

**Zinātniskā atskaite  
par pārskata periodu no 01.07.2014.-31.10.2014.**

<b>Finansējuma saņēmēja nosaukums:</b>	Latvijas Universitātes aģentūra „Latvijas Universitātes Polimēru mehānikas institūts”
<b>Īstenotā projekta nosaukums:</b>	Nanostrukturēto elektropasīvo polimēru kompozītmateriālu ekspluatācijas īpašību izpēte
<b>Īstenotā projekta numurs:</b>	2013/0017/1DP/1.1.1.2.0/13/APIA/VIAA/063
<b>Gads, mēnesis:</b>	01.07.2014-30.10.2014

## 2. Aktivitāte „Pētniecība”.

### 2.1. Nanostrukturēto elektropasīvo polimēru un kompozītmateriālu uz to bāzes izgatavošana un to ekspluatācijas īpašību eksperimentālā izpēte.

Tika izpētītas RTM6 (no Hexcel kompānijas) epoksīda sveķu, pildītu ar dažādu oglekļa nanocaurulīšu (ONC) saturu (0,015, 0,03, 0,05, 0,15, 0,3% pēc masas), grafīta nanoplātnēm (GNP) (0,015, 0,03, 0,05, 0,15, 0,3, 0,5, 1% pēc masas) un ar abām pildvielām vienlaicīgi (ar koncentrāciju 0,03 un 0,3% pēc masas dažādās attiecībās (1:1, 1:2, 1:5, 5:1, 2:1)) fizikālās īpašības (stiprības, elastības moduļa, blīvuma, kompleksās viskozitātes) atkarībā no pildvielas daudzuma un veida (ONC, GNP, hibrīds) un izveidots un papildināts apkopojums un apraksts. Tajā tika iekļauta izgatavošanas procedūra, eksperimentālo rezultātu un izpētīto fizikālo īpašību apraksts, fotoattēli un grafiki

Tika apstrādāti termomehaniskās analīzes rezultāti. Iegūtie eksperimentālie dati bija izvietoti GNP un CNT koncentrāciju palielinājuma secībā: pildvielas koncentrācijas epoksīda sveķu paraugos no 0% līdz 1% pēc masas. Tika izstrādāts vienotais algoritms; termiskās izplēšanas koeficientu aprēķināšanai katram ciklam atsevišķi, stiklošanas temperatūras noteikšanai un rezultātu attēlošanai. Rezultātu atkārtojamības pārbaudei, atsevišķi bija salīdzināti eksperimentu rezultāti paraugiem vienādu saturu: gan GNP, gan CNT paraugiem. Pielietojot iepriekš izstrādāto algoritmu, tika noteikti stiklošanas temperatūra un termiskās izplēšanas koeficients visiem paraugiem. Likumsakarības pārbaudei (kādā veidā izmainās stiklošanas temperatūras vērtības un termiskās izplēšanas koeficienti), grafiskā veidā tika salīdzināti rezultāti paraugiem ar dažādu GNP un CNT saturu. Tāpat tika apstrādāti termomehaniskās analīzes eksperimentālie dati hibrīdā materiālam (CNT un GNP pildvielas vienlaicīgi), noteikti stiklošanas temperatūra un termiskās izplēšanas koeficients visiem paraugiem, kas ir atspoguļotas grafiskā veidā. Rezultāti salīdzināti ar paraugu datiem materiālam RTM6 ar pildvielas (CNT vai GNP) saturu 0%, 0,3% un 0,03%. Testēti paraugi: RTM6 epoksīda sveķi ar 0,3% pildvielas (CNT un GNP) saturu pēc masas, ar pildvielas savstarpējam attiecībām 1:2, 1:5, 2:1, 5:1. Testēti paraugi: RTM6 epoksīda sveķi ar 0,03% pildvielas (CNT un GNP) saturu pēc masas, ar pildvielas savstarpējam attiecībām 1:1, 1:2, 5:1. Aparāta kļūdas noteikšanai bija veikti mērījumi, bez parauga uz kvarca darba galdīņa, kā arī bez parauga un bez kvarca darba galdīņa. Tika noteikts, ka kvarca darba galdīņš nedod mērījuma kļūdu un tā ir tikai paša aparāta kļūda

