašības, kuras necīgi ietekmēs šāds plāna polimēra slāņa stingrības pieaugums pildvielas daļiņas virsmas tuvumā [28].

Citā pētījumā, izmantojot kodolmagnētiskās rezonanses spektroskopiju un spins-spins relaksācijas laikus, ar CB pildītā polimērā, rezultāti uzrāda, ka segmentu kustīgums ir “iesaldēts”, salīdzinot ar makromolekulu kustībām nepildītā polimērā. Polimēra kompozītā ir vismaz divi molekulārās kustības reģioni, “iesaldētais” reģions, kas potenciāli ir apgabals, kas ir tieši CB daļiņu tuvumā, un vidējas mobilitātes reģions, kurā polimēra ķēdes segmentu mobilitāte, salīdzinot ar “iesaldēto” reģionu, ir brīva, bet salīdzinot ar kustībām nepildītā polimērā – ierobežota. Pēc šiem datiem sanāk, ka “iesaldētā” slāņa biezums ap CB daļiņām ir tikai apmēram 5 Å [29].

1.4.1. Maksvela-Vāgnera starpfāžu polarizācijas efekts

Maksvela-Vāgnera efekts ir iemesls lādiņu uzkrāšanai uz 2 materiālu robežvirsmas, jo šiem materiāliem ir atšķirīgi lādiņnesēju relaksācijas laiki. Makroskopiski, materiālu elektriskās īpašības raksturo ar diviem fizikāliem lielumiem, dielektrisko konstanti ϵ un vadītspēju σ . Šo parametru attiecība $\tau = \epsilon/\sigma$ ir relaksācijas laiks, kas apraksta papildus pievadīto lādiņnesēju izkliedes laiku materiālā. Apmēram pēc šī laika, lādiņi ir izkliedēti un novērojams stabils stāvoklis. Tātad, relaksācijas laiks nosaka materiālu elektriskās īpašības lādiņnesēju transporta jomā. Lādiņu uzkrāšanās ir atļauta uz divu materiālu robežvirsmas, ja starp tiem ir dažādi lādiņnesēju relaksācijas laiki. Ja caur robežvirsmu plūst strāva, uz šīs robežvirsmas uzkrājas lādiņi. Tas ir Maksvela-Vāgnera efekts, kas ir iespējams uz visa veida divu materiālu robežvirsmām [30].

2. TEMPERATŪRAS PRETESTĪBAS KOEFICIENTI

2.1. Ievads

Vispārēji tiek uzskatīts, ka pozitīvā temperatūras pretestības koeficienta (PTC) efektu izraisa elektrovadošo kanālu sabrukšana, kompozītu sildot. Ir izvirzītas vairākas teorijas, kas apraksta pretestības nelineāro palielināšanos līdz ar temperatūras kāpumu, piemēram, termiskās izplešanās modelis [31], elektronu tunelēšanās modelis [32,33], daļiņu migrācijas modelis [34–37] un iekšējo spriegumu modelis [38]. Neskatoties uz to, šīs teorijas vēl joprojām nav pilnīgas un nespēj kārtīgi izskaidrot visus eksperimentālos rezultātus.

Pārsvarā negatīvais temperatūras pretestības koeficients (NTC) ir nevēlams efekts un tā galvenie iestāšanās faktori ir matricas kušana un pildvielas daļiņu pārkārtošanās jaunos elektrovadošos kanālos [39]. Tā kā šis efekts ir nevēlams, lielākā daļa pētījumu cenšas to novērst – vai nu ar vairākkārtēju kompozītu šķērssaistīšanu, iegūstot dubultu PTC efektu [40], vai arī kombinējot abu efektu kompozītus un izveidojot nulles-temperatūras pretestības koeficienta (TPK) materiālu [41].

2.2. Pozitīvais temperatūras pretestības koeficients

2.2.1. Termiskās izplešanās un elektrovadošo kanālu sabrukšanas teorija

Kolers pirmais 1961. gadā ierosināja, ka PTC mehānisms ir funkcija no matricas un pildvielas termiskās izplešanās koeficienta starpības un patentēja savu izgudroto pretestības elementu [31]. Straujā izplešanās, kas novērojama matricas kušanas temperatūras apgabalā, noved pie elektrovadošo kanālu tīkla sagrūšanas, kas izpaužas straujā pretestības pieaugumā. Tomēr šis modelis nespēja izskaidrot straujo pretestības kritumu temperatūrās, kas ir virs kušanas temperatūras (T_k), tā saukto NTC efektu, ja matrica turpina izplesties ar pieaugošu temperatūru.

2.2.2. Tunelstrāvu mehānisms

Ohe un Natio ierosina, ka PTC fenomens nevar tikt izskaidrots ar attāluma palielināšanos starp pildvielas daļiņām, ko izraisa polimēra termiskā izplešanās, bet gan ar to, ka pie zemām temperatūrām starp-daļiņu attālumu izmēru sadalījums ir salīdzinoši viendabīgs un ka pats attālums ir pietiekami mazs, lai elektronu tunelēšanās (turpmāk vienkārši “tunelēšanās”) notiktu plašā apjomā. [32]. Palielinātās temperatūrās tiek uzskatīts, ka šis attālumu izmēru sadalījums termiskās izplešanās dēļ paliek nejaušs un, lai arī vidējais starp-daļiņu attālums netiek īpaši izmainīts, pietiekams skaits ar attālumiem stipri pārsniedz to, kurā var notikt tunelēšanās. Tas nozīmē, ka daudzi elektrovadošie kanāli vairs nespēj nodrošināt tunelstrāvu plūsmu, kas noved pie palielinātas materiāla elektriskās pretestības. Šī teorija ir ļoti eleganta tikai nav doti iemesli, kāpēc lai attālumu sadalījums paliktu nejaušāks. Šajā modelī netika skaidrota matricas kušanas

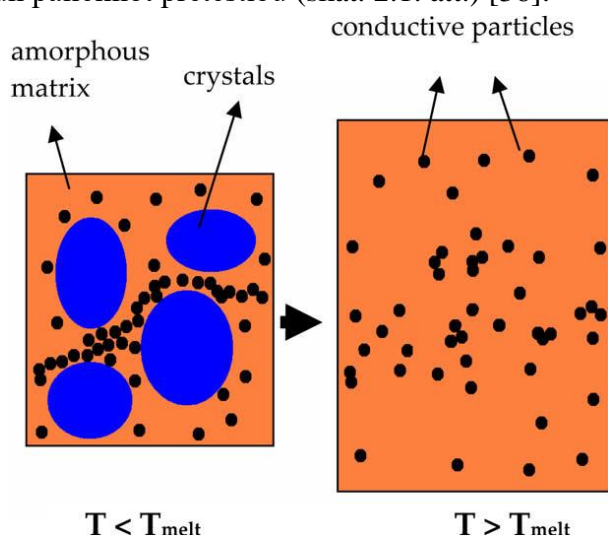
temperatūras ietekme uz PTC efektu, kā arī NTC efekts, kas novērojams parasti tūlīt virs matricas kušanas temperatūras.

Majers modificēja tunelēšanās mehānismu, ņemot vērā kristāliskuma pakāpes izmaiņas [33]. Viņš piedāvāja ideju, ka elektrovadošās daļiņas atrodas tikai amorfajos reģionos, kurus savstarpēji atdala kristāliski reģioni, un parāda, ka vienas ķīmiskās struktūras polimērs (polibutadiēns) ar kristāliskiem apgabaliem ir vairāk elektrovadošs nekā polimērs ar amorfām reģioniem pie vienas un tās pašas elektrovadošo daļiņu pildījuma pakāpes. Viņa piedāvājumā novērojamā pretestības palielināšanās kušanas temperatūras tuvumā ir kristālisko reģionu kušanas dēļ. Viņš arī piedāvāja, ka NTC efekts skaidrojams ar jaunu elektrovadošo kanālu veidošanos CB daļiņām migrējot pa izkusušo matricu, ja polimēra temperatūra ir virs kušanas temperatūras. Tomēr apstiprināts skaidrojums kristāliskuma izmaiņām uz NTC efektu netika dots.

2.2.3. Pildvielas daļiņu migrācijas un aglomerācijas mehānisms

Klāsons ar kolēģiem skaidroja PTC un NTC efektus ar oglekļa agregātu un aglomerātu struktūras izmaiņām līdz ar temperatūru [34]. Lai arī viņi piedāvāja, ka NTC efekts ir skaidrojams ar jaunu kanālu veidošanos, šis process sīkāk netika paskaidrots. Voets ar kolēģiem PTC efektu skaidro ar CB daļiņu veidotā tīkla deaglomerizāciju, ko izraisa pastiprinātā Brauna kustība polimērā, kas sasildīts līdz kušanas temperatūrai [35].

Sedat Gunes ar kolēģiem PTC efektu skaidro ar CB migrāciju uz izkusušajiem kristāliskajiem apgabaliem, kuros iepriekš nebija CB daļiņas, tādējādi “atšķaidot” CB koncentrāciju matricā un palielinot pretestību (skat. 2.1. att.) [36].



2.1. att. Shematisks attēlojums polimēra kristāliskās fāzes kušanai un PTC efekta rašanai. Izkausējot polimēra kristāliskajai fāzei CB daļiņas migrē uz izkusušo daļu, kur iepriekš nebija CB daļiņas, tādā veidā palielinās pretestība, jo samazinās koncentrācija CB daļiņām amorfajā fāzē [36].

Allak H. K. izstrādāja modeli, kas ir nedaudz atšķirīgs no Majera piedāvātā modeļa. Majera modelī elektrovadītspēja galvenokārt tiek nodrošināta tunelēšanās ceļā caur plāniem kristalītiem (300 Å). Allak H. K. modelī nevadošie kristalīti atrodas elektrovadošo daļiņu un amorfās polimēra matricas maisījumā, kas ir vadošs, jo daļiņu koncentrācija ir virs perkolācijas sliekšņa – vadītspēja ir omiskā vadītspēja, nevis tunelēšanās. Amorfe reģioni ir pieņemti, ka

veido nepārtrauktu tīklu ap kristāliskajiem reģioniem. Palielinoties temperatūrai līdz T_k , kristāliskie reģioni kūst, paliek amorfi un termiski strauji izplešas. Rezultātā izolatoru reģioni, kas izplešas, "atslēdz" elektrovadošos amorfos kanālus, tādējādi palielinot pretestību. Savukārt virs kušanas temperatūras, polimērs kļūst viskozi tekošs un CB daļiņas migrē uz jaunizveidotajiem amorfajiem reģioniem, kas var novest pie elektrovadošo kanālu atjaunošanās. Tādā veidā tiek skaidrots NTC efekts [37].

2.2.4. Iekšējo mehānisko spriegumu mehānisms

Šajā modelī tiek ņemti vērā iekšējie mehāniskie spriegumi, kas veidojas šķērssaistot termoreaktīvu matricu vai atdzesējot termoplastisku matricu [38]. Galvenā ideja tika izstrādāta metāla nanodaļiņām. Radušies iekšējie mehāniskie spriegumi palielina spiedienu starp blakus esošām daļiņām, tādā veidā palielinot kontakt-spiedienu starp blakus esošām daļiņām un samazinot kontakt-pretestību. Tāpēc iekšējie mehāniskie spriegumi, kas veidojas polimēra matricai sarūkot, termiski izplešoties vai ar ārēju mehānisku iedarbību, spēlē lielu lomu kompozītu vadāmībā. Pārstrādes procesā novērojamā matricas saraušanās var inducēt lielus iekšējos spriegumus. Šis samazina pretestību starp agregātiem. Lielā elektriskās pretestības izmaiņa kompozītam sasilstot, tiek izraisīta relaksējot šos iekšējos spriegumus – samazinās kontakt-spiediens starp daļiņām un izmainās attālums starp tām. Polimērs un elektrovadošās daļiņas ir ciešā sakārtojumā ar tiešiem kontaktiem starp blakusesošām daļiņām, veidojot elektrovadošo kanālu tīklu caur kompozītu. Polimēru sildot, tas izplešas daudz vairāk nekā pašas daļiņas – kontakt-spiediens starp blakus esošām daļiņām samazinās un pieaug kompozīta pretestība [38].

2.3. Negatīvais temperatūras pretestības koeficients

Vispārēji tiek pieņemts, ka NTC efekts saistīts ar pildvielas daļiņu aglomerāciju izkusušajā matricā. Izkusušās polimēra matricas viskozitāte samazinās līdz ar temperatūras pieaugumu. Pildvielas daļiņu aglomerācija veicina jaunu elektrovadošu kanālu veidošanos, kas rezultē NTC efektā [39].

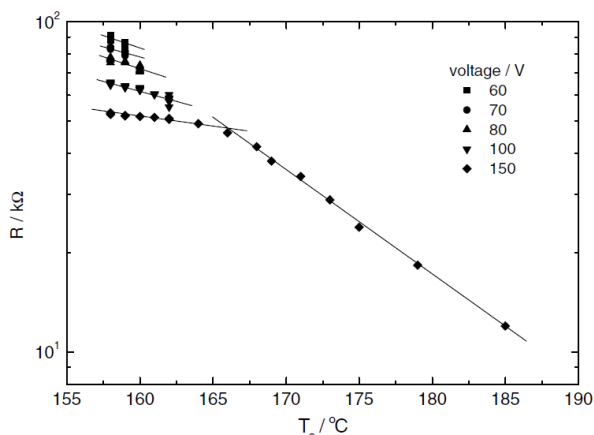
2.3.1. Elektriskā lauka inducēts NTC

Elektriskā lauka inducēts NTC efekts tiek galvenokārt radīts Džoula sildīšanas rezultātā, veidojoties papildus elektrovadošiem kanāliem, kas savukārt palielina temperatūru (jo samazinās pretestība) un cikls atkārtojas. Lai smalkāk izpētītu NTC un tā novēršanas veidus, PE-CB kompozīts aplūkots virs kušanas temperatūras apstākļos [39].

HDPE-CB (0,082 tilpuma frakcija ar CB) taisnstūrveida paraugam, kam abās plaknēs piekausēti vara sieta elektrodu, aplūkota pieliktā sprieguma ietekme uz vadītspēju NTC reģionā. Mērījumu laikā paraugs atrodas termoskapī 158 °C temperatūrā un ir iestiprināts vados, kas pievienoti vara sieta elektrodiem [39].

Pieliktajos spriegumos līdz 100 V paraugs pēc kāda laika sasniedz līdzsvara stāvokļa strāvas stiprumu un minimāli sasilst, jo pie šādiem spriegumiem notiek neliela Džoula siltuma

izdalīšanās. Sākot ar 150 V, līdzsvara stāvoklis strāvai un temperatūrai netiek sasniegts, jo izdalītais Džoula siltums ir tik liels, ka notiek neatgriezeniska parauga termiskā destrukcija - kompozīta elektriskā pretestība strauji un neatgriezeniski krītas. To var novērot 2.2. attēlā, kur pie 150 V pieliktā sprieguma un 158 °C apkārtējās vides temperatūras, parauga pretestība strauji samazinās, bet parauga virsmas temperatūra strauji palielinās [39]. Augstais spriegums izraisa spēcīgu elektronu tunelēšanos vai pārlēkšanu starp blakus esošām CB daļiņām, kas savukārt izraisa lokālu pārkaršanu un secīgu parauga termisko destrukciju pa elektriskā lauka virzienu. Parauga termiskās destrukcijas rezultātā matricas kausējumā var veidoties lauka virzienā sakārtoti elektrovadošie kanāli no CB agregātiem.



2.2. att. PE-CB kompozīta pretestība atkarībā no temperatūras pie parauga virsmas un pieliktā sprieguma (temperatūra 158°C). Novilktais nepārtrauktās līnijas tikai palīdz saprast tendences [39].

Polimēra un elektrovadošu daļiņu kompozītā sākotnēji nevadošs kanāls (daļiņas, kas atdalītas ar plānu polimēra (izolatora) slāni) var palikt elektrovadošs, ja notiek kritiskā lokālā elektriskā lauka pastiprināta tunelēšanās vai pārlēkšana [42].

Pie spriegumiem, kas mazāki par 26 V, lineārā vadītspēja ir saistīta ar elektrona tunelēšanās potenciāla lielumu un tunelēšanās barjeras platumu. Ja spriegums mazāks par 26 V vadītspēja ir saistīta ar elektronu tunelēšanos caur izolējošam slānim [39].

Pie augstiem spriegumiem, ja iekšējā tuneļa lauka intensitāte ir lielāka par 10^9 V/cm, var notikt tā saucamā aukstā emisija, kas veido jaunus ceļus [18,43]. Ja pieliktais spriegums ir pietiekami augsts $U > 26$ V, aukstās emisijas rezultātā veidojas jauni ceļi cauri dielektriskajam slānim, kā rezultātā rodas nelinearitāte elektriskajā vadītspējā [39].

Šāds aukstas emisijas un daļiņu aglomerēšanās rezultātā radīto papildus elektrovadošo kanālu efekts pārspēj termiskās izplešanās izraisītos elektrovadošā tīkla sabrukšanas efektus.

2.3.2. Polāras matricas radīts NTC

Polivinilhlorīds ir polāra matrica un tā kompozītiem ar oglekļa kvēpu nanodaļiņām PVC-CB novērojams negatīvais temperatūras pretestības koeficients (NTC). Kamēr temperatūra ir zem 160 °C, pretestība samazinās lineāri (logaritmiski) līdz ar temperatūru, bet virs 160 °C novērojams straujš pretestības izmaiņas kritums. Pētījumā tiek izvērtēti 3 iespējamie izraisīšanas faktori [44]:

1) PVC ir polārs polimērs ar stipri elektronegatīvu -Cl grupu. Kad CB daļiņas ir iejauktas matricā, uz CB virsmas esošās polārās grupas adsorbē -Cl elektrostatisko spēku ietekmē. Šādā gadījumā CB daļiņu elektriski aktīvā virsma ir “iesaldētā stāvoklī”, līdz ar ko samazinās tunelēšanās efekta varbūtība un novērojamas mazas tunelēstrāvas. Palielinot temperatūru, “iesaldētie elektroni” lēnām absorbē enerģiju un, pārsniedzot 160 °C, absorbētā enerģija ir pietiekami spēcīga, lai atbrīvotu lielu apjomu “iesaldēto elektronu” un radītu tunelēstrāvu pieaugumu, kas rezultātā strauji samazina makroskopisko pretestību.

2) Šādos kompozītos pretestību veido CB iekšējā pretestība un daļiņu kontaktpretestība. Tā kā kontaktpretestība ir stipri lielāka nekā paša CB pretestība, tad tā ir galvenā, kas jāņem vērā, aprēķinot kopējo pretestību. Šajā gadījumā kontaktpretestība sevī ietver gan pretestību daļiņām saskaroties, gan pretestību izolācijas slānim starp daļiņām.

3) PVC ir zema kristāliskuma pakāpe un tā ķēžu aktivitāte pakāpeniski palielinās līdz ar temperatūru, bet viskozitāte samazinās, tāpēc CB daļiņas palielinātās mobilitātes dēļ aglomerējas ķēdē. Temperatūrā virs 160 °C aglomerācija ir ievērojami palielināta un izveidojas labāks elektrovadošais tīkls.

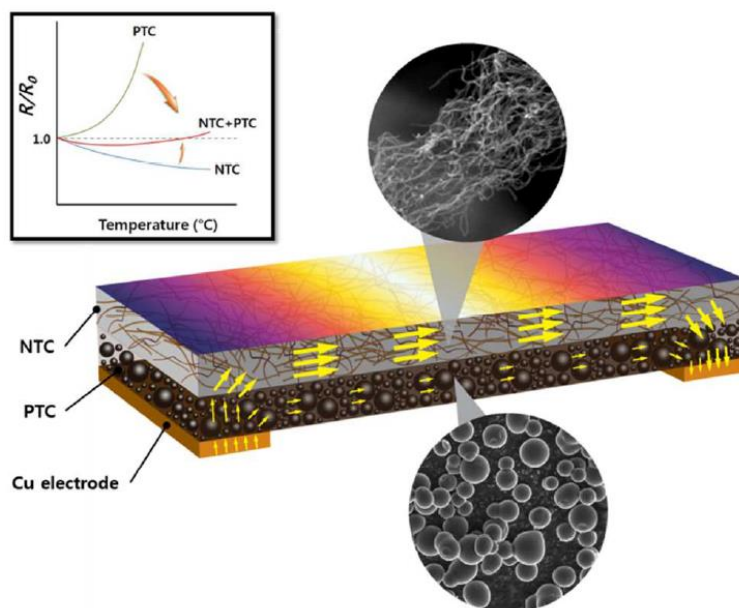
Šajā gadījumā polivinilhlorīds, kā polāra matrica spēj ietekmēt lādiņnesēju kustības ātrumu un “iesaldēt” vai “atbrīvot” lādiņnesējus tādejādi samazinot vai palielinot vadītspēju [44].

2.3.3. NTC novēršana - divkārši šķērssaistīta kompozīta metode

Lai izslēgtu NTC efektu PE-CB kompozītiem temperatūrās, kas pārsniedz polimēra matricas kušanas temperatūru, izstrādāta divkārši šķērssaistīta kompozīta metode. Sākumā HDPE tiek sajaukts ar CB elektrovadošajām daļiņām un šķērssaistīts, formēts un samalts smalkā pulverī. Tālāk šo pulveri izmanto kā elektrovadošo pildvielu polipropilēna (PP) polimēra matricā, abus sajauc, formē un arī šķērssaista. Šādā veidā iegūtā kompozīta pretestības atkarība no temperatūras uzrāda dubulto PTC efektu – pie abu polimēra matricu kušanas temperatūrām pretestība strauji palielinās, bet nav novērojams NTC efekts, ja temperatūra turpina palielināties [40].

2.4. Nulles temperatūras pretestības koeficients

Ja savieno divus kompozītus ar savstarpēji pretējiem temperatūras pretestības koeficientiem, iespējams iegūt nulles temperatūras pretestības koeficienta materiālu. Materiāls sastāv no diviem pretēji strādājošiem polidimetilsiloksāna (PDMS) kompozītu slāņiem, kas parādīti 2.3. attēlā – uz MWCNT bāzēta kompozīta, kam piemīt NTC un CB bāzēta kompozīta, kam piemīt PTC. Iekārtas darbība balstās uz to, ka augstākās pretestības slānis, kas kontrolē strāvas stiprumu, ko pievada mazākās pretestības slānim, ir savienots ar Cu elektrodiem un tam piemīt PTC. Virs PTC slāņa ir NTC slānis, kas ir ar mazāko pretestības izmaiņu, un tas ir galvenais strāvas vadīšanas slānis. No Cu elektrodiem strāva plūst caur limitējošo PTC slāni uz galveno vadošo NTC slāni, tad atkal caur PTC slāni uz pretējo Cu elektrodu. Dominējošā pretestības izmaiņa abos slāņos notiek tieši sākumā, līdz 50 °C sasilšanai, bet kopumā



2.3. att. Shematisks attēls, kas parāda divu slāņu materiālu ar nulles TPK. Tas sastāv no PDMS-CB apakšējā PTC slāņa, PDMS-CNT augšējā NTC slāņa un vara elektrodēm, kas ir tiešā kontaktā ar PTC slāni. Mazais grafiks parāda temperatūras pretestības koeficienta kompensēšanas materiāla darbības principu [41].

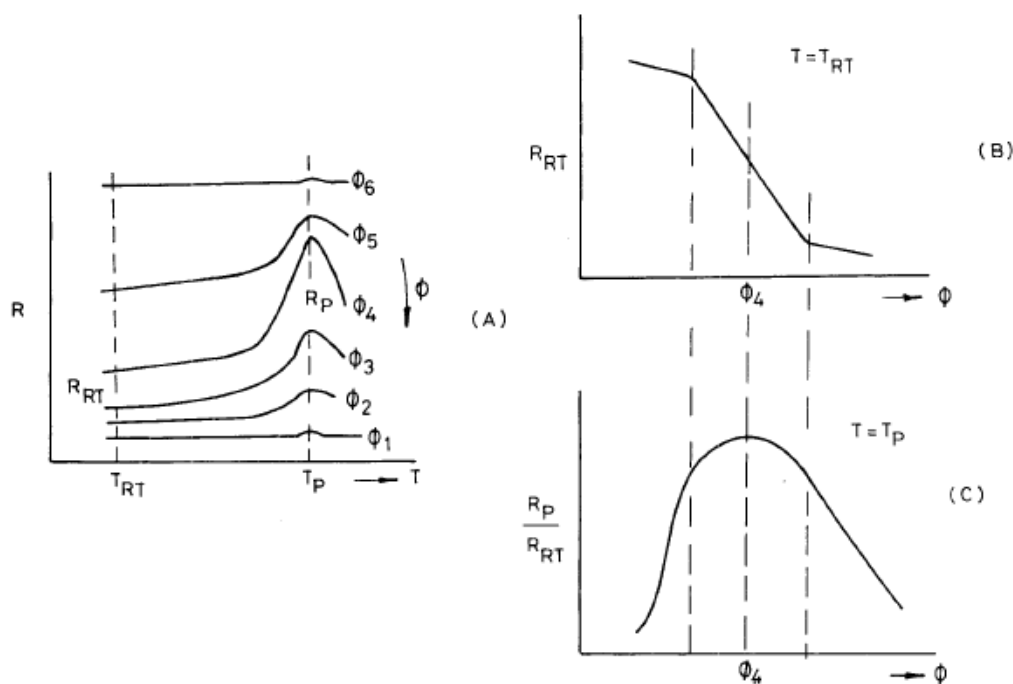
pieklājīgu nulles temperatūras pretestības efektu šāds kompozīts uzrāda līdz pat 200 °C. Šādu efektu var iegūt tikai uzmanīgi kontrolējot abu slāņu biezuma attiecību [41].

2.5. Kopsavilkums un pašreiz pieņemtā teorija

Saskaņā ar perkolācijas teoriju un aprakstītajām PTC teorijām, polimēra nanokompozītu PTC efekts ir stipri saistīts ar pildījuma pakāpi un daļiņu izkliedi matricā (skat. 2.4. att.) [45]. PTC intensitātes maksimuma punkts ir pildvielas koncentrācijām, kas atrodas perkolācijas sliekšņa rajonā. To skaidro ar elektrovadošo daļiņu aglomerēšanos kompozītos. Palielinot pildvielas daudzumu, palielinās aglomerātu izmēri un skaits, un pie kritiskās pildvielas koncentrācijas veidojas nepārtraukts aglomerātu tīkls, kas iesaistās kompozīta vadāmības nodrošināšanā. Aglomerātu tīklu veidojošie agregāti ir savstarpēji vāji saistīti un šis tīkls ir viegli izjaucams, piemēram, matricas termiskās izplešanās ietekmē, rezultātā kompozīts paliek dielektrisks. Tāpēc vislielākais PTC efekts ir novērojams tieši perkolācijas sliekšņa rajonā vai nedaudz virs tā, kur pildvielas sastāvs nav stipri liels.

Kopumā, tā kā visas iepriekš aprakstītās teorijas nevar eksperimentāli novērot, ir grūti pierādīt skaidru efekta izskaidrojumu, tāpēc lielākā daļa mehānismu vēl joprojām ir apstrīdami.

Lai arī nav viena konkrēta mehānisma, kas apraksta PTC un NTC efektus, visi modeļi lielākā vai mazākā mērā par ietekmējošo pamatparādību pieņem termisko izplešanos, kas novērojama atšķirīgos apjomos matricai un pildvielai. Paskaidrojums, kas balstīts uz tunelēšanās efektu, ir visplašāk pieņemtais. Saskaņā ar šo mehānismu, elektroni pārvar plānus izolējošās matricas slāņšus, kas veidojas starp blakus esošām CB daļiņām, agregātiem un aglomerātiem, elektronu tunelēšanās rezultātā. Straujā izplešanās temperatūrās, kas tuvas matricas kušanas temperatūrai, palielina šos attālumus starp CB daļiņām, tādā veidā samazinot elektronu tunelēšanās varbūtību. Attiecīgi NTC efekts tiek skaidrots ar elektrovadošo daļiņu



2.4. att. Shematisks attēlojums pretestības-temperatūras līknēm atkarībā no elektrovadošās pildvielas koncentrācijas Φ (A), istabas temperatūras pretestības – pildvielas koncentrācijas (Φ) līkne (B) un PTC intensitātes (attiecība starp maksimālo pretestību augstākajā PTC efekta punktā un istabas temperatūras pretestību)- pildvielas koncentrācijas (Φ) līkne (C) [45].

reaglomerizāciju polimēra kausējumā, tādā veidā atjaunojot daļu no elektrovadošajiem kanāliem. Lai mazinātu nevēlamo NTC efektu, polimēru kompozītu var šķērssaistīt vai veidot vairāku slāņu sistēmas ar dažādiem temperatūras pretestības koeficientiem.

3. HLOORPRĒNA GUMIJA

Hloroprēna gumija (CR) (zināma arī kā neoprēns) ir emulsijas polimērs, ko veido no 2-hlorbuta-1,3-diēna. Tas var tikt izgatavots kā monolīts bloks, lateksa formā vai kā putas. Dažādi polihloroprēna veidi ir ar tendenci kristalizēties, ja tos deformē, C-Cl saišu veidotā dipola dēļ, kas pastiprina starpsaišu mijiedarbību un veicina kristalizāciju. CR ir polāra daba, ko nodrošina Cl atoms, tāpēc tam piemīt daudzas vērtīgas īpašības, piemēram, laba mehāniskā izturība, lieliska noturība pret ozonu, apkārtējo vidi, novecošanu, ķīmiskām vielām, laba aizsardzība pret eļļām un degvielām, kā arī tam piemīt adhēzijas īpašības un zema uzliesmojamība. Tāpēc CR plaši pielieto elektrisko vadu, kabeļu un apvalku izolāciju izgatavošanā. Polāro grupu klātbūtne uz polimēra ķēdes skeleta palielina CR matricas dielektrisko konstanti. CR ar lielāku dielektrisko caurlaidību (dielektrisko konstanti) nodrošina labāku mikroviļņu absorbciju un efektīvāku ekranēšanu no elektromagnētiskās interferences nekā nepolāri elastomēri [46,47].

Hlora atoms, kas pievienojas katram ceturtajam oglekļa atomam CR skeleta ķēdē neizraisa molekulā telpiskā izkārtojuma ierobežojumus. Ūdeņraža atoma trūkums pie dubultsaites oglekļa atoma CR ķēdē samazina telpiskā izkārtojuma ierobežotību tieši saistītajai σ -saites rotācijai, kas palielina kopējo ķēdes kustīgumu un padara to lokanu [47].

3.1. Vadītspējas atkarība no temperatūras

3.1.1. Tīra CR matrica

Aplūkojot tīras CR matricas strāvas stipruma atkarību no apkārtējās vides temperatūras, ja paraugam pieliek 100V spriegumu, nešķērssaistītas matricas gadījumā literatūrā parādīts [48], ka strāvas stiprums laika gaitā samazinās. Savukārt pēc konkrēta laika, mainot pieliktā sprieguma polaritāti, tiek novērots strāvas stipruma maksimums, kas saistīts ar lādiņnesēju mobilitāti (μ). Jo lielāka apkārtējās vides temperatūra, jo iegūtais pīķis ir intensīvāks. No tā izriet, ka vadāmība semi-kristāliskā CR matricā tiek nodrošināta galvenokārt ar jonu vadītspējas mehānismu [48]. Gan vulkanizētiem, gan nevulkanizētiem paraugiem lādiņnesēju mobilitāte palielinās līdz ar temperatūras palielināšanos, bet vulkanizētiem paraugiem tā pie temperatūrām virs 400 K paliek neatkarīga no temperatūras. Iegūtais strāvas stiprums ir atkarīgs no laika, ko skaidro ar diviem faktoriem – efektīvā mobilo jonu blīvuma samazinājumu, jo tie nonāk pie pretējā elektroda, un efektīvā elektriskā lauka samazinājumu parauga tilpumā, jo novērojama telpiskā lādiņa ietekme, joniem dreifējot uz elektrodiem [48,49]. Ķīmiska šķērssaistīšana palielina piejaukumu apjomu, jo tiek sarautas C-Cl saites, kas atbrīvo hlora atomus. Piemēram, atbrīvotie Cl atomi var mijiedarboties ar ZnO un palielināt piejaukumu ($ZnCl_2$) apjomu, kas palīdz palielināt elektrisko vadītspēju [48]. Gan šķērssaistītas, gan nešķērssaistītas CR matricas vadītspējas atkarība no temperatūras ir augoša – palielinoties temperatūrai, vadītspēja palielinās. Šāda tendence ir novērojama arī nepolāru polimēru matricām, piemēram polietilēnam, tikai ar mazāku pretestības izmaiņas amplitūdu [50].

3.1.2. CR-CB kompozīti

Polimēru kompozītu vadītspējas atkarība no temperatūras var stipri atšķirties no tīras matricas īpašībām. CR-CB kompozītu vadāmība ir stipri atkarīga no daļiņu izmēra, virsmas laukuma, struktūras un daļiņu izkliedes polimēra matricā. Papildus šīm lietām arī termiskā izplešanās spēlē lielu lomu vadītspējas mehānismā.

Teorija par elektronu pārnesei procesiem kompozītos, kas pildīti ar elektrovadošām daļiņām, ir galvenokārt balstīta uz lādiņu tunelēšanos starp vadošajām daļiņām. Termiskā izplešanās maina tikai attālumu starp daļiņām, kas uz tunelēšanās varbūtības samazināšanās bāzes, samazina elektrisko vadāmību pie palielinātas temperatūras, bet lādiņnesēju kustības ātrums palielinās līdz ar temperatūru [51].

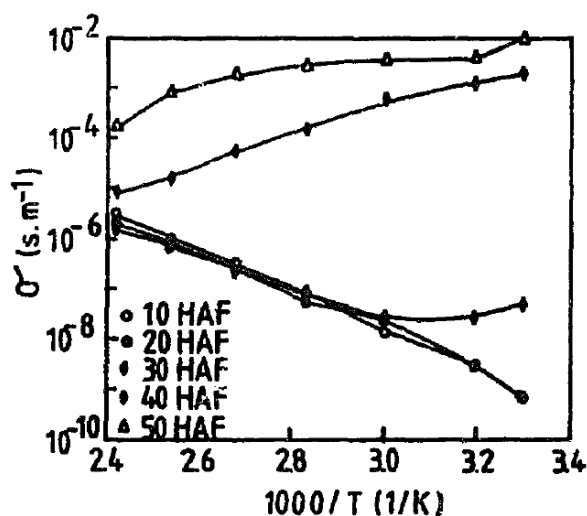
Pozitīvais temperatūras pretestības koeficients tipiski piemīt amorfām polimēru matricām, kurām pretestības izmaiņa līdz ar temperatūru var tikt sasaistīta ar atšķirībām starp pildvielām un matricas termiskās izplešanās apjomiem. Lielām oglekļa kvēpu pildījuma koncentrācijām šī atšķirība starp lineārajiem termiskās izplešanās koeficientiem nav pietiekami liela, lai ievērojami ietekmētu attālumu starp CB daļiņām [51].

Aplūkojot CR-CB kompozītus pie dažādām CB koncentrācijām, vislielākais pozitīvais temperatūras pretestības koeficients tika novērots kompozītiem ar CR-CB koncentrāciju 25%. Palielinot CB koncentrāciju, PTC efekts samazinājās. Šajā gadījumā autori uzsver – nevar

pieņemt, ka CB daļiņas ir vienmērīgi izkliedētas pa polimēra matricu, jo tām ir tieksme aglomerēties relatīvi lielos sakopojumos. Neviendabīga daļiņu izkliede ir nepieciešama, lai PTC efekts būtu visintensīvākais. Ja daļiņu koncentrāciju palielina, to izklides viendabīgums arī palielinās, jo tās sāk pilnīgāk aizpildīt pieejamo vietu. Līdz ar izklides viendabīguma palielināšanos, ja viens elektrovadošais kanāls satrūkst, tad blakus pieejami citi kontakta punkti un PTC intensitāte samazinās [51].

Līdz šim veiktos pētījumos ar CR-CB kompozītiem Ali un Abo-Hašems aplūkoja perkolācijas īpašības un elektrisko vadītspēju, kā arī tās atkarību no temperatūras. Viņu pētījumā tika aplūkotas divas sistēmas – semi-kristālisks CR [52] (kristāliskuma pakāpe ap 90%), kas pildīts ar zemas struktūras CB un nekristālisks CR [53], kurā iejaukts augstas struktūras CB. Abās sistēmās tika pierādīta perkolācijas pārejas klātbūtne, kas raksturojas ar strauju elektriskās vadāmības kāpumu pildvielas koncentrācijās, kas lielākas par 20 phr. Mainot kompozīta temperatūru, pārsvarā mainās divi faktori – materiāls termiski izplešas un lādiņnesēju kustības ātrums temperatūras ietekmē palielinās [52,53].

Lai noteiktu vadītspējas variāciju līdz ar temperatūru CR kompozītam, tiek mērīta strāvas stipruma atkarība no temperatūras pie pielikta konstanta sprieguma un vadītspēja, kas atbilst katrai no temperatūrām, tiek aprēķināta. Izmantotais materiāls ir augstas struktūras oglekļa nanodaļiņu un nekristāiskas hloroprēna gumijas kompozīts, kam perkolācijas sliekšņa koncentrācija ir 20 phr. Koncentrācijām 10 un 20 phr vadītspējas atkarība no temperatūras ir termiski aktivēta (temperatūrai palielinoties, vadītspēja palielinās), kamēr kompozītam ar CB koncentrāciju 30 phr tā sākumā samazinās, kam seko palielinājums, sasniedzot konkrētu temperatūru (skat. 3.1. att.). Kompozīti ar 40 un 50 phr CB uzrāda metāliem līdzīgu uzvedību – vadītspēja samazinās līdz ar temperatūras pieaugumu. Interesanti, ka voltampēru raksturlīknes kompozītiem ar 10 un 20 phr CB lielākoties ir līdzīgas – strāvas stiprums mainās lineāri ar spriegumu pie visām aplūkotajām temperatūrām (25-140 °C). Tomēr, pie istabas temperatūras un spriegumiem virs 1000 V kompozītam ar 20 phr CB strāvas stiprums mainās kvadrātiski līdz ar spriegumu ($I \sim U^2$). Pārējās temperatūrās vadītspēja ir omiska ($I \sim U$). Tas norāda, ka šajā koncentrācijā novērojama telpiskā lādiņa limitēta strāva (*space-charge limiting current*). Šī strāva netiek kontrolēta ar lādiņnesēju kustības ātrumu vai to piegādes ātrumu, bet gan ar jau



3.1. att. Elektriskās vadītspējas atkarība no temperatūras kompozītiem ar dažādām oglekļa nanodaļiņu (HAF) koncentrācijām [53].

esošo lādiņu radīto aiztures efektu. Šis ir novērojams, ja lādiņnesēju izdalīšana notiek pietiekami brīvi [53].

Līdzīga tendence ir novērojama arī kompozītiem ar 30 phr CB, kas ir nedaudz virs perkolācijas sliekšņa koncentrācijas, kad pie 30 ° un 40 °C temperatūrām un spriegumiem virs 700 V novēro strāvas atkarības kvadrātisko proporcionalitāti no sprieguma, bet pārējos gadījumos lineāru. Šim par iemeslu arī min telpiskā lādiņa strāvas ierobežojošo efektu. Tā kā viens no telpiskā lādiņa veidošanās iemesliem ir, ka cietās vielās nav iespējams visus lādiņnesējus aiztransportēt, tad tas varētu izskaidrot lādiņnesēju skaita palielināšanos pie koncentrācijām virs perkolācijas sliekšņa [53].

Kopumā, nekristāliskā sistēmā vadītspējas izmaiņu līdz ar temperatūru skaidro ar elektrovadošo kanālu trūkšanu un reaglomerizāciju jaunos kanālos. Bet lielā variācija vadītspējas atkarībā no temperatūras pie dažādām pildījuma pakāpēm neļauj izdarīt viennozīmīgus secinājumus par mehānismu. Savukārt, semi-kristāliskām sistēmām vadītspēja samazinās līdz ar temperatūras palielināšanu pie pildvielas daudzumiem virs perkolācijas sliekšņa koncentrācijas, pēc kā seko strauja vadītspējas palielināšanās. Šo skaidro ar fāžu pāreju CR matricā no semi-kristāliskas uz amorfu, kas veicina polimēra matricas ķēžu kustīgumu pie augstākām temperatūrām un atvieglo lādiņnesēju pārvietošanos [53].

3.1.3. CR-CF kompozīti

Bez CR-CB kompozītiem, literatūrā aprakstīti arī CR un oglekļa šķiedras (CF) elektrovadoši kompozīti. Jana *et.al.* [54] ir aplūkojuši pildvielas koncentrācijas un ģeometriskos izmēru attiecības ietekmi uz tilpuma pretestību CR kompozītos. Vislielāko vadāmību oglekļa šķiedras un CR kompozītos uzrāda tieši ar pildvielu, kurai ir lielāka izmēru attiecība. Arī perkolācijas sliekšņa koncentrācija garāko šķiedru kompozītiem ir zemāka (5-10phr), salīdzinot ar 20-25phr, kas novērojama kompozītiem ar īsākām šķiedrām [54].

