

Astrīda Bērziņa

POLIMĒRA KOMPOZĪTU SILDELEMENTI CILVĒKA ĶERMENIM KOMFORTABLAS TEMPERATŪRAS NODROŠINĀŠANAI

Promocijas darba kopsavilkums



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 darba kopsavilkums

Zinātniskie vadītāji:

profesors *Dr. habil. phys.*

MĀRIS KNITE,

asociētais profesors *Dr. sc. ing.*

IGORS KLEMENOKS

RTU Izdevniecība

Rīga 2023

Bērziņa, A. Polimēra kompozītu sildelementi cilvēka ķermenim komfortablas temperatūras nodrošināšanai. Promocijas darba kopsavilkums. Rīga: RTU Izdevniecība, 2023. 34 lpp.

Iespiests saskaņā ar Materiālzinātnes nozares promocijas padomes “RTU P-02” 2023. gada 5. septembra lēmumu, protokols Nr. 04030-9.2.1/8.

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 grantu atbalstu.

Vāka attēla autore – Astrīda Bērziņa

<https://doi.org/10.7250/9789934229701>
ISBN 978-9934-22-970-1 (pdf)

PROMOCIJAS DARBS IZVIRZĪTS ZINĀTNES DOKTORA GRĀDA IEGŪŠANAI RĪGAS TEHNISKAJĀ UNIVERSITĀTĒ

Promocijas darbs zinātnes doktora (*Ph. D.*) grāda iegūšanai tiek publiski aizstāvēts 2023. gada 13. oktobrī plkst. 14:00 Rīgas Tehniskās universitātes Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātē, Paula Valdena ielā 3/7, 445. auditorijā.

OFICIĀLIE RECENZENTI

Profesors *Dr. sc. ing.* Remo Merijs-Meri,
Rīgas Tehniskā universitāte

Profesors *Dr. chem.* Donāts Erts,
Latvijas Universitāte, Latvija

Profesors *Dr. phys.* Anatolijs Šarakovskis,
Latvijas Universitāte, Latvija

APSTIPRINĀJUMS

Apstiprinu, ka esmu izstrādājusi šo promocijas darbu, kas iesniegts izskatīšanai Rīgas Tehniskajā universitātē zinātnes doktora (*Ph. D.*) grāda iegūšanai. Promocijas darbs zinātniskā grāda iegūšanai nav iesniegts nevienā citā universitātē.

Astrīda Bērziņa (paraksts)

Datums:

Promocijas darbs ir uzrakstīts latviešu valodā, tajā ir ievads, trīs nodaļas, secinājumi, literatūras saraksts, 59 attēli, deviņas tabulas, kopā 103 lappuses. Literatūras sarakstā ir 101 nosaukums.

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 ķībeļu risināšanu, ieteikumiem jauniem eksperimentiem un iegūto datu analīzi. Paldies jums, ka uzklausiņāt 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 uzklausišanu 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!

SATURS

| | |
|--|----|
| Saturs..... | 5 |
| Lietotie saīsinājumi | 6 |
| Darba vispārējs raksturojums | 7 |
| Ievads | 7 |
| Darba mērķis | 8 |
| Darba uzdevumi | 8 |
| Darba zinātniskā novitāte | 9 |
| Darba praktiskā nozīme..... | 9 |
| Darba aprobācija un publikācijas | 9 |
| Aizstāvamās tēzes | 12 |
| Darba saturs..... | 13 |
| Literatūras apskats..... | 13 |
| Metodiskā daļa | 14 |
| Eksperimentālā daļa | 16 |
| CR-CB kompozīti..... | 16 |
| EOK-CB kompozīti..... | 21 |
| Secinājumi..... | 31 |
| Literatūras saraksts | 33 |