Polimēru saistvielas „uzvedības” pārbaudei ar pievienotām mikro pildvielām, istabas temperatūrā bija izgatavoti 7 paraugi: polimēru saistviela bez pildvielas, tikai pildviela bez polimēru saistvielas, un polimēru saistviela ar pildvielas dažādu saturu (5, 10, 20, 30, un 50% pēc masas). Masas izmaiņas noteikšanai laikā pie nemainīgas temperatūras visi paraugi bija izvietoti laboratorijas telpā, kur temperatūra bija nemainīga +28C, un tika svērti ar laika intervālu 30 min pirmajā dienā un ar 60 min intervālu otrajā dienā. Ievadot mērījumu datus tabulā un atspoguļojot tos grafiskā veidā ir redzams, ka pēc divām dienām paraugu masas sasniedza līdzsvaru un līdz ar

to tālāk mērījumi tikai veikti 1 reizi dienā. Izmantojot iepriekšējos eksperimentu datus, aprēķinātas attiecības starp pildvielu saturu šķidrā veidā un pildvielu saturu pēc parauga pilnas izžūšanas.

Tika apstrādāti dati pēc mehānisko īpašību noteikšanas eksperimentiem (spiedes un bīdes); noteikta starpslāņu bīdes stiprība un salīdzināta kompozītam ar iestrādātu mehānisko bojājumu detektēšanas funkciju un bez tās. Eksperimentālie dati tika salīdzināti ar teorētiski aprēķinātiem datiem. Vizuālās izmaiņas kinētikas aprakstam, bija apstrādāti dati pēc bīdes eksperimentiem. Tika noteikta krāsu pakāpes izmaiņa (pēc bojājuma kompozītā) laikā pie dažādām temperatūrām. Detalizēti ir aprakstīts datu apstrādes process, vizuālās izmaiņas kinētikas skaitliskai novērtēšanai, kā arī izvēlēta algoritma teorētiskais pamatojums. Tā kā iegūtie rezultāti neļāva viennozīmīgi interpretēt procesu, tika izgatavoti jaunie paraugi uz dažādām virsmām (stikla šķiedras, neilons, koka un papīra virsmas), kas tika testēti spiedē. Darba gaitā tika pārbaudīti dažādi materiāli (4 veidu stikla šķiedras, neilons, filtra audums) un to mijiedarbība ar iekapsulētām un neiekapsulētām krāsvielām, izvēlēts optimālais variants turpmākajam darbam. Tāpat tika pārbaudīti krāsvielas un krāsas attīstītājs dažādās proporcijās (1:1, 1:2, 1:4, 1:8, 1:10 un 2:1, 4:1, 8:1) visintensīvākajai vizuālai reakcijai uz pielikto slodzi (Pielikums 1.3). Tika veikti eksperimenti pildvielas homogēnai uzklāšanai uz konstruktīvā materiāla virsmu, pildvielas izsmidzināšanai ar pildvielas dažādu saturu šķidrā maisījumā (pildvielas un ūdens bāze). Izmantotās pildvielas koncentrācijas bija: 39,75%, 13,52%, 6,20%. Tika atstrādāta metodika paraugu testēšanai pie dažādām temperatūrām, izmantojot kuru ir iespējams kontrolēt temperatūras līdzsvaru izvēlētajā diapazonā.

Tika veikti POM/EOK/ZnO kompozīciju ilgmūžības pētījumi klimata kontroles kamerā, nosakot mehānisko īpašību un struktūras izmaiņas. Noteikta POM/EOK un kompozīcijām ar ZnO siltumvadāmība. Veikti POM/EOK38 un POM/EOK17 ilgmūžības pētījumi ūdens un eļļas vidē, nosakot sorbcijas īpašības, lineāro izmēru izmaiņas un mehāniskās īpašības (stiepes, triecienizturības), kā arī apstrādāti iegūtie rezultāti. Tika izveidoti polimēru nanokompozīta uz etilēna  $\alpha$ -oktēna kopolimēra (EOK) ar 38%  $\alpha$ -oktēna saturu bāzes paraugi, izstrādāta to iegūšanas tehnoloģija (valcēšana), kā rezultātā tika iegūtas bināras EOK kompozīcijas ar oglekļa nanocaurulītēm (CNT-COOH) un trīskomponentu sistēmas ar maleīnskābes anhidrīdu (MAH). Veikti pētījumi par EOK/CNT-COOH un EOK/MAH/CNT-COOH kompozīciju struktūru, stiepes un dielektriskajām īpašībām, noteiktas šo īpašību izmaiņas pēc izturēšanas klimata kontroles kamerā