Aplūkojot temperatūras ietekmi uz šādiem kompozītiem, tilpuma pretestība palielinās, ja palielina temperatūru. To skaidro ar vidējā attāluma palielināšanos starp daļiņām, ja palielinās temperatūra, jo abām kompozīta komponentēm ir atšķirīgi termiskās izplešanās koeficienti un tās izplešas atšķirīgos apjomos pie vienādas temperatūras izmaiņas. Šādā gadījumā samazinās tunelēšanās varbūtība starp blakus esošām daļiņām un samazinās kompozīta kopējā vadītspēja pie augstākām temperatūrām [54].

3.1.4. CR-RGO kompozīti

Savukārt kompozīti, kas veidoti no reducēta grafēna oksīda (RGO), kas dažādās koncentrācijās iekļauts CR, uzrāda elektriskās vadāmības uzlabošanos līdz 0,9 phr koncentrācijai, bet tālāk palielinot koncentrāciju, DC vadāmība samazinās. To skaidro, ka pie mazām RGO koncentrācijām, daļiņas savstarpēji atdala izolatora slānis, kas, koncentrācijai palielinoties, samazinās – var izveidoties nepārtraukts elektrovadošais tīkls polimēra matricā. Tas veido vieglu ceļu pa kuru elektroni var brīvi pārvietoties. Tālāk palielinot RGO

koncentrāciju, šis nepārtrauktais tīkls samazina elektronu brīvu pārvietošanos, aglomerēšanās dēļ, kas samazina elektrisko vadāmību [55].

Šādiem kompozītiem DC vadāmība pie 220V atkarībā no pildvielas pakāpes mainās neordināri – palielinot koncentrāciju līdz 0,9 phr RGO, vadāmība palielinās, bet tālāk palielinot RGO koncentrāciju, vadītspēja nedaudz samazinās. Kompozītu elektriskās īpašības ir stipri atkarīgas no pildvielas daļiņu izvietojuma un izkliedes polimēra matricā. Pie zemākām pildvielas koncentrācijām pildvielas daļiņas ir savstarpēji individuāli atdalītas ar matricas izolatora slāni. Pie augstākām RGO koncentrācijām, izveidotais nepārtrauktais tīkls aglomerizācijas dēļ traucē elektronu plūsmai, tāpēc samazinās elektriskā vadāmība [55].

Lai izprastu iespējamo pieliktā sprieguma rezultātā radītā elektriskā lauka ietekmi uz CR kompozītiem, nepieciešams aplūkot kompozīta dielektriskās īpašības, jo kompozīta materiāla dielektrisko caurlaidību nosaka sistēmā esošo orientējamo dipolu skaits, kas ir spējīgi orientēties pie pielikta ārējā elektriskā lauka. Šo dipolu orientācija ietekmē lādiņnesēju pārvietošanos.

Ar elektrovadošu pildvielu pildīta polimēra kompozīta dielektriskās caurlaidības pieaugums perkolācijas sliekšņa reģionā ir saistīts ar tā saukto mikro-kondensatoru efektu [56]. Tas veidojas, ja elektrovadošais RGO tiek iejaukts elektriski izolējošā CR matricā, tādējādi ģenerējot mikro-kondensatoru struktūras viscaur kompozītam, kas ievērojami palielina elektriskā lauka intensitāti. Palielinātā intensitāte veicina lādiņnesēju kustību un uzkrāšanos uz RGO un CR matricas robežvirsmas. Šis efekts ir zināms kā Maksvela-Vāgnera polarizācija [30,57] un ir nozīmīgs iemesls CR kompozītu dielektriskās caurlaidības uzlabošanā.

3.1.5. CR-CNT kompozīti

Oglekļa nanocaurulītes (CNT) kā pildviela polimēru kompozītos ir vilinošas to izcilo mehānisko un elektrisko īpašību dēļ. CNT ir ar lielu elektrisko vadāmību, jo elektroni var brīvi pārvietoties pa to sieniņām, tomēr, lai iegūtu kompozītu ar augstu vadāmību, nepieciešama laba CNT izkliede pa polimēra matricu. Tā kā daudzsieniņu CNT (MWCNT) tīrā veidā ir ar lielu tieksmi aglomerēties, jo tām piemīt stipri savstarpējās pievilkšanās fizikālie spēki, un tās savstarpēji nevar atdalīt pat ļoti stipri bīdes spēki, tad to atdalīšana un izkliede polimēra matricā ir izaicinājums. Lai šo risinātu, piedāvā izmantot jonu šķīdumus, kā CNT modifikatorus, kas palīdz savstarpēji atdalīt CNT, lai tās vienmērīgāk izkļiedētos polimēra matricā un uzlabotu kopējo vadāmību. Viens no aplūkotajiem kompozītiem sastāv no jonu šķīdumā (1-butil-3-metilimidazolijs bis(triflor-metil-sulfonil)imīds) modificētām MWCNT, kas iejauktas CR matricā. Šādi iegūtajam kompozītam ir ļoti augsta vadāmība (0,1 S/cm) pat pie zemām nanocaurulīšu koncentrācijām (zem 3 phr). Perkolācijas sliekšnis ir robežās no 1-3 phr, bet CNT armējuma efekts uzlabo mehāniskās īpašības. Aplūkojot šādu kompozītu no temperatūras ietekmes skatupunkta, zemās temperatūrās vadītspējas mehānisms ir kvantu mehānikas tunelēšanās, bet temperatūrās virs istabas temperatūras dominē termiski aktivētu elektronu pārlekšanas vadītspējas mehānisms [58–60].

3.2. CR termiskā sadalīšanās

Polimēra novecošanu ietekmē dažādi faktori, piemēram, temperatūra, mitrums, starojums un ozons, ja tie iedarbojas pietiekami ilgi uz materiālu. CR ir laba noturība pret eļļām, degvielām, ozonu, apkārtējās vides ietekmi un novecošanu, saglabājot savas īpašības un stiprību ilgu laiku. Tas ir iemesls, kāpēc CR plaši izmanto kā augstsprieguma elektrisko vadu izolāciju, aizdedzes līniju pārsegu, kā arī daudzās citās elektronikas sfērās, kur noturība pret dažādām vidēm ir svarīga drošībai. Lai arī CR noturība ir stipri augstāka nekā citiem polimēriem, ilga tā pakļaušana paaugstinātām temperatūrām padara to stingru un trauslu. Kompozīta termiskā stabilitāte ir īpaši svarīga, ja materiāla plānotais pielietojums ir sildelements. Ir veikti vairāki pētījumi, kas aplūko tieši CR un tā kompozītu termisko stabilitāti, novecošanu un destrukciju.

3.2.1. Tīra CR matrica

Šķērssaistītai CR matricai, ko izmanto kā elektrisko kabeļu aizsardzības materiālu, tika novērtēta siltuma un radiācijas starojuma ietekme ar mehāniskā sprieguma relaksācijas metodi un vibrāciju noguruma testu. Mehāniskā sprieguma relaksācijas tests tika veikts temperatūrās no istabas līdz 150 °C. Mehāniskais spriegums samazinās ātrāk līdz ar laiku, ja temperatūra ir augstāka. Pie konstanti noturēta 10% pagarinājuma un 150 °C temperatūrā, mehāniskais spriegums sākumā samazinās (relaksējas), bet pēc $\sim 10^3$ min tas strauji palielinās. To var skaidrot ar to, ka pie šādiem apstākļiem šķērssaistīšanās reakcijas ar neizreaģējušajiem aģentiem dominē pār saišu šķelšanās reakcijām, kā rezultātā stiprība palielinās. Šī tendence kļūst novērojama pēc apmēram 10^3 minūtēm tieši paaugstinātās temperatūrās. Temperatūras ietekmē CR polimēram šķērssaistīšanās varbūtība ir lielāka nekā saišu šķelšanās varbūtība [61].

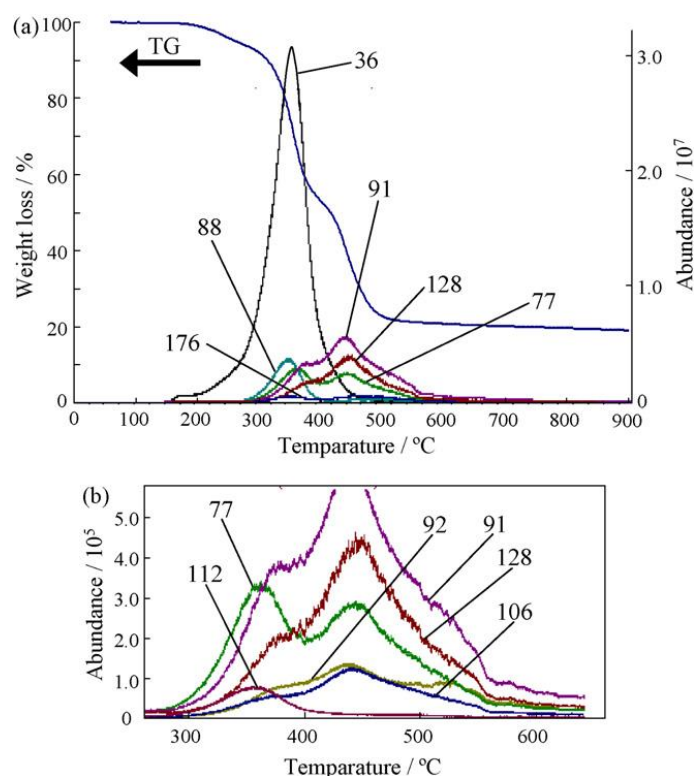
Pievienojot polimēram antioksidantus, tiek novērsta saišu šķelšanās, kas pārsvarā notiek oksidēšanās rezultātā, bet ne papildus šķērssaistīšanās reakcijas. Šķērssaistīšanās reakcijas var notikt arī pēc pirmreizējās šķērssaistīšanās, daļās, kur ir palikuši neizreaģējuši šķērssaistīšanās aģenti [61].

Smalkāk pētīt termiskās sadalīšanās procesus, kurus sāk novērot temperatūrās virs 150 °C, secināts, ka tie notiek galvenokārt četrās temperatūras zonās [62]:

- 1) Temperatūrās 150-290 °C novērojami mazi masas zudumi 0-8% (8% samazinājums) un procesa šķietamā aktivācijas enerģija ir 70-90 kJ/mol. Šajā apgabalā sadalīšanās produkti galvenokārt ir HCl.
- 2) Temperatūrās 290-380 °C novērotie masas zudumi jau ir stipri lielāki – 8-44% (36% samazinājums) un procesa šķietamā aktivācijas enerģija ir 120-180 kJ/mol. Šajā zonā izdalītais HCl apjoms palielinās un papildus tam tiek detektēti 2-hlor-1,3-butadiēna mono- un di-mēri, fenil- jons, tropilija jons un naftalīns – sāk sadalīties polimēra ķēdes skelets.
- 3) Temperatūrās 380-420 °C novēroti mazāki masas zudumi 44-52% (8% samazinājums) apmērā un procesa šķietamā aktivācijas enerģija ir 250-340 kJ/mol. Pie šīm temperatūrām izdalītā HCl un 2-hlor-1,3-butadiēna mono- un di-mēru apjomi samazinās, bet pārējo sadalīšanās produktu apjomi palielinās.

- 4) Temperatūrās 420-480 °C novērotie masas zudumi 52-64% (12% samazinājums) ir līdzīgi kā iepriekšējā posmā un procesa šķietamā aktivācijas enerģija ir 290-300 kJ/mol. Šādās temperatūrās galvenokārt detektētie sadalīšanās savienojumi ir fenil- jons, tropilija jons un naftalīns – to izdalīšanās apjoms šajā zonā sasniedz maksimumu, kas liecina par lielāko oglekļa ķēdes šķelšanas intensitāti.

3.2. attēlā parādīta termogravimetriskā līkne kopā ar hromatogrammu un atšifrētiem hromatogrammas pīķiem galvenajiem sadalīšanās produktiem. Ūdeņraža hlorīds izdalās visās temperatūras zonās, kas liecina par termiskās degradācijas laikā notiekošo dehidrochlorēšanās reakciju. Visaktīvāk tā noris tieši otrajā temperatūras zonā. Šī dehidrochlorēšanās reakcija tiek izraisīta šķēloties C-Cl saitei, kas atrodas pie C=C dubultsaites oglekļa atomiem. Pie lielākas temperatūras, termiskās sadalīšanās ceļā rodas sarežģītākas struktūras hlor-ogļūdeņraži un aromātiskie ogļūdeņraži, piemēram, 2-hlor-1,3-butadiēns un naftalīns. Sadalīšanās procesa atlikums temperatūrās virs 600 °C ir materiālam pievienotās funkcionālās pildvielas [62].



3.2. att. Termogravimetriskā līkne (TG) polihloroprēna gumijai un atšifrēti hromatogrammas pīķi lielākajiem termiskās sadalīšanās galaproduktu joniem ar sildīšanas ātrumu 5°C/min. (atšifrētie joni – 36: ūdeņraža hlorīds, 77: fenil-jons, 88: 2-hlor-1,3-butadiēna monomērs, 91: tropilija jons, 92: toluols, 106: ksilols, 112: hlorbenzols, 128: naftalīns un 176: 2-hlor-1,3-butadiēna dimērs) [62].

3.2.2. CR kompozīti

Tā kā literatūrā pieejamā informācija par CR kompozītu termisko stabilitāti ir minimāla, tad šajā nodaļā apkopota dažādu kompozītu temperatūras noturības pētījumi.

CR-CB kompozīta termiskās novecošanas mehānisms temperatūras apgabalā 120 – 160 °C ir galvenokārt bāzēts uz dehidrochlorēšanās reakciju, kas notiek, ja tiek šķelta C-Cl saite – samazinās patstāvīgā dipola momenta blīvums un dielektriskās relaksācijas stiprums. Līdz ar

tālāku dehidrochlorēšanās reakcijas attīstību, palielinās šķērssaistīšanās pakāpe, jo notiek reakcija starp dehidrochlorētiem oglekļa atomiem – tas ierobežo ķēžu kustīgumu un palielina relaksācijas laiku [63].

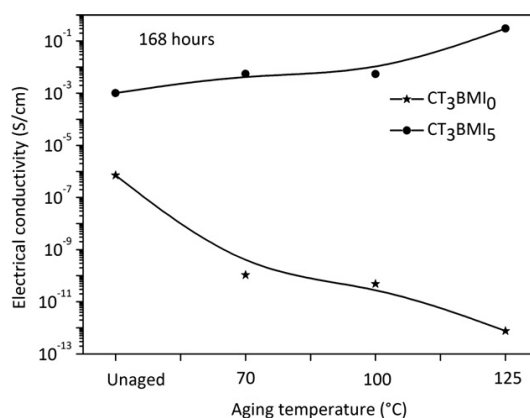
Kompozīta termiskā stabilitāte, kas veidots no CR un ķīmiski reducēta grafēna oksīda (RGO), tika noteikta ar TGA metodi. CR-RGO kompozīts uzrāda labu termisko stabilitāti līdz ~300 °C, pēc tam tas iziet cauri divu pakāpju termiskās sadalīšanās procesiem [55].

CR kompozītos ar MWCNT un jonu šķīdumu (IL) modificētām MWCNT novērotās termiskās novecošanas pazīmes un mehānismus aprakstīja Subramaniam *et.al.* Šajos kompozītos līdzīgi kā iepriekš aprakstītajā, termiskās novecošanās rezultātā šķērssaistīšanās ir dominējoša pāri ķēžu šķelšanās reakcijām, uz ko norāda elastības moduļa pieaugums. Šāda veida šķērssaistīšanās termiskās novecošanas laikā skaidrojama ar [64]:

- a) neizreagējušu vulkanizācijas aģentu izreagēšanu ar matricu,
- b) skābekļa mijiedarbību ar matricu,
- c) cita veida vairāku pakāpju reakcijas, kas notiek starp sadalīšanās produktiem un skābekļa ietekmē radītajiem blakusproduktiem ar matricu.

Tā kā ar MWCNT un IL pildīts kompozīts uzrāda mazāku oksidāciju FTIR spektros, tad novērojamā papildus šķērssaistīšanās notiek iekšēju ķīmisku reakciju dēļ, kas norisinās ilgās termiskās ietekmes rezultātā. Ļoti iespējams, ka gan MWCNT, gan IL darbojas kā paātrinātāji šķērssišu veidošanās reakcijām, kas notiek CR termiskās novecināšanas laikā, jo vislielākais šķērssišu blīvums novērojams tieši CR-MWCNT-IL kompozītam [64].

Kompozītu elektriskā vadāmība samazinās pie konstanta termiskās iedarbības laika, bet palielinot iedarbības temperatūru. Tieši pretējs efekts novērojams CR-MWCNT-IL kompozītam – elektriskā vadāmība palielinās līdz 100 °C vienmērīgi, bet divas reizes lielāks pieaugums novērojams 125 °C temperatūrā (skat 3.3. att.) [64].



3.3.att. Kompozītu elektriskās vadītspējas atkarība no novecināšanas temperatūras nemodificētam CR-MWCNT kompozītam (CT₃BMI₀) un ar jonu šķīdumu modificētu MWCNT pildītam CR kompozītam (CT₃BMI₅) [64].

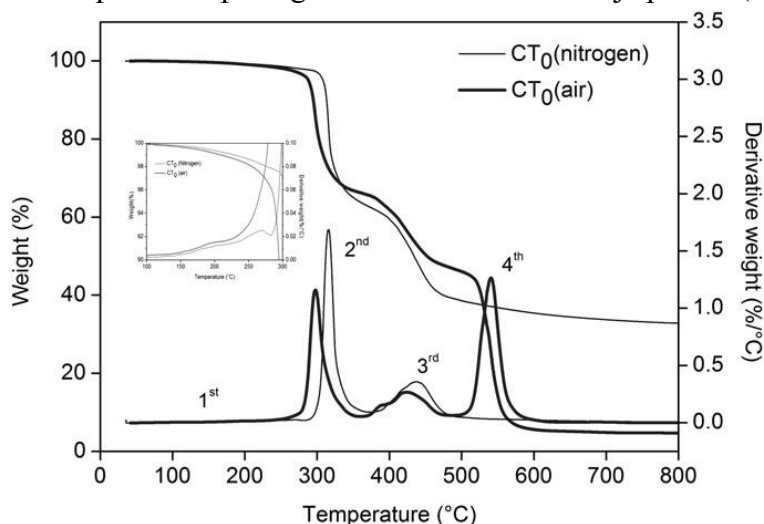
Nemodificētā CR-MWCNT kompozītā šādu elektriskās vadāmības izmaiņu skaidro ar to, ka palielinoties šķērssišu daudzumam, palielinās attālums starp daļiņām un samazinās tunelēšanās iespējamība starp divām blakus esošām MWCNT daļiņām. Savukārt CR-MWCNT-IL kompozīta gadījumā efekta iespējamie skaidrojumi ir sekojoši [64]:

- a) Starp MWCNT daļiņām ir gan dielektriskās matricas, gan IL elektrovadošais slānis. Termiskās novecošanas rezultātā novēroto vairāku pakāpju reakciju ceļā pastāv

iespējamība, ka matricā veidojas konjugētas nepiesātinātas saites, kas var asistēt elektronu tunelēšanai starp MWCNT daļiņām.

- b) Iespējams veidojas arī papildus elektrovadošie ceļi ar brīvu IL vai IL modificētām MWCNT daļiņām polimēra matricā.

Salīdzinot gaisa un slāpekļa (N_2) vides ietekmi uz termisko novecināšanu IL nemodificētu un modificētu MWCNT un CR kompozītos, izdalāmi attiecīgi 3 (N_2) vai 4 (gaiss) sadalīšanās posmi. Slāpekļa atmosfērā tīram CR novērotie posmi (skat. 3.4. att.) ir: pirmais temperatūrās līdz $300\text{ }^\circ\text{C}$, otrs $300 - 350\text{ }^\circ\text{C}$, bet trešais $400 - 460\text{ }^\circ\text{C}$, kas apmēram sakrīt ar iepriekš aprakstīto [62]. Pirmajā termiskās sadalīšanās posmā pēc autoru domām notiek pievienoto piedevu sadalīšanās, kas pārsvarā veidojas vai nu monomēra polimerizācijas laikā, vai pēc polimerizācijas laikā un masas zudumi sastāda tikai 0-2%. Paša polimēra sadalīšanās notiek tālākajos divos posmos. Otrajā posmā veidojas udeņraža hlorīds kopā ar vēl pāris sadalīšanās produktiem un tas sastāda 35% masas zudumu. Atlikušās polimēra ķēdes tiek tālāk šķērssaistītas līdz ar temperatūras pieaugumu un tās sadalās trešajā posmā ($>400\text{ }^\circ\text{C}$) [65].



3.4. att. TGA un DTG līknes CR matricas termiskai novecināšanai slāpekļa atmosfērā un gaisā. Mazais grafiks parāda pirmā posma sadalīšanos ($100-300\text{ }^\circ\text{C}$) [65].

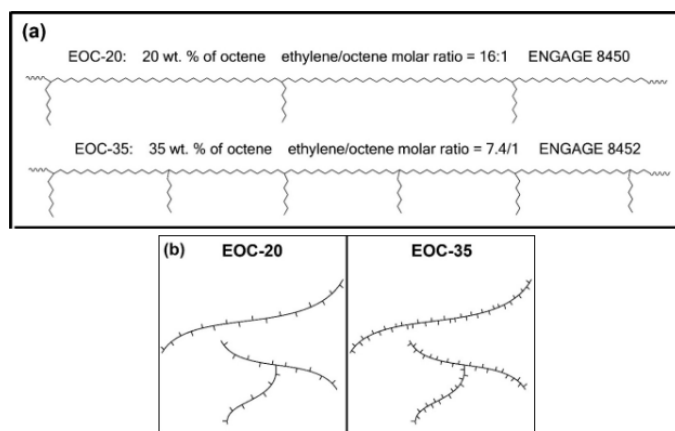
Gaisa atmosfērā tīram CR novērotie termiskās sadalīšanās posmi iedalās 4 svara zudumu temperatūrās – pirmās trīs ir līdzīgas, kā slāpekļa atmosfērā norisošie procesi, bet ceturtajā posmā notiek destrukcijas produktu tālāka sadalīšanās, kas notiek temperatūru intervālā $500 - 600\text{ }^\circ\text{C}$. Paliekošā daļa gaisa vidē pēc $800\text{ }^\circ\text{C}$ norāda uz nesadalāmu neorganisku materiālu saturu, kas sastāda apmēram 5% no sākotnējās masas [65].

4. ETILĒNA-OKTĒNA KOPOLIMĒRS

Vienas piesaistes pozīcijas katalizatoru tehnoloģiju izstrāde ir ļāvusi izveidot jauna veida poliolefīnu kopolimēru klasi [66]. Vecākās paaudzes poliolefīni, kas iegūti ar Cīglera-Nattas katalizatoru ir ar plašu molekulmasas diapazonu un lielu izkliedi komonomēra sastāvā. Jaunās klases kopolimēri, tai skaitā etilēna-1-oktēna kopolimērs (EOK), tiek iegūti, izmantojot vienas piesaistes pozīcijas katalizatoru tehnoloģiju (*single-site constrained geometry catalyst technology*), kas balstīta uz metalocēna atvasinājumiem [67].

Metallocēna katalizatoru sastāvā ir metāla atoms, kas atrodas starp diviem ciklopentadienil-anjoniem. Lai arī tas ir bāzēts uz pārejas metāliem, piemēram, titāns un cirkonijs, līdzīgi kā Cīglera-Nattas katalizatoram, metallocēna katalizatori atšķiras ar to, ka tiem ir konkrēti definēta viena katalītiskā piesaistes vieta, kur var notikt katalīzes process, tādējādi nodrošinot labāku kontroli pār molekulāro struktūru [68].

Šādi iegūti kopolimēri ir ar pavisam šauru molekulmasas izkliedi un izcili regulāru kompozicionālo sastāvu – īso ķēžu sazarojumi ir regulāri izvietoti visā polimēra ķēdes garumā [68–70]. Polimerizējot α -olefinus ar metallocēna katalizatoru, iegūst ļoti augstas stereoregularitātes polimēra ķēdi – atzarojumi regulāri piesaistās uz abām pusēm no galvenās ķēdes [68]. Regulārā struktūra atvieglo polimēra apstrādi, jo īpašības ir izklaidētas šaurākā diapazonā [71]. Šādi polimēri zinātnē ļauj pētīt konkrētu polimēra īpašību, paturot pārējos faktorus, piemēram, garo ķēžu sazarojuma pakāpi, molekulmasas sadalījumu un komonomēra sastāvu, konstantus, kas polimēriem ir grūti iegūstama īpašība to lielās parametru izklaides dēļ [70]. Etilēna-oktēna kopolimēri ar blīvumu zem $0,89 \text{ g/cm}^3$ ir poliolefinu elastomēri un tiem piemīt zema kristāliskuma pakāpe un kušanas temperatūra [72]. Tā kā šādiem polimēriem kušanas temperatūra variējas sākot jau no 45 līdz $100 \text{ }^\circ\text{C}$ [73–75], tad tos iespējams šķērssaistīt, lai palielinātu materiāla stabilitāti [67,76,77]. Jo lielāks ir 1-oktēna saturs kopolimērā, jo biežāki ir oktēna veidotie heksil- atzarojumi no etilēna pamatķēdes un zemāks kopējais kopolimēra blīvums (skat. 4.1. att.). No shēmas var redzēt, ka $35 \text{ wt}\%$ oktēna saturam īso ķēžu atzarošanās biežums ir gandrīz divas reizes lielāks nekā $20 \text{ wt}\%$ kopolimērā [67].



4.1. att. Etilēna oktēna kopolimēra ķēdes shematisks attēlojums ar dažādu oktēna procentuālo sastāvu. a) ideāls teorētiskais novietojums pie 16:1 un 7,4:1 etilēna/oktēna molārās attiecības, b) struktūras, kas attēlo īso un garo ķēžu atzarošanos EOK ar $20 \text{ wt}\%$ (pa kreisi) un $35 \text{ wt}\%$ (pa labi) oktēna saturu [67].

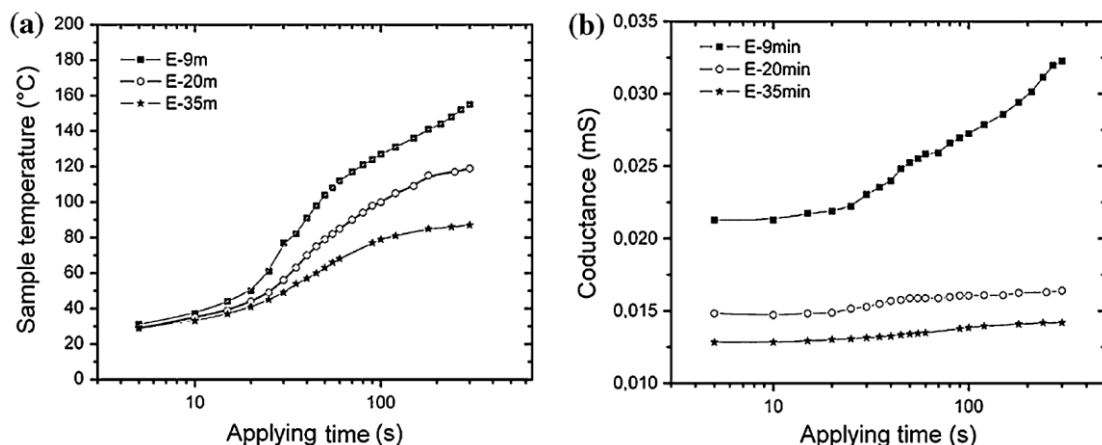
4.1. Vadītspējas atkarība no temperatūras

Literatūrā atrodami ārkārtīgi maz pētījumu par temperatūras ietekmi uz elektrisko vadītspēju tieši EOK kompozītiem. Ir veikti tikai pāris pētījumi, kuros netieši atspoguļo šo sakarību. Vienā no tiem pēta formas atmiņas atjaunošanu ar termisko stimulāciju EOK-CB kompozītiem [78], savukārt otrā pēta EOK-CNT kompozītu pretestības atkarību no temperatūras, bet stipri zemās temperatūrās (-223 līdz $-53 \text{ }^\circ\text{C}$) [74].

Le *et.al.* sagatavoja šķērssaistītus EOK-CB kompozītus ar 17wt% CB koncentrāciju, bet dažādām CB dispersijas pakāpēm, lai pārbaudītu dispersijas pakāpes ietekmi uz Džoula siltuma stimulētu formas atjaunošanos formas atmiņas kompozītam. Pildvielas daļiņu dispersijas pakāpe ietekmē kompozīta spēju pārnest siltumu – jo labāka dispersija, jo labāka ir kompozīta spēja pārnest siltumu [78].

Aplūkojot elektriskās pretestības atkarību no temperatūras, EOK-CB kompozīts uzrādīja NTC, ja paraugam pieliek spriegumu (skat. 4.2. att.). Jo vienmērīgāk izkliedētas ir daļiņas, jo NTC efekta intensitāte ir mazāka un elektriskā pretestība lielāka, pie vienas un tās pašas CB pildījuma pakāpes. Lai skaidrotu NTC efektu, autori atsaucas uz pētījumu, kurā CB daļiņu izmērs ir galvenais, kas ietekmē vadītspējas atkarību no temperatūras – mazas daļiņas un zemas koncentrācijas uzrāda NTC efektu. Tā kā šajā pētījumā pie ilgāka maisīšanas laika tiek iegūta vienmērīgāka daļiņu izkliede un rezultējošās individuālās daļiņas ir mazākas, ar to arī tiek skaidrots iegūtais NTC efekts [79].

Savukārt Yan *et.al.* savā pētījumā kompozītu veidoja uz ksilolā uzbriedinātu EOK granulu virsmas uznesot dažādu daudzumu CNT (0,7; 2,0; 3,6 un 6,8 wt%). Tālāk šādas granulas atbrīvo no šķīdinātāja un presē pie dažādām temperatūrām (100, 120 un 140 °C), lai iegūtu monolītu paraugu ar iekļautām CNT [74].



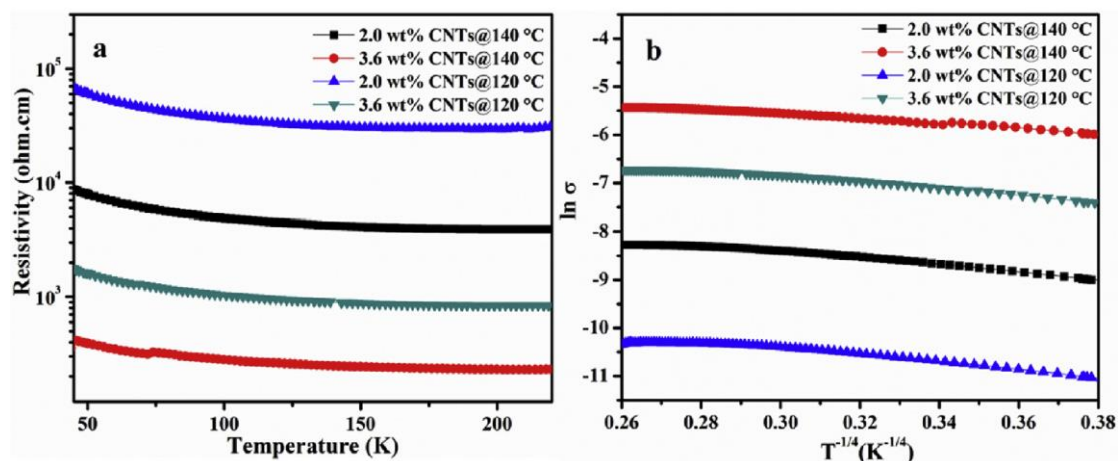
4.2. att. Paraugu sasniegtā temperatūra (a) un vadītspēja (b) EOK-CB17 wt% kompozītiem, ja tiem pieliek 10 V spriegums, atkarībā no laika. E-9m – paraugs, kas maisīts 9 min (uzrāda visaugstāko sākuma vadītspēju), E-20m un E-35m –paraugi, kas maisīti attiecīgi 20 un 35 minūtes [78].

EOK-CNT 6,8wt% kompozīts, kas presēts pie 100 °C uzrāda visaugstāko vadītspēju 0,015 S/cm. Šīs koncentrācijas vadītspēja, ja iekļaušanu veic pie 120 °C dramatiski samazinās līdz $3 \cdot 10^{-4}$ S/cm, bet iekļaucot to pašu koncentrāciju pie 140 °C – vadītspēja nonāk gandrīz tādā pašā līmenī kā iekļaucot pie 100 °C – 0,01 S/cm. Tālāk aplūkoti gan tika tikai paraugi ar 2,0wt% un 3,6wt% CNT, kas iekļauti pie 120 un 140 °C grādu temperatūrām. To elektriskās vadītspējas redzamas tabulā [74]:

4.1. tabula Vadītspēja EOK-CNT polimēru nanokompozītiem [74]

Paraugs	$\sigma_0 \cdot 10^4$, S/cm
EOK-CNT 2,0wt% (120 °C)	2,75
EOK-CNT 2,0wt% (140 °C)	17,36
EOK-CNT 3,6wt% (120 °C)	80,61
EOK-CNT 3,6wt% (140 °C)	216,43

Aplūkojot kompozītu pretestības atkarību no temperatūras, koncentrācijām ap perkolācijas pāreju (2,0 wt% un 3,6 wt%), novērotā atkarība ir dilstoša temperatūras izmaiņas reģionā no -223 līdz -53 °C – paraugi uzrāda negatīvo temperatūras pretestības koeficientu (skat. 4.3. att.). Diemžēl aplūkotās temperatūras ir stipri zem polimēra matricas kušanas temperatūras (DSC dati 100-120 °C) tāpēc paraugiem nav iespējams novērot straujas pretestības izmaiņas pie kādas konkrētas temperatūras – tā gandrīz vienmērīgi samazinās visā aplūkoto temperatūru reģionā. Ir noteikts, ka šī atkarība mainās saskaņā ar mainīga attāluma pārlešanas (VRH) mehānismu 3D sistēmām. Vispārēji, pie mazākas σ vērtības novērojama stiprāka lādiņnesēju lokalizācija sistēmā, kas samazina vadītspēju [74].



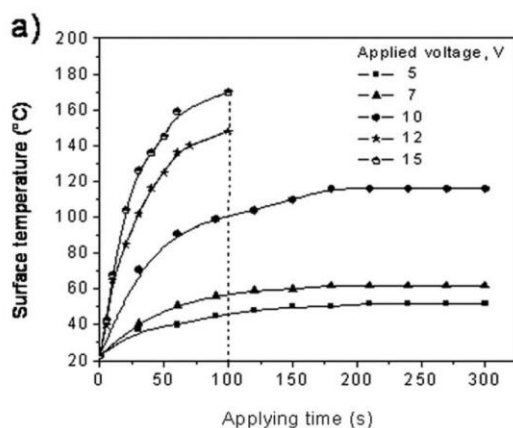
4.3. att. Īpatnējās pretestības atkarība no temperatūras (a) un vadītspējas logaritms atkarībā no apgrieztās temperatūras pakāpē $T^{-1/4}$ liknes EOK-CNT kompozītiem presētiem pie leģendā norādītās temperatūras (@140°C nozīmē presēts pie 140°C) [74].

4.2. Pašuzsildes režīma sildīšana

Literatūrā atrodamā informācija par EOK kompozītu pretestības atkarību no temperatūras ir niecīga – tikai viena zinātnieku grupa savos pētījumos netieši ir aplūkojusi sasniegtās temperatūras, ja kompozītu silda pašuzsildes režīmā ar izdalīto Džoula siltumu, pieliekot tam spriegumu. Tālāk dots īss izklāsts šāda veida pētījumos, koncentrējoties tieši uz sildīšanas ietekmi uz elektrisko pretestību.

Le *et al.* pētījumā ar EOK-CB kompozītu, kura kušanas temperatūra ir no 60-70 °C izvērtēja pašuzsildes ceļā iegūto parauga temperatūru atkarībā no pieliktā sprieguma un izmantotā CB veida. Elektriskā pretestība tīrai matricai ir 10¹⁷ Ωcm, bet pievienojot augstas (CB_a) vai zemas (CB_z) struktūras oglekļa nanodaļiņas, pretestība samazinās. Kompozīta ar CB_z, kam ir zemāks virsmas laukums, pretestība samazinās lēzenāk, palielinot pildvielas koncentrāciju – lai sasniegtu 150 Ωcm, nepieciešamā pildvielas koncentrācija sasniedz 38 wt%. Savukārt, kompozītam, kas veidots ar CB_a daļiņām, kam ir liels virsmas laukums, šī koncentrācija ir stipri zemāka – 9 wt% CB_a [80].

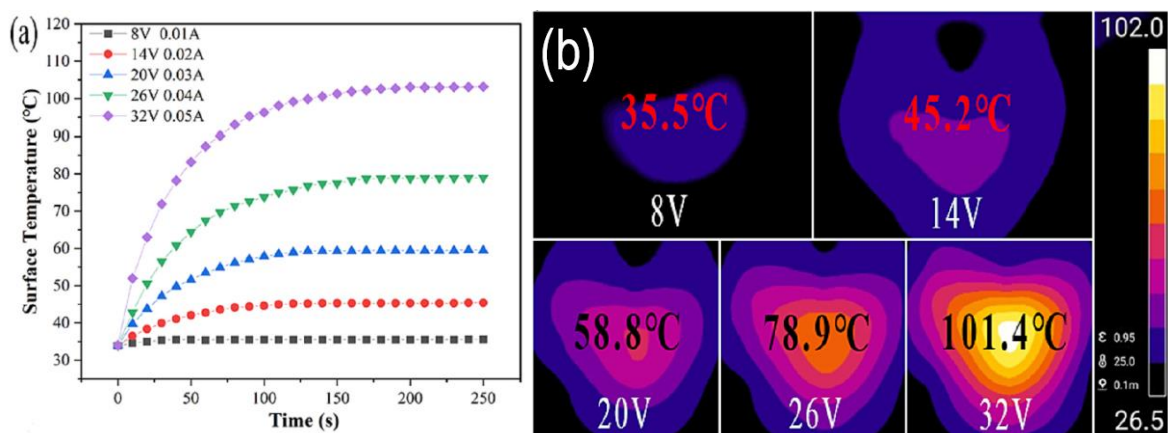
Aplūkojot sasniegtās temperatūras EOK-CB_a-17wt% paraugiem atkarībā no pieliktā sprieguma (skat. 4.4. att.) var novērot, ka pie lielāka sprieguma sasniegtā temperatūra ir augstāka – 15 V nodrošina 170 °C temperatūras sasniegšanu jau pēc 100 s. Savukārt 5 V spriegums ir spējīgs uzsildīt paraugu tikai līdz apmēram 40 °C temperatūrai [80].



4.4. att. Sasniegtā virsmas temperatūra atkarībā no pieliktā sprieguma EOK-CB_a kompozītiem ar 17 wt% pildījuma pakāpi [80].

Līdzīgā pētījumā tika aplūkots divu polimēru maisījums, kā kompozīta matrica – etilēnpropilēndiēna gumija (EPDM) kopā ar etilēna-oktēna kopolimēru. Šis polimēru maisījums tika pildīts ar CB nanodaļiņām. Iegūtos kompozītus papildus arī šķērssaista ar dikumilperoksīdu (DKP) vai elektronu starojumu. EOK-CB10 un EOK/EPDM(50:50)-CB10 kompozītiem pretestība ir apmēram 700 Ωcm un 579 Ωcm attiecīgi un, pieliekot 10 V spriegumu, tie īpaši neuzsila. Savukārt šķērssaistot EOK/EPDM(50:50)-CB10 ar DKP, kompozīta elektriskā pretestība samazinājās (45 Ωcm) un 10V sprieguma ietekmē tas sasila līdz 80 °C. Ar elektronstaru šķērssaistītā parauga pretestība ir 16-17 Ωcm un tā sasniegtā temperatūra nav konkrēti norādīta, bet ir minēts, ka tā ir augstāka nekā ar peroksīdu šķērssaistītajam paraugam [81].

Vēl vienā pētījumā, kurā iegūts super-hidrofobs materiāls, kas veidots no epoksīd-modificēta etilēna-oktēna kopolimēra substrāta slāņa, kuram pa virsu uzklāts ar fluoru modificēta CB virsējais slānis. Materiāla elektriskā pretestība ir apmēram 1 kΩ/cm. Ja tam pieliek spriegumu (8 – 32 V) tad temperatūra pieaug līdz tā izlīdzinās apmēram pēc 50 – 100 s (35,5 – 101,4 °C), ko var novērot 4.5. att. a), bet termokameras attēlus temperatūras izplatībai pa laukumu pie katra sprieguma var redzēt 4.5. att. b) [82].



4.5. att. Temperatūras atkarība no laika pie dažādiem pieliktiem spriegumiem pārklājumam (a) un maksimālā virsmas temperatūra un tās izkliede pa kārtiņas virsmu pie dažādajiem pieliktajiem spriegumiem [81].