LIETOTIE SAĪSINĀJUMI

| | |
|---------------|---|
| 2D | divdimensionāls |
| 3D | trīsdimensionāls |
| CB | elektrovadošas oglekļa kvēpu nanodaļiņas |
| CR | polihloroprēns |
| DKP | dikumilperoksīds |
| <i>EC-AFM</i> | elektrovadošais režīms atomspēku mikroskopijā |
| EOK | etilēna-1-oktēna kopolimērs |
| <i>FNT</i> | Foulera-Nordheima tunelēšanās modelis |
| md | masas daļa |
| <i>NTC</i> | negatīvais temperatūras pretestības koeficients |
| phr | daļas uz 100 daļām polimēra |
| <i>PTC</i> | pozitīvais temperatūras pretestības koeficients |
| px | pikselis |
| <i>VRH</i> | mainīga attāluma pārlekšanas modelis |
| α | lineārās termiskās izplešanās koeficients |

DARBA VISPĀRĒJS RAKSTUROJUMS

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 mīkstapšanas 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 vēlams 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 pašsildes 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 pašsildes režīmā, pieliekot spriegumu.
4. Novērtēt kompozītu temperatūras pretestības koeficientus un salīdzināt to dabu ārējas sildīšanas un pašsildes 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.

Darba aprobācija un publikācijas

Promocijas darba rezultāti publicēti četros rakstos, kas indeksēti *SCOPUS* un *Web of Science*. Darba rezultāti prezentēti astoņās vietējās un starptautiskās konferencēs.

Projekti un programmas

1. Valsts pētījumu programma *IMIS²* – 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).

Recenzētas konferenču tēzes

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, Jurmala, 12–14 September, 2018. Riga: 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.

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.

DARBA SATURS

Literatūras apskats

Kopumā iespējami vairāki elektrovadītspējas mehānismi, kas realizējas temperatūras vai sprieguma ietekmē. Tie tiek iedalīti elektronu tunelēšanās un elektronu pārlekšanas modeļos. Tunelēšanās modeļi, kas saistīti ar temperatūras ietekmi, tiek iedalīti divos veidos. Pirmais veids ir elektriskais tuneļefekts, kas novērojams starp līdzīgiem elektrodiem, kas atdalīti ar plānu izolējošu slāni [10]. Otrais veids ir fluktuāciju inducēta tunelēšanās vadīšana [11], ko atklāja Šengs. Šajā modelī tiek aprakstīta elektriskā vadītspēja, kas atkarīga no temperatūras, izmantojot fluktuāciju varbūtību funkciju, kad termisko fluktuāciju radītais lauks ir stiprāks nekā pieliktais lauks. Tiesa gan, Šenga modelis apraksta elektrovadītspēju zem šķidrā slāpekļa viršanas temperatūras.

Savukārt tunelēšanās efektu, kas ņem vērā elektriskā lauka ietekmi, apraksta Foulera-Nordheima tunelēšanās (*FNT*) [12]. Šajā modelī tiek pieņemts, ka elektroni var pārvarēt konkrēta augstuma barjeru, jo intensīva elektriskā lauka ietekmē tā tiek noliekta.

Elektronu pārlekšana temperatūras ietekmē var notikt pēc diviem mehānismiem. Pirmais mehānisms dominē augstās temperatūrās, kad ir pietiekami liela termiskā enerģija, lai varētu ierosināt elektronus no valences zonas uz vadītspējas zonu, tādējādi palielinot elektrisko vadītspēju. Šāda veida procesi aprakstāmi ar Arrēniusa vienādojumu [13]. Otra veida mehānisms ir pazīstams kā mainīga attāluma pārlekšana (*VRH*) [14] zemās temperatūrās. Teorija apraksta vadītspējas atkarību no temperatūras nesakārtotās sistēmās – lādiņš pārlec starp divām lokalizētām vietām ar līdzīgām enerģijām, kas ir telpiski atdalītas ar izolatora slāni.

PTC intensitātes maksimuma punkts ir pildvielas koncentrācijām, kas atrodas perkolācijas sliekšņa rajonā. Aglomerātu tīklu veidojošie agregāti ir savstarpēji vāji saistīti, un šis tīkls ir viegli izjaukams, piemēram, matricas termiskās izplešanās ietekmē, kā rezultātā kompozīts paliek dielektrisks. Tāpēc vislielākais *PTC* efekts ir novērojams tieši perkolācijas sliekšņa rajonā vai nedaudz virs tā, kur pildvielas sastāvs nav stipri liels.