Lai salīdzinātu un noteiktu kurā gadījumā ir mazāka negatīvā vai pat pozitīva ietekme uz mehāniskām īpašībām, ievadot ar stikla šķiedrām stiegrotā polimēru kompozītā dobu kanālu vai oglekļa plastikāta viedās vaskulārās sistēmas, tika iesākts teorētiskais pārskats. Tika piemeklēti 36 literatūras avoti saistītie ar kompozītu mehānisku īpašību modelēšanu, aprēķinu un to eksperimentālu noteikšanu. Daļēji sameklētie avoti tika izanalizēti, rezultāti ir apkopoti literatūras pārskata „Theoretical and experimental evaluation of CFR microtubes/GFR/epoxy composites”

Tika veikts darbs pie publikācijas „Carbon-fiber vascular system for self-healing of GFRP laminated panels” sagatavošanas. Izpētīts materiālzinātnes recenzējamo žurnālu klāsts, t. sk. *Open source* publikāciju cenas dažādos žurnālos. Publicēšanai tika izvēlēts žurnāls “Composites Part A: Applied Science and Manufacturing” (2013 IF: 3.012). Raksta teksta un ilustrācijas formāti tika pielāgoti izdevniecības ELSEVIER prasībām. Raksts bija iesniegts redakcijā

Tika sagatavots un izredīgēts raksts „Stress–strain analysis of specimens subjected to tensile loading during moisture uptake”, kas tika iesniegts publicēšanai žurnālā International Journal of Automotive Composites (IJAUTOC), Submission code: IJAUTOC-87860.

Tika uz līgumpētījuma pamata izstrādāta testēšanas metodika apkārtējās vides iedarbību faktoru ietekmes novērtēšanai uz termoplastisko kompozīciju struktūru. Tika izstrādāts no līgumpētījumu puses materiāls, t.sk.,

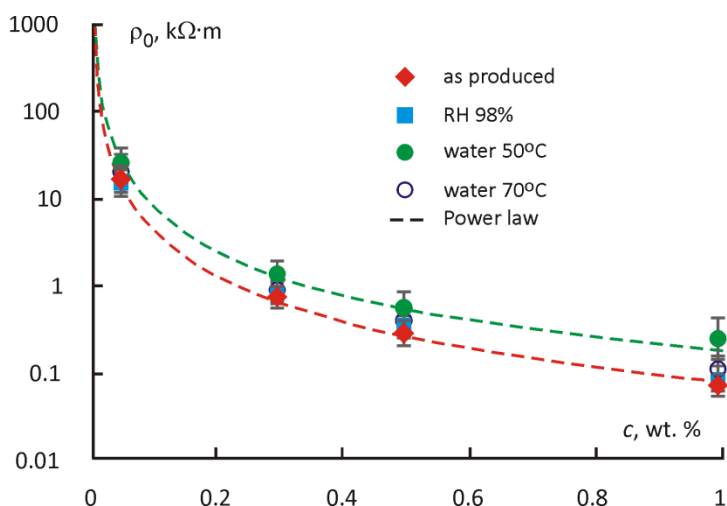
grafiki, datu kopas u.c. informācija, par elektrovadošas pildvielas saturošu termoplastisku polimēru kompozītmateriālu izgatavošanu un to veikspējas raksturošana atkarībā no apkārtējās vides iedarbības. Iegūtais materiāls tiks izmantots turpmākajos eksperimentālajos pētījumos

## 2.2. Nanostrukturēto elektropasīvo polimēru un kompozītmateriālu uz to bāzes mehānisko un elektrisko īpašību modelēšana.

1. Turpināts darbs pie rezultātu apkopošanas epoksīda sveķu pildītu ar oglekļa nanocaurulītēm elektriskajām īpašībām un sorbētā mitruma ietekmes uz tām. Sagatavots manuskripts ar nosaukumu „Strain-dependent electrical resistance of epoxy/MWCNT composite under hydrothermal ageing”, kas pašlaik tika izsūtīts līdzautoriem.

Darba apkopojums un galvenie secinājumi:

Pētīta epoksīda sveķu kompozītu pildīta ar oglekļa nanocaurulītēm (ONC) elektriskā pretestība paraugiem pēc to ilglaicīgas uzturēšanas mitrā vidē un ūdenī. Palielinoties ONC saturam no 0,05% līdz 1% pēc masas, tika novērota īpatnējās elektriskās pretestības samazināšanās par divām pakāpēm (Att.1.1). Noteikts, ka perkolācijas slietnis atrodas pie ONC satura  $c \sim 0,05\%$  pēc masas. Sasniedzot  $c \sim 0,3\%$  īpatnējā elektriskā pretestība līdz ar ONC satura palielināšanos samazinās lēni.