4.3. Termiskā stabilitāte

Sildelementu materiāliem ir nozīmīgi izvērtēt temperatūras ietekmi uz pašu materiālu, ja temperatūras pārsniedz elementa darba temperatūru, tāpēc tālāk izvērtēta EOK termiskā stabilitāte.

Izvērtējot EOK-MWCNT un EOK-CNF kompozītu termisko stabilitāti gaisā, konstatēts, ka EOK sāk degradēties pie 300 °C un pilnībā ir sadalījies jau pie 400 °C, kamēr pildviela nav būtiski termiski ietekmējusies līdz pat 600 °C temperatūrai. Jo vairāk pievienota pildviela kompozīta materiālā, jo augstāka ir temperatūra, pie kuras notiek 95% masas zudumi – $T_{95\%}$. Tātad, pildvielas pievienošana nedaudz kavē EOK termisko destrukciju, jo pildviela ir spējīga absorbēt vairāk siltumu ātrākā laika posmā nekā polimēra matrica, tādejādi kavējot matricas sadalīšanos. Tā kā MWCNT ir smalkākas un vienmērīgāk izkliedētas pa tilpumu, salīdzinot ar CNF, kurām ir lielāks šķiedras diametrs, tad tās ir spējīgas nosegt lielāku laukumu un sniedz labāku aizsardzību no temperatūras. EOK-CNF kompozītiem ar 15 wt% pildvielas, $T_{95\%} = 386$ °C, bet EOK-MWCNT ar tādu pašu pildvielas koncentrāciju $T_{95\%} = 397$ °C [83].

Citā pētījumā noteikts, ka EOK sāk sadalīties pie 350 °C, bet lielākos masas zudumus uzrāda pie ~490 °C – tātad tam piemīt salīdzinoši liela termiskā stabilitāte. Savukārt, etilēna-metilakrilāta un EOK (50:50 wt%) maisījums ar 30 wt% CB nanodaļiņām uzrāda vislabāko termisko noturību, paaugstinot temperatūru, pie kuras novērojami lielākie masas zudumi, līdz 503 °C [84].

Pētījumā, kurā aplūko EOK-CNT kompozītus, gan tīra EOK matrica, gan pildītais kompozīts, uzrāda strauju masas zudumu temperatūras no 380 līdz 510 °C, kas norāda uz pilnīgu EOK termisko sadalīšanos šajā temperatūru apgabalā. Jo lielāka pildījuma pakāpe līdz 3,6 wt%, jo temperatūra, pie kuras notiek lielākais masas zudums, nedaudz pabīdās uz augstākām temperatūrām. Savukārt, ja CNT koncentrāciju palielina līdz 6,8 wt%, tad CNT lieliskās termovadītspējas dēļ, siltums ir spējīgs ātrāk nonākt līdz polimēra centram un temperatūra, kurā novērojams lielākais masas zudums, iestājas pat ātrāk nekā tīram EOK paraugam [74].

4.4. Kompozīti ar EOK kā matricu

Tālāk dots neliels ieskats kompozītu elektrisko īpašību pētījumos, kuros kā matrica izmantots EOK, kas pildīts ar dažāda veida elektrovadošām pildvielām. Šajos pētījumos, atšķirībā no iepriekš minētajiem, nav aplūkota temperatūras un/vai sprieguma ietekme uz elektrisko pretestību, bet tā kā par to literatūras ir ļoti maz, tad nedaudz tiek aplūkoti elektrovadoši EOK kompozīti kopumā.

EOK-CB kompozītu pētījumā izvērtēta paraugu elektriskā pretestība un tās atkarība no stiepes deformācijas. Iegūto paraugu tilpuma pretestība mainījās no $1.1 \cdot 10^{16}$ Ωcm pie 6 wt% CB daudzuma līdz $4.3 \cdot 10^5$ Ωcm pie 20 wt% CB kompozīta. Savukārt virsmas pretestība ir nedaudz zemāka – $4.3 \cdot 10^{15}$ Ωcm un $3.8 \cdot 10^4$ Ωcm attiecīgi 6 un 20 wt% koncentrācijām [68].

Apskatot EOK-CB paraugu tenzorezistīvo efektu, īpatnējā pretestība pieaug, paraugu stiepjot, un sasniedz konstantu vērtību pēc konkrēta pagarinājuma sasniegšanas. 15 un 20 wt%

paraugiem pie maziem pagarinājumiem līdz 5 % eksperimenta sākumā pretestība palielinās, tad samazinās līdz apmēram 30 % pagarinājumam, bet sākot no 60-70 % pagarinājuma tā atkal palielinās un uzrāda jau stabilu pieaugošu tendenci. Šo novērojumu skaidro ar divu efektu savstarpējo mijiedarbību. Pirmais ir elektrovadošo kanālu trūkšana, jo paraugs tiek deformēts. Otrais ir daļiņu reaglomerizācija, jeb orientācija stiepes virzienā, jo stiepšanas ceļā parauga platums tiek samazināts. Līdz 5 % pagarinājumam dominē pirmais efekts, tad līdz 30 % pagarinājumam dominē otrais, bet pie lielākiem pagarinājumiem atkal dominē pirmais efekts [68].

EOK matrica, kurā iejauktas MWCNT, funkcionalizētas MWCNT, CNF, polianilīna vai polipirola daļiņas, veido elektrovadošas nanostruktūras. Iegūtie elektrovadošie kompozīti uzrāda termoelektriskas īpašības. Šādi kompozīti pārvērš termālo enerģiju elektriskajā, ja tiem ir temperatūras starpība starp karsto un auksto pusi. Šāda enerģijas ieguve ir balstīta uz Zēbeka (*Seebeck*) efektu. Siltuma daudzums, kas tiek pievadīts karstajai pusei izraisa elektriskās strāvas plūsmu uz auksto pusi, kas var tikt izmantota kā lietderīgs spriegums [85].

Vislielāko pozitīvo termoelektrisko efektu ($23 \mu\text{V/K}$) uzrādīja EOK/modificētas MWCNT, kas ir visvairāk oksidētas, savukārt vislielāko negatīvo vērtību ($-17 \mu\text{V/K}$) uzrādīja EOK/polipirola kompozīts [85].

Līdzīgā pētījumā izveidots pašdarbināms termoelektrisks ķīmisko tvaiku sensors, kas sastāv no oksidētām MWCNT un etilēna-oktēna kopolimēra. Sensors ir spējīgs darboties no termiski ģenerētā sprieguma un izmaina ģenerētā sprieguma vērtību atkarībā no organisko šķīdinātāju tvaiku klātbūtnes (ja atrodas organisko šķīdinātāju tvaikos, palielinās pretestība) [86].

Kompozītu ar nemodificētām MWCNT daļiņām, elektriskā vadītspēja ir $2,53 \text{ S/cm}$, bet kompozītiem ar dažādos veidos oksidētām MWCNT, tā mainās no $1,12 \text{ (KMnO}_4\text{)}$ uz $0,70 \text{ S/cm (HNO}_3\text{)}$. Jo vairāk MWCNT saturā ir skābekļa grupu, jo zemāka ir to vadītspēja, bet vislabāko termoelektrisko spriegumu iegūst kompozīts ar visvairāk oksidētajām MWCNT (HNO_3) – $24,4 \mu\text{V/K}$. Pielietojumā kā ķīmisko tvaiku sensors vislielāko pretestības izmaiņu EOK-MWCNT (HNO_3) kompozīta materiāls uzrāda uz piesātinātiem heptāna tvaikiem, salīdzinot ar toluola vai etanola tvaikiem. Heptāna un toluola tvaiki samazina ģenerēto termoelektrisko spriegumu, bet etanola tvaiki to palielina [86].

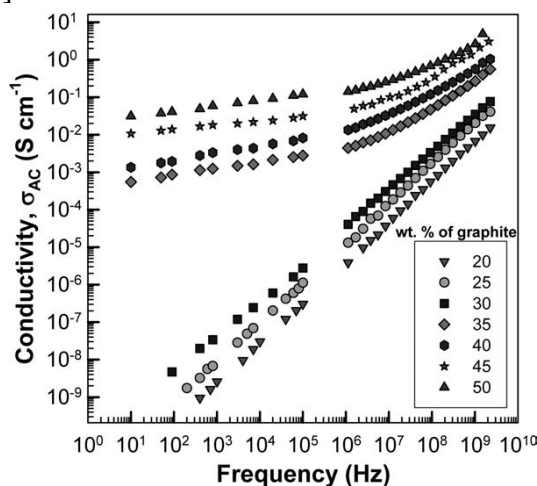
Citā pētījumā aplūkots EOK-CNF (30 wt%) kompozīts, kura iegūtā elektriskā vadītspēja ir $0,21 \text{ S/m}$, bet ģenerētā termoelektriskā sprieguma vērtība $14,2 \mu\text{V/K}$ [87].

Modificējot MWCNT, var uzlabotu iejaukšanas efektivitāti un elektriskās īpašības etilēna-oktēna kopolimērā. Šādam kompozītam elektriskā vadītspēja palielinās no 10^{-14} S/m bez pildvielas, uz apmēram $1,4 \cdot 10^{-4} \text{ S/m}$ pie 5 wt% nemodificētu MWCNT pildījuma. Modifikācija nedaudz samazināja elektrisko vadītspēju – pie 5 wt% no $14,5 \cdot 10^{-5}$ līdz $6,6 \cdot 10^{-5} \text{ S/m}$ [88].

Cenšoties samazināt EOK degamību, izveidots kompozīts, kas sastāv no EOK iejauktām izplešamām grafīta plāksnēm (*eng. expandable graphite flakes*). To koncentrāciju variēja no 5 līdz 50 wt%. Paraugiem tika uzņemtas voltampēru raksturlīknes un noteiktas AC un DC vadītspējas [89,90].

Iegūto kompozītu DC elektriskā vadāmība palielinās no 10^{-13} S/cm pie 5wt% pildījuma pakāpes, uz apmēram $2 \cdot 10^{-9} \text{ S/cm}$ pie 30 wt%, bet vislabāko vadītspēju uzrāda kompozīts ar 50 wt% grafīta plāksņu koncentrāciju, kas sasniedz $0,1 \text{ S/cm}$ DC elektrisko vadītspēju [89,90].

Aplūkojot AC vadītspējas mērījumus, var novērot, ka koncentrācijām līdz 30 wt%, AC vadītspēja palielinās līdz ar frekvences pieaugumu (skat. 4.6. att.). Tas norāda uz to, ka AC vadītspēju nodrošina fiksētu dipolu polarizācijas strāva. Kompozītiem, kuriem pildvielas koncentrācija ir virs perkolācijas sliekšņa (35-40 wt%) zemās frekvencēs līkne korelē ar DC vadītspēju, bet pie augstām frekvencēm šī korelācija samazinās un gandrīz nav iespējams atšķirt perkolācijas pāreju [89,90].



4.6. att. AC elektriskās vadītspējas atkarība no frekvences EOK-grafīta kompozītiem ar dažādām pildvielas koncentrācijām. Perkolācijas sliekšņa koncentrācija rakstā minēta apmēram 30wt% [88,89].

Šāda kompozīta degamība līdz 20 wt% strauji palielinās, bet pie 30 wt% tā samazinās un sākot ar 40 wt% liesma nodziest, nesasniedzot parauga otru galu testa laikā. Tas ir ļoti labs rezultāts materiāla noturībā pret liesmu un degšanu [89,90].

Savukārt kompozīti, kas sastāv no etilēna-oktēna kopolimēra un ar polianilīnu apklātām neilons-6 šķiedrām, aplūkoti kā spiedes sensori. To AC vadītspēja palielinās līdz ar pieliktā spiediena palielināšanos. Pieliktais spiediens var izraisīt EOK matricas polimēra ķēdes kustības, kas tālāk iespējams izraisa elektrovadošo daļiņu agregātu kustību, jo daļiņas ir daļēji piesaistītas polimēra ķēdēm. Šāda spiediena rezultātā daļiņas savstarpēji satuvinās un sāk veidot jaunus elektrovadošos kanālus, kas palielina vadītspēju [91].

4.5. Kompozīti ar EOK un polimēra maisījumu kā matricu

Kompozītam, kas sastāv no etilēna-*co*-metilakrilāta (EMA) un EOK bināra maisījuma kā matricas un CB kā pildvielas, novērojams dubultperkolācijas fenomens, jo CB disperģējas tikai EMA fāzē, bet EOK fāzē tas praktiski nav. No DSC datiem var iegūt, ka tīram EOK pie apmēram 67,6 °C izdalās kušanas siltums no kā aprēķinātā kristāliskuma pakāpe ir 19,72 %. Tā kā pildviela nav spējīga atrasties kristāliskajos reģionos, tad tā koncentrējas polārākajā EMA amorfajā fāzē [84].

DC elektriskā vadāmība tīram EOK ir 10^{-15} S/cm, bet, palielinot CB pildvielas saturu, tā palielinās – pie 20 wt% CB tā ir 10^{-6} S/cm, kas ir perkolācijas sliekšņa koncentrācija, bet pie 30 wt% tā palielinās līdz $5 \cdot 10^{-5}$ S/cm [84].

Savukārt AC vadītspējas mērījumi tīram EOK pie augstākām frekvencēm parāda, ka strāvas plūsma palielinās pēc starpvirsmu polarizācijas mehānisma. Kompozītā ar mazu pildvielas koncentrāciju, daļiņas galvenokārt ir izolētas un elektronu transportam jāpārvar lielas distances

starp daļiņām, lai pie zemām frekvencēm iegūtu vadāmību. Savukārt pie augstām frekvencēm, vadītspēja palielinās, jo lokalizētu lādiņnesēju plūsma ir pietiekama, lai nodrošinātu vadītspējas palielināšanos. Šajā frekvenču reģionā novērojama elektronu dipolu reorientācija un elektronu ierosināšana, kas atvieglo elektronu pārlēkšanu no viena izolēta ieslēguma uz nākamo. Palielinot pildvielas saturu, iegūst vairāk vai mazāk no frekvences neatkarīgu vadāmību. Tādā gadījumā individuālās daļiņas ir novietotas tuvāk cita citai un veido nepārtrauktu elektrovadošu tīklu, pa kuru elektroni ir spējīgi pa tiešo pārvietoties un nav nepieciešama pārleķšana. Šī iemesla dēļ pie augstākām pildījuma pakāpēm vadītspējas atkarība no frekvences samazinās [84].

Līdzīgā pētījumā aplūkots kompozīts arī sastāv no EMA un EOK bināra maisījuma kā matricas, bet kā pildvielu izmanto MWCNT/CB maisījumu. Tā kā matricu veido binārs polimēru maisījums, arī šim kompozītam novērojams dubultperkolācijas fenomens – pildvielas daļiņas koncentrējas vienā no binārā polimēru maisījuma fāzēm – šajā gadījumā EMA fāzē [92].

EMA-EOK/CB20 kompozīta elektriskā vadītspēja palielinās, ja daļu no 20 wt% CB pildvielas aizstāj ar MWCNT (no 10 līdz 50 wt% no CB aizstāj ar CNT). Kompozītam EMA-EOK ar 20 wt% CB elektriskā vadītspēja ir 10^{-3} S/m, bet ja pildvielas sastāvs, kas ir 20 wt% no polimēra, veidojas no 50:50 wt% (50 % CB un 50 % CNT) CB:CNT attiecības, tad vadītspēja pieaug līdz 0,5 S/m. Elektrovadošā fāze ir EMA, jo tajā koncentrējas pildviela, savukārt EOK fāzē pildvielas gandrīz nav [92].

5. KOPSAVILKUMS PAR LITERATŪRAS APSKATU

5.1. Vadītspējas modeļi

Kopumā iespējami vairāki elektrovadītspējas mehānismi, kas realizējas temperatūras vai sprieguma ietekmē. Tie iedalās elektronu tunelēšanās un elektronu pārleķšanas modeļos. Tunelēšanās modeļi, kas saistīti ar temperatūras ietekmi, iedalās divos veidos. Pirmais veids ir elektriskais tuneļefekts, kas novērojams starp līdzīgiem elektrodiem, kas atdalīti ar plānu izolējošu slāni. Šo efektu atklāja Simmons [17] un tas nosaka, ka elektriskā strāva, kas plūst cauri barjerai ar vidējo augstumu virs elektrodu Fermī līmeņa, pie konkrētas temperatūras ir atkarīga no izolatora slāņa biezuma un tam pieliktā sprieguma. Otrais veids ir fluktuāciju inducēta tunelēšanās vadīšana nesakārtotās materiālu sistēmās [18], ko atklāja Šengs ar līdzautoriem. Šajā modelī tiek aprakstīta elektriskā vadītspēja, kas atkarīga no temperatūras, izmantojot fluktuāciju varbūtību funkciju, kad termisko fluktuāciju radītais lauks ir stiprāks nekā pieliktais elektriskais lauks. Polimēru-vadošu pildvielu sistēmās, ar šo teoriju, ņemot vērā, ka potenciāla barjerai ir paraboliska forma, var aprakstīt vadītspēju, kā funkciju no absolūtās temperatūras. Tiesa gan, Šenga modelis apraksta elektrovadītspēju zem šķidrā slāpekļa viršanas temperatūras.

Savukārt tunelēšanās efektu, kas ņem vērā elektriskā lauka ietekmi, apraksta Foulera-Nordheima tunelēšanās [19]. Šajā modelī tiek pieņemts, ka elektroni var pārvarēt konkrēta augstuma barjeru, jo tā tiek noliekta intensīva elektriskā lauka ietekmē.

Elektronu pārlekšana temperatūras ietekmē var notikt pēc 2 mehānismiem. Pirmais mehānisms dominē pie augstām temperatūrām, kad ir pietiekami liela termiskā enerģija, lai varētu ierosināt elektronus no valences zonas uz vadītspējas zonu, un tādējādi palielinātu elektrisko vadītspēju. Šāda veida procesi aprakstāmi ar Arrēniusa vienādojumu [25]. Otra veida mehānisms ir pazīstams kā mainīga attāluma pārlekšana (VRH) [26] zemu temperatūru gadījumā (zem 100 K). Zemās temperatūrās ierosinātie elektroni zaudē savu spēju pārlēkt uz vadītspējas zonu un tā vietā cenšas atrast stāvokli ar sev līdzīgu enerģiju, pārlecot uz tālākām vietām nekā tuvākie kaimiņi, tādējādi paplašinot pieejamo iespējamo elektronu enerģijas līmeņu klāstu, uz kuriem var notikt lēcieni. Teorija apraksta vadītspējas atkarību no temperatūras nesakārtotās sistēmās, kad lādiņš pārlec starp divām lokalizētām vietām ar līdzīgām enerģijām, bet telpiski atdalītām ar izolatora slāni.

5.2. Kompozītmateriālu izpēte

Literatūrā pieejamie pētījumi CR un EOK kompozītu elektriskās pretestības izmaiņai temperatūras un/vai sprieguma ietekmē ir ļoti mazā skaitā, tāpēc literatūras aprakstā apkopota pieejamā informācija iespējami loģiskākajā veidā.

5.2.1. Polihloroprēns

Pašreiz ir izpētīts, ka tīra CR matrica uzrāda NTC un jonu vadītspēju, savukārt CR-CB kompozītu gadījumā veiktajos pētījumos ir aplūkota kompozītu vadītspēja atkarībā no temperatūras vai pieliktā sprieguma – katrs atsevišķi, bet pētījumā par sprieguma ietekmi dīvainā kārtā materiāla sasilšana dēļ pieliktā lielā sprieguma vispār netiek aplūkota un efekti tiek skaidroti ar telpiskā lādiņa limitētās strāvas fenomenu [53]. Bet arī šie secinājumi starp autoru rakstiem nav viennozīmīgi. Vienā variantā novērotā temperatūras atkarība ir PTC < 25wt% CB koncentrācijas, bet palielinot koncentrāciju PTC efekts samazinās. Savukārt citā rakstā novērotā sakarība 10 un 20 phr CB koncentrācijai ir termiski aktivēta – palielinoties temperatūrai, palielinās vadītspēja (NTC). 30 phr ir pārejas posms, kur sākumā vadītspēja pieaug, bet tad samazinās, un sākot ar 40 un 50 phr CB šī tendence ir metāliem līdzīga – palielinot temperatūru vadītspēja samazinās (PTC).

Aplūkojot CR kompozītus ar cita veida pildvielām, CR-CF uzrāda PTC, CR-RGO kompozītiem pati vadītspēja uzrāda neordinārus efektus līdz ar pildvielas koncentrācijas palielināšanu (sākumā σ palielinās, bet tālāk palielinot pildvielas daudzumu, σ nedaudz samazinās) nemaz neaplūkojot temperatūras atkarību, bet CR-CNT kompozītiem zemās temperatūrās vadītspējas mehānisms ir kvantu mehānikas tunelēšanās, bet temperatūrās virs istabas temperatūras dominē termiski aktivētu elektronu pārlekšanas vadītspējas mehānisms. Līdz šim ļoti ierobežotajos literatūras avotos nav atrasta vienota sakarība kompozītu elektriskās pretestības aprakstīšanai atkarībā no temperatūras un/vai sprieguma ietekmes.

Secinājums no literatūras ir tāds, ka matricas ietekme uz vispārējo kompozīta vadītspēju ir tik liela, ka tā ir samērojama ar tīri temperatūras izraisītiem efektiem – matricas termisko izplešanos. Jo aprakstītajos pētījumos ir novērojami pārejas posmi, kuros no viena veida

termiskās atkarības, piemēram, PTC, mainot pildvielas apjomu, materiāls pāriet uz otra veida atkarību, piemēram, NTC.

5.2.2. Etilēna-oktēna kopolimērs

Šim materiālam ir ļoti maz izpētīta vadītspējas atkarība no temperatūras un/vai pieliktā sprieguma. Tīrai matricai nebija atrodams neviens literatūras avots, kas to aprakstītu, visdrīzāk, jo matricas elektriskā pretestība ir ļoti augsta $>10^{16} \Omega\text{cm}$ un tas nevienam nav šķitis kā racionāli nepieciešams pētījums. Savukārt EOK-CB kompozītu vadītspējas atkarība no temperatūras, ja tam pieliek spriegumu, uzrādīja NTC īpašības, kas ir atkal ļoti neordināri [78]. Jāpiemin, ka konkrētais pētījums šādu sakarību iegūst netieši, jo pētījuma galvenais mērķis ir iegūt formas atmiņas materiālam formas atjaunošanos ar Džoula siltuma palīdzību, tāpēc iespējams nostrādāja kādi citi blakus faktori.

EOK-CNT kompozītam iegūtā pretestības atkarība no temperatūras arī ir NTC, tiesa gan šis pētījums ir veikts temperatūrās no -223 līdz -53 °C, kas ir ļoti zemas priekš materiāla vispārējā pielietojuma īpašību apskatīšanas reģiona [74].

Tā kā informācija par elektriskās pretestības atkarību no temperatūras EOK kompozītiem ir tik niecīga, tad analizējot nelielo pieejamo informāciju par materiāla sildīšanu pašuzsildes režīmā, t.i. sprieguma ietekmi uz temperatūru un/vai pretestību, iegūst, ka EOK-CB17 wt% kompozīti pie lielāka pieliktā sprieguma uzsilst vairāk – 15 V nodrošina 170 °C temperatūras sasniegšanu jau pēc 100 s. Savukārt 5 V spriegums ir spējīgs uzsildīt paraugu tikai līdz apmēram 40 °C temperatūrai [80]. Ja temperatūra nepārsniedz ~ 110 °C, tad tā laikā izlīdzinās (iestājas līdzsvara stāvoklis), bet ja sasniegtā temperatūra ir lielāka, tad notiek neatgriezeniska matricas termiskā deformācija.

5.3. Termiskā stabilitāte

CR un EOK gaisa vidē nesāk ievērojami termiski sadalīties līdz 300 °C temperatūrām. CR termiskās sadalīšanās temperatūru apgabals ir no 290 °C līdz 480 °C, bet EOK tas ir no 300 °C līdz 400 °C, kad tas jau ir pilnībā sadalījies. CR kompozītiem jau pie 150 °C temperatūras parādās papildus šķērssaistīšanās izraisītie efekti. Pildvielas pievienošana noteiktās koncentrācijas var palielināt temperatūru, pie kuras sākas sadalīšanās procesi, bet pārāk liels pildvielas saturs var sekmēt termisko vadītspēju un siltums parauga centrā var nonākt ātrāk.

Kopumā dati par abiem polimēriem un to kompozītiem tieši temperatūras un/vai sprieguma ietekmes ziņā uz vadītspēju ir neviennozīmīgi, ja tie vispār ir apskatīti, bet lielākoties šādi pētījumi nav veikti, tāpēc šajā darbā liels uzsvars tiek likts uz temperatūras ietekmi uz pretestību, kā arī pieliktā sprieguma un no tā izrietošā temperatūras pieauguma, ietekmi uz kompozītu elektrisko pretestību. Iespēju robežās ir piemeklēti vadītspējas mehānismi un izskaidroti kompozīta struktūrā un elektriskā ziņā notiekošie procesi, kas ietekmē makro-pretestību.

METODISKĀ DAĻA

6. IZEJVIELAS

6.1. Oglekļa nanodaļiņas *Printex XE2*

Oglekļa nanodaļiņas (CB) ir augstas struktūras elektrovadoša nanopildviela (*Evonik Industries*) – melna, pulverveida viela ar īpatnējo virsmas laukumu $950 \text{ m}^2/\text{g}$ un primārās daļiņas izmēru 30 nm. Pelnu saturs tajā ir mazāk par 1%, sēra saturs zem 0,4 %, pH vērtība ir robežās no 7-9 un dibutilftalāta absorbcija ir 380 ml/100g.

6.2. Polihloroprēns Baypren 611 M 43

Baypren 611 M43 ir 2-hlor-1,3-butadiēna polimērs (saukts arī par neoprēnu vai polihloroprēnu (CR)), kas ir modificēts ar sēru un ar mazu līdz vidēju tieksmi kristalizēties. Tās ir bēšas pārslas ar blīvumu $1,23 \text{ g/cm}^3$ (20 °C) un Mūnija (*Mooney*) viskozitāti 43 MU +/- 6.

Hloroprēna jēlgumija izgatavota A/S Gumijas Fabrika, kur Baypren 611 (*Arlanxeo*) ar valčiem iemaisa šķērssaistīšanās reaģentus – cinka oksīdu, magnija oksīdu un stearīnskābi. Šķērssaistīšanās notiek ar stearīnskābi aktivētam cinka oksīdam reaģējot ar hlora atomu pie dubultsaites, rezultējot cinka hlorīdā un C-C saitē starp polimēra ķēdēm. Tā kā reakcija ir ļoti ātra, nepieciešams pievienot magnija oksīdu, kas strādā kā reakcijas palēninātājs. Jēlgumijas ķīmiskais sastāvs parādīts 6.1. tabulā. Šķērssaistīšanās reaģentu daudzumu norāda phr, t.i. masa gramos uz 100 gramiem polihloroprēna.

6.1. tabula Hloroprēna jēlgumijas ķīmiskais sastāvs

Vielā	Daudzums, phr
Baypren 611 polihloroprēns	100
Cinka oksīds	5
Magnija oksīds	4
Stearīnskābe	1

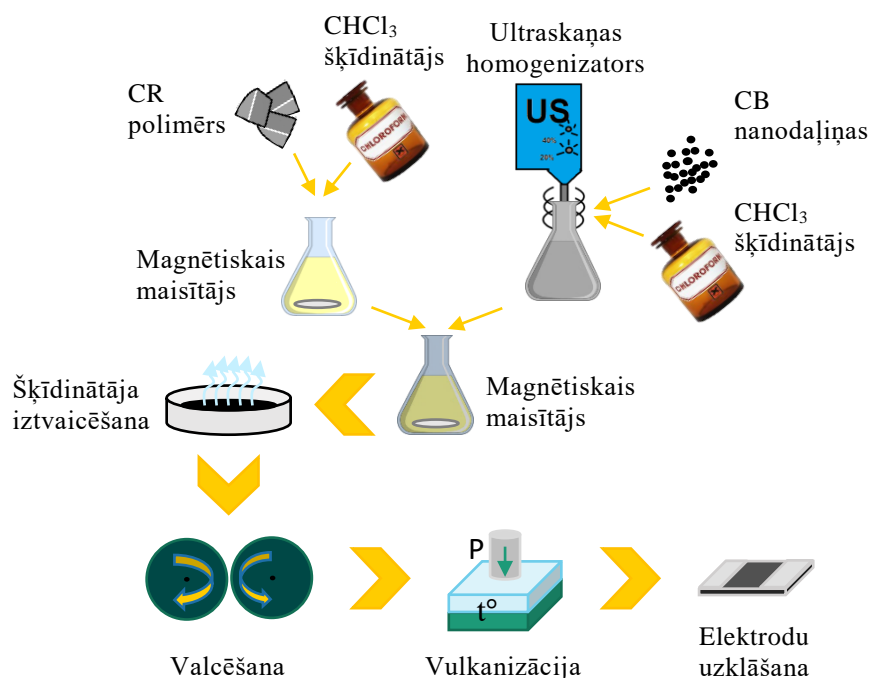
6.3. Etilēna-oktēna kopolimērs Engage 8200

Engage 8200 (*Dow Chemical Company*) ir etilēna-oktēna kopolimērs (EOK) ar 38 wt% oktēna saturu. Tā blīvums ir $0,870 \text{ g/cm}^3$, Mūnija viskozitāte 8 MU un maksimālā kušanas temperatūra 59 °C. Piegādā kā bezkrāsas granulas, kas tika izmantotas kā piegādātas.

7. PARAUGU IZGATAVOŠANA

7.1. CR-CB kompozīts

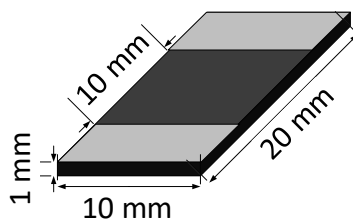
Polihloroprēna – oglekļa kvēpu (CB) paraugi tika izgatavoti, izmantojot šķīdinātāja metodi, metodes shēma parādīta 7.1.att. Sākumā polihloroprēnu izšķīdina hloroformā. Citā traukā disperģē CB iejauktu hloroformā un homogenizē ar ultraskaņas homogenizatoru (Hielscher UP200S) 5 min ar pielikto jaudu 1 W uz mililitru. Tālāk polimēra un CB maisījumus apvieno un turpina maisīt uz magnētiskā maisītāja vismaz 4h, lai iegūtu viendabīgu sastāvu. Iegūto maisījumu izlej Petri traukā velkmes skapī, lai iztvaicētu šķīdinātāju. Izžāvēto kompozītu tālāk homogenizē valcējot (10 reizes uz aukstiem valčiem (Labtech Engineering LRM-S-110/3E), mainot valcēšanas virzienu par 90°, frikcijas koeficients 1,2). Formēšana plāksnēs 1 mm biezumā tiek veikta 130 °C, 30s pie 15 atm spiediena, lai pilnībā aizpildītu formu. Tālāk



7.1. att. Polihloroprēna kompozītu pagatavošanas shēma.

vulkanizē 180 °C pie 30 atm spiediena 10 min. Paraugus izgriež no izformētajām plāksnēm izmēros 20 mm × 10 mm × 1 mm (7.2. att.). Elektrodus uzklāj kā parādīts 7.2.att., izmantojot apsūdrabota vara elektrovadošu krāsu (M.G. Chemicals UK Ltd.).

Tīras matricas paraugs tika izgatavots sekojot visiem izgatavošanas soļiem, tikai nepievienojot pildvielu – uzreiz pēc izšķīdināšanas soļa tika realizēts maisīšanas solis un pēcāk

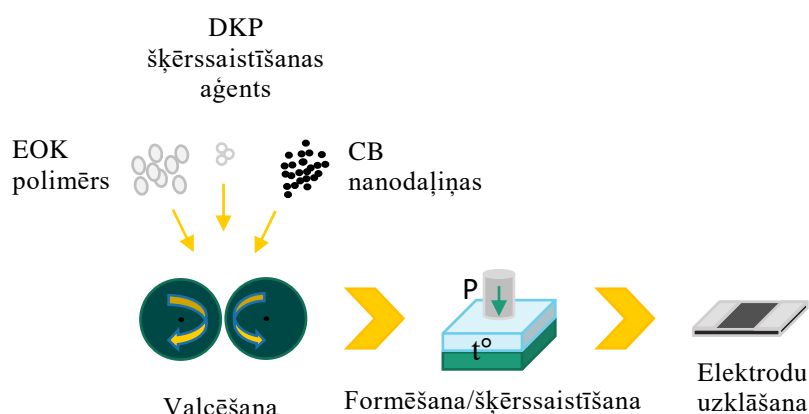


7.2.att. Izgatavoto paraugu shematisks attēlojums ar izmēriem.

šķīdinātājs iztvaicēts, lai tīras matricas paraugiem nodrošinātu vienādu pirmsapstrādes vēsturi. Paraugi tika valcēti, formēti un presēti ar tiem pašiem parametriem, bet izgatavoti cilindriskas formas ripās ar izmēriem 50 mm diametrā un 5 mm biezumā. Elektrodi tika uzklāti uz abām plakanparalēlajām virsmām.

7.2. EOK-CB kompozīts

Kompozīta maisījumu iegūst, EOK samaisot ar valčiem attiecīgā daudzuma CB (10 – 30 phr) iekš EOK. Process shematiski attēlots 7.3. att. Šķērssaistītajiem paraugiem šajā solī pievieno arī šķērssaistīšanas aģentu – dikumilperoksīdu (DKP) 2 phr apjomā. Valcēšanai izmanto laboratorijas valčus (Labtech Engineering LRM-S-110/3E) ar viena valča iestatījumiem



7.3. att. Etilēna-oktēna kopolimēra kompozītu pagatavošanas shēma. Nešķērssaistītiem nEOK-CB paraugiem DKP netiek pievienots.

25 apgr./min un 80 °C temperatūru, bet otra valča iestatījumiem 20 apgr./min un 65 °C temperatūru. Pēc iemaisīšanas valcē vēl 5 min, lai homogenizētu maisījumu. Valču savstarpējā frikcija ir 1,2, bet temperatūra ir iestatīta virs ražotāja norādītās kušanas temperatūras (60 °C). Tālāk iegūto maisījumu formē 130 °C 5 min pie 30 atm spiediena un šķērssaistītos kompozītus papildus šķērssaista, presējot pie 30 atm spiediena 170 °C 10 minūtes. No iegūtajām 1 mm biežajām plāksnēm izgriež 20 mm × 10 mm × 1 mm lielus paraugus un uz tiem uzklāj elektrodus, kā parādīts 7.2. att., izmantojot apsudrabota vara elektrovadošu krāsu (M.G. Chemicals UK Ltd.).

Tīras matricas paraugs tika izgatavots līdzīgi kā šķērssaistīts kompozīts, izņemot pildvielas pievienošanu. EOK granulas uz valčiem samaisa ar DKP un valcē 5 min, lai homogenizētu maisījumu. Tālāk maisījumu formē cilindriskas formas ripā ar diametru 50 mm un biezumu 5 mm un šķērssaista ar iepriekš minētajiem parametriem. Elektrodi tika uzklāti uz abām plakanparalēlajām virsmām.

7.3. Paraugu apzīmējumi

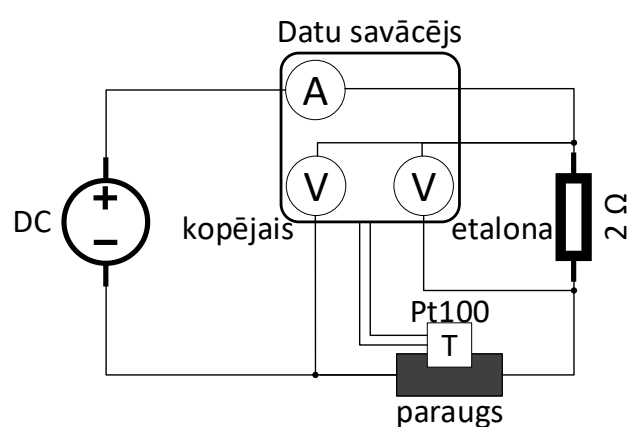
Kopumā tika aplūkoti kompozīti no 10 līdz 30 phr katrai no matricām. Paraugu apzīmējumi veidojas šādi: matricas saīsinājums-pildvielas saīsinājums XX, kur XX ir pildvielas apjoms kompozītā, kas izteikts phr. Piemēram, polihloroprēna oglekļa kvēpu kompozīta apzīmējums

ar 20 phr CB sastāvu ir CR-CB20. Lai atšķirtu šķērssastīto EOK no nešķērssastītā nEOK, nešķērssastītājam priekšā tiek pievienots mazais burts “n”, tālāko nosaukumu veidojot analogiski, kā parādīts piemērā ar polihloroprēna kompozītiem – piemēram, EOK-CB10 un nEOK-CB30 attiecīgi šķērssastītam ar 10 phr CB un nešķērssastītam ar 30 phr CB.

8. SILDĪŠANAS EKSPERIMENTU APRAKSTS

Lai raksturotu parauga termiskās īpašības, nepieciešams novērtēt tā parametrus, kamēr tas uzsilst pats ar pieliktu spriegumu – **pašuzsildes režīmā**, kā arī tas tiek sildīts, sildot apkārtējo vidi – **ārējas sildīšanas režīmā**.

8.1. Pašuzsildes režīms



8.1. Pašuzsildes mērījuma elektriskā slēguma shematiskais attēlojums.

Pašuzsildes mērījumu elektriskā slēguma shematiskais attēlojums redzams 8.1. att. Mērījums tiek veikts, veicot 4 lielumu noteikšanu – strāvas stiprumu ķēdē (A), sprieguma kritumu uz zināmas etalona pretestības (V etalona), sprieguma kritums uz etalona pretestību un paraugu (V kopējais) un temperatūra pie parauga (T). Šāds slēgums tika izvēlēts, lai izslēgtu datu savācēja mērījumu diapazona pārslēgšanās ieviestās neprecizitātes. Parauga pretestība tiek aprēķināta pēc formulas:

$$R_{parauga} = R_{etalona} \left(\frac{U_{kopējais}}{U_{etalona}} - 1 \right) \quad (8)$$

Izmantotais datu savācējs ir Agilent Technologies 34972A, DC barošanas avots ar 30 V un 1 A darbības diapazonu, etalona pretestība ir 2 Ω ar precizitātes klasi 0,0002%, temperatūras sensors ir četru vadu platīna 100 Ω rezistors – Pt100 sensors.

Eksperiments tiek veikts sākumā 30 s barošanas avotu iestādot nemainīga strāvas stipruma režīmā – 1mA, tālāk to pārslēdz nemainīga sprieguma režīmā un iestāda attiecīgo eksperimentam nepieciešamo spriegumu (0,5 V – 30 V) uz konkrētu laiku, kas variē no 5 s līdz 10 min. Šis spriegums silda paraugu iekšēji, izdalot Džoula-Lenca siltumu. Tālāk barošanas avotu pārslēdz atpakaļ nemainīgas strāvas stipruma režīmā – 1mA, lai mērītu parauga relaksāciju 10 min.

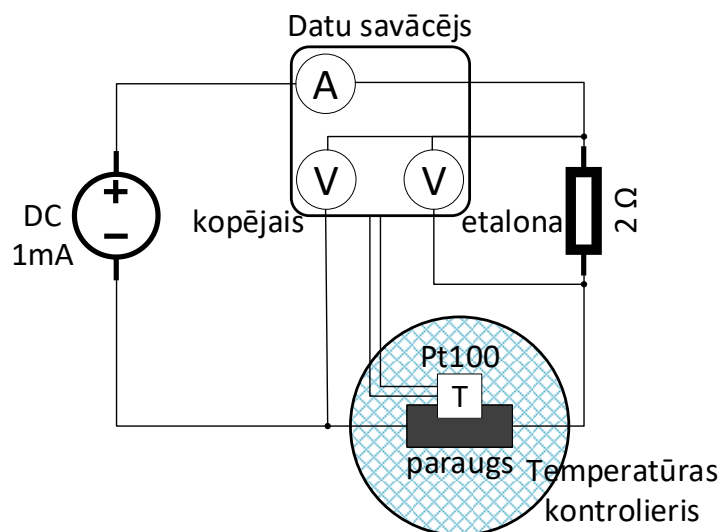
Pirmās 30 s nepieciešamas, lai noteiktu parauga bāzes elektrisko pretestību. Lai to nomērītu, nepieciešams pievadīt paraugam necīgu strāvu, kas neuzsilda paraugu, bet ko var izmantot sprieguma kritumu noteikšanai uz etalona un kopējo. Šis strāvas stiprums tika izvēlēts tāds pats, kā izmantotā datu savācēja rokasgrāmatā norādīts, ja veiktu pretestības mērījumus pa tiešo caur to – 1mA.