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 matricai un pildvielai novērojama atšķirīgos apjomos. Visplašāk pieņemtais skaidrojums balstīts uz tunelēšanās efektu. Saskaņā ar šo mehānismu, elektroni pārvar plānus izolējošās matricas slānīšus, kas veidojas starp blakus esošām CB daļiņām, agregātiem un aglomerātiem, elektronu tunelēšanās rezultātā. Straujā izplešanās temperatūrā, kas tuva matricas kušanas temperatūrai, palielina šos attālumus starp CB daļiņām, tādā veidā samazinot elektronu tunelēšanās varbūtību. Attiecīgi *NTC* efekts tiek skaidrots ar elektrovadošo daļiņu 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.

Tīra CR matrica uzrāda *NTC* un jonu vadītspēju, savukārt CR-CB kompozītu gadījumā vienā variantā novērotā temperatūras atkarība ir $PTC < 25 \text{ wt\% CB}$ koncentrācijas, bet, palielinot koncentrāciju, *PTC* efekts samazinās. Savukārt citā rakstā novērotā sakarība 10 phr un 20 phr CB koncentrācijai ir termiski aktivēta – palielinoties temperatūrai, palielinās

vadītspēja. 30 phr ir pārejas posms, kur sākumā vadītspēja pieaug, bet tad samazinās, un, sākot no 40 phr un 50 phr CB, šī tendence ir līdzīga metāliem – palielinot temperatūru, vadītspēja samazinās.

No literatūras apskata var secināt, ka matricas ietekme uz vispārējo kompozīta vadītspēju ir tik liela, ka tā ir samērojama ar 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*.

Etilēna-oktēna kopolimēram ir ļoti maz izpētīta vadītspējas atkarība no temperatūras un/vai pieliktā sprieguma. Informācija par tīru matricu nebija atrodamā nevienā literatūras avotā, visticamāk, tāpēc, ka matricas elektriskā pretestība ir ļoti augsta $> 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$. EOK-CB kompozītu vadītspējas atkarība no temperatūras, ja tam pieliek spriegumu, uzrādīja *NTC* īpašības, kas savukārt ir ļoti neordināri. Minētajā pētījumā šāda sakarība ir iegūta netieši, jo galvenais mērķis bija palielināt formas atmiņas materiāla sākotnējās formas atgūšanas efektivitāti, izmantojot izdalīto Džoula siltumu.

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

Kopumā dati par abu polimēru un to kompozītu elektrisko vadītspēju temperatūras un/vai sprieguma ietekmē ir neviennozīmīgi, ja tie vispār ir apskatīti. Šādu pētījumu ir maz, tāpēc šajā darbā uzsvērtā temperatūras ietekme uz pretestību, kā arī pieliktā sprieguma un no tā izrietošā temperatūras pieauguma ietekme uz kompozītu elektrisko pretestību. Iespēju robežās ir piemēklēti vadītspējas mehānismi un izskaidroti kompozīta struktūrā un elektriskā ziņā notiekošie procesi, kas ietekmē makropretestību.

No literatūras apskata var secināt, lai iegūtu sildelementu, kas strādā temperatūras reģionā, kas nodrošina cilvēka ķermenim komfortablu temperatūru, un ir drošs ilgstošā kontaktā ar ādu, iespējamie matricas materiāli ir polihloroprēns un etilēna-oktēna kopolimērs. Polihloroprēns jeb neoprēns plaši tiek izmantots ūdenslīdzēju tērpu izgatavošanā, savukārt EOK kušanas temperatūra, kurā iespējams vislielākais *PTC* efekts, ir 60–80 °C reģionā, kas ir tuva vēlamajai sildelementa darbības temperatūrai (45–60 °C).