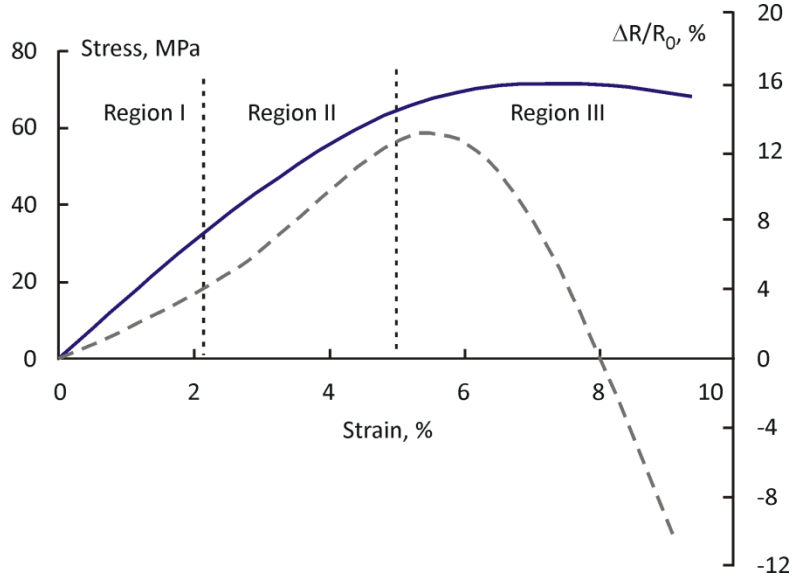


Att. 1.1. Īpatnējā elektriskā pretestība atkarībā no oglekļa nanocaurulīšu satura paraugiem, uzturētiem dažādās vidēs (skat. att. simbolus).

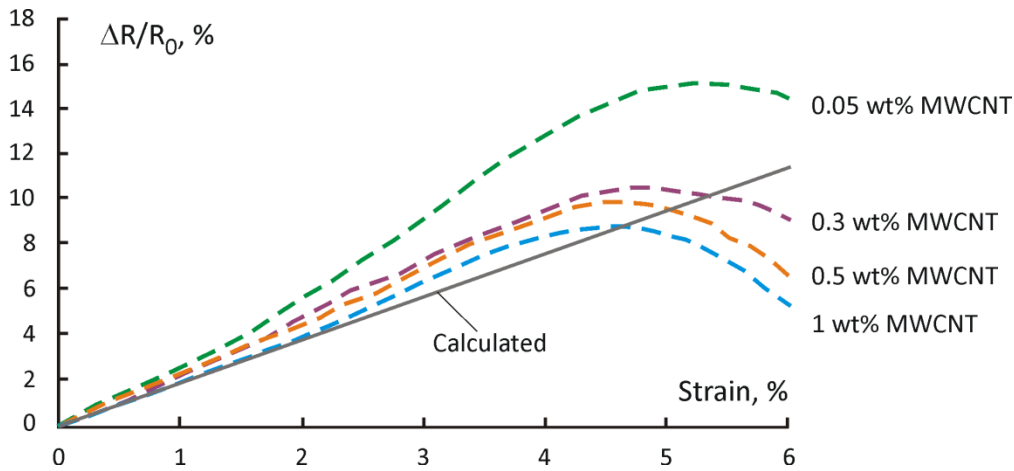
Tika novērots, ka elektriskās pretestības izmaiņām atkarībā no deformācijas viens stiepē ir ļoti nelineārs raksturs ar izteiktu maksimumu, ko novēro pirms paraugu maksimālā sprieguma sasniegšanas un pie acīmredzamas plastiskās deformācijas parādīšanās uz sprieguma-deformācijas līknes (Att.1.2). Elektriskās pretestības palielinājumu līdz ar deformācijas pieaugumu var izskaidrot ar ONC vadoša tīkla konfigurācijas izmaiņām, kā arī ar tīri ģeometrisku efektu jeb paša parauga lineāro izmēru izmaiņām. Tuvojoties plastiskajām deformācijām, tik novērots ONC tīkla pretestības samazinājums, kas ir saistīts ar intensīvu vadošu kanālu sabrukšanu, ko izraisa ONC pārorientācija un tās nostādīšana rindā augstas lokālas deformācijas zonās Puasona saraušanās dēļ.