Tālāk režīmu pārslēdz uz nemainīga sprieguma režīmu un paraugs tiek iekšēji sildīts ar pielikto spriegumu/plūstošo strāvas stiprumu. Eksperimentālā sprieguma pielikšanas laika apjoms dažādiem eksperimentu veidiem variē no 5 s, lai noteiktu sprieguma ietekmi, bet izvairītos no temperatūras efektiem, līdz pat 10 min, lai novērtētu parauga sasniegto dinamiskā līdzsvara temperatūru un kā materiāls uzvedas ilgstošā darbības režīmā. Ja nav noteikts savādāk, tad mērījumus parasti veic pie 5 V pieliktā sprieguma, jo šādu spriegumu iegūst no ārējā akumulatora (*power* bankas) USB pieslēgvietas.

8.2. Ārējas sildīšanas režīms

Ārējas sildīšanas režīma mērījumus veic ar līdzīgu elektriskā slēguma shēmu, kā pašuzsildes režīmā, atšķiras tas, ka paraugs ir ievietots precīzas temperatūras kontroles šūnā (Linkam THMSE 600) un barošanas avots strādā tikai nemainīga strāvas stipruma režīmā 1mA (skat. 8.2. att.). Precīza temperatūras kontrole tiek nodrošināta ar Linkam LNP temperatūras kontrolieri, kas kā dzesēšanas aģentu izmanto kontrolētu plūsmu ar šķidro slāpekli.

Viena mērījumu cikla laikā sākuma temperatūru iztur 1 min pie 20 °C, tad to paceļ ar ātrumu 3 °C/min līdz 60 °C, kur to iztur 5 minūtes, tālāk to atkal samazina ar ātrumu 3 °C /min līdz 20 °C.



8.2. att. Ārējas sildīšanas mērījuma elektriskā slēguma shematiskais attēlojums

8.3. Tīras matricas elektriskie mērījumi

Matricas paraugu novieto uz paštaisītas bipolāras darbības elektriskās krāsniņas plates, kas samazina elektrisko trokšņu līmeni. Paraugu no visām pusēm noizolē ar teflonu pārklātas

stiklašķiedras dielektriskiem izolācijas slāņiem, lai mazinātu troksni un nodrošinātu, ka tiek mērīta tieši pretestība starp elektrodiem un nevis gaisa vai virsmas pretestības. Krāsniņa ar paraugu visu mērījuma laiku atrodas metāla būrī, lai mazinātu ārējo elektrisko lauku un citu faktoru trokšņus. Pretestību mēra ar Keysight elektrometru/augstas pretestības mērītāju B2987A ar pielikto potenciāla starpību 100 V. Paralēli tiek mērīta krāsniņas plates temperatūra un virs parauga piestiprināta temperatūras sensora (Pt100) uzrādītā temperatūra. Dati tiek reģistrēti ar Agilent Technologies 34972A datu savācēju. Matricu uzsilda līdz 60 °C un tad atstāj relaksēties, kamēr temperatūra nokrītas līdz istabas temperatūrai, bez papildus dzesēšanas. Visu šo laiku tiek mērīts strāvas stiprums, bet pretestību aprēķina pēc Oma likuma $R = U/I$.

Voltampēru raksturlīknes tiek uzņemtas līdzīgā izkārtojumā, tikai bez temperatūras palielināšanas. Spriegums tiek mainīts secīgi no 100 – 1000 V un atpakaļ uz 100 V ar soli 100 V/min, bet tas tiek izpildīts lēcienveidā, lai matrica paspēj nostabilizēties 60 s laikā un tikai tad tiek veikts strāvas stipruma mērījums pie konkrētā sprieguma.

9. DIFERENCIĀLI SKENĒJOŠĀ KALORIMETRIJA

Diferenciāli skenējošās kalorimetrijas (DSC) mērījumi tika veikti ar Mettler Toledo firmas instrumentu (DSC1). Paraugš tika sildīts no 20 – 200 °C ar ātrumu 10 °C/min. Viens mērījums sastāv no sildīšanas – dzesēšanas – sildīšanas cikla un rezultātos atspoguļots ir tikai otrais sildīšanas cikls, kurā paraugs ir nostabilizējies. Šos mērījumus veica kolēģi no Polimērmateriālu institūta.

10. LINEĀRĀS TERMISKĀS IZPLEŠANĀS MĒRĪJUMI

Lai nomērītu lineārās termiskās izplešanās koeficientu (α), tika izstrādāta mērījumu sistēma, kas sastāv no augstas izšķirtspējas industriālās kameras (Hikvision MV-CA020-20GC) un Linkam augstas precizitātes temperatūras kontroles platformas mikroskopam (THMSE 600). Shematisks attēls mērījuma uzstādījumam ir parādīts 10.1. att.

Mērījuma būtībā ir nomērīt parauga laukuma izmēru pikseļos, to fiksējot pie dažādām parauga temperatūrām un no šiem mērījumiem aprēķināt lineāro termiskās izplešanās koeficientu α katram no kompozītiem.

Lai šādus eksperimentus veiktu ar pēc iespējas mazāku kļūdu, tad paraugu izmēri, kas tika izmantoti šiem mērījumiem ir dimensijās 2 mm × 2 mm × 0,1 mm un mēs uzskatām, ka izplešanās pa z-asi (biezums) ir niecīga un vērā neņemama.

Formula α aprēķinam ir izteikta no zināmās formulas termiskās izplešanās garuma aprēķinam:

$$l = l_0(1 + \alpha\Delta T) = l_0(1 + \alpha(T - T_0)), \quad (9)$$

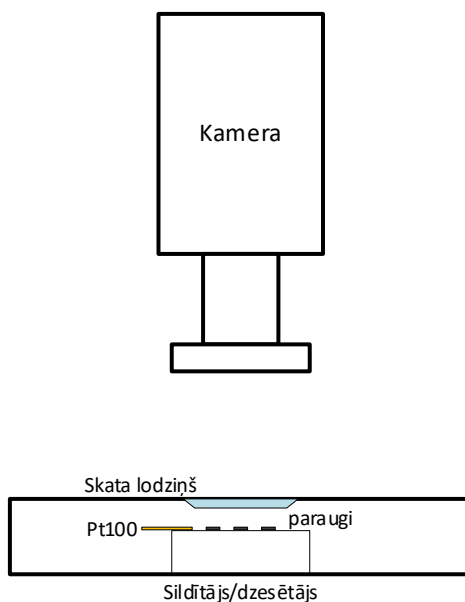
kur l – garums temperatūrā T ,

l_0 – sākotnējais garums temperatūrā T_0 ,

α – lineārais termiskās izplešanās koeficients,

T – beigu temperatūra,

T_0 – sākotnējā temperatūra.



10.1. att. Lineārās termiskās izplešanās mērījuma uzstādījuma shēma.

Ja šo piemēro laukuma (A) gadījumā:

$$A = l * l = l_0^2(1 + \alpha\Delta T)^2 \quad (10)$$

Ja aizstājam l_0^2 ar A_0 , kas ir sākotnējais laukums, un $\Delta T = T - T_0$, tad iegūst:

$$A = A_0(1 + 2\alpha(T - T_0) + \alpha^2(T - T_0)^2) \quad (11)$$

Aproksimējot iegūtos eksperimentālos datus, pēc šīs formulas var aprēķināt α kompozītmateriāliem pie dažādām pildvielas pakāpēm.

Mērījuma laikā paraugi ir novietoti horizontāli uz temperatūras kontroles platformas, virs kuras atrodas kamera. Mērījums sastāv no 1 min izturēšanas pie 20 °C, tad sildīšanas līdz 60 °C ar ātrumu 3 °C/min un izturēšanas 60 °C 5 min, bet mērījums noslēdzas ar atdzesēšanu līdz 20 °C ar ātrumu 3 °C/min. Katras 30 s ar kameru tiek uzņemts attēls un matemātiski to apstrādājot – paraugs – tumšie pikseli, fons – gaišie pikseli, tiek iegūts parauga virsmas laukums. Tālāk, attēlojot virsmas laukumu (A) atkarībā no temperatūras, novērojama gandrīz lineāra sakarība, ko aproksimējot, iegūst α . Datu aproksimācija tika veikta datorprogrammā *Origin Pro*.

11. ATOMSPĒKU MIKROSKOPA MĒRĪJUMI ELEKTROVADOŠĀ REŽĪMĀ

Pētījumā tika izmantots NT-MDT firmas atomspēku mikroskops (AFM), modelis *Smena*, elektrovadošajā kontakta režīmā. Kā elektrovadošās adatas tika izmantotas CGS10/Pt (NT-MDT) ar platīna-irīdija elektrovadošo pārklājumu, adatas gala liekuma rādiusu ~ 35 nm un stinguma koeficientu $0,01 - 0,5$ N/m. Visa sistēma atrodas uz optiskā galda (ThorLabs) ar aktīvo vibrāciju slāpēšanas sistēmu, kas sastāv no divpakāpju pneimatiskās izolācijas sistēmas un strādā uz saspiesta gaisa bāzes, ko nodrošina kompresors.

Mērījuma parametru izvēli ietekmēja iepriekš maģistra darbā [93] veiktā ietilpīgā analīze. Mērījums tika veikts apgabalā 130×130 μm ar izšķirtspēju 512×512 punkti, pie pieliktā sprieguma 10 V. Katram paraugam tika veikti 5 mērījumi, centrā un 4 pretējos virzienos no centra, lai pēc iespējas pilnīgāk raksturotu paraugu.

12. DAĻIŅU IZKLIEDĒS METODIKA

Turpinot maģistra darbā izstrādātās daļiņu izkliedes raksturošanas metodes pilnveidošanu, kas par bāzi izmanto elektrovadošajā režīmā uzņemtos atomspēku mikroskopa (EC-AFM) attēlus, jeb kartes. Šīs metodes ietvaros, paraugs ar vienu 2D attēlu tiek raksturots visā tilpumā, jo EC-AFM uzrāda paraugam caurejošos elektrovadošos kanālus. Tā apraksta ne vien elektrovadošo kanālu telpisko sadalījumu pa apskatāmo laukumu, bet arī elektrovadošo kanālu izmēru sadalījumu. Sīkāka informācija par metodes pielietošanu un parametriem atrodama [93], šeit dots tikai īss apraksts.

12.1. Atomspēku mikroskopa attēlu apstrāde

Visa EC-AFM attēlu apstrāde tiek veikta brīvpieejas programmā Gwyddion 2.63, kas ir ar ļoti plašiem iebūvētiem matemātiskās apstrādes rīkiem tieši AFM attēlu apstrādē. Sākumā no EC-AFM attēla iegūst skaitļu matricu, kas apraksta elektrovadošo kanālu esamību/neesamību konkrētajā pikselī. Šo informāciju izmanto, lai raksturotu kanālu izkliedi pa laukuma vienību. Tālāk iegūst elektrovadošo kanālu izmēru sadalījuma tabulu, ko izmanto, lai raksturotu cik viendabīgi ir kanālu izmēri.

Šajā darbā kā strāvas stipruma projekcijas plakne bāzes līmenī ir izvēlēta 170 pA plakne – tā ir strāvas stipruma vērtība nedaudz virs trokšņu līmeņa.

Pilnveidojot maģistra darbā izstrādāto metodiku, lai tālāk raksturotu kompozītus, ir iegūtas izkliedes indeksu vērtības pie dažāda strāvas stipruma projekcijas plaknēm (0,17; 0,5; 1; 2; 3; 4; 5; 7,5; 10; 15 un 20 nA). Veikta iepriekš izstrādātās programmas papildināšana, ņemot vērā, ka vienam paraugam ir ne vien vairākas uzņemšanas vietas, bet arī katrā vietā uzņemtais attēls iedalās vairākās strāvas stipruma projekcijas plaknēs (turpmāk tekstā vienkārši “strāvas plakne”). Šādā veidā var iegūt papildus informāciju arī no strāvas stiprumu izkliedes aspekta.

12.2. Datu matemātiskā apstrāde

Lai raksturotu paraugu, EC-AFM attēls tiek sadalīts 9 segmentos (3×3). Formula, lai aprēķinātu parametru *d-Index*, kas raksturo elektrovadošo kanālu izvietojuma viendabīgumu pa visu aplūkoto laukumu:

$$d\text{-Index} = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{s(b)}{0,5270} + \frac{\bar{b}}{\max(b)} \right], \quad (12)$$

kur b – procentuālais aizpildījums ar elektrovadošajiem kanāliem katrā no 9 segmentiem,
 $s(b)$ – vērtību kopas b standartnovirze, ko aprēķina: $s(b) = \frac{\sum(b_i - \bar{b})^2}{8}$
 \bar{b} – vērtību kopas b vidējā aritmētiskā vērtība,
 $\max(b)$ – vērtību kopas b lielākā vērtība,
0,5270 – konstante – lielākā iespējamā standartnovirze 9 skaitļiem, kas ir robežās no 0 līdz 1 (piecām 0 un četriem 1).

Savukārt formula, lai aprēķinātu *s-Index*, kas raksturo kanālu izmēru sadalījuma viendabīgumu, ir sekojoša:

$$s\text{-Index} = \frac{1}{2} \left[\frac{l}{N} + 1 - \frac{\max(a)}{\sum_{i=1}^N a_i} \right], \quad (13)$$

kur a_i – katra elektrovadošā kanāla lielums pikseļos,
 $\max(a)$ – vērtību kopas a lielākā vērtība,
 N – kopējais elektrovadošo kanālu skaits,
 l – elektrovadošo kanālu skaits, kuru lielums ir mazāks par robežvērtību – 5 pikseļiem.

Savukārt *c-Index* ir vidējais aritmētiskais no *d-Index* un *s-Index*, kas raksturo paraugu kopumā.

Visi dati matemātiskai apstrādei tika apstrādāti *MS Excel*, papildinot iepriekš izstrādāto kodu.

Pamata atziņas par indeksu vērtībām:

- jo indekss ir mazāks, jo lielāks neviendabīgums ir sastopams parauga EC-AFM attēla ietvaros. Indeksu vērtības var būt robežās no 0,5 līdz 1, kur 0,5 apraksta visnevienmērīgāko sistēmas izkliedi, bet 1 apraksta visvienmērīgāko elektrovadošo kanālu izkliedi.
- jo mazāks ir *d-Index*, jo lielāka ir izkliede starp procentuālo aizpildījumu ar elektrovadošajiem kanāliem katrā no 9 segmentiem – nav vienādi aizpildīti. Kā arī pie mazākas *d-Index* vērtības ir lielāka atšķirība starp vidējo apgabalu aizpildījumu un visvairāk aizpildīto apgabalu.
- jo mazāks ir *s-Index*, jo vairāk kanāli izmēru ziņā būs lielāki par robežvērtību (5 px), un lielāka būs atšķirība starp lielākā kanāla un kopējo kanālu veidojošo laukumu.

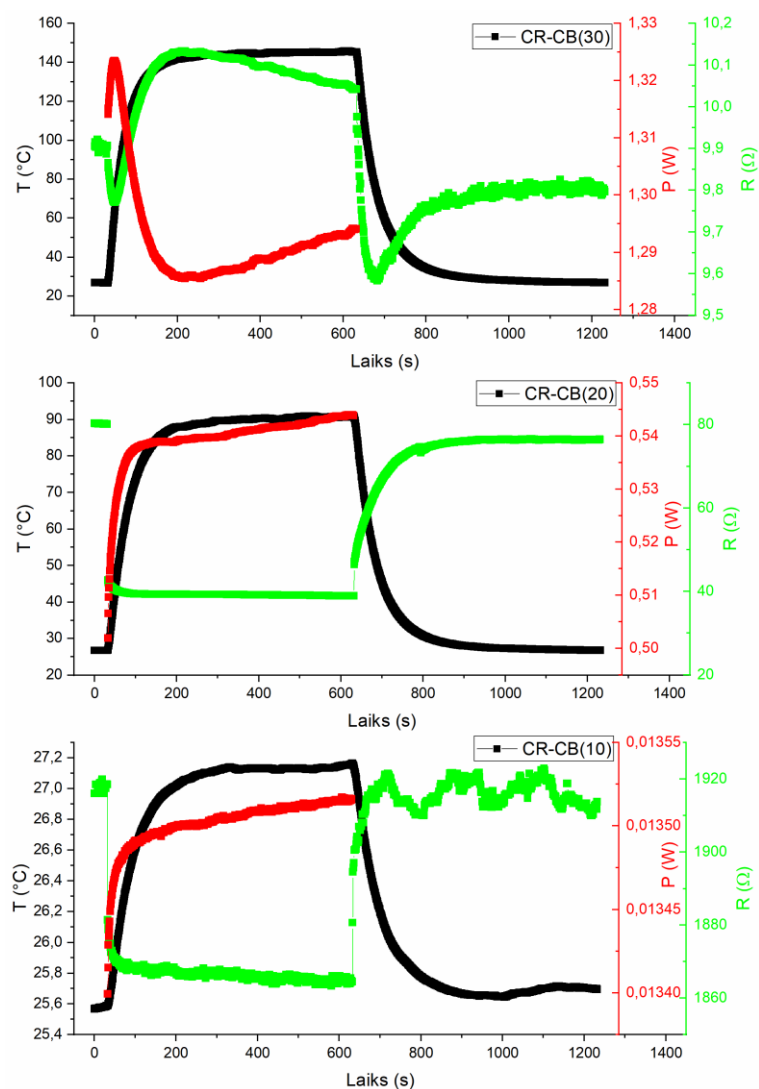
EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

13. POLIHLOOROPRĒNA – OGLEKĻA KVĒPU KOMPOZĪTI (CR-CB)

Lai varētu novērtēt kompozīta materiālu kā pašregulējošu sildelementu, tam sākotnēji jānosaka pretestības atkarība aktīvajā un pasīvajā sildīšanas režīmā.

13.1. Pašuzsildes režīms

Dažādu koncentrāciju polihloroprēna kompozīti tika sildīti pašuzsildes režīmā, pievadot tiem spriegumu un eksperimentu dati attēloti 13.1. attēlā. Kā redzams, pieliekot materiālam 5 V spriegumu, visu kompozītu sākotnējā pretestība strauji krīt. Tālāk pretestība 10 un 20 phr paraugiem izlīdzinās uz līdzsvara stāvokli, bet 30 phr paraugiem tā sāk augt, bet temperatūra visiem paraugiem pieaug, jo izdalās Džoula siltums. Sākotnējais pretestības kritums var tikt



13.1. att. Temperatūras, pretestības un izdalītās jaudas atkarība no laika, ja paraugu aktīvi silda, pievadot 5 V spriegumu (30 phr paraugam 4 V).

skaidrots ar lādiņnesēju kustības ātruma pieaugumu ($v \sim U$) un Maksvela-Vāgnera starpfāžu polarizācijas efektu. Šī efekta laikā uz divu materiālu, ar atšķirīgiem lādiņnesēju relaksācijas laikiem, robežvirsmas akumulējas lādiņš, ja ir pielikts elektriskais lauks [30]. Eksperimentālā sprieguma (5 V) ieslēgšanas brīdī pretestība strauji krītas, jo ar lielāko elektrisko lauku tiek atbrīvoti uz robežvirsmām akumulējušies lādiņnesēji, savukārt, noņemot eksperimentālo spriegumu un atstājot tikai mērījuma veikšanai nepieciešamo spriegumu, lādiņi atkal nobremzē kustību un akumulējas uz robežvirsmas, tādējādi traucējot elektronu plūsmai. Uz robežvirsmas akumulēto lādiņnesēju kopējais apjoms var radīt lauku, kas arī kavē elektronu tālāku kustību. Vislielākais Maksvela-Vāgnera polarizācijas efekts ir novērojams tieši uz ieslēgšanas/izslēgšanas brīdi, kad lādiņi tiek attiecīgi atbrīvoti vai piesaistīti robežvirsmām (akumulācijas dēļ) [94]. Polāras CR matricas gadījumā šis efekts ir daudz izteiktāks nekā nepolāras EOK matricas gadījumā, kur Maksvela-Vāgnera efekta apjoms ir salīdzinoši niecīgs, jo nav tik daudz brīvo lādiņnesēju, kam akumulēties.

Savukārt, palielinoties temperatūrai, materiālā notiek divu veidu procesi, kas ir savstarpēji ar pretēju ietekmi uz elektrisko pretestību:

- (i) pieaugot temperatūrai, matrica izplešas vairāk nekā pildvielas daļiņas, līdz ar ko tiek palielināts attālums starp elektrovadošajām daļiņām un samazinās tuneļstrāvas – pieaug pretestība,
- (ii) palielinoties kompozīta temperatūrai, palielinās lādiņnesēju un elektrovadošo daļiņu kustības ātrums un lādiņnesēji spēj ātrāk pārvietoties – palielinās vadītspēja. Savukārt daļiņas var pārkārtoties un sākt veidot jaunus kontaktus ar citām blakus esošām daļiņām, kas arī veicina vadītspējas palielināšanos.

Pieliktais spriegums ir spējīgs palielināt lādiņnesēju kustības ātrumu, kas polārā dielektriskā materiālā nodrošina augstāku vadāmību nekā nepolārā dielektriskā materiālā. Tā kā polihloroprēns ir ar polāru polimēra ķēdi, kuras sastāvā ir elektronegatīvi hlora atomi un kas var saturēt atsevišķas konjugētas dubultsaites, un šķērssaistīšanas laikā matricā tiek inducēti piejaukumi, tad sprieguma ietekmē matricas vadāmība var stipri palielināties. Šķērssaistīšana procesā rodas dažādi blakusprodukti, piemēram, $ZnCl_2$, kas sprieguma ietekmē var palielināt kompozīta vadītspēju. Tā kā vadītspēja ir proporcionāla gan lādiņnesēju kustības ātrumam, gan to blīvumam, tad vienu un to pašu vadītspējas vērtību var iegūt vai nu palielinot kustības ātrumu vai arī to blīvumu. Pieliktais potenciāls nodrošina, ka vairāk lādiņnesēju tiek ierosināti uz vadītspējas zonu, un notiek piejaukumu jonu, piemēram, magnija, cinka un hlora jonu migrēšana pieliktā lauka virzienā. Summāri – arī matricas īpašības var ievērojami ietekmēt kopējo kompozīta vadāmību pašuzsildes režīmā.

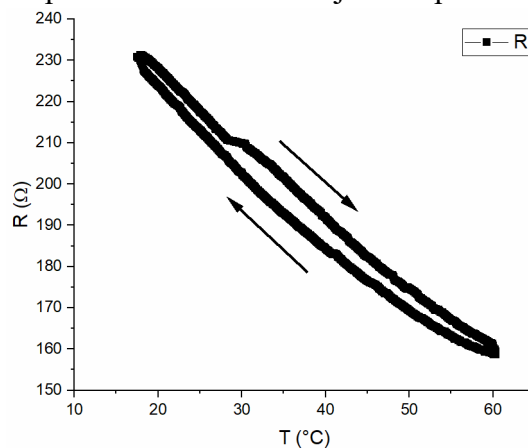
Aplūkojot dažādu masas daļu paraugus pie viena un tā paša sprieguma, CR-CB kompozītiem 13.1. att. c) ar 10 phr var novērot tikai sprieguma ietekmes izraisītu lādiņnesēju ātruma palielināšanos – pieliekot spriegumu, izdalītā jauda sākumā strauji palielinās, kas nozīmē, ka tiek palielināta vadītspēja. Tālākā mērenā palielināšanās ir iespējams uz CB pusvadītāja īpašību efektiem, kad piejaukum-vadītspēja nodrošina mazu pretestības samazināšanos. Temperatūras pieaugums šajā gadījumā ir mazāks par $2\text{ }^\circ\text{C}$ un pie šādām temperatūras atšķirībām matricas izplešanās ir vērā neņemama. Pretestības kritums turpinās visā pieliktā sprieguma laikā, bet noņemot spriegumu, šis efekts ir atgriezenisks.

CR-CB ar 20 phr CB (13.1. att. b)) novērotais efekts ir līdzīgs kā 10 phr CB, bet sasniegtā temperatūra ir stipri augstāka, jo izdalītā jauda ir krietni lielāka. Šajā grafikā var novērot, ka dominējoši ir temperatūras un sprieguma izraisīti pretestības samazinājuma efekti – palielinās piejaukumu radītā vadītspēja un lādiņnesēju ātrums. Tā kā temperatūra nepārsniedz matricas mīksttapšanas temperatūru (~80 °C polihloroprēnam), tad vēl nav iestājušies papildus efekti, kas saistīti ar polimēra ķēžu un CB daļiņu pārorientāciju, ko savukārt var novērot CR-CB ar 30 phr CB.

Aplūkojot 13.1. att. a) var redzēt, ka sākotnēji elektriskā pretestība krīt, bet temperatūrai pieaugot un pārsniedzot 80 °C, elektriskā pretestība lēciņveidā pieaug. Šajā gadījumā notiek matricas skeleta un CB daļiņu pārgrupēšanās, jo trūkst liela daļa elektrovadošo kanālu, kā arī notiek matricas strauja izplešanās, kas veicina šo parādību. Lai arī paralēli notiek lādiņnesēju ātruma palielināšanās efekti, tomēr tie ir traucēti, jo ir pārrauti kanāli, pa kuriem tie varētu pārvietoties – dominējoši pretestība pieaug un izdalītā jauda samazinās. Daļiņām un makromolekulu ķēdēm pārkārtojoties notiek tā sauktā kinētiskā aglomerācija un CB daļiņas sakārtojas atpakaļ vadošajos kanālos – uz šī rēķina novērojams lēzens pretestības samazinājums. Līdz 4 V efekts ir lielākoties atgriezenisks, jo matricai atdziestot tā atkal saraujas un elektrovadošo kanālu skaits atgriežas sākotnējā līmenī. Mazo neatgriezenisko izmaiņu iespējams izraisa šķērssienu palielinājums, kas pēc literatūrā minētā ir novērojams, temperatūrās līdz 150 °C. Ja palielina pielikto spriegumu uz 5 V, tad izdalītā jauda ir tik liela, ka paraugs sasniedz temperatūras virs 180 °C, kas ir virs tā sadalīšanās temperatūras un paraugs daļēji pārogļojas – pretestība strauji krītas līdz pāris omiem un šīs izmaiņas vairs nav atgriezeniskas.

13.2. Ārējas sildīšanas režīms

Paraugi ar 20 phr CB ir visvienkāršāk pielāgojamie, lai iegūtu darba mērķim minēto temperatūras apgabalu, kas būtu optimāls sildītājiem, kas nodrošina cilvēkam komfortablu temperatūru, tāpēc tieši šo koncentrāciju aplūkosim ārējas (pasīvās) sildīšanas eksperimentā (skat. 13.2. att.). Kompozītu ārēji sildot no 20 līdz 60 °C un pēc tam kontrolēti atdzesējot līdz 20 °C var novērot, ka materiālam piemīt NTC – pretestība samazinās, ja palielina temperatūru. Šis pierāda iepriekš izteiktos minējumus par lādiņnesēju kustības ātruma

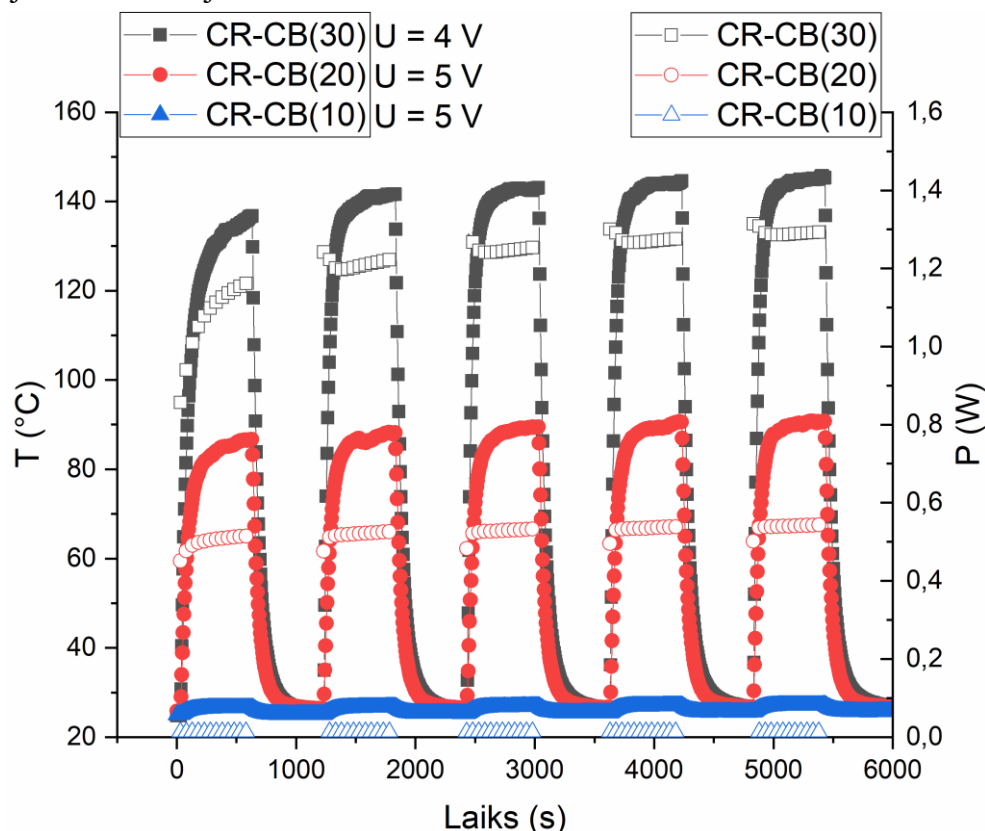


13.2. att. CR-CB20 kompozīts ārējas sildīšanas režīmā – sildīšanas cikls no 20 °C līdz 60 °C (iztur 5 min), tad atdzesēšana līdz 20 °C.

palielināšanos, kā arī matricas un CB ieviesto piemaisījumu vadāmību, jo līkne nav ideāla taisne, bet ir novērojama neliela histerēze.

13.3. Cikliski sildot

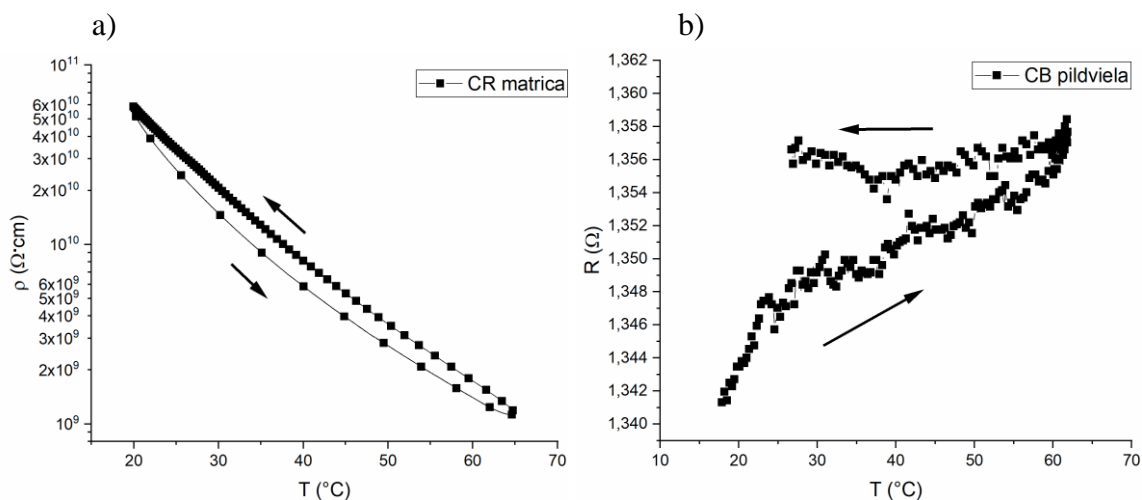
Aplūkojot paraugu noturību pret vairāku ciklu režīmu ar pielikto spriegumu, tad pēc pirmā cikla novērojama relatīvi liela stabilitāte (skat. 13.3. att.). 10 un 20 phr CB paraugiem izdalītā jauda, kamēr pievadīts spriegums, pakāpeniski kāpj, jo dominē lādiņnesēju ātruma palielināšanās gan sprieguma, gan 20 phr CB paraugiem temperatūras dēļ. Savukārt 30 phr paraugiem pēc straujā jaudas lēciena, tā samazinās, jo matricas izplešanās radītais tuneļstrāvu samazinājums ir dominējošais ietekmes faktors.



13.3. att. CR-CB paraugu sasniegtās temperatūras (pildītie simboli) un izdalītās jaudas (nepildītie simboli) atkarība cikliski paraugam pieslēdzot 5 V (30 phr 4 V) spriegumu.

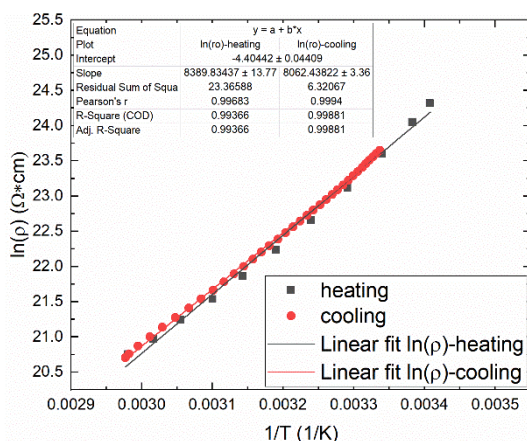
13.4. Matricas un pildvielas pretestības atkarība no temperatūras

Lai labāk varētu novērtēt matricas un pildvielas daļiņu ietekmi uz kopējo pretestību, 13.4. att. redzama tīras matricas a) un tīras pildvielas b) pretestības atkarība no temperatūras. Kā redzams grafikā, starp matricu un pildvielu ir ļoti liela atšķirība elektriskajā pretestībā. Aplūkojot elektriskās pretestības atkarību no temperatūras, oglekļa kvēpiem piemīt daļēji metālu daļēji pusvadītāju īpašības. Tomēr pildviela ir ar ļoti zemu pretestību, līdz ar ko tās temperatūras atkarības īpašības izpaužas relatīvi mazā mērā, tikai kamēr tā ir blīvā kontaktā ar pārējām daļiņām. Polihloroprēna matricas vispārējā pretestība ir relatīvi zema, salīdzinot ar nepolāriem polimēriem ($PE > 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ [95]), kas liecina, ka polārās hlora grupas, iespējamās



13.4. att. Tiras polihloroprēna matricas īpatnējās pretestības atkarība no temperatūras (a) un firu oglekļa kvēpu pildvielas pretestības atkarība no temperatūras (b) sildīšanas un dzesēšanas režīmā.

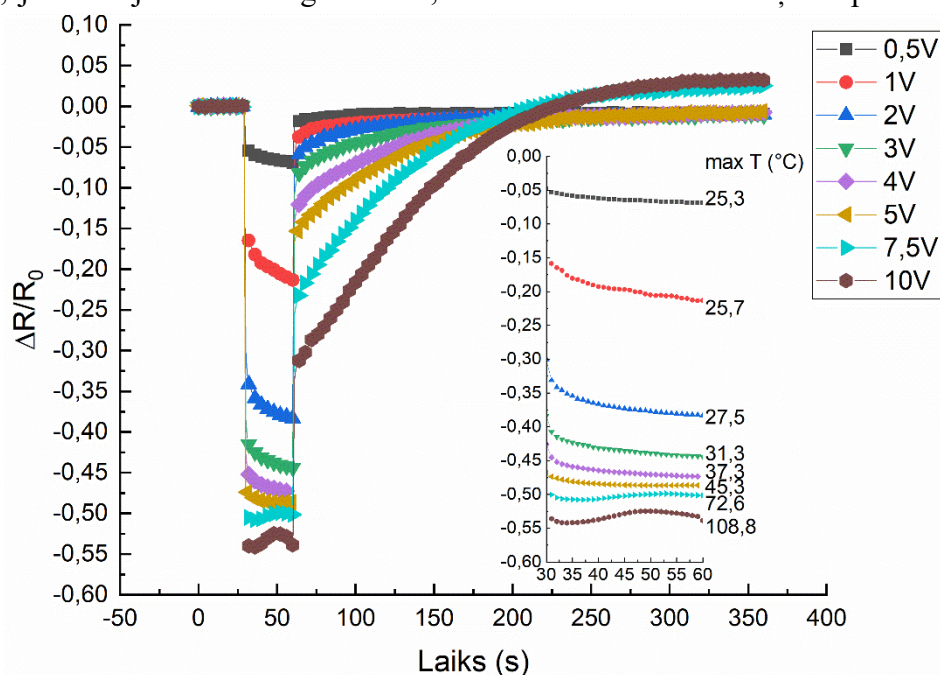
atsevišķās konjugētās dubultsaites un piejaukumu joni ievērojami ietekmē elektrisko vadītspēju [47,48,96]. Tā kā matricas skeletā iespējamas atsevišķas konjugētās dubultsaites, kas tandēmā ar elektronegatīviem hlora atomiem un vulkanizācijas ceļā ievadītajiem cinka un magnija oksīdu piemaisījumiem, tad matricai ir liels termiski aktivējamu lādiņnesēju potenciāls, ko arī parāda 13.4. att. a), kur matricas īpatnējā pretestība samazinās par pusotru kārtu, bet temperatūra tiek pacelta tikai līdz 60 °C. Grafikā, kas redzams 13.5. att., attēlota pretestības atkarība no apgrieztās temperatūras, un tajā nav novērojama histerēze starp sildīšanas un dzesēšanas posmiem. Eksponenciālā sakarība pakļaujas Arrēniusa vienādojumam (grafikā lineārā aproksimācija) – jo lielāka temperatūra, jo lielāka daļa lādiņnesēju ir spējīgi pārvarēt aktivācijas enerģiju un pāriet vadītspējas zonā, tādējādi palielinot elektrisko vadītspēju [97].



13.5. att. Tiras polihloroprēna matricas īpatnējās pretestības logaritma atkarība no apgrieztās temperatūras. Lineārā aproksimācija pielāgota Arrēniusa vienādojumam.

13.5. Sprieguma ietekme

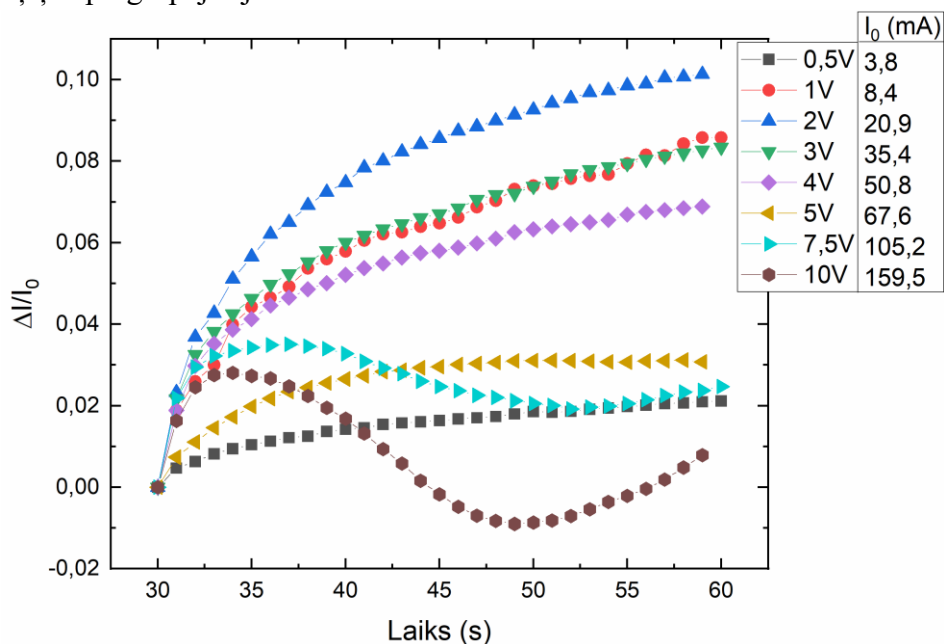
Iepriekš noskaidrotā temperatūras ietekme uz lādiņnesēju kustības ātrumu parāda lielo matricas ietekmi uz kopējo kompozīta vadāmību atkarībā no temperatūras, bet svarīgi būtu izprast iespējamo sprieguma ietekmi uz CR-CB kompozītiem. Relatīvās pretestības izmaiņa atkarībā no pieliktā sprieguma ir attēlota 13.6. att. No grafika var redzēt sprieguma izraisītu sākotnējo pretestības kritumu, kas liecina par lādiņnesēju skaita vai ātruma intensīvu palielināšanos pirmajā sekundē. Iepriekš minētais Maksvela-Vāgnera robežvirsmu polarizācijas efekts ir noteicošais faktors pirmajam straujajam pretestības kritumam, jo palielinātā sprieguma ietekmē tiek atbrīvoti iepriekš uz robežvirsmām akumulējušies lādiņnesēji, kas palielina vadītspēju veidojošo lādiņnesēju skaitu. Tālāk, līdz pieliktiem 5 V, pretestība krītas, līdz ar laiku, jo palielinātais lādiņnesēju ātrums samazina pretestību, tomēr, jo lielāka temperatūra tiek sasniegta, jo pretestības krituma tendence samazinās – sāk parādīties matricas izplešanās izraisīts pretestības pieaugums (sasniegtā temperatūra ir 45,3 °C pie 5 V). Reģionā līdz 5 V dominējošās vēl ir sprieguma izraisītās īpašības. Palielinot spriegumu tālāk, virs 7,5 V, iespējams novērot tendenci, ka sākotnējam pretestības kritumam, tālāk seko pretestības pieaugums, kas skaidrojams ar nu jau ievērojamu matricas izplešanās izraisītu tuneļstrāvu samazinājumu paraugā. Pie 7,5 V un 10 V tālāk var novērot pretestības samazināšanos pēc mērījuma 50. sekundes, kas skaidrojams ar tālāku dominējošā mehānisma nomaiņu uz jaunu elektrovadošo kanālu veidošanos kinētiskās aglomerācijas ceļā, kad matrica atrodas virs mīkstapšanas temperatūras un CB daļiņas ir spējīgas pārkārtoties (sasniegtās temperatūras ir virs 70 °C). Pēc literatūras datiem, nešķērssaistīta polihloroprēna kušanas temperatūra ir robežās 45 – 75 °C [98,99]. Paraugš paliek mīkstāks tikai matricas nešķērssaistītajos reģionos, bet tā kā CB koncentrācija ir liela un CB daļiņām piemīt liels kustīgums, jo to ārējā virsma ir grafitizēta, tikai nelielai matricas daļai nepieciešams palikt



13.6. att. Relatīvās pretestības atkarība no pieliktā sprieguma CR-CB20 kompozīta paraugiem. Iekļautais grafiks parāda relatīvās pretestības izmaiņas tendenci posmā, kad pievadīts attiecīgais spriegums un sasniegto maksimālo temperatūru pēc 30s sildīšanas ar pievadīto potenciālu. 30s attiecīgais potenciāls, 9min relaksācija 1mA.

mīkstākai, lai daļiņas būtu spējīgas pārkārtoties. Jaunu kanālu veidošanās nodrošina arī to, ka lādiņnesēji, kuru ātrums pieaug līdz ar temperatūru, ir spējīgi vienkāršāk pārvietoties uz elektrodiem un palielinās parauga vadāmība. Pie 5 V CR -CB20 kompozītiem notiek pāreja no dominējošās sprieguma ietekmes uz dominējošu temperatūras ietekmi.