Metodiskā daļa

Eksperimentālajā daļā aplūkoti un savstarpēji salīdzināti divi matricas materiāli – polihloroprēns (CR) *Baypren 611 M43 (Arlanxeo)* un etilēna-oktēna kopolimērs (EOK) *Engage 8200 (Dow Chemical)* ar šķērssaistīšanas aģentu dikumilperoksīdu (DKP). Kā pildviela tiek izmantotas grafitizētas oglekļa nanodaļiņas (CB) *Printex XE2* ar primārās daļiņas izmēru 30 nm un īpatnējās virsmas laukumu 950 m²/g.

Katram matricas materiālam ir izgatavoti paraugi dažādās CB koncentrācijās no 10 līdz 30 daļām CB uz 100 daļām polimēra (phr). 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 šķērssaistīto EOK no nešķērssaistītā nEOK, nešķērssaistītajam priekšā tiek pievienots mazais burts “n”, tālāko nosaukumu veidojot analogiski.

CR-CB kompozītu veido ar šķīduma metodi – CR izšķīdina hloroformā, CB ar ultraskaņu disperģē hloroformā, abus maisījumu salej kopā un iztvaicē šķīdinātāju. EOK-CB kompozītiem individuālo sastāvdaļu sajaukšana notiek ar valčiem. Tālāk abi kompozīti tiek pagatavoti līdzīgi – valcē, presē, formē (šķērssaista) un veido 20 mm × 10 mm × 1 mm paraugus. Tīru matricu paraugus izgatavo tāpat, kā paraugus ar pildvielu, tikai nepievieno CB, cilindriskā parauga izmēri: diametrs – 50 mm, biezums – 5 mm.

Lai raksturotu paraugu termo-elektriskās īpašības, tie tika mērīti pašuzsildes režīmā, pieliekot ārēju elektrisko spriegumu, un ārējas sildīšanas režīmā, mainot apkārtējās vides temperatūru. Lineārās termiskās izplešanās mērījumi tika veikti ar augstas izšķirtspējas kameru (*HikVision*) un *Linkam* augstas precizitātes temperatūras kontroles platformu mikroskopam (*THMSE 600*). Pētījumā tika izmantots *NT-MDT* firmas atomspēku mikroskops (*Smena*) elektrovadošajā kontakta režīmā (*EC-AFM*).

Pašuzsildes ekperiments tika veikts, nosakot četrus lielumus – strāvas stiprumu ķēdē, sprieguma kritumu uz zināmas etalona pretestības, sprieguma kritumu uz etalona pretestības un parauga un temperatūru pie parauga. Sākumā 30 s barošanas avots tika iestatīts nemainīga strāvas stipruma režīmā – 1 mA, caur paraugu plūst tikai mērījuma veikšanai nepieciešamais spriegums, tālāk to pārslēdz nemainīga sprieguma režīmā un iestata attiecīgo eksperimentālo 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 – 1 mA, lai mērītu parauga relaksāciju 10 min.

Ārējās sildīšanas režīma mērījumus veic, paraugu ievietojot precīzas temperatūras kontroles šūnā (*Linkam THMSE 600*), un barošanas avots strādā tikai nemainīga strāvas stipruma režīmā 1 mA, caur paraugu plūst tikai mērījumam nepieciešamais spriegums. Viena mērījumu cikla laikā sākumā 20 °C temperatūru iztur 1 min, tad to paceļ līdz 60 °C ar ātrumu 3 °C/min, kur to iztur 5 min, tālāk to atkal samazina līdz 20 °C ar ātrumu 3 °C/min.

Datu matemātiskās apstrādes formulas, lai raksturotu daļiņu izkliedi atkarībā no *EC-AFM* mērījumiem, ir šādas – *d-Index*, kas raksturo elektrovadošo kanālu izvietojuma viendabīgumu pa visu aplūkoto laukumu:

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

kur b – procentuālais aizpildījums ar elektrovadošajiem kanāliem katrā no deviņiem 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 deviņiem 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 šāda:

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

kur a_i – katra elektrovadošā kanāla lielums pikseļos (px);

$\max(a)$ – 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*, un tas raksturo paraugu kopumā.