Kompozītam pildītam ar 0,05% ONC piemīt izteiktāks nelineārs raksturs līknei *pretestība-deformācija* un augstāki deformācijas jūtības parametri, salīdzinot ar paraugiem ar lielāku ONC pildījuma pakāpi (Att.1.3). Šis fakts tiek izskaidrots ar ONC vadošā tīkla struktūru un tā iedarbību uz nanokompozītu elektriskās pretestības reakciju deformācijas iedarbībā. Tunelēšanas efekts spēlē dominējošu lomu kopējā uzvedībā nanokompozītiem

ar ONC saturu tuvu perkolācijas sliekšnim. Nanokompozītiem ar lielu ONC pildījuma pakāpi ir augstāks tīkla blīvums, kas noved pie pārmērīga tīkla veidošanas un pārklāšanās kontaktu starp nanocaurulītēm liela skaita.



Att. 1.2. Raksturīgas sprieguma-deformācijas (nepārtraukta) līkne un elektriskās pretestības izmaiņas (punktaina) līkne nanokompozītam pildītam ar 0,5% ONC.

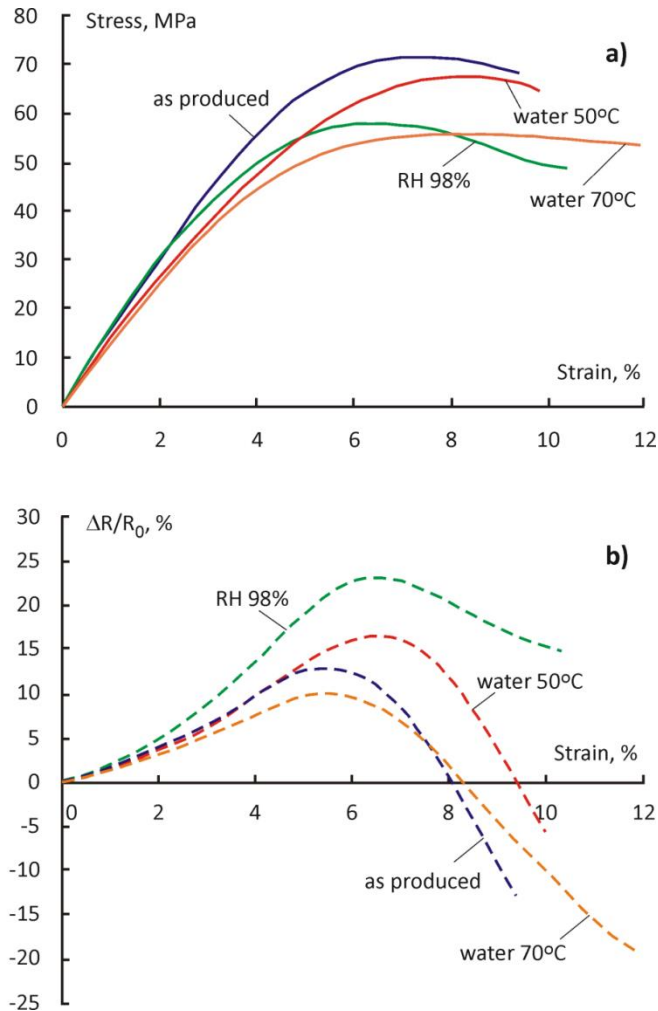


Att. 1.3. Elektriskās pretestības izmaiņas atkarībā no deformācijas nanokompozītiem ar dažādu ONC saturu. Nepārtrauktā līkne ir aprēķins, ņemot vērā paraugu izmēru izmaiņas.

Tika konstatēts, ka mitruma un ūdens absorbcija noved pie paraugu elektriskās pretestības palielināšanās (Att.1.1). Kopējo tendenci pretestības izmaiņās pēc paraugu higro- un hidrotermiskās novecošanas nosaka dažādu konkurējošu un/vai līdzsvarojošu procesu vienlaicīga norise: 1) epoksīda matricas mitruma izplešanās, kas izpaužas tunelēšanas pretestības pieaugumā; 2) ONC vadoša tīkla strukturālas izmaiņas, kas palielina kontaktu pretestību; 3) polimēra struktūras degradācija, kas iniciē mikroporu papildus veidošanās, to aizpildīšanās ar ūdens molekulām, un kā rezultātā noved pie elektriskās pretestības samazināšanās.