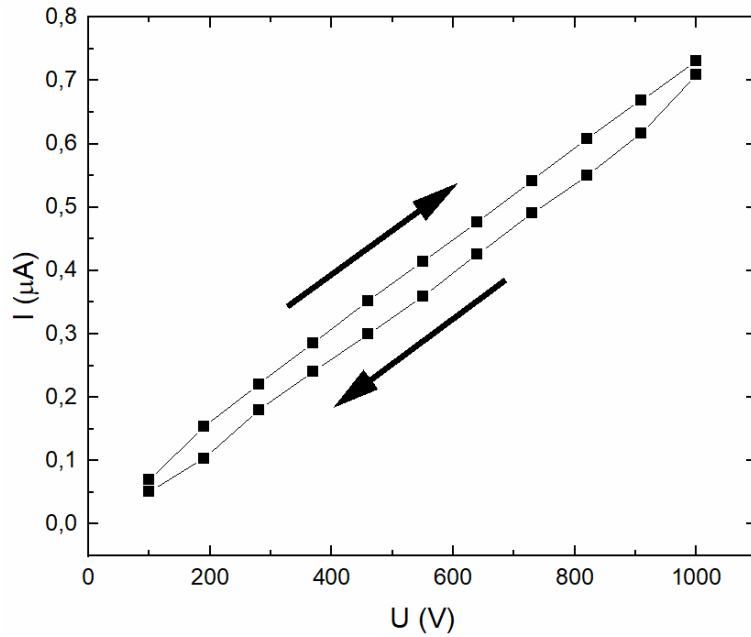
Lai konkrēti parādītu tendenci, kas novērojama 13.6. attēlā ar relatīvo pretestību, jāaplūko relatīvā strāvas stipruma izmaiņa atkarībā no pieliktā sprieguma (13.7. att.). Šajā attēlā redzama iepriekš aprakstītā tendence, kurā vislielākā relatīvā strāvas stipruma izmaiņa novērojama pie 2 V sprieguma, kad paraugs vēl nav sasniedzis 30 °C. Temperatūrai palielinoties par 3 °C virs apkārtējās vides temperatūras, dominējoši ir tikai sprieguma izraisīti elektriskās pretestības samazinājuma efekti – palielinot spriegumu, palielinās lādiņnesēju kustības ātrums. Sākot ar 3 V, nedaudz sāk ietekmēt temperatūras efekti, jo relatīvās strāvas stipruma izmaiņas samazinās, kā tam nevajadzētu būt, ja dominējoši būtu tikai sprieguma izraisīti efekti. Galvenokārt šajā pieliktā sprieguma reģionā temperatūras ietekmē notiek matricas izplešanās, kas rezultē tuneļstrāvu attāluma pieaugumā un tam sekojošā pretestības pieaugumā. Matricas izplešanās izraisīta tuneļstrāvu samazināšanās dominējoša kļūst temperatūras apgabalā no 50-70 °C – pēc maksimāli sasniegtās temperatūras pie 5 V, bet pirms temperatūras, ko sasniedz, sildot ar 7,5 V. Reģionā virs 7,5 V novērojams relatīvā strāvas stipruma kritums, līdz ar temperatūru, kad dominanci pārņem pildvielas daļiņu kinētiskās aglomerācijas efekts, kura rezultātā daļiņas pārgrupējas jaunus elektrovadošos kanālos.



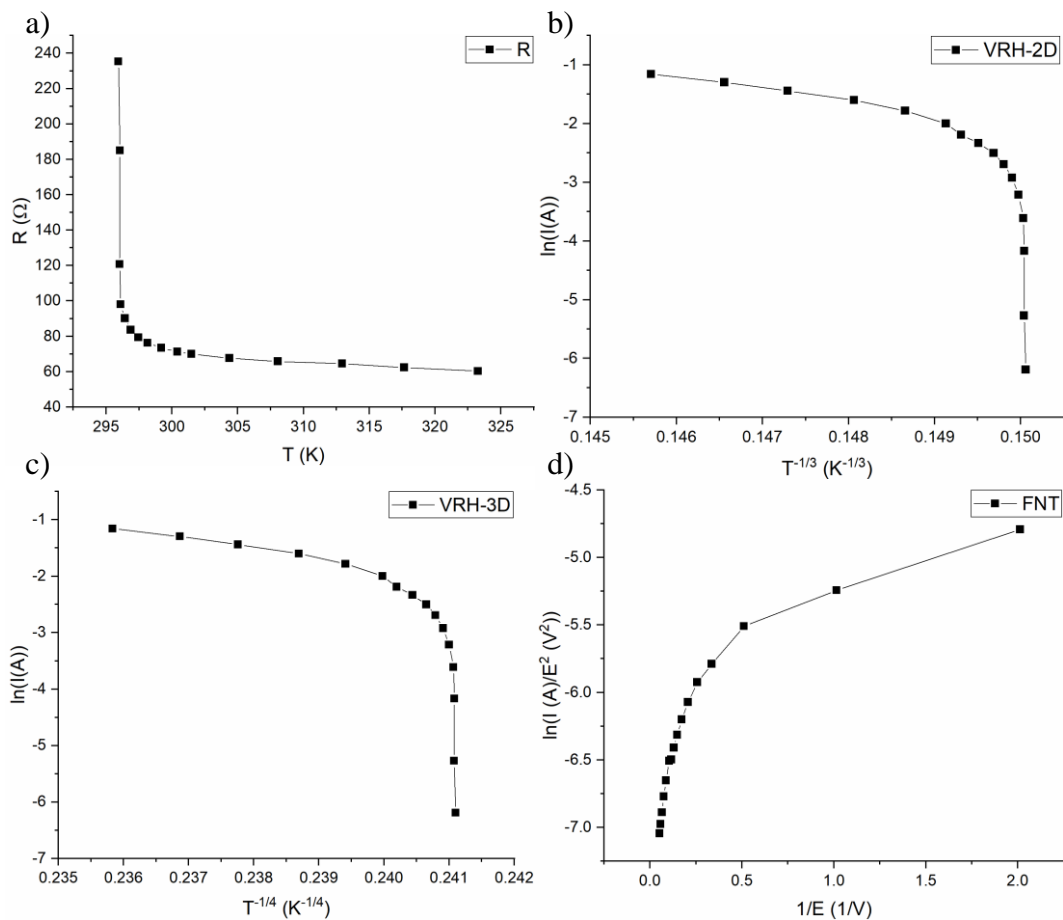
13.7. att. Relatīvā strāvas stipruma atkarība no pieliktā sprieguma CR-CB 20 phr kompozītam. Pie leģendas pievienotas sākotnējās strāvas stipruma vērtības I_s pēc pieliktā sprieguma.

13.6. Voltampēru raksturlīkne

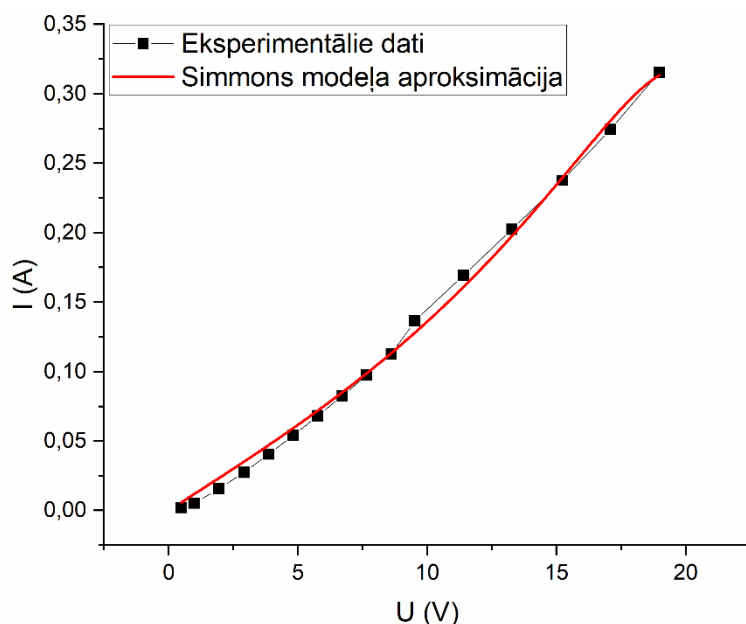
Sprieguma efekti uz vadītspēju var būt lineāri ($v \propto U$) vai nelineāri ($\sigma \propto U^n$). Lai noskaidrotu, kāda tipa ir sprieguma efekti, tika nomērītas matricas un kompozīta voltampēru raksturlīknes (skat. 13.8. att. un 13.10. att.). No grafikiem labi redzams, ka matricas voltampēru raksturlīknei ir lineāra forma – process pakļaujas Oma likumam, bet CR-CB kompozītam



13.8. att. Polihloropēna matricas voltampēru raksturlīkne.



13.9. att. CR-CB20 paraugus raksturojoši grafiki modeļu izvērtējumam: pretestības atkarība no temperatūras (a), strāvas stipruma logaritma atkarība no apgrieztās temperatūras pakāpē ($T^{-1/3}$) (b) un pakāpē ($T^{-1/4}$) (c), kas ir VRH modelim raksturīgie grafiki attiecīgi 2D un 3D sistēmām, FNT raksturīgais grafiks $\ln(I/E^2)$ vs. $1/E$.



13.10. att. Polihloroprēna – oglekļa kvēpu kompozīta ar 20 phr CB volt-ampērraksturlikne un aproksimēts Simmonsa modelis vispārējais tunelēšanās teorijai pie vidējiem spriegumiem.

voltampēru raksturliknes forma nav lineāra, kas norāda uz ne-omiskiem efektiem. Literatūrā atrodami vairāki iespējamie vadītspējas modeļi, kuru raksturīgie grafiki parādīti 13.9. att. No attēla a) grafika redzams, ka materiāls uzrāda pusvadītājiem līdzīgas īpašības, kas raksturo pretestības atkarību no temperatūras. Vadītspējas mehānisms nav ne mainīga attāluma pārlešana, jo attēlojot $\ln(I)$ atkarībā no $T^{-1/3}$ (skat. 13.9. att. (b)) vai $T^{-1/4}$ (skat. 13.9. att. (c)) attiecīgi 2D un 3D sistēmām, neuzrāda lineāru līkni, ne arī Foulera-Nordheima tunelēšanās, kurai raksturīgās līknes grafiks $\ln(I/U^2) \propto U^{-1}$ (skat. 13.9.att. (d)) ir lineāra taisne, kas mūsu gadījumā neparādās. Šie modeļi izvērtās nepiemēroti, mūsu eksperimentālo datu aprakstīšanai, jo nevienā no modeļu raksturīgajiem grafikiem nav novērojama lineāra sakarība. Vislabākā aproksimācija mūsu eksperimentālajiem datiem iegūstama ar Simmons vispārējās tunelēšanās ($I \propto Ue^U$) formulu (14), kas ar sarkanu krāsu parādīta 13.10. att., bet aproksimācijas parametri doti 13.1. tabulā. No šīs aproksimācijas iegūtie parametri parāda, ka vidējais attālums starp blakus esošām pildvielas daļiņām ir ap $1,6 \text{ \AA}$, kas ir reāli pie mūsu aplūkotajām pildījuma pakāpēm, bet strāvas plūsmas šķērsriezuma laukums ir $6861,55 \text{ nm}^2$. Potenciāla barjeras augstums ($\sim 11 \text{ eV}$) ir lielāks nekā parasti aplūkots polimēru kompozītu gadījumā ($1-5 \text{ eV}$) [100,101]. To iespējams skaidrot ar neparasti tuvu tunelēšanās distanci, jo barjeras augstums un tunelēšanās distance ir divi lielumi, kas nosaka tunelēšanās varbūtību. Jo tuvāka ir distance, jo lielāks var būt barjeras augstums, lai tunelēšanās varbūtība paliktu nemainīga. Iegūtie parametri ir racionāli, kas pierāda tunelēšanās efektu CR-CB kompozītos.

$$I = C \cdot \frac{e}{2\pi\hbar s^2} \left(\left(\varphi_0 - \frac{eV}{2} \right) e^{-4\pi s \sqrt{\frac{2m(\varphi_0 - \frac{eV}{2})}{\hbar}}} - \left(\varphi_0 + \frac{eV}{2} \right) e^{-4\pi s \sqrt{\frac{2m(\varphi_0 + \frac{eV}{2})}{\hbar}}} \right), \quad (14)$$

kur e – elektrona lādiņš, \hbar – Planka konstante, s – izolējošā slāņa biezums, φ_0 – taisnstūra

barjeras augstums, V – pieliktais spriegums, m – elektrona masa un C – konstante, kas var tikt saistīta ar šķērsgriezuma laukumu strāvas plūsmai.

13.1. tabula Pielāgošanas parametri Simmons modelim pie vidējiem spriegumiem

Modelis	Simmons vispārējās tuneļšanās modelis vidējiem spriegumiem
s	$1,60 \cdot 10^{-10} \pm 0,06 \cdot 10^{-10}$
φ_0	$1,81 \cdot 10^{-18} \pm 0,08 \cdot 10^{-18}$
C	$6861,55 \cdot 10^{-18} \pm 847,11 \cdot 10^{-18}$
Reducētais χ^2	$3,72 \cdot 10^{-5}$
R^2 (COD)	0,9967
Pielāgotais R^2	0,9962

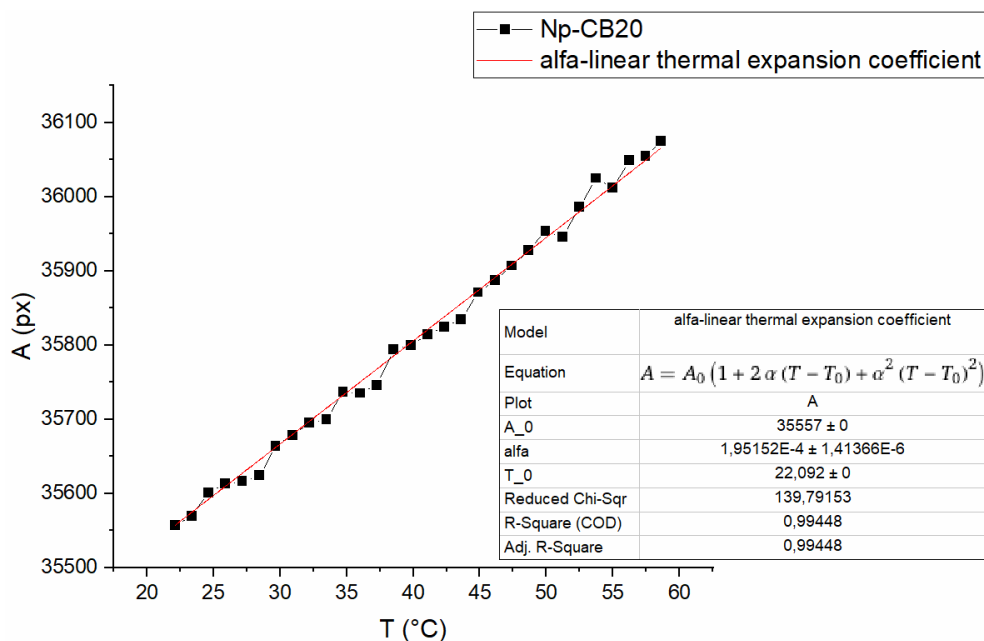
13.7. Lineārais termiskās izplešanās koeficients

Tālākai izpratnei par mehānisma būtību būtu nepieciešams noskaidrot matricas termiskās izplešanās ietekmi, ko var izdarīt, veicot lineārā termiskās izplešanās koeficienta α mērījumus, kas redzami 13.11. att. No grafika redzams, ka kompozīta izplešanās notiek lineāri abos plaknes virzienos temperatūras apgabalā no 20 – 60 °C un iegūtais $\alpha = (1,95 \pm 0,10) \cdot 10^{-4}$ 1/K. Termiskās izplešanās ietekmi var novērot 13.6. attēlā, kur pretestības pieaugšanas un samazināšanās faktori ir dinamiskā līdzsvarā. Ņemot vērā aprēķināto α un sasniegto parauga temperatūru, var aprēķināt procentuālo parauga izplešanos pie katra pieliktā sprieguma (skat. 13.2. tabulu).

13.2. tabula Procentuālais pagarinājums CR-CB20 kompozītiem, kas tiek sasniegts, noteikta pieliktā sprieguma izraisītajā temperatūrā

maksimālā T, °C	U, V	ΔT , °	$\alpha \cdot \Delta T$	L/L ₀ , %
25,3	0,5	0	0	0
25,7	1	0,4	7,8E-05	0,0078
27,5	2	2,2	0,000429	0,0429
31,3	3	6	0,00117	0,117
37,3	4	12	0,00234	0,234
45,3	5	20	0,0039	0,39
72,6	7,5	47,3	0,009224	0,9224
108,8	10	83,5	0,016283	1,6283

Ja pieņemam, ka termiskā izplešanās sāk ietekmēt paraugus sākot no 3 V pieliktā sprieguma, tad būtisku tuneļstrāvu samazinājumu dod jau relatīvi niecīga matricas izplešanās – sākot jau no 0,1%. Pie 5 V matricas izplešanās ir 0,4%, kas jau ir samērojams ar sprieguma izsuktajiem vadītspējas palielināšanās efektiem, jo 13.6. attēlā 5 V līkne ir gandrīz laikā nemainīga, kas liecina par pretestības palielinošo un samazinošo efektu dinamisku līdzsvara stāvokli. Pie relatīvās lineārās izplešanās ap 0,9%, matricas tilpuma palielināšanās ir pietiekami apjomīga, lai tā kļūtu par dominējošo mehānismu, kas nosaka kopējo kompozīta vadītspēju.



13.11. att. Lineārā termiskās izplešanās koeficienta α noteikšana, pielāgojot vizuālos mērījumus aizņemtajam laukumam atkarībā no temperatūras CR-CB30 paraugiem.

13.8. Secinājumi par CR-CB kompozītiem

1. CR-CB kompozītiem visoptimālākā koncentrācija praktiskam lietojumam, lai iegūtu sildelementu, kas būtu efektīvs cilvēka ķermeņa sildīšanai, ir 20 phr ar CB, jo pie 5 V pēc 30 sekundēm sasniegtā dinamiskā līdzsvara temperatūra ir 45 °C. Pielāgojot attālumu starp elektrodiem, iespējams iegūt sildelementu temperatūras reģionā 50–60 °C, kas ir rekomendējamā temperatūra ķermeņa sildīšanai.
2. CR-CB kompozītiem līdz pat 50 °C piemīt *NTC* – negatīvais temperatūras pretestības koeficients – tā pretestība samazinās, ja palielina temperatūru. Diemžēl šāda veida kompozītam nepiemīt pašregulācijas efekti.
3. Neoprēna kompozītu vadītspējas mehānisms atkarībā no sprieguma ir atšķirīgs četros reģionos:
 - sākuma reģionā līdz 2 V dominē sprieguma rezultātā palielināts lādiņnesēju kustības ātrums;
 - sākot no 3 V, matricas izplešanās izraisīta tuneļstrāvu samazināšanās kā dominējošais elektriskās vadītspējas mehānisms sacenšas ar sprieguma inducēto vadītspējas palielināšanos;
 - reģionā, ko raksturo 50–70 °C temperatūra un kas atbilst 5–7,5 V, dominējošais vadītspējas mehānisms ir termiskās izplešanās izraisīta tuneļstrāvu samazināšanās;
 - virs 70 °C, ko raksturo 7,5–10 V sildīšanas daļa, temperatūra ir tik liela, ka notiek kinētiskā aglomerizācija, jo matrica pārsniedz mīkstapšanas temperatūru – pildvielas daļiņas pārorientējas un veido jaunus elektrovadošos kanālus, palielinās elektrovadāmība.

4. Izvērtējot vairākus vadītspējas modeļus, eksperimentālajiem datiem vislabāk atbilda *Simmons* modelī aprakstītā formula elektriskajam tuneļefektam vidēju spriegumu variantā. Aproximējot eksperimentālos datus *Simmons* modelim, iespējams novērtēt vidējo izolatora slāņa biezumu – 1,6 Å, kas augstas pildījuma pakāpes kompozītos ir racionāla vērtība.
5. Kompozīta matricas termiskā izplešanās elektrisko vadītspēju sāk ietekmēt jau pie relatīvās izplešanās 0,4 % apjomā, bet tuneļstrāvu samazināšanās termiskās izplešanās dēļ par noteicošo vadītspējas mehānismu CR-CB20 kompozītos kļūst pie relatīvās lineārās izplešanās, kas lielāka par 0,9 %.

14. ETILĒNA OKTĒNA KOPOLIMĒRA – OGLEKĻA KVĒPU KOMPOZĪTI (EOK-CB)

Lai izvairītos no lielās matricas ietekmes, kas novērojama CR-CB kompozītiem un iegūtu materiālu ar PTC reģionā līdz 60 °C, kā alternatīvu matricu izvēlējamies etilēna-oktēna kopolimēru, jo dotais polimērs ir lokans un viegli pārstrādājams, tā makromolekulai nav polāru, elektrovadītspēju ietekmējošu funkcionālo grupu un, galvenokārt, jo tā mīkstapšanas temperatūra ir relatīvi zema 60-80°C, kas ir nedaudz virs reģiona, kurā būtu vēlams PTC pie 45-60°C.

14.1. Nešķērssaistīts nEOK-CB kompozīts

14.1.1. Pašuzsildes režīms

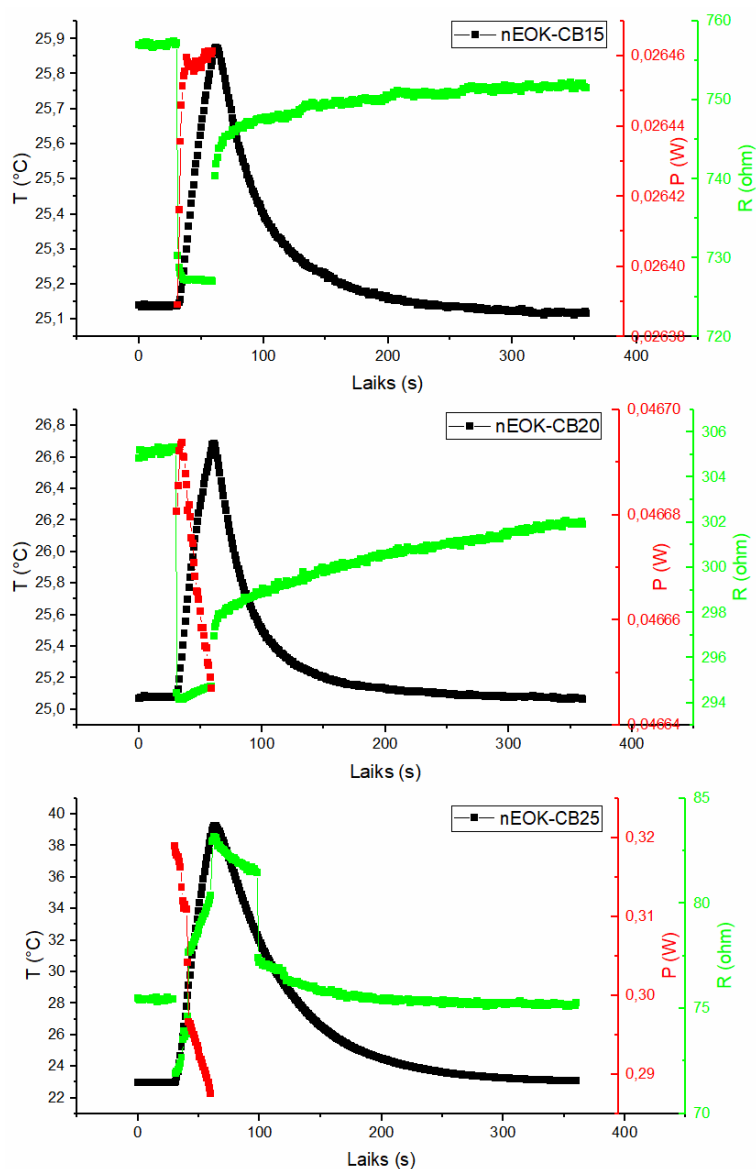
Pašuzsildes eksperimentā ar pieliktu 5 V spriegumu nEOK-CB kompozītiem ar masas daļām no 15 – 25 CB, PTC efekts izteikti parādās sākot no 20 phr, jo materiāla izdalītā jauda ir pietiekama, lai notiktu neliela sasilšana (skat. 14.1.att. b). Varam novērot, ka tikai sprieguma efekti (lādiņnesēju kustības ātruma pieaugums) uz kompozītu irniecīgi un parādās tikai pie zemām pildvielas koncentrācijām, kamēr matrica principā neuzsilst vairāk par 1 °C (skat. 14.1. att. a). Izdalītā jauda pie 15 phr CB palielinās, jo spriegums ierosina lādiņnesēju ātruma pieaugumu, kas palielina vadītspēju. Pie citām koncentrācijām šis efekts nav novērojams, jo dominējošais ir matricas izplešanās izraisīts tuneļstrāvu samazinājums. Sākotnējais pretestības straujais kritums, kas notiek Maksvela-Vāgnera robežvirsmu polarizācijas efekta dēļ, nepolārajai nEOK matricai ir apjoma ziņā daudz mazāk izteikts – ja salīdzina CR-CB20 kompozītam novēroto sākotnējo pretestības kritumu (40 Ω) un nEOK-CB20 kompozītam redzamo sākotnējo pretestības kritumu (12 Ω), tad redzams, ka pretestības kritums nEOK ir stipri mazāk izteikts. Tas skaidrojams ar matricas nepolāro dabu, jo CR matricā pieejamie brīvie lādiņnesēji no piejaukumiem, lokāli konjugētām dubultsaitēm un polārajiem hlora atomiem, kas var uzkrāties uz robežvirsmām, ir stipri vairāk, salīdzinot ar nepolāro un bez šķērssaistīšanas aģentu piemaisījumiem veidoto nEOK matricu.

Visi novērotie pretestības izmaiņas efekti ir ļoti nestabili un pārsvarā neatgriezeniski, jo nešķērssaistītai matricai piemīt termoplastiskas īpašības, kas pielietojumam kā sildelementam

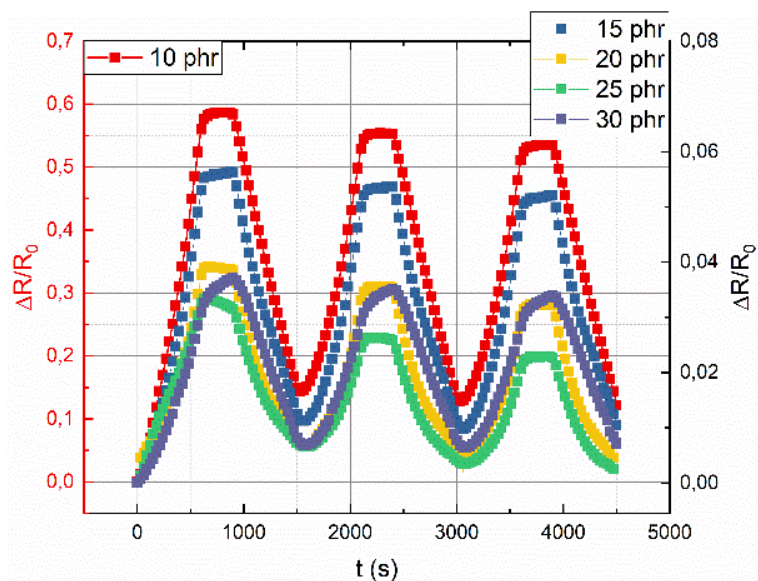
ir nevēlamas. Šī iemesla dēļ, salīdzinot ar vienādu masas daļu CR-CB paraugiem, nEOK-CB sasniedz daudz zemākas līdzsvara temperatūras, jo izdalītais siltums tiek patērēts, lai kausētu matricu.

14.1.2. Ārējās sildīšanas režīms

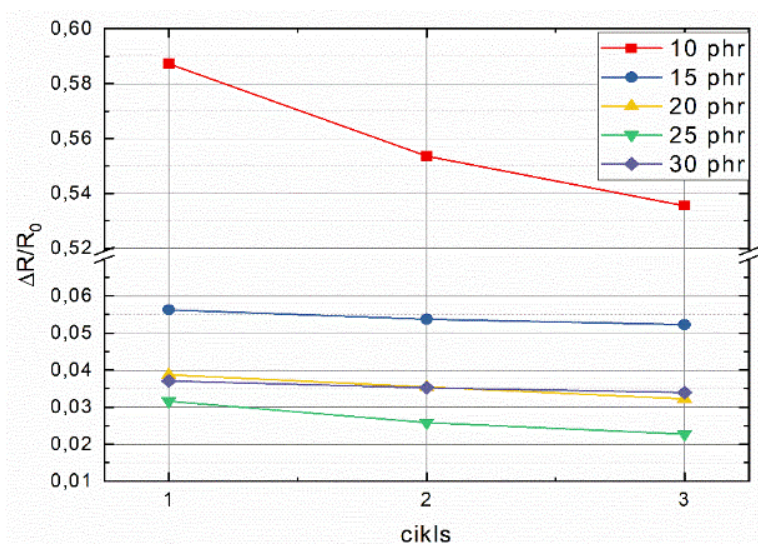
Aplūkojot kompozītu pasīvās sildīšanas režīmā, (skat. 14.3. att.) var novērot, ka materiālam piemīt PTC, ar daudz lielāku relatīvo elektriskās pretestības izmaiņu, ko skaidro ar viegli deformējamo matricas materiālu, tomēr efekti ir ar sliktu un nestabilu atkārtojamību šī paša iemesla dēļ. Relatīvās elektriskās pretestības izmaiņas atkārtojamība pa cikliem attēlota 14.2. att., kur var novērot pakāpenisku grafika kritumu ar katru nākošo ciklu. Vislielākā relatīvās pretestības izmaiņa novērojama paraugam ar 10 phr CB saturu, jo šī koncentrācija ir vistuvāk perkolācijas sliekšņa koncentrācijai. Praktiskam pielietojumam kā sildelementam nEOK kompozīti ar tik zemu pildījuma pakāpi nav pielietojami, jo nepieciešamais spriegums, lai



14.1. att. Sasniegtās temperatūras, pretestības un izdalītās jaudas atkarība laikā pie pieliktā sprieguma 5 V nešķērssaistītiem nEOK-CB kompozītiem



14.2. att. Relatīvās elektriskās pretestības atkārtojamība pa cikliem nEOK-CB kompozītiem pasīvās sildīšanas uzsildītu pretestību virs $1\text{ k}\Omega$, praktiskajā ziņā ir pārāk liels. 14.2. att., kur var novērot pakāpenisku grafika kritumu ar katru nākošo ciklu. Vislielākā relatīvās



14.3. att. Relatīvās elektriskās pretestības izmaiņa dažādi pildītiem nEOK-CB kompozītiem pasīvās sildīšanas režīmā.

14.1.3. Secinājumi par nEOK-CB kompozītiem

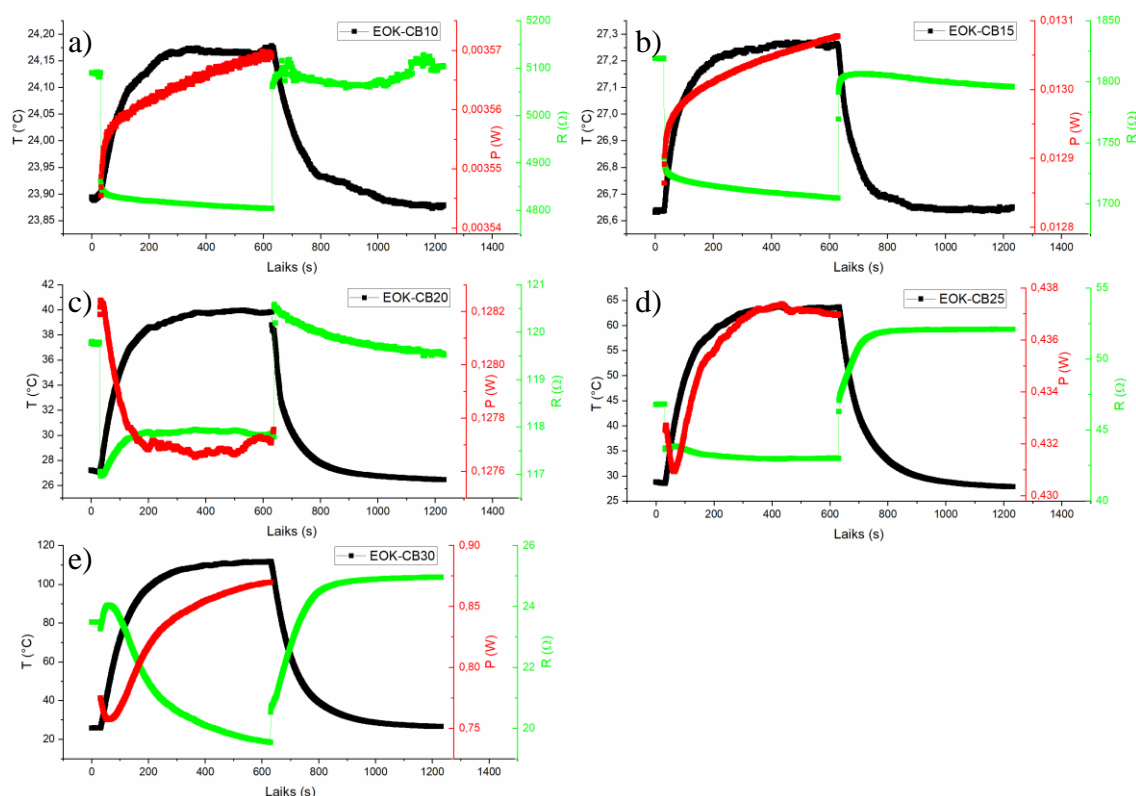
1. nEOK-CB kompozītiem ir liels *PTC*, īpaši 10 phr ar CB paraugam. Efekti ir ar lielāku relatīvās pretestības izmaiņu, bet tie ir nestabili un neatgriezeniski – praktiskam lietojumam šādu materiālu izmantot nevar. Lai nostabilizētu lielos matricas efektus, nEOK nepieciešams šķērssaistīt.
2. Pašuzsildes režīmā nEOK-CB kompozītiem ar 15 phr CB paraugu temperatūras pieaugums ir mazāks par $1\text{ }^{\circ}\text{C}$, un tiem novērojams *NTC*, ko izraisa pieliktā sprieguma inducēta lādiņnesēju ātruma palielināšanās. Pārējo pildījuma pakāpju paraugiem līdz ar temperatūras pieaugumu izdalītā jauda samazinājās.

14.2. Šķērssaistīts EOK-CB kompozīts

Šķērssaistīšana nodrošina matricas lielāku struktūras noturību pret termisko iedarbību, kas pielietojumam kā sildelementam ir ļoti svarīga.

14.2.1. Pašuzsildes režīms

Aplūkojot dažādu pildījuma pakāpju EOK-CB kompozītus pašuzsildes režīmā (skat. 14.4. att.) ir redzama līdzīga tendence, kā nEOK-CB gadījumā – sprieguma izraisītie efekti novērojami 10 un 15 phr CB, kad temperatūras izmaiņa ir neliela – 14.4. att. a) un b). Pie šādiem apstākļiem matricas izplešanās ir pārāk maza, lai novērojami varētu samazināt tuneļstrāvas, tāpēc dominējošs ir pretestības samazinājums, jo palielinās lādiņnesēju kustības ātrums pieliktā sprieguma ietekmē. Šķērssaistītam EOK Maksvela-Vāgnera efekts novērojams eksperimentālā sprieguma ieslēgšanas un izslēgšanas momentos, uz ko norāda pretestības lēcienveida izmaiņa. Šķērssaistīta EOK gadījumā efekts izpaužas mazākā mērā nekā nešķērssaistītam – pretestība EOK-CB20 kompozītam izmainās tikai par 2-3 Ω , salīdzinot ar nEOK-CB20, kam pretestība izmainījās par 10-11 Ω . Paraugiem ar 30 phr CB šis efekts grafikā ir gandrīz nenovērojams. Sākot no 20 phr paraugiem (skat. 14.4. att. d) temperatūras ietekme ir dominējošā – matricas izplešanās izraisīta tuneļstrāvu samazināšanās ir galvenais vadītspējas mehānisms, jo sasniegtās temperatūras ir jau pietiekami lielas, lai varētu runāt par uzsilšanu. Tālāka pildvielas masas daļu palielināšana, nedod cerēto PTC efekta pieaugumu (skat. 14.4. att. c), jo sākotnējo tuneļstrāvu samazināšanos matricas izplešanās rezultātā pārmāc pretestības samazināšanās efekts, kas

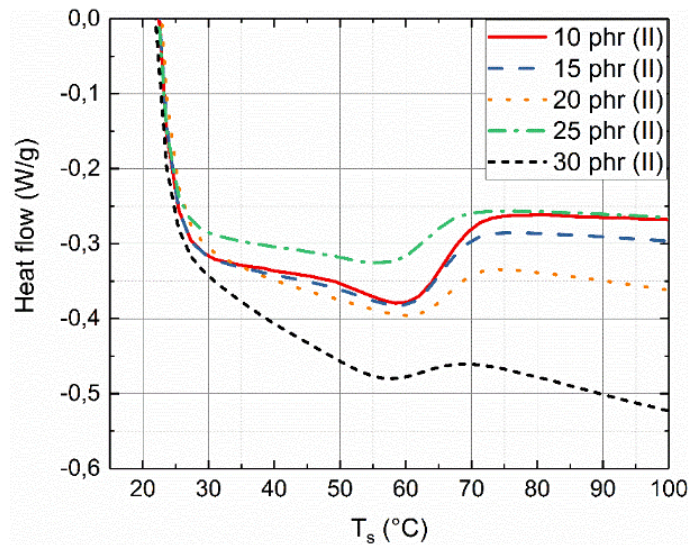


14.4. att. Sasniegtās temperatūras, pretestības un izdalītās jaudas atkarība laikā pie pieliktā sprieguma 5 V šķērssaistītiem EOK-CB kompozītiem ar dažādām CB pildījuma pakāpēm.

saistīts ar pildvielas daļiņu pārkārtošanos un jaunu vadošo kanālu izveidi, kad temperatūra ir virs matricas mīkstapšanas temperatūras.