Elektriskās pretestības atkarības no deformācijas kopējais raksturs paraugiem pēc novecošanās ir līdzīgs tam, ko novēroja paraugiem izejas stāvoklī (Att. 1.4). Tomēr noteikts, ka nanokompozītiem uzturētiem mitrā vidē un ūdenī ir dažādi deformācijas jutīguma parametri, kuru vērtības nav tieši saistītas ar sorbēta mitruma vai ūdens daudzumu. Šis fakts tiek izskaidrots ar dažādu ieguldījumu no starp-caurulīšu attāluma palielinājuma mitruma

izplešanas dēļ, vadoša tīkla sabrukšanu un ūdens klātbūtni mikroporās. Tomēr epoksīda/ONC kompozītu deformācijas sensoru funkcionalitāte pie mazām deformācijām praktiski nav izmainīta higo- un hidrotermiskās novecošanas iedarbībā. Tas ļauj efektīvi pielietot šādus materiālus strukturālā monitoringa mērķiem ierobežotā deformācijas apgabalā.

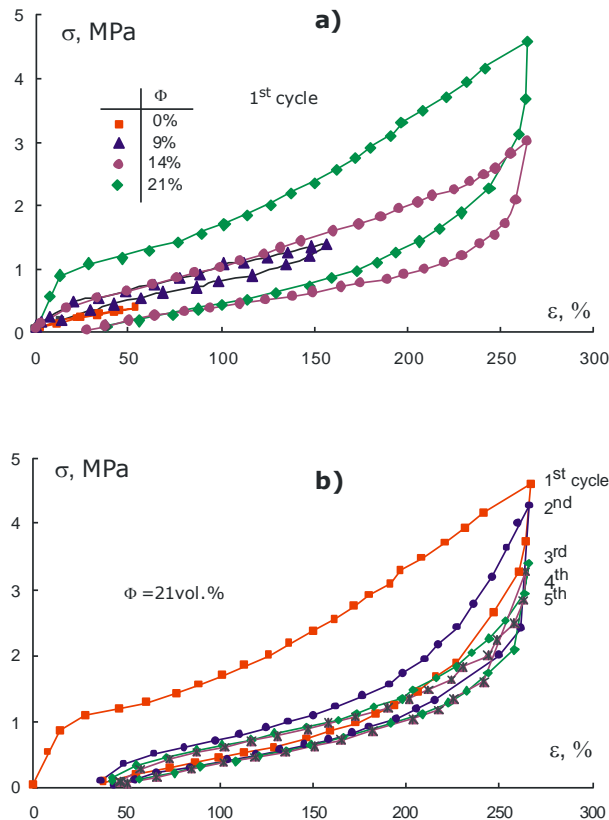


Att. 1.4. Sprieguma-deformācijas (a) un elektriskās pretestības-deformācijas (b) līknes kompozītam ar 0,5% ONC pēc uzturēšanas dažādos novecošanas apstākļos.

2. Pabeigts darbs ar rezultātu apkopošanu par pildīta elastomēra deformatīvajām īpašībām pie cikliskās sloģšanas. Noteikti materiālu mehāniskie un disipatīvie raksturlielumi atkarībā no pildvielas satura un ciklu skaita. Sagatavots manuskripts ar nosaukumu „Softening of Silica Filled Styrene-Butadiene Rubber under Uniaxial Cyclic Loading”, kas iesniegts žurnālā „Materials Science (Medžiagotyra)”

Darba apkopojums un galvenie secinājumi:

Elastomēra pildīta ar kvarca daļiņām sprieguma-deformācijas uzvedībai ir raksturīga izteikta histerēze un cikliskā mīkstināšanās, turpretim šie efekti ir praktiski neievērojami tīram elastomēram. Ievērojams Mullinsa efekts tiek novērots starp pirmo un otro sloģšanas ciklu un paraugi sasniedz līdzsvara stāvokli pēc četriem atkārtotiem cikliem



Att. 2.1. Sprieguma-deformācijas līknes pirmajā slogošanas-atslogošanas ciklā kompozītiem ar dažādu kvarca saturu (a) un piecos slogošanas-atslogošanas ciklos kompozītam ar 21% kvarca daļiņu (b).