14.2.2. Diferenciāli skenējošā kalorimetrija

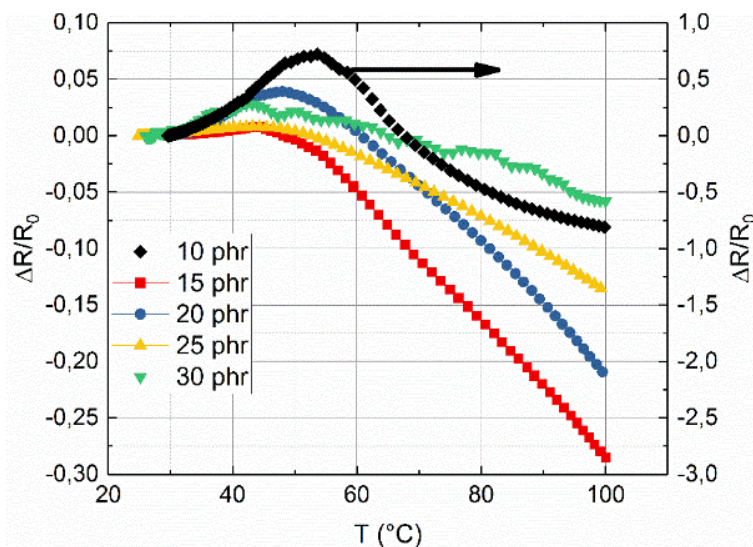
To apstiprina diferenciāli skenējošās kalorimetrijas termogrammas (skat 14.5. att.), kurās redzams, ka pie 60 °C materiāls iziet caur minimumu, kas ir EOK kristāliskās daļas kušanas apgabals. Šis kušanas apgabals ir plats, jo sākumā kūst vājāk sakārtotie apgabali, ko veido heksil-grupu atzari, bet pie 60 °C kūst labāk sakārtotie etilēna ķēžu veidotie kristāli. Pēc teorijas, šajā reģionā matricā notiek visstraujākā izplešanās.



14.5. att. Diferenciāli skenējošās kalorimetrijas grafiks dažāda pildījuma pakāpes EOK-CB kompozītiem.

14.2.3. Ārējās sildīšanas režīms

Ja EOK-CB kompozītu silda ārējās sildīšanas režīmā, tad tam līdz 55-60 °C piemīt PTC, ko var redzēt 14.6. att. grafikā. Vislielākā relatīvās elektriskās pretestības izmaiņa ir 10 phr



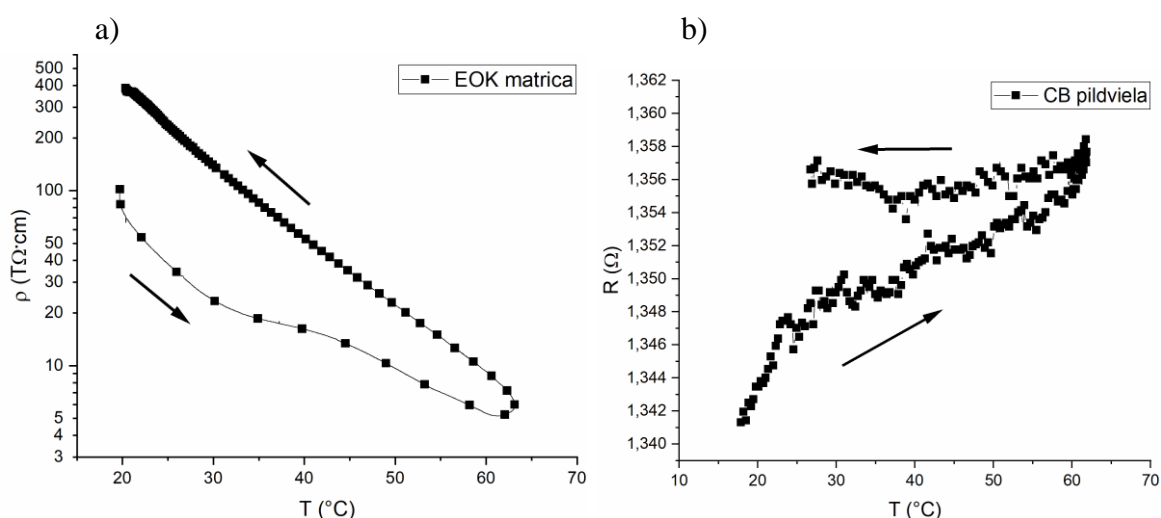
14.6. att. EOK-CB kompozītu relatīvā elektriskās pretestības izmaiņa atkarībā no temperatūras pie dažādām CB pildījuma pakāpēm.

paraugiem, jo to CB koncentrācija matricā ir perkolācijas sliekšņa reģionā, kas EOK-CB ir 8-14 wt% CB [68]. No pārējām koncentrācijām izceļas 20 phr paraugs, kuram relatīvās elektriskās pretestības izmaiņa ir otra lielākā. CB pildviela EOK matricā kavē kristālisko reģionu veidošanos, kas lielāka PTC iegūšanai ir nevēlams efekts, jo kristāliskajiem reģioniem kūstot, matricas amorfajos reģionos esošās pildvielas daļiņas koncentrācijas gradienta dēļ migrē uz izkusušajiem, nu jau amorfajiem, reģioniem un tādā veidā palielina pretestību.

14.2.4. Matricas un pildvielas pretestības atkarība no temperatūras

Lai varētu novērtēt individuālo kompozītu veidojošo sastāvdaļu ietekmi uz kopējo vadāmību, vērtīgi ir aplūkot tīras matricas (skat. 14.7. att. a)) un tīras pildvielas (skat. 14.7. att. b)) pretestības atkarību no temperatūras. EOK matrica ir pilnīgi nepolāra, kā arī tās šķērssaistīšanai netiek pievienoti savienojumi, kas varētu izraisīt piejaukumu vadītspēju. Šo faktu pierāda gandrīz lineārā līkne (dzēsēšanas posmā) logaritmiskajā skalā, jo tas nozīmē, ka vadītspēja ir termiski aktivēta. Tā kā uzsilšanas process norit straujāk, tad grafika silšanas daļā visdrīzāk paraugs bija nevienmērīgi uzsilis, kas skaidro sakarības nelineāro dabu.

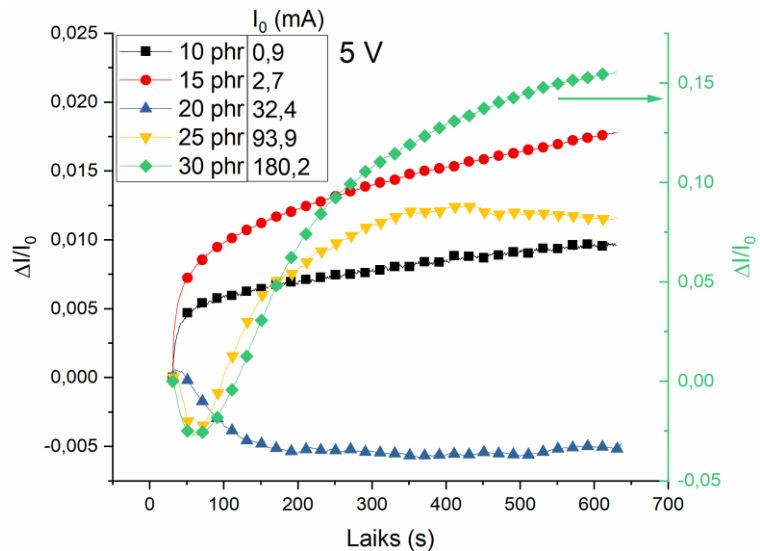
Salīdzinot abas matricas savstarpēji, var novērot EOK ļoti lielo īpatnējo pretestību, kas ir par 2-3 kārtām lielāka nekā CR matricai, tas vēlreiz pierāda faktu, ka polāra matrica ar savām iekšējām elektriskajām īpašībām var stipri ietekmēt kompozīta kopējo vadītspēju, savukārt nepolāra matrica, gandrīz nemaz.



14.7. att. Tīras etilēna-oktēna kopolimēra matricas īpatnējās pretestības atkarība no temperatūras (a) un tīru oglekļa kvēpu pildvielas pretestības atkarība no temperatūras (b) sildīšanas un dzēsēšanas režīmā.

14.2.5. Sprieguma ietekme

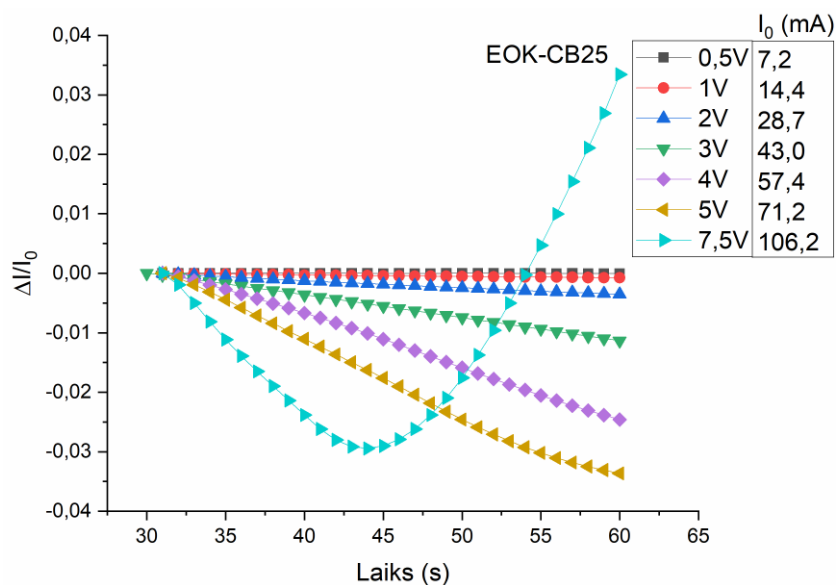
Tā kā matricai, ja tā ir nepolāra, ir ļoti maza ietekme uz kopējo vadītspēju, tad EOK-CB kompozītu novērotās sakarības atkarībā no pieliktā sprieguma galvenokārt ir izraisītas no termiskajiem procesiem. To vislabāk var redzēt aplūkojot relatīvās strāvas stipruma atkarību no pildvielas masas daļām pie pieliktā sprieguma 5 V (skat. 14.8. att.). Grafikā var redzēt, ka sākot no 20 phr relatīvais strāvas stiprums strauji krītas un tikai 25 un 30 phr paraugiem tas sāk vēlāk



14.8. att. Relatīvais strāvas stiprums atkarībā no CB pildījuma pakāpes kompozītmateriālā pie pieliktā sprieguma 5 V. Pie leģendas norādītas arī sākotnējās strāvas stipruma absolūtās vērtības.

palielināties. Pie šādas pildījuma pakāpes sasniegtā sasilšanas temperatūra ir pietiekami liela, lai matrica izplestos un samazinātos tuneļstrāvas. Tālākais strāvas stipruma pieaugums veidojas, jo matrica top mīksta, tās polimēru ķēžu kustīgums strauji pieaug un CB daļiņas spēj viegli pārkārtoties un veidot jaunus elektrovadošos kanālus. Dominējošie ir temperatūras izraisītie efekti – matricas izplešanās un mīksttapšana.

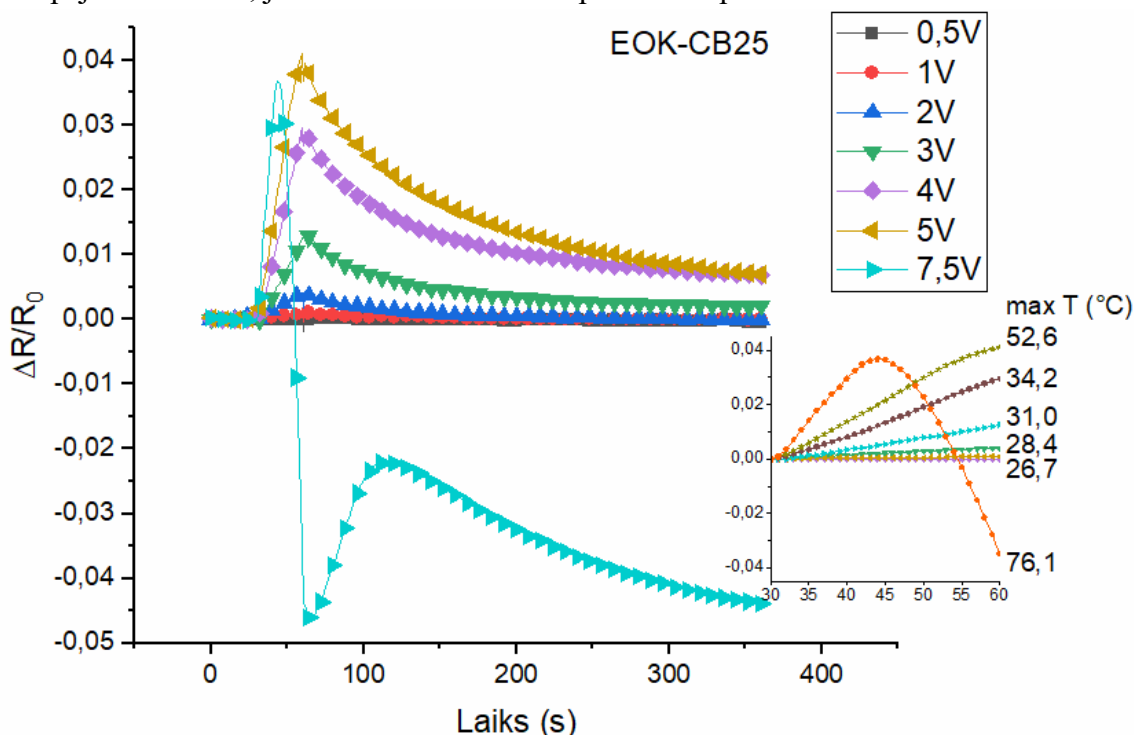
Paņemot vienu konkrētu pildījuma pakāpi (EOK-CB25) un aplūkojot sprieguma ietekmi uz kompozītu (skat. 14.9. att.), grafikā var novērot, ka visiem pieliktajiem spriegumiem, relatīvā strāvas stipruma izmaiņa ir dilstoša, ko var skaidrot ar matricas izplešanās radītu tuneļstrāvu samazināšanos. Kad parauga temperatūra stipri pārsniedz kušanas temperatūru (pie 7,5 V), tad paraugā noris neatgriezeniskas pārmaiņas, kā rezultātā strauji samazinās tā pretestība, bet palielinās strāvas stiprums. To varētu galvenokārt skaidrot ar daļiņu strauju pārkārtošanos sprieguma ietekmē un jaunu vadošo kanālu veidošanos, jo temperatūra stipri pārsniedz



14.9. att. Relatīvā strāvas stipruma atkarība no pieliktā sprieguma EOK-CB25 kompozītam. Pie leģendas pievienotas sākotnējās strāvas stipruma vērtības.

mīksttapšanas temperatūru. Iespējama arī daļēja matricas destrukcija, kā rezultātā trūkst polimēra ķēdes un palielinās piejaukumu lādiņnesēju skaits.

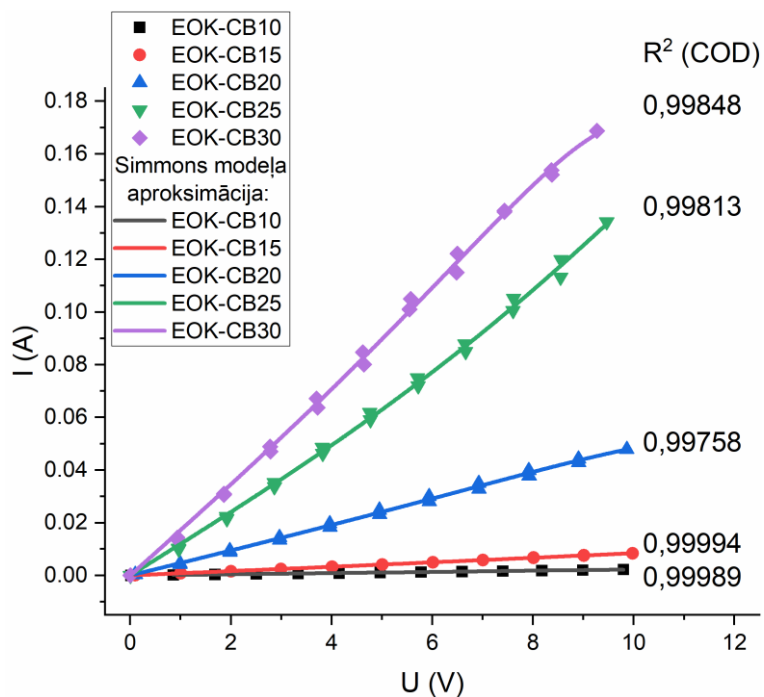
Grafikā 14.10. att. pie visiem spriegumiem kompozītam ir novērojams PTC. Palielinoties spriegumam, palielinās arī relatīvā pretestības izmaiņa. Dominējošais vadītspējas ietekmes mehānisms ir matricas izplešanās radītas tuneļstrāvu samazināšanās. Virs 7,5 V pieliktā sprieguma, izdalītā jauda ir tik liela, ka parauga temperatūra (>76 °C) pārsniedz mīksttapšanas temperatūru un paraugs tiek neatgriezeniski termiski destrūgēts. Šīs līknes raksturu var skaidrot sekojoši – pirmajā momentā līdz ar sprieguma pielikšanu, pretestība strauji pieaug, jo notiek termiska matricas izplešanās, palielinās attālumi starp daļiņām un samazinās tuneļstrāvas. Nākamajā posmā, kad temperatūra pārsniedz mīksttapšanas temperatūru, polimēra matrica paliek ļoti mīksta – CB daļiņas, kas ir ļoti kustīgas, jo to ārējā virsma ir grafitizēta, pārorientējas elektriskā lauka virzienā un veido jaunus elektrovadošos kanālus. Relatīvi mazu pieaugumu vadītspējā dod arī lādiņnesēju kustības ātruma pieaugums līdz ar temperatūru. Noņemot pielikto spriegumu, paaugstinātās termiskās kustības rezultātā, nelielā apjomā tiek sagrauti jaunizveidotie elektrovadošie kanāli – pretestība nedaudz pieaug, bet matricai tālāk atdzīstot, CB daļiņas kinētiskās aglomerizācijas rezultātā atjauno elektrovadošos tīklus, kā arī daļiņas tiek savstarpēji satuvinātas, jo samazinās termiskā izplešanās – pretestība lēzeni samazinās.



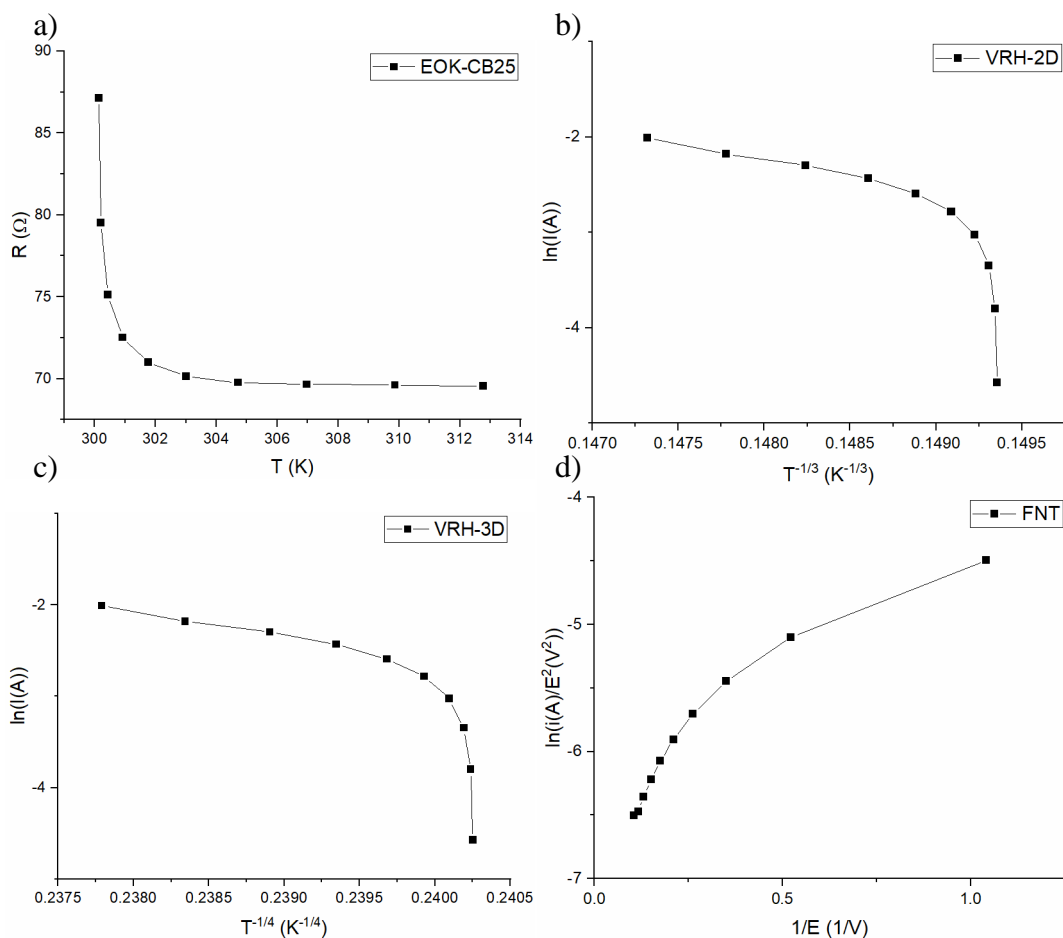
14.10. EOK-CB25 kompozīta relatīvās pretestības atkarība no pieliktā sprieguma. Iekļautais grafiks tuvāk parāda relatīvās pretestības izmaiņu tikai sprieguma pielikšanas laikā un sasniegto maksimālo temperatūru.

14.2.6. Voltampēru raksturlīknes

Aplūkojot EOK-CB voltampēru raksturlīknes pie dažādām CB pildījuma pakāpēm (skat. 14.11. att.) var redzēt, ka palielinoties CB pildvielas daļiņu daudzumam, palielinās strāvas stiprums, jo lielāka koncentrācija nodrošina zemāku elektrisko pretestību. Visām līknēm novērojama maza nelinearitāte, kas nozīmē, ka notiek arī elektronu tunelēšanās.

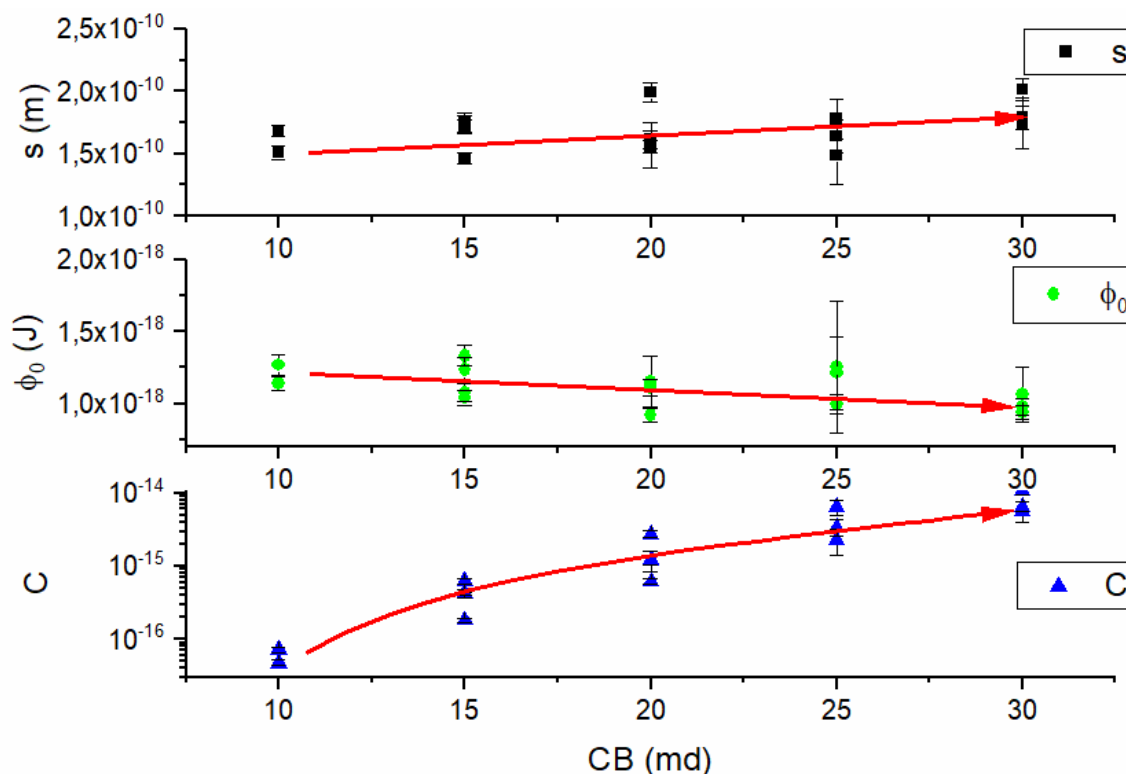


14.11. att. EOK-CB kompozītu voltampēru raksturlīknes (eksperimentālie punkti) un Simmonsa modeļa aproksimācija (nepārtrauktās līnijas) eksperimentālajiem datiem.



14.12. att. EOK-CB25 paraugus raksturojoši grafiki modeļu izvērtējumam: pretestības atkarība no temperatūras (a), strāvas stipruma logaritma atkarība no apgrieztās temperatūras pakāpē ($T^{-1/3}$) (b) un pakāpē ($T^{-1/4}$) (c), kas ir VRH modeļiem raksturīgie grafiki attiecīgi 2D un 3D sistēmām, FNT raksturīgais grafiks $\ln(I/E^2)$ vs. $1/E$.

Aplūkojot eksperimentālo datu atbilstību citiem vadītspējas modeļiem (skat. 14.12. att.), redzams, ka nepastāv ne VRH (14.12. att. (b) 2D un (c) 3D sistēmām), ne FNT (14.12. att. (d)) elektrovadītspējas mehānismi, jo attiecīgie raksturīgie grafiki neuzrāda lineāru sakarību. Aproximējot katru no līknēm Simmons modelim (14) elektriskajam tuneļefektam vidēju spriegumu gadījumā (nepārtrauktās līnijas 14.11. att.), iegūtā precizitāte ir ļoti laba – $R^2 > 0,997$.



14.13. att. Simmonsa modeļa pielāgošanas rezultātā iegūto parametru s , ϕ_0 un C apkopojums pie dažādu masas daļu EOK-CB kompozītiem.

Iegūtās konstantes no modeļa pielāgošanas ir apkopotas 14.13. attēlā. Galvenās tendences ir: s – izolācijas slāņa biezums palielinās, palielinoties pildījuma pakāpei. To var skaidrot ar faktu, ka pie lielākas pildījuma pakāpes, bet vienāda sprieguma, paraugs dēļ tā, ka pretestība ir zemāka, sakarst vairāk, līdz ar ko arī izplešas vairāk. Šī iemesla dēļ var rasties maldīgs priekšstats, ka lielākai pildījuma pakāpei daļiņas ir savstarpēji tālāk novietotas, kas nav loģiski, tāpēc tas visdrīzāk ir termiskās izplešanās dēļ.

Taisnstūra tuneļbarjeras lielums ϕ_0 – palielinoties masas daļām, samazinās. To var skaidrot ar vieglāku pāreju no daļiņas uz daļiņu, ja ir pieejams lielāks skaits šo daļiņu kompozītā, kā arī lielāka pildījuma pakāpe ievieš vairāk piemaisījumu, kas arī var samazināt barjeras augstumu.

Un pēdējais parametrs C , kas ir attiecināms kā strāvas plūsmas šķērsgriezuma laukums, tad novērotā tendence ir augoša, līdz ar pildvielas pakāpes pieaugumu. Šī izmaiņa ir loģiski izskaidrojama, jo palielinot daļiņu skaitu materiālā, palielinās strāvas plūsma un kopējais šķērsgriezuma laukums, caur kuru tā plūst.

Tā kā pielāgošanas rezultātā iegūtie parametri ir ar loģisku fizikālu jēgu, tad atrastais modelis manuprāt ir ļoti labi piemērots, lai aprakstītu šāda veida polimēra kompozītus.

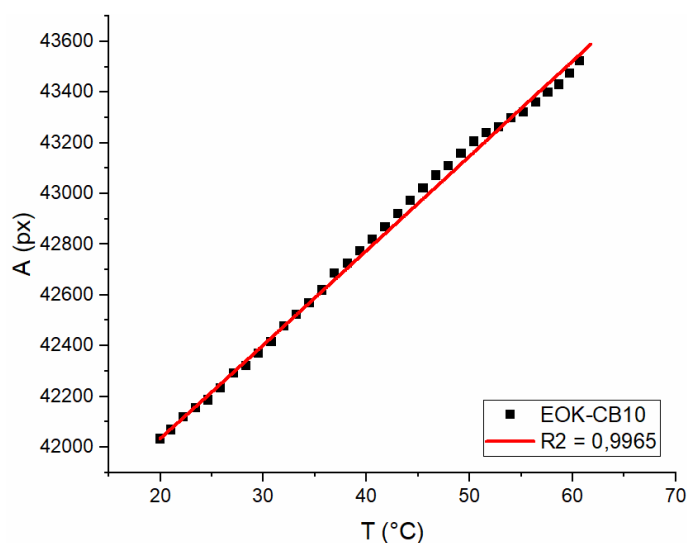
14.2.7. Lineārā termiskās izplešanās koeficienta mērījumi

Izmantojot vizuālās noteikšanas metodi lineārā termiskā izplešanās koeficienta (α) nomērīšanai, iegūtās α vērtības ir apkopotas 14.1. tabulā. No tām var secināt, ka palielinoties pildījuma pakāpei, α samazinās, jo pildviela traucē matricai izplesties. EOK-CB10 kompozīta α mērījums ar aproksimāciju ir attēlots 14.14. attēlā. No tā var redzēt, ka parauga izplešanās ir lineāra uz abām plaknes pusēm temperatūru apgabalā 20 – 60 °C.

14.1. tabula Lineārā termiskās izplešanās koeficienta vērtības EOK-CB kompozītiem ar dažādu pildījuma pakāpi

CB, phr	$\alpha \cdot 10^{-4}, 1/K$
30	3,50 +/- 0,25
20	3,71 +/- 0,25
10	4,49 +/- 0,31

Salīdzinot iegūtās vērtības ar tīras pildvielas termisko izplešanās koeficientu $\alpha_{CB} \approx 0,06 \cdot 10^{-4} 1/K$ vai tādas pašas pildvielas koncentrācijas CR kompozītu $\alpha_{CR-CB30} = 1,95 \cdot 10^{-4} 1/K$, var saprast, kāpēc EOK-CB kompozītiem matricas izplešanās efekti jau pie zemākām temperatūras izmaiņām ietekmē kopējo vadāmību, jo $\alpha_{EOK-CB30}$ vērtība ir par trešdaļu lielāka nekā CR kompozītam. Jo lielāka ir matricas termiskā izplešanās, jo pie zemākām temperatūrām iegūstams līdzvērtīgs izplešanās attālums.



14.14. att. EOK-CB10 kompozīta lineārā termiskās izplešanās koeficienta α noteikšana, pielāgojot vizuālos mērījumus aizņemtajam parauga laukumam (A) atkarībā no temperatūras.

Salīdzinot iepriekš apspriesto matricas termiskās izplešanās ietekmi ar konkrētiem relatīvās izplešanās datiem (skat. 14.2. tabulu), var secināt, ka EOK-CB kompozītiem tā kā EOK nav polārs un tam nepiemīt īpašības, kas varētu samazināt elektrisko pretestību līdz ar sprieguma pieaugumu, tad termiskās izplešanās izraisītie efekti ir novērojami jau pie ļoti maziem relatīvajiem pagarinājumiem 0,07%, jo 14.10. attēlā jau pie 3 V (28,4 °C) relatīvās elektriskās pretestības līknes raksturs ir augošs – tātad notiek termiskās izplešanās izraisīta tuneļstrāvu samazināšanās.

14.2. tabula Procentuālais pagarinājums EOK-CB25 kompozītiem sasniedzot pie noteiktiem spriegumiem

maksimālā T, °C	U, V	$\Delta T, ^\circ$	$\alpha \cdot \Delta T$	L/L ₀ , %
26,5	0,5	0	0	0
26,9	1	0,4	0,00014	0,014
28,4	2	1,9	0,000665	0,0665
31,0	3	4,5	0,001575	0,1575
34,2	4	7,7	0,002695	0,2695
52,6	5	26,1	0,009135	0,9135
76,1	7,5	49,6	0,01736	1,736

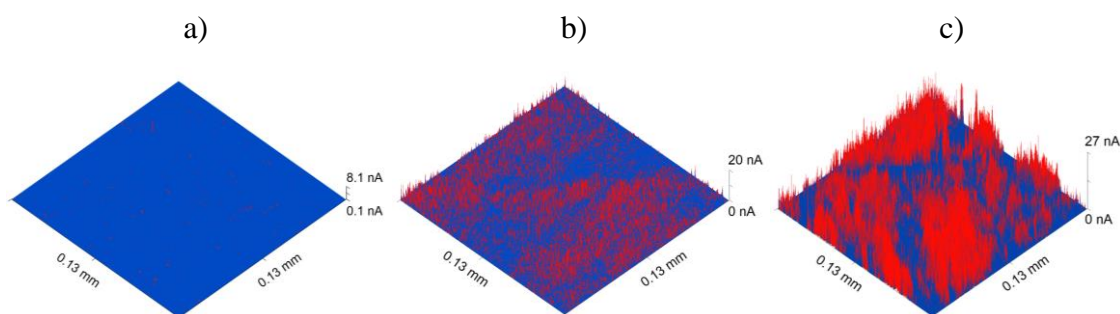
14.2.8. EC-AFM mērījumi

Viens no visefektīvākajiem veidiem, kā aprakstīt elektrovadošu polimēru pildvielas izkliedi matricā, ir izmantojot elektrovadošo režīmu ar atomspēku mikroskopu (EC-AFM), jo šādā veidā tiek raksturots paraugs kopumā tieši no elektrovadītspējas skatu punkta. Tieši pildvielas izkliede ir noteicošā vai veidojas elektrovadošie kanāli cauri dielektriskajai matricai. Iepriekš izstrādātā metodika [93] ir efektīvs veids, kā raksturot daļiņu izklijes efektivitāti paraugā tieši izmantojot caurejošos elektrovadošos kanālus, jo tie ir kanāli, kas piedalās makro elektrovadītspējas veidošanā.

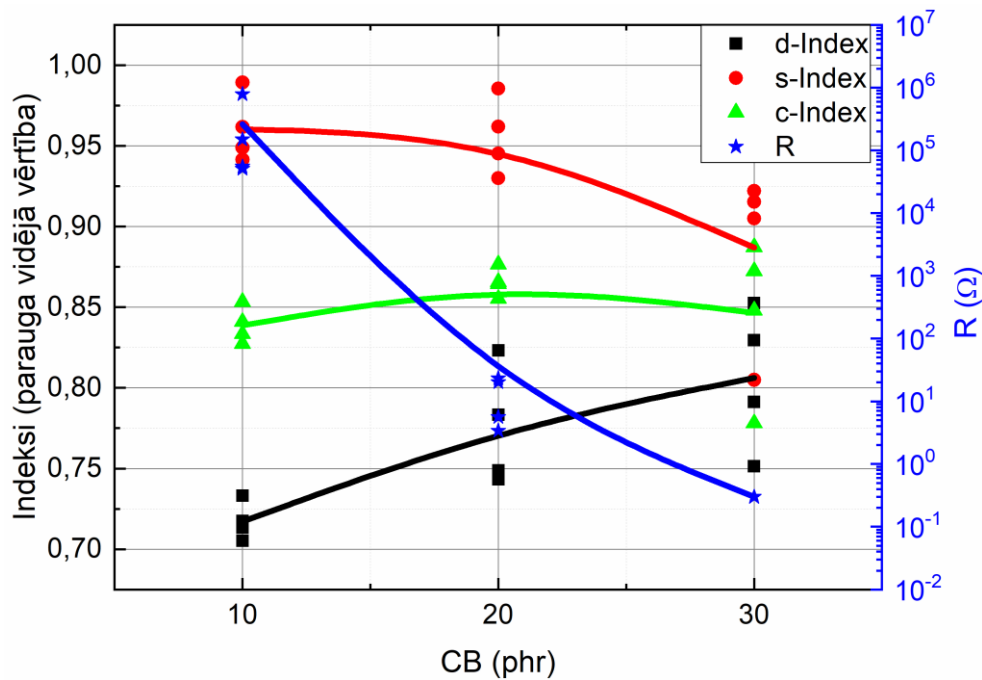
Šī matemātiskā metode ietver trīs indeksu aprēķināšanu, lai raksturotu kompozītu – d-Index (12), s-Index (13) un c-Index, kas ir abu indeksu vidējā aritmētiskā vērtība.

d-Index apraksta daļiņu dispersiju pa mērāmo laukumu, jo lielāka ir indeksa vērtība, jo vienmērīgāk elektrovadošie kanāli ir izvietoti pa visu nomērīto apgabalu. s-Index apraksta elektrovadošo kanālu izmēra sadalījumu – jo lielāks ir skaitlis, jo kanālu izmērs ir tuvāks vienam konkrētam izmēram un ir šaurs izmēru sadalījums. c-Index ir vidējā aritmētiskā vērtība starp abiem indeksiem un apraksta kopējo kanālu izkliedi, gan ņemot vērā izkliedi pa laukumu, gan kanālu izmēriem. Indeksi var būt robežās no 0,5 līdz 1, kur 0,5 apraksta visnevienmērīgāko izkliedi, bet 1 apraksta visvienmērīgāko.

EOK-CB kompozītu EC-AFM kartes dažādām pildvielas koncentrācijām redzamas 14.15. att. Zilie reģioni ir dielektriskā matrica apgabali, bet sarkanie pīķi ir strāvas stipruma apgabali, kur ir caurejošs CB daļiņu kanāls. Palielinoties pildvielas saturam, palielinās elektrovadošo kanālu skaits, kā arī palielinās caur tiem plūstošās strāvas stiprums (pīķu augstums).



14.15. att. EC-AFM kartes EOK-CB kompozītiem ar 10 phr CB a), 20 phr ar CB b) un 30 phr ar CB c). Zilie reģioni ir dielektriskās matricas apgabali, bet sarkanie pīķi ir strāvas stipruma apgabali, kur ir caurejošs CB daļiņu kanāls. Jo augtāks pīķis, jo intensīvāka strāva plūst pa kanālu. Viena apgabala laukuma izmēri ir 130 μm × 130 μm.



14.16. att. Izkliedes raksturojošo indeksu vērtības (parauga vidējā vērtība) atkarībā no pildvielas koncentrācijas (kreisā ass) un paraugu vidējās pretestības (labā ass).

Aprēķināto indeksu vidējās vērtības parauga ietvarā atkarībā no CB pildvielas pakāpes ir attēlotas 14.16. att. Šie dati iegūti EC-AFM kartē aprēķinam izmantojot 0,17 nA strāvas šķērsriezuma plakni, kas ir zemākā racionālā vērtība, jo pie 0,15-0,16 nA nomērītās vērtības ir dielektriskās matricas fona troksnis. No 14.16.att. redzams, ka 20 un 30 phr paraugiem iegūtās indeksu vērtības ir stipri izkliedētas, salīdzinot ar 10 phr paraugiem. To var skaidrot ar salīdzinoši augsto pildvielas pakāpi, kas rezultē savstarpēji saplūdušos kanālos, jo ir ļoti daudz maza strāvas stipruma kanāli, kas pie 170 pA strāvas plaknes veido vienu monolītu kanālu, kas samazina metodes pielietojšanas iespējas. Šī izkliede vislielākā ir tieši 30 phr paraugiem, kuriem pretestība ir ap omu. Savukārt 10 phr paraugiem novērotā izkliede indeksu vērtībām ir relatīvi maza, kas izriet no mazākas pildvielas koncentrācijas un mazā skaitā nomērāmo kanālu. Tā kā aprēķinot šos indeksus, netiek ņemta vērā strāvas stipruma izkliede, tad saplūdušie kanāli stipri ietekmē indeksu vērtības. To var arī novērot 14.15. att. c), kurā 30 phr paraugam sarkanie apgabali veido milzīgus, neregulāras formas kanālus, kas samazina s-Index vērtības un kopumā slikti raksturo kompozītu.

Lai uzlabotu šīs metodes kompozītu raksturošanas spēju, iespējams aplūkot indeksus dažādās strāvas stipruma šķērsriezuma EC-AFM kartes plaknēs (vienkāršībai turpmāk sauktas "strāvas plaknes"). Tādā veidā var raksturot kompozītus ar lielu pildījuma pakāpi, jo plaknē, pie mazām strāvām saplūdušie lieli kanāli, pie augstākas strāvas plaknēm vairs neparādās, kā arī ar mazu pildījuma pakāpi, jo pie mazas strāvas plaknes iegūtie, ļoti labu izkliedi raksturojošie indeksi, pie lielākas strāvas plaknēm tādi vairs nebūs, jo pazūd mazo strāvas stiprumu kanāli. Iegūtās indeksu vērtības atkarībā no izmantotās strāvas plaknes ir attēlotas 14.20. att. un apkopotas 3D grafikā 14.21. att.

EC-AFM kartēs jo lielāka ir pildvielas pakāpe, jo vairāk elektrovadošos kanālus novēros un to vidējie stiprumi būs tuvāk spēcīgākām strāvām. Visa indeksu aprēķināšana balstās uz vienas kanālu šķērsriezuma plaknes aplūkošanu. Jo zemāka ir izvēlētā strāvas plakne, jo vairāk

kanālus novēros, un, pie augstām pildījuma pakāpēm, tie pārsvarā būs saplūduši kopā vienā lielā apgabalā.

Indeksu pamatprincipi

Lai efektīvi varētu analizēt iegūtās indeksu vērtības pie dažādām strāvas plaknēm, vispirms būtu jāformulē pamatatziņas, kādi ir ietekmes faktori un kādā veidā tie ietekmē indeksus. Indeksu vērtības var būt robežās no 0,5 līdz 1.

d-Index (12. formula) būs mazāks, ja:

- lielāka ir izkliede starp procentuālo aizpildījumu katrā no sadalītajiem deviņiem segmentiem;
- lielāka ir atšķirība starp vidējo apgabalu aizpildījumu un lielāko aizpildīto apgabalu.

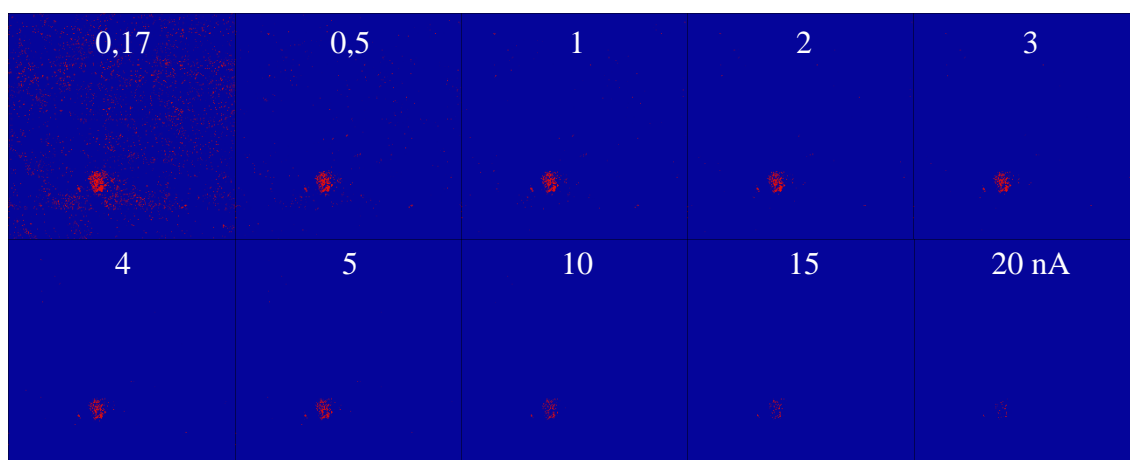
s-Index (13. formula) būs mazāks, ja:

- vairāk kanālu izmēru ziņā būs lielāki par robežvērtību (5 px);
- lielāka ir atšķirība starp lielāko kanālu un kopējo visu kanālu aizņemto laukumu.

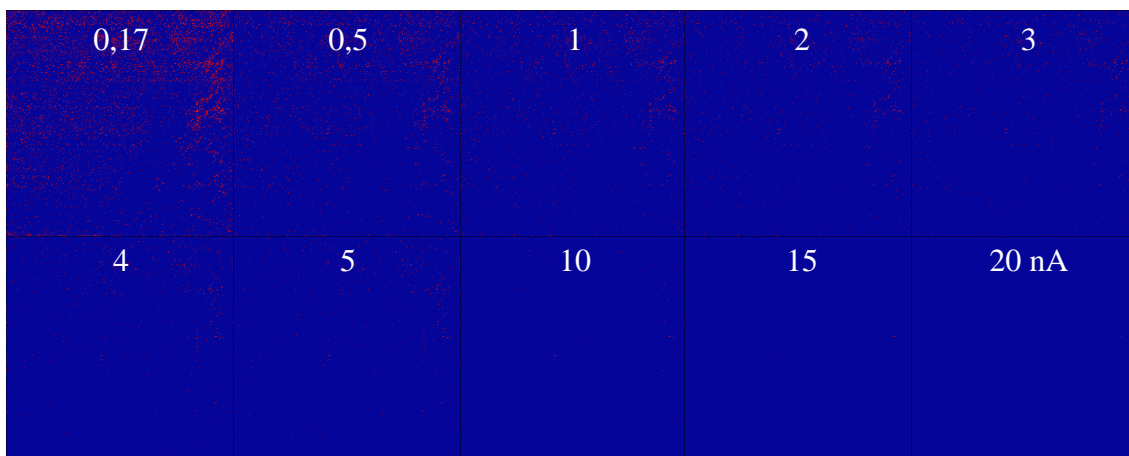
Jo lielākas ir indeksu vērtības, jo viendabīgāks ir sadalījums – vai nu izmēru, vai arī telpiskā aizpildījuma ziņā. Savukārt, jo mazākas ir vērtības, jo izklidētāki ir šie sadalījumi.

EC-AFM karšu analīze pa strāvas plaknēm

Labāka priekšstata radīšanai, attēlos 14.17. att., 14.18. att. un 14.19. att. apkopotas viena mērījuma ietvaros visu izmantoto strāvas plakņu attēli EOK-CB kompozītiem ar 10 phr CB (14.17. att.), 20 phr CB (14.18. att.) un 30 phr CB (14.19. att.). Katrā no strāvas plaknēm attēlojas tikai tie kanāli, kuru stiprums ir lielāks par konkrētās plaknes vērtību, tāpēc pie zemākas strāvas plaknes novērojami stipri vairāk kanālu nekā pie lielākas strāvas stipruma plaknes. 14.17. att. var redzēt, ka šai EC-AFM kartei ir viens liels kanālu sakopojums, kas ir ar stipru strāvu, bet pārējie kanāli ir ar ļoti mazu intensitāti un galvenokārt ir novērojami 0,17 nA plaknē. Kanālu aizpildījuma vienmērīgums pa plakni pēc pirmās plaknes samazinās, savukārt izmēru sadalījums līdz pat 10 nA plaknei ir nevienmērīgs, jo dominē viens liels kanālu sakopojums. Šādas EC-AFM kartes ir raksturīgas relatīvi zemas pildījuma pakāpes kompozītiem, kuru kopējā pretestība nav īpaši zema – nav novērojams liels apjoms ar vidēju (5~10 nA) un stipras (15~20 nA) strāvas kanāliem.



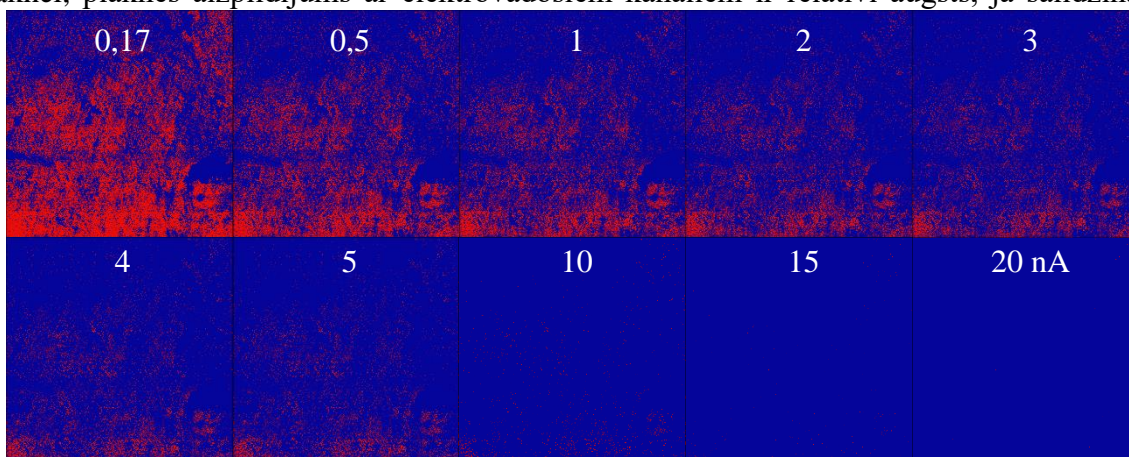
14.17. att. EOK-CB10 kompozīta EC-AFM attēla kartes strāvas plaknes pie dažādiem caur elektrovadošajiem kanāliem plūstošajiem strāvas stiprumiem. Zils – dielektriskā matrica, sarkans – elektrovadošais kanāls, kura stiprums ir lielāks par konkrētās strāvas plaknes stiprumu. Viena apgabala laukuma izmēri ir 130 μm × 130 μm.



14.18. att. EOK-CB20 kompozīta EC-AFM attēla kartes strāvas plaknes pie dažādiem caur elektrovadošajiem kanāliem plūstošajiem strāvas stiprumiem. Zils – dielektriskā matrica, sarkans – elektrovadošais kanāls, kura stiprums ir lielāks par konkrētās strāvas plaknes stiprumu. Viena apgabala laukuma izmēri ir $130\ \mu\text{m} \times 130\ \mu\text{m}$.

Pilnīgi cits kanālu stipruma sadalījums novērojams kompozītiem ar lielāku pildījuma pakāpi. EOK-CB20 paraugiem (skat. 14.18. att.) pirmajā strāvas plaknē novērotais kanālu sadalījums ir līdzīgs EOK-CB10 kompozītam, bet pašu kanālu izmēru sadalījums ir stipri atšķirīgs – nav novērojami individuāli lieli kanālu sakopojumi, bet gan kanāli ir relatīvi līdzvērtīgi gan izmēra, gan izvietojuma ziņā pa kartes laukumu. Tā kā EOK-CB20 elektriskā pretestība ir stipri zemāka par EOK-CB10, tad to var novērot arī kanālu izkliedējumā pa strāvas plaknēm – augstākas strāvas stipruma plaknēs novērojamais kanālu skaits ir stipri lielāks. Lielākais daudzums ar kanāliem ir vidēju strāvas stiprumu reģionā – konkrēti šis paraugs satur galvenokārt kanālus stiprumā līdz 5 nA un tikai nelielu daudzumu ar kanāliem robežās 15-20 nA.

Analizējot EOK-CB30 EC-AFM kartes sadalījumu pa strāvas stiprumu plaknēm, var novērot, ka ievērojams daudzums kanālu ir vidējo (5~10 nA) un stipro (15~20 nA) strāvas plakņu reģionā, kas arī korelē ar parauga zemo kopējo elektrisko pretestību. Šādiem paraugiem redzams, ka 0,17 nA plaknē visi kanāli saplūst vienā lielā kanālā un tas kropļo aprēķinātās indeksu vērtības, jo viens liels kanāls rezultē viszemākajā s-Index vērtībā. Līdz pat 5 nA plaknei, plaknes aizpildījums ar elektrovadošiem kanāliem ir relatīvi augsts, ja salīdzina ar



14.19. att. EOK-CB30 kompozīta EC-AFM attēla kartes strāvas plaknes pie dažādiem caur elektrovadošajiem kanāliem plūstošajiem strāvas stiprumiem. Zils – dielektriskā matrica, sarkans – elektrovadošais kanāls, kura stiprums ir lielāks par konkrētās strāvas plaknes stiprumu. Viena apgabala laukuma izmēri ir $130\ \mu\text{m} \times 130\ \mu\text{m}$.

EOK-CB 20 phr un 10 phr novērotajām EC-AFM kartēm. Racionālu kanālu izkliedes viendabīgumu var sākt raksturot ar 10-15 nA strāvas plaknēm, kurās novērotie kanāli ir savstarpēji atdalīti un nesaplūst kopā.

Izdarot secinājumus no strāvas stipruma plakņu analīzes paraugiem ar dažādām pildījuma pakāpēm, būtu nepieciešams izvērtēt tālākai analīzei ņemtās bāzes strāvas plaknes stiprumu, lai savstarpēji racionāli varētu salīdzināt zemas un augstas pildījuma pakāpes kompozītus. Viens variants būtu izvēlēties strāvas plakni, kurā paliekošais kanālu skaits, salīdzinot ar 0,17 nA plakni ir konkrēta procentuāla vērtība (piemēram 10% sliexnsis). Tas savstarpēji normalizētu bāzes strāvas plakni kompozītiem ar dažādām pildījuma pakāpēm. Piemēram, augstāk minētajos EC-AFM gadījumos analīzei izvēlēta strāvas plakne būtu 10 phr – 0,5 nA, 20 phr – 2 nA, bet 30 phr – 10 nA.

Indeksu analīze

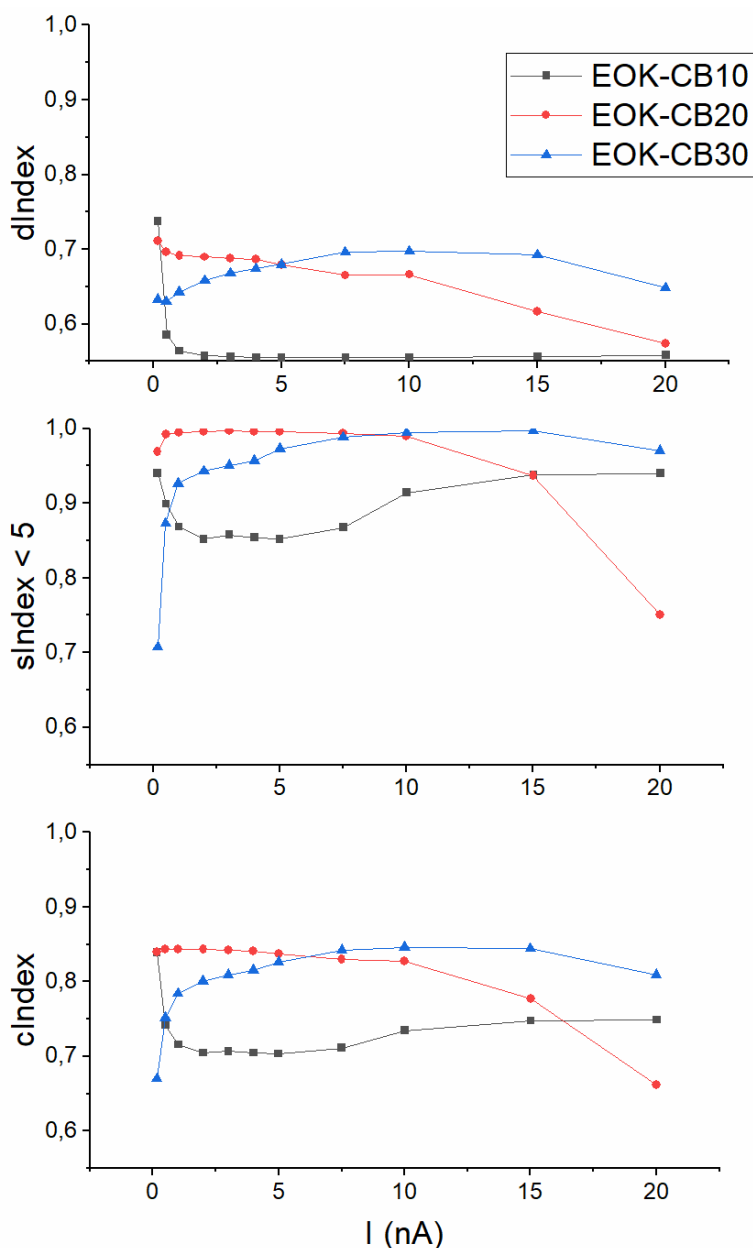
EOK-CB10 paraugiem EC-AFM kartēs dominē daudz maza izmēra un mazas strāvas kanāli. Ja aplūkojam indeksus pie 0,17 nA un 1 nA (skat. 14.20. att.), tad redzams, ka visu indeksu vērtības ir stipri kritušās. To izskaidro tas, ka 10 phr paraugiem liela strāvas stipruma kanāli ir tikai pāris vietās – d-Index lielākām strāvas plaknēm samazinās un tiecas uz 0,5, kas ir vērtība pie vislielākā nevienmērīguma. Aplūkojot s-Index vērtību (14.20. att. b)) 10 phr paraugiem, tā līdz apmēram 5 nA strāvas plaknei krītas, bet tad atkal palielinās. No tā var secināt, ka šī ir robežvērtība, kurā ietilpst lielākā daļa kanālu. Tālākā indeksa palielināšanās norāda uz to, ka atlikušie strāvas stipruma kanāli ir savstarpēji līdzīga izmēra un nav saplūduši.

Analizējot indeksus, kas iegūti pie dažādām strāvas plaknēm, paraugiem ar 20 phr CB, indeksi ir ar lēzenām tendencēm (skat. 14.20. att.), kas norāda uz vienmērīgu izkliedi gan kanālu daudzuma, gan stipruma ziņā. d-Index samazinās, pie lielākas strāvas plaknes – kanālu izkliedes vienmērīgums pa apgabaliem samazinās, jo pazūd mazā strāvas stipruma kanāli, ko veido tunelēšanās strāvas caur biezākajiem dielektriskajiem slāņiem, bet paliek nevienmērīgi izkārtoti lielo strāvu kanāli.

Savukārt s-Index vērtība (skat. 14.20.att. b)) sākumā ir tuva maksimālajai, bet tad novērojams straujāks kritums, kas liecina par kanālu izmēru vienmērīguma samazināšanos strāvas plaknēs virs 10 nA.

Kopumā, kanālu sadalījums, kas nav “pārsātināts” ar kanāliem ir visefektīvākais, ja vēlas lielu izmaiņu uz perkolācijas un tunelēšanās efektiem bāzētās parādībās, piemēram, mehāniskas iedarbības, difūzijas vai temperatūras izraisītā pildvielas daļiņu attālināšanās, jo šajā sakārtojumā ir vislielākā variācija kanālu trūkšanas un daļiņu pārkārtošanās iespējām. Vēlamo sakārtojumu raksturo c-Index vērtība, kas pie zemām strāvas plaknēm ir tuva 1, bet pie augstākām ir lēzeni krītoša. Šādā sakārtojumā lielo, vidējo un mazo strāvas stiprumu kanāli ir apmēram vienādos apjomos, kas nozīmē, ka paraugs ir spējīgs izmainīt savu stāvokli plašākajā diapazonā arējas iedarbības rezultātā. Matricai izplešoties, mazie kanāli pazūd pirmie, vidējie pārtop par mazajiem, bet lielie par vidējiem. Ja palielina apskatāmo strāvas plakni – efekts kopumā ir plašākā reģionā un intensīvāks, salīdzinot ar 10 phr, kur dominē mazie kanāli un 30 phr, kur dominē lielie kanāli.

Analizējot iegūtos datus 30 phr EOK-CB kompozītiem (skat. 14.20. att.), var novērot pretēju tendenci nekā 10 phr paraugiem – gan d-Index, gan s-Index vērtības ir pārsvarā augošas.



14.20. att. Kanālu izkliedes indeksu vērtības dažādu pildījuma pakāpes EOK-CB kompozītiem atkarībā no strāvas stipruma šķērsriezuma plaknes, kurai tiek aprēķināti indeksi.

Šādas koncentrācijas kompozītiem ir daudz elektrovadošo kanālu, kas iet cauri materiālam, līdz ar ko liela daļa kanālu stipruma ziņā ir virs 20 nA un tie ir novērojami visās strāvas plaknēs – indeksu vērtības ir maz mainīgas atkarībā no izvēlētās plaknes. Šādam kompozītam matricas izplešanās efekti dos relatīvi niecīgu izmaiņu, jo satrūkstot vienam kanālam, ir ļoti daudz līdzīga stipruma citi kanāli, kas nodrošinās nemainīgu pretestību.

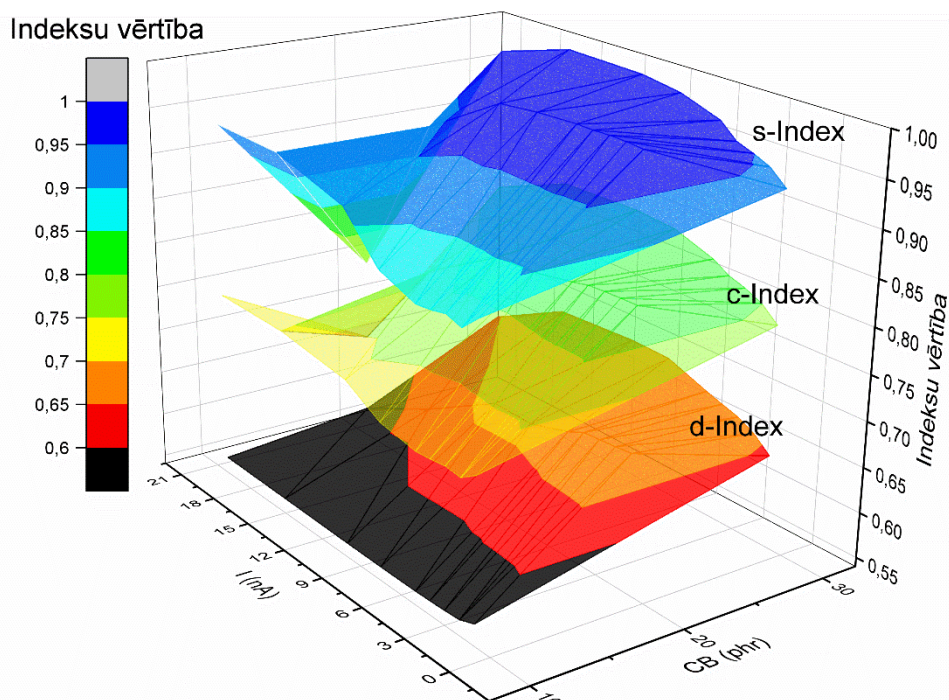
Papildinot izstrādāto metodi, ja par analizējamo strāvas plakni ņemtu plakni, kurā paliekošais kanālu daudzums salīdzinot ar 0,17 nA plakni ir ap 10 %, tad iegūto indeksu vērtības parādītas 14.3. tabulā. Šajā gadījumā iespējams iegūt paraugu raksturošanas parametru, kas ir neatkarīgs no pildvielas koncentrācijas. Pēc indeksiem var redzēt, ka EOK-CB10 paraugam daļiņu izkliede pa tilpumu ir sliktāka nekā lielāko masas daļu paraugiem. Tā kā šim

paraugam novērots viens liels kanālu sakopojums (skat. 14.17. att.), tad indeksu vērtība ir atbilstoša novērotajam. Savukārt paraugiem ar 20 un 30 phr CB indeksi norāda uz līdzvērtīgu izkliedi pa paraugu, jo c-Index abiem ir 0,84-0,85 robežās. Salīdzinot 14.18. att. un 14.19. att. var secināt, ka neņemot vērā pildījuma pakāpes ietekmi, daļiņu vispārējais izvietojums pa mērīto laukumu ir samērojams, kā arī abiem paraugiem nav novērojami kanālu sakopojumi. Līdz ar ko šāda veida analīze var tikt izmantota, lai savstarpēji raksturotu kompozīta materiālus ar stipri atšķirīgām pildvielas koncentrācijām.

14.3. tabula Dispersiju raksturojošie indeksi, ja par bāzes strāvas plakni izvēlas plakni, kurā paliekošais kanālu daudzums ir 10% salīdzinot ar 0,17 nA plakni.

Paraugs	Analizētā strāvas plakne	d-Index	s-Index	c-Index
EOK-CB10	0,5 nA	0,58	0,90	0,74
EOK-CB20	3 nA	0,68	1,00	0,84
EOK-CB30	10 nA	0,70	0,99	0,85

Kopējs grafiks visiem indeksiem atkarībā no pildvielas daudzuma un strāvas plaknēm (sākot no 1 nA), ir attēlots 14.21. att. No šī grafika uzskatāmi var redzēt, ka 30 phr paraugiem c-Index ir ar minimālām izmaiņām, veidojot plakānu maksimumu, bet 10 phr paraugiem tas ir vismazākais. 20 phr paraugiem tas nemainās līdz 15 nA strāvas plaknei, kur tas sāk strauji krist. Visizdevīgākais sakārtojums pašregulējošu kompozītu iegūšanas mērķim ir c-Index, kas ir lēzeni krītošs, jo tas liecina par sistēmu, kas nav “pārsātināta” ar kanāliem un uz nelielām izmaiņām spēs reaģēt visintensīvāk.



14.21.att. Kanālu izkliedes aprakstošo indeksu vērtības atkarībā no pildvielas pakāpes un izvēlētās strāvas stipruma šķērsriezuma plaknes EOK-CB kompozītiem, sākot no 1 nA strāvas plaknes.

14.2.9. Secinājumi par EOK-CB kompozītiem

1. Ārējas sildīšanas režīmā visiem EOK-CB kompozītiem ir PTC, īpaši izteikts efekts ir paraugiem ar 10 phr CB. Pašuzsildes režīmā PTC efektu sāk novērot ar 20 phr CB sastāvu.
2. EOK ir nepolāra matrica, tāpēc EOK-CB kompozītos dominējošie efekti ir temperatūras izraisīti. Sprieguma izraisītie efekti novērojamā formā ir tikai pie pieliktajiem spriegumiem zem 2 V, kad matrica nav paspējusi uzsilt.
3. Temperatūru intervālā virs EOK matricas kušanas temperatūras novērojams NTC efekts, ko izraisa daļiņu pārkārtošanās mīksttapušas matricas ietvaros.
4. Visām EOK-CB kompozītu voltampēru raksturlīknēm novērojama maza nelinearitāte, kas nozīmē, ka notiek arī elektronu tunelēšanās. Vislabāk eksperimentālajiem datiem pielāgojas *Simmons* modelis. Palielinot pildvielas apjomu kompozītā, iegūtajiem pielāgošanas parametriem ir šāda tendence:
 - s – izolācijas slāņa biezums palielinās, ko var skaidrot ar faktu, ka pie lielākas pildījuma pakāpes, bet vienāda sprieguma, paraugs sakarst un izplešas vairāk. Šī iemesla dēļ var rasties maldīgs priekšstats, ka lielākai pildījuma pakāpei daļiņas ir savstarpēji tālāk novietotas, kas nav loģiski, tāpēc, visticamāk, tas ir termiskās izplešanās dēļ;
 - φ_0 – taisnstūra tuneļbarjeras lielums samazinās, ko var skaidrot ar vieglāku pāreju no daļiņas uz daļiņu, ja ir pieejams lielāks skaits šo daļiņu kompozītā, kā arī lielāka pildījuma pakāpe ievieš vairāk piemaisījumu, kas arī var samazināt barjeras augstumu;
 - C – konstante, kas raksturo strāvas plūsmas šķērsriezuma laukumu, palielinās. Ja palielina daļiņu skaitu materiālā, palielinās arī strāvas plūsma un kopējais šķērsriezuma laukums, caur kuru tā plūst.
5. Palielinoties pildījuma pakāpei EOK-CB kompozītiem, lineārais termiskās izplešanās koeficients α samazinās, jo pildviela traucē matricai izplesties. EOK-CB30 kompozītam α ir gandrīz par trešdaļu lielāks ($\alpha_{\text{EOK-CB30}} = 3,50 \cdot 10^{-4} \text{ 1/K}$) nekā CR-CB30 kompozītam ($\alpha_{\text{CR-CB30}} = 1,95 \cdot 10^{-4} \text{ 1/K}$). EOK matricā nav papildu lādiņnesēji, jo tā ir nepolāra, tāpēc salīdzinoši lielā α izskaidro lielo temperatūras ietekmi uz elektrisko vadītspēju.
6. Jo lielāka ir matricas termiskā izplešanās, jo zemākā temperatūrā iegūstams līdzvērtīgs izplešanās attālums. EOK-CB25 kompozītam termiskās izplešanās izraisītie efekti ir novērojami jau pie relatīvajiem pagarinājumiem 0,07 % apmērā.
7. Ja daļiņu dispersijas pakāpes raksturošanā bāzes plakni izvēlas atkarībā no paliekošo kanālu apjoma, salīdzinot ar 0,17 nA plakni, kas ir nedaudz virs trokšņu līmeņa, tad paraugus iespējams raksturot un rezultātus salīdzināt arī starp paraugiem ar stipri atšķirīgām pildījuma pakāpēm.

15. PRAKTISKAIS PIELIETOJUMS

Izpētīto polimēra kompozītu praktiskā pielietojuma puse varētu iedalīties divās daļās – pirmā un vienkāršākā, nepieciešams lokans sildelements, kas spējīgs izdot ārā pietiekami lielu siltuma apjomu, un otrā – nepieciešams lokans sildelements, kurš ir spējīgs pats sevi regulēt, jo apkārtējā vide var nebūt spējīga aizvadīt lieko siltuma daudzumu. Šajā sadaļā nešķērssaistīto nEOK neaplūkosim, jo, lai arī tā PTC efekts ir visintensīvākais, tas ir pārāk nestabils praktiskam pielietojumam.

Abi izpētītie polimēru kompozīti ir lokani un ar lielu pildījuma pakāpi, tie ir arī pietiekami elektrovadoši, lai ar spriegumiem no 5-10 V varētu nodrošināt temperatūras no 40 – 100 °C. Pie konkrēta dizaina un pielietojuma kombinācijas, gan CR-CB, gan EOK-CB kompozīti var atrast savu izmantošanas sfēru.

CR-CB kompozītu priekšrocība ir relatīvi lielā izdalītā jauda, jo to elektriskā pretestība ir gandrīz par kārtu zemāka, salīdzinot ar līdzīga pildījuma pakāpes EOK-CB kompozītiem. Ja pielietojumam ir nepieciešams liels siltuma apjoms, relatīvi ātrā laika posma un apkārtējā vide ir spējīga uzņemt atlikušo siltumu, tad CR-CB kompozīts ar pielāgotu pildījuma pakāpi un formu būs ideāls. CR-CB galvenais trūkums ir to NTC efekts, kas nozīmē, ka vadītspēja tikai turpinās augt, ja temperatūra turpinās palielināties un iespējama pārkaršana. Pozitīvais aspekts, ko novēroju eksperimentos, CR-CB kompozīti neatgriezeniski sadalīties sāk tikai pie temperatūrām, kas ir virs 120 °C, bet pie 180 °C notiek polimēra destrukcija – tas paliek stingrs un trausls un kā materiāls vairs nav izmantojams. Tātad darba temperatūrās līdz 60-80 °C materiāls netiek neatgriezeniski iznīcināts un pēc sprieguma noņemšanas un materiāla atdzišanas, tas ir spējīgs atgūt sākotnējo elektrisko pretestību.

EOK-CB kompozītu priekšrocība ir to uzrādītais pozitīvais temperatūras pretestības koeficients, sākot no pildījuma pakāpēm ar 20 phr CB. Šis efekts ir vēlams pašregulējošu sildelementu pielietojumam, jo tas nozīmē, ka materiāls nevar pārkarst. Līdz ko materiāla temperatūra palielinās, palielinās arī tā pretestība, tādējādi kompensējot un atkal samazinot izdalīto jaudu. Vēl viena priekšrocība EOK-CB kompozītiem ir to lokanības noturība un stabilitāte laikā paraugiem no 25 un vairāk phr CB. Salīdzinot materiāla īpašības 4 gadu laikā, izmaiņas elektriskās pretestības aspektā ir 1-12 % atkarībā no pildvielas daudzuma (skat. 15.1. tabulu). CR-CB kompozīti šajā jautājumā ietekmējas stipri vairāk no apkārtējās vides apstākļiem, piemēram gaisa mitruma, jo matrica ir polāra. EOK-CB materiālu trūkums ir relatīvi augstā bāzes elektriskā pretestība, jo ir nepieciešams krietni lielāks pildvielas daudzums, lai iegūtu līdzvērtīgu sākuma pretestību, salīdzinot ar CR-CB, bet pildvielas apjoma palielināšana, palielina materiāla stingrību (samazina lokanību) un arī samazina PTC efekta relatīvo apjomu.

15.1. tabula EOK-CB paraugu vidējā pretestības izmaiņa četru gadu laikā

Paraugs	Sākotnējā pretestība, ω	Vidējā izmaiņa pēc 4 gadiem, ω	Vidējā izmaiņa, %
EOK-CB10	36110,00	12790,00	35,42
EOK-CB15	648,33	87,50	13,50
EOK-CB20	173,25	36,35	20,98
EOK-CB25	87,93	10,93	12,43
EOK-CB30	12,23	0,17	1,36

15.1. Elektrodu materiāls

Šeit jāpiemin elektrodu ietekmes faktors – tā kā EOK ir nepolāra matrica ar ļoti augstu tīras matricas elektrisko pretestību, tad atrast pietiekami efektīvu elektroda materiālu ir sarežģītāk, salīdzinot ar polāro CR matricu. Iespējamie ilgtermiņa praktiskam pielietojumam izmantojamie elektrodi, lai saglabātu kompozītu lokanību ir:

- metāla siets, kas iekausēts vai piekausēts pie polimēra kompozīta,
- vairāku dzīslu vads, kura šķiedras, kurām noņemta izolācija, ir iekausētas materiālā,
- vienas dzīslas vads, kas iekausēts materiālā,
- cits polimēra kompozīts (piem. poliizoprēns-CB) ar stipri lielāku elektrovadošo daļiņu pildījuma pakāpi, kas piekausēts materiālam un tam var pievulkanizēt metālu (poliizoprēnam – misiņu),
- sudraba pasta, kas uzklāta uz materiāla.

To priekšrocības un trūkumi ir apkopoti 15.2. tabulā.

15.2. tabula Dažādu iespējamo elektroda materiālu priekšrocības un trūkumi

	Priekšrocības	Trūkumi
Metāla siets	Izturīgs. Liels saskares virsmas laukums. Viegli pielodēt pievades vadus.	Relatīvi stingrs. Lai būtu labs kontakts, nepieciešams noklāt pietiekami lielu apgabalu. Grūti priekšapstrādāt, lai noņemtu oksīda slāni (mazi un sarežģīti apstrādājami caurumiņi).
Daudz dzīslu vads	Viegla priekšapstrāde – tikai jānoņem izolācija un jāatdala tinuma dzīslas. Vidējs saskares laukums. Nav jālodē, kalpo kā pievades vads. Viegli un plaši pieejams dažādos izmēros.	Dzīslas savstarpēji jāatdala un jāiekasē materiālā, kas dažkārt ir sarežģīti (kamēr viena dzīsla iekasējas, pārējās iznāk ārā). Individuālās dzīslas ir relatīvi trauslas – var neizturēt intensīvu locīšanu.
Vienas dzīslas vads	Viegli iestrādājams. Viegla priekšapstrāde – tikai jānoņem izolācija.	Trausls . Mazs saskares laukums – liela kontaktpretestība.

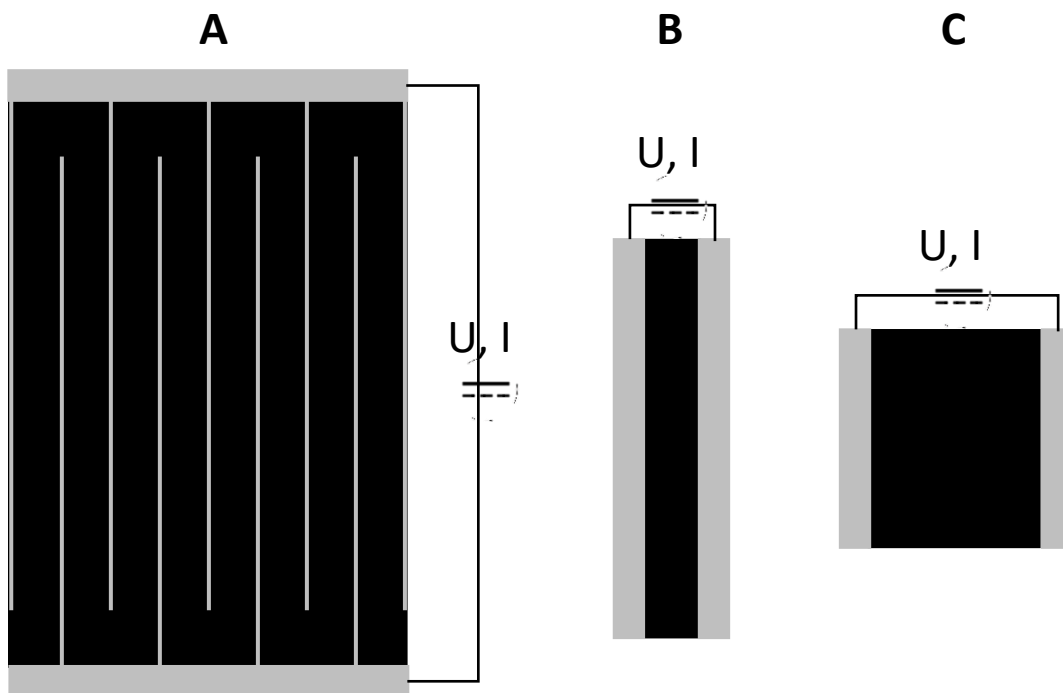
	<p>Ļoti lokans. Nav jālodē, kalpo kā pievades vads. Viegli un plaši pieejams dažādos izmēros.</p>	
Cits polimēra kompozīts	<p>Ļoti liels kontaktpvirsmas laukums – labs elektriskais kontakts. Liela lokanība – nepadara kopējo materiālu stingrāku.</p>	<p>Sarežģīta priekšapstrāde. Var neturēties kopā ar materiālu sakausējumā. Tikai pāris polimēru matricām ir opcija pievulkanizēt metālu. Kompozītam iespējami savi vadītspējas atkarības efekti no temperatūras. Matricas materiāls var nebūt termiski noturīgs.</p>
Sudraba pasta	<p>Ļoti liels kontaktpvirsmas laukums. Liela lokanība. Viegli piestiprināt vadu – pielīmējot. Viegli uzklājams.</p>	<p>Var būt slikta adhēzija ar polimēra kompozītu. Vads var atvienoties, jo pasta var nebūt pietiekami mehāniski izturīga. Var nebūt pietiekami termiski noturīga.</p>

Ņemot vērā visas 15.2. tabulā minētās priekšrocības un trūkumus, ir relatīvi sarežģīti izvēlēties vispiemērotāko materiālu kā universālu elektrodu. Katram no materiāliem ir savs pielietojumu veids, kur tas būtu izmantojams. Piemēram, metāla siets visoptimālākais būtu pielietojumiem, kur nepieciešams materiālu bieži un stipri locīt. Daudz-dzīslu vads ir optimāls vienkārša dizaina izstrādei, bez specifisku materiālu pirkšanas. Vienas dzīslas vads var optimāli kalpot pielietojumos, kur nav nepieciešams materiālu intensīvi locīt, bet var vienkārši veidot sarežģītas formas dizainus. Cits polimēra kompozīts visefektīvāk darbosies lokanos pielietojumos, piemēram iestrādājot audumā. Sudraba pasta ir universāli ļoti efektīvs elektroda materiāls, jo tai ir viszemākā kontaktprestība un vienkāršākā uzklāšanas metode, bet tā nav piemērota intensīvai materiāla locīšanai vai berzēšanai – jo pasta var atdalīties no kompozīta.

15.2. Darbināšanas spriegums un sildītāja dizains

Universāls veids, no kā darbināt sildelementu un uz ko balstīta spriegumu izvēle šajā pētījumā, ir USB ports, kas parasti tiek darbināts ar 5V barošanas spriegumu. Līdz ar ko, dizains būtu jāpielāgo, lai iegūtu optimālāko sildīšanas spēju tieši pie šī sprieguma. Galvenais faktors, kas jāņem vērā izstrādājot sildelementa dizainu, ir attālums starp elektrodiem starp kuriem pieliktais potenciāls ir 5V.

No eksperimentālajiem datiem uzreiz var noteikt, ka CR-CB kompozītiem elektrodus varēs izvietot tālāk, lai ar 5V iegūtu līdzvērtīgu temperatūru, jo to bāzes elektriskā pretestība ir zemāka.



15.1. att. Iespējamie sildelementu elektrodu izvietojumi praktiskiem pielietojumiem polimēru kompozītiem.