Tabula 2.1 Pildīta elastomēra mīkstināšanas raksturlielumi

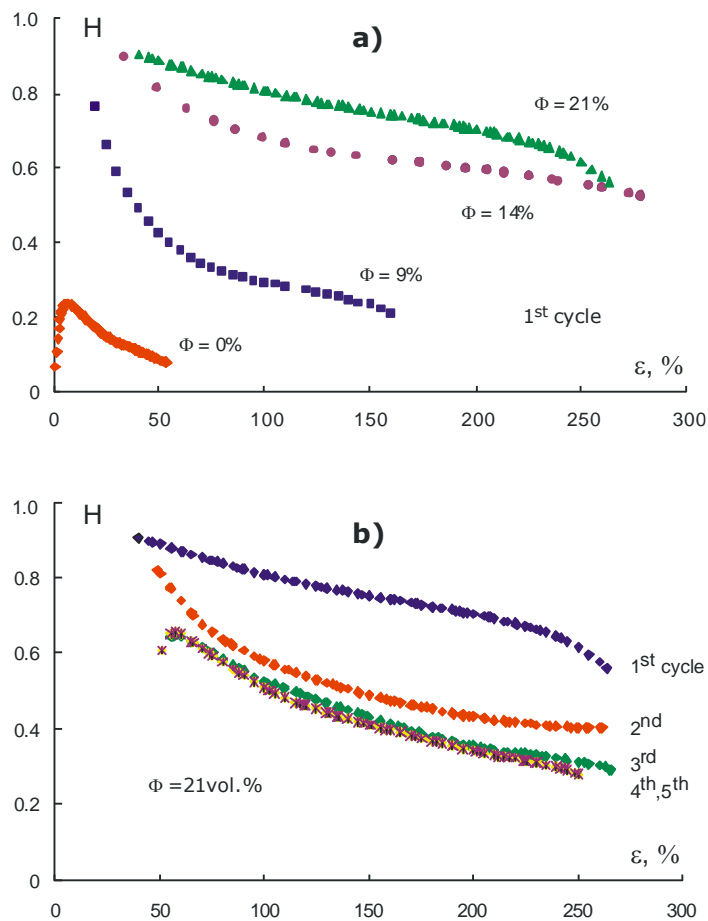
Cycle No.	Residual strain $\epsilon_{res}$ , %				Softening stress $\sigma_{soft}$ , MPa			
	$\Phi$ , %							
	0	9	14	21	0	9	14	21
1	0	3.7	27.5	36.8	(0.4)	(1.4)	(2.9)	(4.6)
2	0	2.6	6.2	6.6	0.38	1.37	2.2	4.2
3	0	2.2	4.4	5.2	0.38	1.32	1.8	3.1
4	0	1	2.6	4.5	0.38	1.27	1.7	3.0
5	0	1	2.6	4.5	0.38	1.27	1.7	3.0

Mīkstināšanas pakāpe palielinās, pieaugot kvarca saturam elastomērā, kas tiek izskaidrots ar pildvielas mikrostruktūras sabrukšanu starp pašām daļiņām un starp daļiņām un matricu. Kompozītu mīkstināšanas raksturlielumi – paliekošā deformācija un mīkstināšanas spriegums – dažādos ciklos ir apkopoti Tabulā 2.1.

Dažādu sabrukšanas mehānismu ieguldījums kopējos enerģijas zudumos pie dažādām paraugu izstiepšanas pakāpēm tiek novērtēts pēc histerēzes zudumu deformācijas atkarībām dažādiem slogošanas cikliem (Att. 2.2). Deformēšanas pašā sākumā enerģijas zudumi ir saistīti ar intensīvu pildvielas daļiņu grupējumu sabrukšanu, savukārt pie lielām izstiepšanas pakāpēm galvenais ieguldījums nāk no saišu starp molekulārajām ķēdēm un daļiņām sabrukšanas, kā arī no elastomēra iekšējās viskozitātes. Pēc atkārtotiem slogošanas-atslogošanas



cikliem materiāla struktūra praktiski atgūstas katrā ciklā un histerēzes zudumus izraisa izmaiņas tikai elastomēra struktūrā. Pildīta un nepildīta elastomēra spēja praktiski pilnīgi atjaunot savu struktūru ir apstiprināta ar atgriezeniskām tilpuma izmaiņām.



Att. 2.2. Histerēzes zudumu atkarība no deformācijas pirmajā (a) un piecos slogošanas-atslogošanas ciklos (b).

Tika piemeklēti un lejuplādēti zinātniskie raksti par nanostrukturēto elektropasīvo polimēru kompozītmateriālu elektriskajām īpašībām, to modelēšanu un aprēķiniem, izmantojot galīgo elementu metodi, no ScienceDirect datu bāzes un analīze

Sākts darbs pie nanostrukturēto elektropasīvo polimēru kompozītmateriālu modelēšanas un aprēķiniem, izmantojot 2D un 3D galīgo elementu ar elektromehāniskām īpašībām. Veikta galīgā elementa ar elektromehāniskām īpašībām analīze, izstrādāts kompozītmateriāla reprezentatīvais modelis un veikti elektrostātiskās plūsmas aprēķini un iegūto rezultātu apstrāde. Sākts darbs pie elektropasīvo polimēru kompozītmateriālu elektriskās pretestības un vadītspējas pētījumiem, izmantojot 2 un 4 punktu metodes skaitliskos aprēķinus

Tika uzlabotas vienkāršotas analītiskās formulas nanokompozīta ar statistiski izvietotām izotropām oglekļa nanocaurulītēm elektrovadāmības noteikšanai, lai iekļautu perkolācijas modelēšanu un elektriski vadošus tīklus. Analītiskie aprēķini tika salīdzināti ar eksperimentāliem rezultātiem. Konstatēts, ka tika panākta laba abu rezultātu atbilstība.

Izstrādātais analītiskais modelis ONC/polimēra kompozīta vadāmībai tika izmantots šo nanokompozītu piezopretestības modelēšanai. Tika izveidots modelis normētās pretestības izmaiņām atkarībā no deformācijas

stiepē. Izveidotais modelis tika uzlabots ONC rotācijas efekta ievērošanai. Šī efekta ievērošanas svarīgums ir atspoguļots pievienotā faila pēdējā iedaļā.

Sagatavots manuskripta melnraksts par efektīvu elektrovadītspēju nanokompozītā „Effective conductivity of CNT-epoxy nanocomposite”. Aprakstīti zinātniskā raksta iedaļas veltītas elektrovadītspējas koncentrācijas tenzora aprēķināšanai, iegūtiem skaitliskiem rezultātiem, to analīzei un salīdzināšanai ar pieejamiem eksperimentāliem datiem. Tika izanalizēta starpslāņa ietekme uz efektīvu elektrovadītspēju nanokompozītā, veikti nepieciešamie skaitliskie aprēķini, apstrādāti iegūtie rezultāti. Teorētisko aprēķinu rezultāti tika salīdzināti ar jauniem eksperimentāliem datiem .

### **2.3. Metodikas izstrāde nanostrukturēto elektropasīvo polimēru kompozītmateriālu ar optimālajām īpašībām izgatavošanai un to ekspluatācijas īpašību novērtēšanai.**

Tika veikta zinātniskās literatūras avotu apkopošana un aktualizācija par nanostrukturētiem elektropasīviem polimēru kompozītmateriāliem, svarīgāko avotu analīze, gatavojot metodikas literatūras apskata sadaļu. Tika sameklēti jauni literatūras avoti un bāze par nanokompozītiem ir paplašināta par 50 vienībām .

### **2.4. Dalība zinātniskajās konferencēs un semināros zinātniskajā grupā iesaistītajiem zinātniskajiem darbiniekiem**

Tika sagatavoti referāti „GFRP composite with damage indicating layer”, „Electrical conductivity of carbon nanotubes/polymer composites: simplified calculation”, “The effect of ageing on the structure and mechanical properties of modified polyoxymethylene composites”, kas tika prezentēti konferencē *Baltic Polymer Symposium 2014* Laulasmaa, Tallinā, š.g. 24.-26. septembrī.

Piedalīšanas ar mutisko referātu „The 22nd Annual International Conference on Composites/Nano Engineering”  
Piedalīšanas ar stenda referātu „55. RTU Starptautiskajai zinātniskajai konferencei”

Referāta tēzes sagatavošana starptautiskai konferencei *20<sup>th</sup> International Conference on Composite Materials*

## **4. Aktivitāte „Informācijas un publicitātes pasākumu īstenošana”**

Tika izveidots informatīva raksta par projekta ietvaros veikto izpēti melnraksts publikācijai kādā no Latvijas informatīvajiem izdevumiem. Latvijā pieejamo žurnālu, avīžu atrašana un izpēte turpmākai publicēšanai tajos populārzinātniskus rakstus

Sastādītāja – projekta zinātniskais  
vadītājs:

Vārds, uzvārds:

Juris Jansons

Paraksts:

Datums:

\_\_\_\_\_  
12.11.2014



**Apstiprināja:**  
Vārds, uzvārds:  
Ieņemamais amats:  
Paraksts:  
Datums:

LU PMI  
Egils Plūme  
direktors

---

14.11.2014