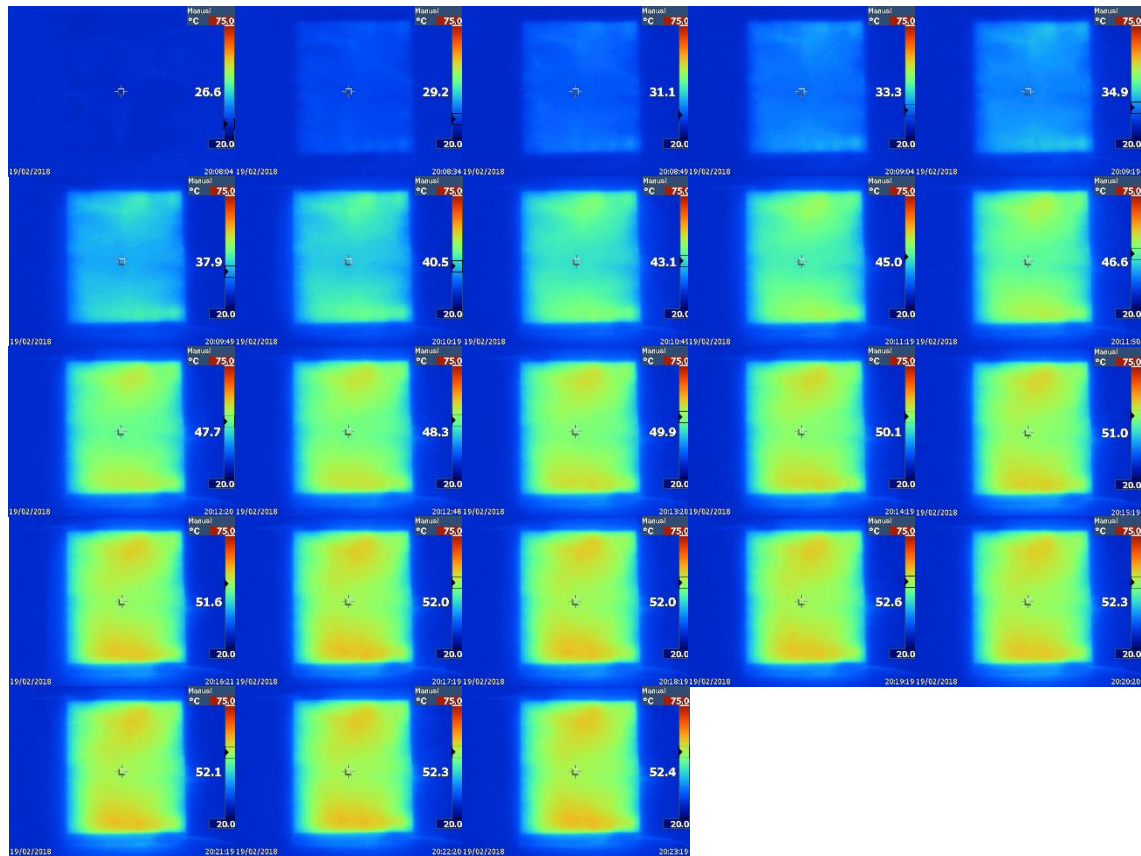
Iespējamie dizaini ir attēloti 15.1. attēlā. A dizains ir optimāls, ja nepieciešams liels virsmas laukums ar lielu siltuma atdevi, jo tuvu stāvošie elektrodu, kas izkārtoti ķemmes veidā nodrošina mazu attālumu starp elektrodēm, tādējādi pat liels laukums var tikt vienmērīgi apsildīts. B – dizains ir interesants tieši pielietojumos cimdos – iestrādājot pirkstaiņos. Šaurais un garais dizains nodrošina vienmērīgu siltuma izdalīšanu visā garumā. Šis dizains visefektīvāk strādās ar EOK-CB kompozītiem, jo ja kāda vieta paliek stipri karstāka par pārējo kompozītu, tad pretestībai palielinoties, strāva intensīvāk sāk plūst blakus vietās, kur pretestība nav palielinājusies. Savukārt C dizains ir visoptimālākais, ja ir konkrēti zināmi nepieciešamie sildelementa parametri – lielums un sasniedzamā temperatūra, jo mainot formu un pildvielas daudzumu kompozītā, iespējams uzmodelēt konkrētam pielietojumam, darbības temperatūrai un formai paredzētu sildelementu.

Visoptimālākais CR-CB kompozīts, lai temperatūra būtu 55-60 °C, ir ar 20 masas daļām CB. Ja izmanto 5V sprieguma avotu, tad attālumam starp elektrodēm būtu jābūt nedaudz lielākam par 1 cm un izdalītai jaudai jābūt apmēram 0,5 W (uz cm²).

Visoptimālākais EOK-CB kompozīts, lai temperatūra būtu 55-60 °C, ir ar 25 masas daļām CB. Šāda kompozīta vadāmība ir pietiekama, lai ar 5V spriegumu uz 1 cm sasniegtu ~70 °C temperatūru. Līdz ar ko, cimdu pielietojumam B dizainā EOK-CB25 kompozīts ar atstarpi starp elektrodēm nedaudz zem 1 cm būtu optimālākais.

Lai parādītu EOK-CB25 spēju uzturēt konkrētu temperatūru un viendabīgu siltuma izdali ar liela izmēra paraugu (9 x 7 x 0,1 cm) tika veikts sildīšanas eksperiments ar termokameru. Paraugam attālums starp elektrodēm bija 7cm, pieliktais spriegums 15V un attēlu uzņemšanas laiks 15 min. (skat. 15.2. att.). Pēc termokameras attēliem var redzēt, ka paraugs uzsilst relatīvi vienmērīgi un sasniedz 50 °C temperatūru 2,5 min, tālāk paraugam turpinot pielikt spriegumu, tas uztur temperatūru ap 50-52 °C, bet īpaši vairāk tā vairs nepaceļas, jo pretestība palielinās

un izdalītā jauda – samazinās. Līdz ar ko var secināt, ka šāda veida kompozīti ir piemēroti sildelementu pielietojumam un izvēloties atbilstoša dizaina un sastāva materiālus, ir spējīgi nodrošināt komfortablu sildītāja temperatūru.



15.2. att. EOK-CB25 lielas formas paraugs, kas tika pašusildē sildīts 15 min (attēlu uzņemšanas biežums sākuma posmā ir lielāks). Pieliktais spriegums ir 15V, attālums starp elektrodiem ir 7 cm, bet sasniegtā līdzsvara temperatūra ir ~50°C, kas ir optimāla pielietojumiem, kā cilvēka ķermeņa sildelements.

SECINĀJUMI

1. CR-CB kompozītiem visoptimālākā koncentrācija praktiskam lietojumam, lai iegūtu sildelementu, kas būtu efektīvs cilvēka ķermeņa sildīšanai, ir 20 phr ar CB, jo pie 5 V pēc 30 sekundēm sasniegtā dinamiskā līdzsvara temperatūra ir 45 °C. Pielāgojot attālumu starp elektrodiem, iespējams iegūt sildelementu temperatūras reģionā 50–60 °C, kas ir rekomendējamā temperatūra ķermeņa sildīšanai.
2. CR-CB kompozītiem līdz pat 50 °C piemīt NTC – negatīvais temperatūras pretestības koeficients – tā pretestība samazinās, ja palielina temperatūru. Diemžēl šāda veida kompozītam nepiemīt pašregulācijas efekti.
3. Neoprēna kompozītu vadītspējas mehānisms atkarībā no sprieguma ir atšķirīgs četros reģionos:
 - sākuma reģionā līdz 2 V dominē sprieguma rezultātā palielināts lādiņnesēju kustības ātrums;
 - sākot no 3 V, matricas izplešanās izraisīta tuneļstrāvu samazināšanās kā dominējošais elektriskās vadītspējas mehānisms sacenšas ar sprieguma inducēto vadītspējas palielināšanos;
 - reģionā, ko raksturo 50–70 °C temperatūra un kas atbilst 5–7,5 V, dominējošais vadītspējas mehānisms ir termiskās izplešanās izraisīta tuneļstrāvu samazināšanās;
 - virs 70 °C, ko raksturo 7,5–10 V sildīšanas daļa, temperatūra ir tik liela, ka notiek kinētiskā aglomerizācija, jo matrica pārsniedz mīkstapšanas temperatūru – pildvielas daļiņas pārorientējas un veido jaunus elektrovadošos kanālus, palielinās elektrovadāmība.
4. Izvērtējot vairākus vadītspējas modeļus, eksperimentālajiem datiem vislabāk atbilda *Simmons* modelī aprakstītā formula elektriskajam tuneļefektam vidēju spriegumu variantā. Aproximējot eksperimentālos datus *Simmons* modelim, iespējams novērtēt vidējo izolatora slāņa biezumu – 1,6 Å, kas augstas pildījuma pakāpes kompozītos ir racionāla vērtība.
5. Kompozīta matricas termiskā izplešanās elektrisko vadītspēju sāk ietekmēt jau pie relatīvās izplešanās 0,4 % apjomā, bet tuneļstrāvu samazināšanās termiskās izplešanās dēļ par noteicošo vadītspējas mehānismu CR-CB20 kompozītos kļūst pie relatīvās lineārās izplešanās, kas lielāka par 0,9 %.
6. nEOK-CB kompozītiem ir liels PTC, īpaši 10 phr ar CB paraugam. Efekti ir ar lielāku relatīvās pretestības izmaiņu, bet tie ir nestabili un neatgriezeniski – praktiskam lietojumam šādu materiālu izmantot nevar. Lai nostabilizētu lielos matricas efektus, nEOK nepieciešams šķērssaistīt.
7. Pašuzsildes režīmā nEOK-CB kompozītiem ar 15 phr CB paraugu temperatūras pieaugums ir mazāks par 1 °C, un tiem novērojams NTC, ko izraisa pieliktā sprieguma inducēta lādiņnesēju ātruma palielināšanās. Pārējo pildījuma pakāpju paraugiem līdz ar temperatūras pieaugumu izdalītā jauda samazinājās.

8. Ārējas sildīšanas režīmā visiem EOK-CB kompozītiem ir PTC, īpaši izteikts efekts ir paraugiem ar 10 phr CB. Pašuzsildes režīmā PTC efektu sāk novērot ar 20 phr CB sastāvu.
9. EOK ir nepolāra matrica, tāpēc EOK-CB kompozītos dominējošie efekti ir temperatūras izraisīti. Sprieguma izraisītie efekti novērojamā formā ir tikai pie pieliktajiem spriegumiem zem 2 V, kad matrica nav paspējusi uzsilt.
10. Temperatūru intervālā virs EOK matricas kušanas temperatūras novērojams NTC efekts, ko izraisa daļiņu pārkārtošanās miksttapušas matricas ietvaros.
11. Visām EOK-CB kompozītu voltampēru raksturlīknēm novērojama maza nelinearitāte, kas nozīmē, ka notiek arī elektronu tunelēšanās. Vislabāk eksperimentālajiem datiem pielāgojas *Simmons* modelis. Palielinot pildvielas apjomu kompozītā, iegūtajiem pielāgošanas parametriem ir šāda tendence:
 - s – izolācijas slāņa biezums palielinās, ko var skaidrot ar faktu, ka pie lielākas pildījuma pakāpes, bet vienāda sprieguma, paraugs sakarst un izplešas vairāk. Šī iemesla dēļ var rasties maldīgs priekšstats, ka lielākai pildījuma pakāpei daļiņas ir savstarpēji tālāk novietotas, kas nav loģiski, tāpēc, visticamāk, tas ir termiskās izplešanās dēļ;
 - φ_0 – taisnstūra tunelbarjeras lielums samazinās, ko var skaidrot ar vieglāku pāreju no daļiņas uz daļiņu, ja ir pieejams lielāks skaits šo daļiņu kompozītā, kā arī lielāka pildījuma pakāpe ievieš vairāk piemaisījumu, kas arī var samazināt barjeras augstumu;
 - C – konstante, kas raksturo strāvas plūsmas šķērsriezuma laukumu, palielinās. Ja palielina daļiņu skaitu materiālā, palielinās arī strāvas plūsma un kopējais šķērsriezuma laukums, caur kuru tā plūst.
12. Palielinoties pildījuma pakāpei EOK-CB kompozītiem, lineārais termiskās izplešanās koeficients α samazinās, jo pildviela traucē matricai izplesties. EOK-CB30 kompozītam α ir gandrīz par trešdaļu lielāks ($\alpha_{\text{EOK-CB30}} = 3,50 \cdot 10^{-4} \text{ 1/K}$) nekā CR-CB30 kompozītam ($\alpha_{\text{CR-CB30}} = 1,95 \cdot 10^{-4} \text{ 1/K}$). EOK matricā nav papildu lādiņnesēji, jo tā ir nepolāra, tāpēc salīdzinoši lielā α izskaidro lielo temperatūras ietekmi uz elektrisko vadītspēju.
13. Jo lielāka ir matricas termiskā izplešanās, jo zemākā temperatūrā iegūstams līdzvērtīgs izplešanās attālums. EOK-CB25 kompozītam termiskās izplešanās izraisītie efekti ir novērojami jau pie relatīvajiem pagarinājumiem 0,07 % apmērā.
14. Ja daļiņu dispersijas pakāpes raksturošanā bāzes plakni izvēlas atkarībā no paliekošo kanālu apjoma, salīdzinot ar 0,17 nA plakni, kas ir nedaudz virs trokšņu līmeņa, tad paraugus iespējams raksturot un rezultātus salīdzināt arī starp paraugiem ar stipri atšķirīgām pildījuma pakāpēm.

LITERATŪRAS SARAKSTS

- [1] Király A, Ronkay F. Temperature dependence of electrical properties in conductive polymer composites. *Polym Test* 2015;43:154–62. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMERTESTING.2015.03.011>.
- [2] Chen R, Bin Y, Zhang R, Dong E, Ougizawa T, Kuboyama K, et al. Positive temperature coefficient effect of polymer-carbon filler composites under self-heating evaluated quantitatively in terms of potential barrier height and width associated with tunnel current. *Polym (United Kingdom)* 2012;53:5197–207. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2012.08.065>.
- [3] Chan C, Cheng C, Bay CW. Electrical Properties of Polymer Composites Prepared by Sintering a Mixture of Carbon Black and Ultra- High Molecular Weight Polyethylene Powder 1997;37:1127–36.
- [4] Feng J, Chan C-M. Double positive temperature coefficient effects of carbon black-filled polymer blends containing two semicrystalline polymers. *Polymer (Guildf)* 2000;41:4559–65. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00690-4](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00690-4).
- [5] Liu Y, Zhang H, Porwal H, Tu W, Evans J, Newton M, et al. Universal Control on Pyroresistive Behavior of Flexible Self-Regulating Heating Devices. *Adv Funct Mater* 2017;27:1–9. <https://doi.org/10.1002/adfm.201702253>.
- [6] Frydman E. Improvements in or relating to resistance elements having positive temperature/resistance characteristics. GB19450030726 19451116, 1948.
- [7] Kar P, Khatua BB. Highly reversible and repeatable PTCR characteristics of PMMA/Ag-coated glass bead composites based on CTE mismatch phenomena. *Polym Eng Sci* 2011;51:1780–90. <https://doi.org/10.1002/pen.21966>.
- [8] Xi Y, Ishikawa H, Bin Y, Matsuo M. Positive temperature coefficient effect of LMWPE-UHMWPE blends filled with short carbon fibers. *Carbon N Y* 2004;42:1699–706. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.02.027>.
- [9] Chin SJ, Vempati S, Dawson P, Knite M, Linarts A, Ozols K, et al. Electrical conduction and rheological behaviour of composites of poly(ϵ -caprolactone) and MWCNTs. *Polym (United Kingdom)* 2015;58:209–21. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.12.034>.
- [10] Dziejczak A. Percolation theory and its application in materials science and microelectronics (Part II – Experiments and numerical simulations). *Inf MIDEM* 2001;31:141–52.
- [11] Stojiljkovic D. Introduction to Percolation Theory. Belgrade: 2010.
- [12] Balberg I, Azulay D, Toker D, Millo O. Percolation and tunneling in composite materials. *Int J Mod Phys B* 2004;18:2091–121. <https://doi.org/10.1142/S0217979204025336>.
- [13] Strumpler R, Glatz-Reichenbach J. Conducting Polymer Composites. *J Electroceramics* 1999;3:329–46. <https://doi.org/10.1023/A:1009909812823>.
- [14] Sherman RD, Middleman LM, Jacobs SM. Electron transport processes in conductor-filled polymers. *Polym Eng Sci* 1983;23:36–46. <https://doi.org/10.1002/pen.760230109>.
- [15] Kirkpatrick S. Percolation and Conduction. *Rev Mod Phys* 1973;45:574–88. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.45.574>.
- [16] Sumita M, Sakata K, Asai S, Miyasaka K, Nakagawa H. Dispersion of fillers and the

- electrical conductivity of polymer blends filled with carbon black. *Polym Bull* 1991;25:265–71. <https://doi.org/10.1007/BF00310802>.
- [17] Simmons JG. Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film. *J Appl Phys* 1963;34:1793–803. <https://doi.org/10.1063/1.1702682>.
- [18] Sheng P, Sichel EK, Gittleman JI. Fluctuation-induced tunneling conduction in carbon-polyvinylchloride composites. *Phys Rev Lett* 1978;40:1197–200. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.40.1197>.
- [19] Fowler RH, Nordheim L. Electron emission in intense electric fields. *Proc R Soc London Ser A, Contain Pap a Math Phys Character* 1928;119:173–81. <https://doi.org/10.1098/rspa.1928.0091>.
- [20] Nakamura S, Saito K, Sawa G, Kitagawa K. Percolation Threshold of Carbon Black-Polyethylene Composites. *Jpn J Appl Phys* 1997;36:5163–8. <https://doi.org/10.1143/JJAP.36.5163>.
- [21] Fisher JC, Giaever I. Tunneling Through Thin Insulating Layers. *J Appl Phys* 1961;32:172–7. <https://doi.org/10.1063/1.1735973>.
- [22] Liang SD. Quantum tunneling and field electron emission theories. World Scientific Publishing Co.; 2013. <https://doi.org/10.1142/8663>.
- [23] Nordheim L. Zur Theorie der thermischen Emission und der Reflexion von Elektronen an Metallen. *Zeitschrift Für Phys* 1928;46:833–55. <https://doi.org/10.1007/BF01391020>.
- [24] Pandey S, Biswas C, Ghosh T, Bae JJ, Rai P, Kim GH, et al. Transition from direct to Fowler-Nordheim tunneling in chemically reduced graphene oxide film. *Nanoscale* 2014;6:3410–7. <https://doi.org/10.1039/c3nr05675a>.
- [25] Zhang R, Bin Y, Chen R, Matsuo M. Evaluation by tunneling effect for the temperature-dependent electric conductivity of polymer-carbon fiber composites with visco-elastic properties. *Polym J* 2013;45:1120–34. <https://doi.org/10.1038/pj.2013.40>.
- [26] Mott NF (Nevill F, Davis EA (Edward A. Electronic processes in non-crystalline materials. 2nd ed. Oxford University Press; 2012.
- [27] Callaway J. Electrons, Phonons, and Transport. *Quantum Theory of the Solid State*. 2nd ed., Elsevier; 1991, p. 699–702. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-155203-9.50012-2>.
- [28] Kraus G, Gruver JT. Thermal expansion, free volume, and molecular mobility in a carbon black-filled elastomer. *J Polym Sci Part A-2 Polym Phys* 1970;8:571–81. <https://doi.org/10.1002/pol.1970.160080408>.
- [29] Kaufman S., Slichter W.P., Davis D.D. Nuclear magnetic resonance study of rubber-carbon black interactions. *Rubber Chem Technol* 1971;44:843–4. <https://doi.org/10.1002/pol.1971.160090505>.
- [30] Iwamoto M. Maxwell–Wagner Effect. *Encycl Nanotechnol* 2016:1904–15. https://doi.org/10.1007/978-94-017-9780-1_5.
- [31] Kohler F. Resistance element. US3243753A, 1962.
- [32] Ohe K, Naito Y. A New Resistor Having An Anomalously Large Positive Temperature Coefficient. *Jpn J Appl Phys* 1971;10:99–108. <https://doi.org/10.1143/JJAP.10.99>.
- [33] Meyer J. Glass transition temperature as a guide to selection of polymers suitable for PTC materials. *Polym Eng Sci* 1973;13:462–8. <https://doi.org/10.1002/pen.760130611>.
- [34] Klason C, Kubát J. Anomalous behavior of electrical conductivity and thermal noise in

- carbon black-containing polymers at T_g and T_m. *J Appl Polym Sci* 1975;19:831–45. <https://doi.org/10.1002/app.1975.070190319>.
- [35] Voet A. Temperature Effect of Electrical Resistivity of Carbon Black Filled Polymers. *Rubber Chem Technol* 1981;54:42–50. <https://doi.org/10.5254/1.3535796>.
- [36] Gunes IS, Jimenez GA, Jana SC. Carbonaceous fillers for shape memory actuation of polyurethane composites by resistive heating. *Carbon N Y* 2009;47:981–97. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.11.053>.
- [37] Al - Allak HM, Brinkman AW, Woods J. I-V characteristics of carbon black-loaded crystalline polyethylene. *J Mater Sci* 1993;28:117–20. <https://doi.org/10.1007/BF00349041>.
- [38] Mamunya YP, Zois H, Apekis L, Lebedev EV. Influence of pressure on the electrical conductivity of metal powders used as fillers in polymer composites. *Powder Technol* 2004;140:49–55. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2003.11.010>.
- [39] Song Y, Zheng Q. Effect of voltage on the conduction of a high-density polyethylene/carbon black composite at the NTC region. *Compos Sci Technol* 2006;66:907–12. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.07.041>.
- [40] Zhang XY, Dong LM, Wu Z. Study on the positive and negative temperature coefficient effects of composite. *Conf Rec IEEE Int Symp Electr Insul* 2004;273–5. <https://doi.org/10.1109/elinsl.2004.1380556>.
- [41] Chu K, Lee S-C, Lee S, Kim D, Moon C, Park S-H. Smart conducting polymer composites having zero temperature coefficient of resistance. *Nanoscale* 2015;7:471–8. <https://doi.org/10.1039/C4NR04489D>.
- [42] Gefen Y, Shih WH, Laibowitz RB, Viggiano JM. Nonlinear Behavior near the Percolation Metal-Insulator Transition. *Phys Rev Lett* 1986;57:3097. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.57.3097>.
- [43] Sichel EK, Gittleman JI, Sheng P. Transport properties of the composite material carbon-poly(vinyl chloride). *Phys Rev B* 1978;18:5712. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.18.5712>.
- [44] Li J. Negative temperature coefficient of PVC filled with carbon black. *Adv Mater Res* 2011;301–303:1128–32. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.301-303.1128>.
- [45] Narkis M, Ram A, Flashner F. Electrical properties of carbon black filled polyethylene. *Polym Eng Sci* 1978;18:649–53. <https://doi.org/10.1002/pen.760180808>.
- [46] White JR, De SK (Sadhan K, Naskar K (Kinsuk). *Rubber technologist's handbook*. Volume 2. ISmithers Rapra; 2009.
- [47] Kapgate BP, Das C. *Electronic Applications of Chloroprene Rubber and Its Composites*. Flex. Stretchable Electron. Compos., Springer; 2016, p. 279–304. https://doi.org/10.1007/978-3-319-23663-6_10.
- [48] Abo-Hashem A. DC conduction in chloroprene rubber (CR). *Polym Degrad Stab* 1993;40:379–84. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(93\)90146-A](https://doi.org/10.1016/0141-3910(93)90146-A).
- [49] Kosaki M, Ohshima H, Ieda M. Electrical Conduction of Poly (Vinyl Fluoride). *J Phys Soc Japan* 1970;29:1012–7. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.29.1012>.
- [50] Dennison JR, Brunson J. Temperature and electric field dependence of conduction in low-density polyethylene. *IEEE Trans Plasma Sci* 2008;36:2246–52.

<https://doi.org/10.1109/TPS.2008.2003443>.

- [51] Bengtsson P, Klason C, Kubát J, McQueen DH. Electrical noise characteristics of carbon-black-filled chloroprene rubber. *J Phys D Appl Phys* 1989;22:1736–41. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/22/11/026>.
- [52] Ali MH, Abo-Hashem A. Percolation concept and the electrical conductivity of carbon black-polymer composites 3: Crystallisable chloroprene rubber mixed with FEF carbon black. *J Mater Process Technol* 1997;68:168–71. [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(96\)00023-4](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(96)00023-4).
- [53] Ali MH, Abo-Hashem A. Percolation concept and the electrical conductivity 2: Non crystallizable chloroprene rubber mixed with HAF carbon black. *J Mater Process Technol* 1997;68:163–7.
- [54] Jana PB, Chaudhuri S, Pal AK, De SK. Electrical conductivity of short carbon fiber-reinforced polychloroprene rubber and mechanism of conduction. *Polym Eng Sci* 1992;32:448–56. <https://doi.org/10.1002/PEN.760320611>.
- [55] Maya MG, George SC, Jose T, Kailas L, Thomas S. Development of a flexible and conductive elastomeric composite based on chloroprene rubber. *Polym Test* 2018;65:256–63. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.12.006>.
- [56] Kumagai H, Green MA, Lovett BW, Blundell SJ, Ardavan A, Singleton J, et al. Novel Ferroelectric Polymer Composites with High Dielectric Constants. *Adv Mater* 2003;15:1625–9. <https://doi.org/10.1002/ADMA.200304911>.
- [57] Zha JW, Zhu YH, Li WK, Bai J, Dang ZM. Low dielectric permittivity and high thermal conductivity silicone rubber composites with micro-nano-sized particles. *Appl Phys Lett* 2012;101. <https://doi.org/10.1063/1.4745509/111420>.
- [58] Steinhauser D, Subramaniam K, Das A, Heinrich G, Klüppel M. Influence of ionic liquids on the dielectric relaxation behavior of CNT based elastomer nanocomposites. *Express Polym Lett* 2012;6:927–36. <https://doi.org/10.3144/EXPRESSPOLYMLET.2012.98>.
- [59] Subramaniam K, Das A, Heinrich G. Development of conducting polychloroprene rubber using imidazolium based ionic liquid modified multi-walled carbon nanotubes. *Compos Sci Technol* 2011;71:1441–9. <https://doi.org/10.1016/J.COMPSCITECH.2011.05.018>.
- [60] Subramaniam K, Das A, Steinhauser D, Klüppel M, Heinrich G. Effect of ionic liquid on dielectric, mechanical and dynamic mechanical properties of multi-walled carbon nanotubes/polychloroprene rubber composites. *Eur Polym J* 2011;47:2234–43. <https://doi.org/10.1016/J.EURPOLYMJ.2011.09.021>.
- [61] Ito M, Okada S, Kuriyama I. The deterioration of mechanical properties of chloroprene rubber in various conditions. *J Mater Sci* 1981;16:10–6. <https://doi.org/10.1007/BF00552053>.
- [62] Kameda T, Watanabe Y, Grause G, Yoshioka T. Dehydrochlorination behavior of polychloroprene during thermal degradation. *Thermochim Acta* 2008;476:28–32. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2008.07.004>.
- [63] Kuwahara H, Sudo S, Iijima M, Ohya S. Dielectric properties of thermally degraded chloroprene rubber. *Polym Degrad Stab* 2010;95:2461–6. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.08.003>.
- [64] Subramaniam K, Das A, Heinrich G. Improved oxidation resistance of conducting

- polychloroprene composites. *Compos Sci Technol* 2013;74:14–9. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2012.10.002>.
- [65] Subramaniam K, Das A, Häußler L, Harnisch C, Stöckelhuber KW, Heinrich G. Enhanced thermal stability of polychloroprene rubber composites with ionic liquid modified MWCNTs. *Polym Degrad Stab* 2012;97:776–85. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.02.001>.
- [66] Chum PS, Kao CI, Knight GW. Structure/Property Relationships in Polyolefins Made by Constrained Geometry Catalyst Technology. *Plast Eng* 1995;51:21–3.
- [67] Svoboda P. Influence of branching density in ethylene-octene copolymers on electron beam crosslinkability. *Polymers (Basel)* 2015;7:2522–34. <https://doi.org/10.3390/polym7121530>.
- [68] Huang J-C, Huang H. Carbon Black Filled Metallocene Ethylene-Octene Copolymers. *J Polym Eng* 1997;17:213–30. <https://doi.org/10.1515/POLYENG.1997.17.3.213>.
- [69] Brintzinger HH, Fischer D, Mülhaupt R, Rieger B, Waymouth RM. Stereospecific Olefin Polymerization with Chiral Metallocene Catalysts. *Angew Chemie Int Ed English* 1995;34:1143–70. <https://doi.org/10.1002/ANIE.199511431>.
- [70] Poon B, Rogunova M, Chum SP, Hiltner A, Baer E. Classification of homogeneous copolymers of propylene and 1-octene based on comonomer content. *J Polym Sci Part B Polym Phys* 2004;42:4357–70. <https://doi.org/10.1002/polb.20290>.
- [71] Simanke AG, Galland GB, Freitas L, Da Jornada JAH, Quijada R, Mauler RS. Influence of the comonomer content on the thermal and dynamic mechanical properties of metallocene ethylene/1-octene copolymers. *Polymer (Guildf)* 1999;40:5489–95. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00771-X](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00771-X).
- [72] Minick J, Moet A, Hiltner A, Baer E, Chum SP. Crystallization of very low density copolymers of ethylene with α -olefins. *J Appl Polym Sci* 1995;58:1371–84. <https://doi.org/10.1002/APP.1995.070580819>.
- [73] Kolesov IS, Radusch HJ. Multiple shape-memory behavior and thermal-mechanical properties of peroxide cross-linked blends of linear and short-chain branched polyethylenes. *Express Polym Lett* 2008;2:461–73. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2008.56>.
- [74] Yan X, Gu J, Zheng G, Guo J, Galaska AM, Yu J, et al. Lowly loaded carbon nanotubes induced high electrical conductivity and giant magnetoresistance in ethylene/1-octene copolymers. *Polymer (Guildf)* 2016;103:315–27. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.09.056>.
- [75] Kale L, Plumley T, Patel R, Redwine O, Jain P. Structure-Property Relationships of Ethylene/1-Octene and Ethylene/1-Butene Copolymers Made Using INSITE* Technology. *J Plast Film Sheeting* 1996;12:27–40. <https://doi.org/10.1177/875608799601200105>.
- [76] Nicolás J, Ressia JA, Vallés EM, Merino JC, Pastor JM. Characterization of metallocene ethylene-1-octene copolymers with high comonomer content cross-linked by dicumyl peroxide or β -radiation. *J Appl Polym Sci* 2009;112:2691–700. <https://doi.org/10.1002/app.29838>.
- [77] Poongavalappil S, Svoboda P, Theravalappil R, Svobodova D, Ougizawa T, Sedlacek T. Influence of branching density on the cross-linkability of ethylene-octene copolymers. *Polym J* 2013;45:651–8. <https://doi.org/10.1038/pj.2012.189>.

- [78] Le HH, Kolesov I, Ali Z, Uthardt M, Osazuwa O, Ilisch S, et al. Effect of filler dispersion degree on the Joule heating stimulated recovery behaviour of nanocomposites. *J Mater Sci* 2010;45:5851–9. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-4661-7>.
- [79] Zhang J, Feng S. Temperature effects of electrical resistivity of conductive silicone rubber filled with carbon blacks. *J Appl Polym Sci* 2003;90:3889–95. <https://doi.org/10.1002/APP.13127>.
- [80] Le HH, Osazuwa O, Kolesov I, Ilisch S, Radusch H-J. Influence of carbon black properties on the Joule heating stimulated shape-memory behavior of filled ethylene-1-octene copolymer. *Polym Eng Sci* 2011;51:500–8. <https://doi.org/10.1002/pen.21818>.
- [81] Le HH, Schoß M, Ilisch S, Gohs U, Heinrich G, Pham T, et al. CB filled EOC/EPDM blends as a shape-memory material: Manufacturing, morphology and properties. *Polymer (Guildf)* 2011;52:5858–66. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.09.043>.
- [82] Li K, Xiang J, Zhou J, Su X, Xie H, Lin S, et al. Self-healing and wear resistance stable superhydrophobic composite coating with electrothermal and photothermal effects for anti-icing. *Prog Org Coatings* 2023;177:107415. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2023.107415>.
- [83] Theravalappil R, Svoboda P, Vilcakova J, Poongavalappil S, Slobodian P, Svobodova D. A comparative study on the electrical, thermal and mechanical properties of ethylene-octene copolymer based composites with carbon fillers. *Mater Des* 2014;60:458–67. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.04.029>.
- [84] Ravindren R, Mondal S, Bhawal P, Ali SMN, Das NC. Superior electromagnetic interference shielding effectiveness and low percolation threshold through the preferential distribution of carbon black in the highly flexible polymer blend composites. *Polym Compos* 2019;40:1404–18. <https://doi.org/10.1002/pc.24874>.
- [85] Slobodian P, Riha P, Olejnik R, Sedlacik M. Ethylene-octene-copolymer with embedded carbon and organic conductive nanostructures for thermoelectric applications. *Polymers (Basel)* 2020;12. <https://doi.org/10.3390/polym12061316>.
- [86] Slobodian P, Riha P, Olejnik R, Benlikaya R. Analysis of sensing properties of thermoelectric vapor sensor made of carbon nanotubes/ethylene-octene copolymer composites. *Carbon N Y* 2016;110:257–66. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.09.023>.
- [87] Slobodian P, Riha P, Olejnik R, Kovar M, Svoboda P. Thermoelectric properties of carbon nanotube and nanofiber based ethylene-octene copolymer composites for thermoelectric devices. *J Nanomater* 2013;2013. <https://doi.org/10.1155/2013/792875>.
- [88] Osazuwa O, Petrie K, Kontopoulou M, Xiang P, Ye Z, Docoslis A. Characterization of non-covalently, non-specifically functionalized multi-wall carbon nanotubes and their melt compounded composites with an ethylene-octene copolymer. *Compos Sci Technol* 2012;73:27–33. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2012.08.015>.
- [89] Svoboda P, Theravalappil R, Poongavalappil S, Vilcakova J, Svobodova D, Mokrejs P, et al. A study on electrical and thermal conductivities of ethylene-octene copolymer/expandable graphite composites. *Polym Eng Sci* 2012;52:1241–9. <https://doi.org/10.1002/pen.22192>.
- [90] Svoboda P. Ethylene-Octene Copolymer/Graphite Composites: Electrical and Thermal Conductivities and Flame Resistance. In: Campbell QC, editor. *Graph. Prop. Occur. uses*, New York: Nova Publishers; 2008, p. 319–37.
- [91] Bhadra S, Singha NK, Khastgir D. Semiconductive composites from ethylene 1-octene

- copolymer and polyaniline coated nylon 6: Studies on mechanical, thermal, processability, electrical, and EMI shielding properties. *Polym Eng Sci* 2008;48:995–1006. <https://doi.org/10.1002/pen.21025>.
- [92] Ravindren R, Mondal S, Nath K, Das NC. Synergistic effect of double percolated co-supportive MWCNT-CB conductive network for high-performance EMI shielding application. *Polym Adv Technol* 2019;30:1506–17. <https://doi.org/10.1002/pat.4582>.
- [93] Bērziņa A. Elektrovadošas pildvielas daļiņu izkliedes pētījumi elastomēra kompozītos ar atomspēku mikroskopu. Rīgas Tehniskā universitāte, 2016.
- [94] Morshuis PHF, Bodega R, Fabiani D, Montanari GC, Dissado LA, Smit JJ. Dielectric interfaces in DC constructions: Space charge and polarization phenomena. 2007 Int Conf Solid Dielectr ICSD 2007:450–3. <https://doi.org/10.1109/ICSD.2007.4290848>.
- [95] Chanda M. *Plastics Technology Handbook, Fifth Edition*. 5th editio. CRC Press; 2017. <https://doi.org/10.1201/9781315155876>.
- [96] Kar P. *Introduction to Doping in Conjugated Polymer*. Doping Conjug. Polym., Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc.; 2013, p. 1–18. <https://doi.org/10.1002/9781118816639.ch1>.
- [97] Zhang R, Bin Y, Chen R, Matsuo M. Evaluation by tunneling effect for the temperature-dependent electric conductivity of polymer-carbon fiber composites with visco-elastic properties. *Polym J* 2013;45:1120–34. <https://doi.org/10.1038/pj.2013.40>.
- [98] Brydson JA. *Plastics materials*. 7th ed. Butterworth-Heinemann; 1999.
- [99] Alger M. *Polymer science dictionary*. 3rd ed. Springer Netherlands; 2017.
- [100] Haghgoo M, Hassanzadeh-Aghdam MK, Ansari R. A comprehensive evaluation of piezoresistive response and percolation behavior of multiscale polymer-based nanocomposites. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2020;130:105735. <https://doi.org/10.1016/J.COMPOSITESA.2019.105735>.
- [101] Haghgoo M, Ansari R, Hassanzadeh-Aghdam MK. Predicting effective electrical resistivity and conductivity of carbon nanotube/carbon black-filled polymer matrix hybrid nanocomposites. *J Phys Chem Solids* 2022;161:110444. <https://doi.org/10.1016/J.JPCS.2021.110444>.

DARBA APROBĀCIJA

Projekti un programmas:

1. Valsts pētījumu programma *IMIS*² – Daudzfunkcionālie materiāli un kompozīti, fotonika un nanotehnoloģijas. Projekts Nr. 3 Nanokompozītu materiāli.
2. Iegūts RTU Doktorantūras pētniecības grants (2016.–2019.).

Publikācijas:

1. **A. Berzina**, V. Tupureina, I. Klemenoks, and M. Knite, “A Method for Dispersion Degree Characterization Using Electro Conductive Mode of Atomic Force Microscopy,” *Procedia Comput. Sci.*, vol. 104, pp. 338–345, 2017. (SCOPUS, WOS, SNIP 0.885).
2. S. Stepina, **A. Berzina**, G. Sakale, and M. Knite, “BTEX detection with composites of ethylenevinyl acetate and nanostructured carbon,” *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 8, no. 1, 2017. (SCOPUS, WOS, SNIP 0.741).
3. **A. Berzina**, I. Klemenoks, V. Tupureina, and M. Knite, “Ethylene-octene copolymer and carbon black composite electro-thermal properties for self-regulating heating,” *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 500, no. 1, p. 012012, Apr. 2019. (SCOPUS, WOS, SNIP 0.517).
4. **A. Berzina**, I. Klemenoks, and M. Knite, “The influence of DC voltage on the conductivity of chloroprene rubber-carbon black composites for flexible resistive heating elements,” *RSC Adv.*, vol. 13, no. 26, pp. 17678–17684, Jun. 2023. (SCOPUS, WOS, SNIP 0.866).

Dalība konferencēs:

1. Bērziņa, A., Tupureina, V., Knite, M. Pi-CB nanocomposite characterization with atomic force microscopy electro conductive mode. In: *Materials science and applied chemistry 2016 Book of abstracts*, Latvia, Riga, 21–21 October, 2016. online: 2016, p. P–24.
2. Bērziņa, A., Tupureina, V., Knite, M. Correlation Findings between Piezoresistivity of Elastomer/Electro-Conductive Nanocarbon Composite and the Spatial Dispersion of Its Filler Particles. No: Abstracts of the 33rd Scientific Conference, Latvija, Riga, 22.–24. februāris, 2017. Riga: Institute of Solid State Physics University of Latvia, 2017, 100. lpp.
3. Bērziņa, A., Tupureina, V., Knite, M. Characterization of Electrical Properties of Carbon Black And Ethylene-Octene Copolymer Composites on Macro- and Nano- Scale. In: International Conference “Functional Materials and Nanotechnologies 2017”: Book of Abstracts, Estonia, Tartu, 24–27 April, 2017. Tartu: 2017, p. 84.
4. Bērziņa, A., Tupureina, V., Knite, M. Characterization of the Peculiarities of Piezo-Resistive Effect of Elastomer/Highly Structured Carbon Black Composites by Electro Conducting Mode of Atomic Force Microscopy. In: *Frontiers in Polymer Science 2017 Abstract Book: Poster Abstracts 101 to 200*, Spain, Sevilja, 17–19 May, 2017. online: 2017, p. 4.
5. Bērziņa, A., Tupureina, V., Knite, M. Oglekļa kvēpu un etilēna-oktēna kopolimēra kompozītmateriāls kā pašregulējošais sildelements. No: *Abstracts of the 34th Scientific Conference*, Latvija, Rīga, 20.–22. februāris, 2018. online: 2018, 61. lpp.

6. Bērziņa, A., Klemenoks, I., Tupureina, V., Knite, M. Electro-Thermal Properties of Carbon Black (CB) and Ethylene-Octene Copolymer (EOC) Composite. In: *Baltic Polymer Symposium 2018: Programme and Proceedings*, Latvia, Jūrmala, 12–14 September, 2018. Rīga: 2018, p. 102.
7. Bērziņa, A., Eglīte, S., Klemenoks, I., Tupureina, V., Knite, M. The effect of crosslinking on the electro-thermal properties of carbon black (CB) and ethylene-octene copolymer (EOC) composites. In: *Materials Science and Applied Chemistry 2019 Programme and Abstract book*, Latvia, Rīga, 24 October, 2019. online: 2019, p. 16.
8. Bērziņa, A., Klemenoks, I., Knite, M. Neoprene and ethylene-octene copolymer composites for temperature self-regulating heating elements. In: *Joint International Conference Functional Materials and Nanotechnologies and Nanotechnology and Innovation in the Baltic Sea Region 2022 Book of abstracts*, Latvia, Rīga, 3–6 July, 2022. online: 2022, p. 177. e-ISBN 978-9934-23-645-7.



Astrīda Bērziņa dzimusi 1991. gadā Madonā. Rīgas Tehniskajā universitātē (RTU) ieguvusi bakalaura grādu ķīmijas tehnoloģijā (2014) un maģistra grādu materiālu nanotehnoloģijās (2016). 2013. gadā sākusi strādāt RTU Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātes (MLĶF) Tehniskās fizikas institūtā (TFI) zinātniskā asistenta p. i. amatā. Patlaban ir RTU MLĶF TFI pētniece. Zinātniskās intereses saistītas ar atomspēku mikroskopiju un tās dažādiem kompleksiem mērīšanas režīmiem un elektrovadošiem polimēru kompozītiem.