Eksperimentālā daļa

CR-CB kompozīti

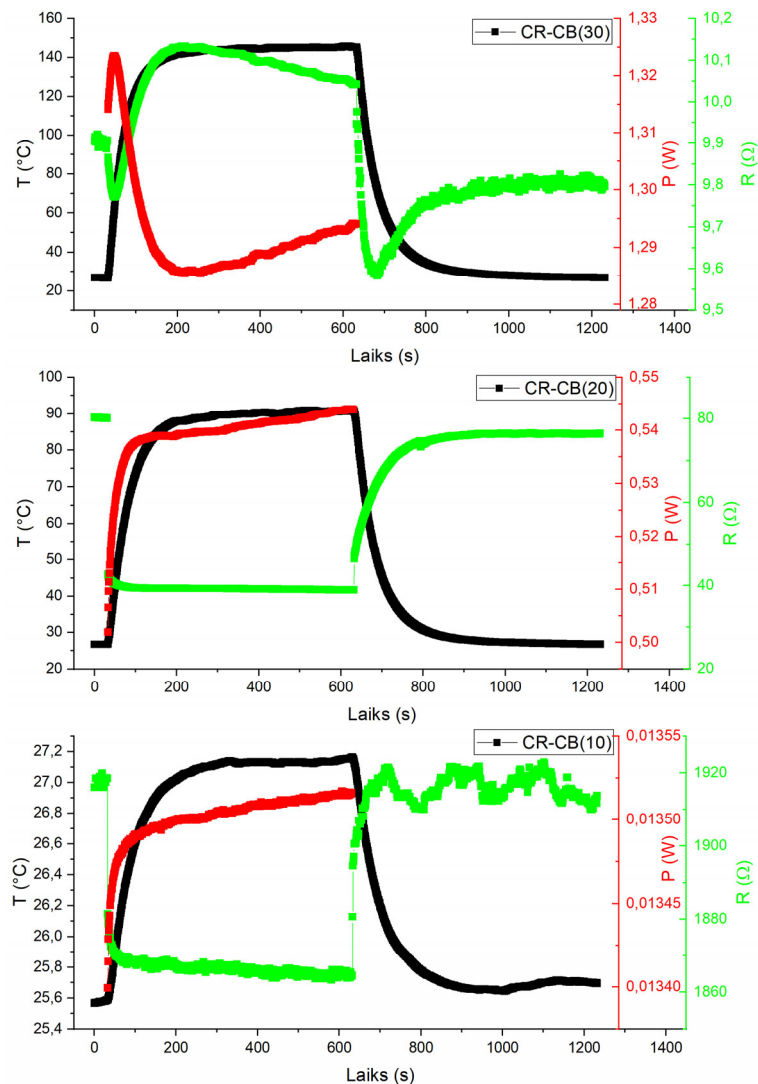
Pašuzsildes un ārējas sildīšanas režīmi

Kā redzams 1. attēlā, pieliekot materiālam 5 V spriegumu, visu kompozītu sākotnējā pretestība strauji krīt. Tālāk pretestība 10 phr un 20 phr paraugiem izlīdzinās un iestājas līdzsvara stāvoklis, bet 30 phr paraugiem tā sāk augt. Temperatūra visiem paraugiem laikā pieaug, jo izdalās Džoula siltums. Sākotnējo pretestības kritumu var skaidrot 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 [15]. 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 ar savstarpēji pretēju ietekmi uz elektrisko pretestību:

- (i) pieaugot temperatūrai, matrica izplešas vairāk nekā pildvielas daļiņas, līdz ar to 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. 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, tāpēc sprieguma ietekmē matricas vadāmība var stipri palielināties. Šķērssaistīšanas procesā rodas dažādi blakusprodukti, piemēram, $ZnCl_2$, kas sprieguma ietekmē var palielināt kompozīta vadītspēju. Elektriskā vadītspēja ir proporcionāla gan lādiņnesēju kustības ātrumam, gan to blīvumam, tāpēc vienu un to pašu elektriskās 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



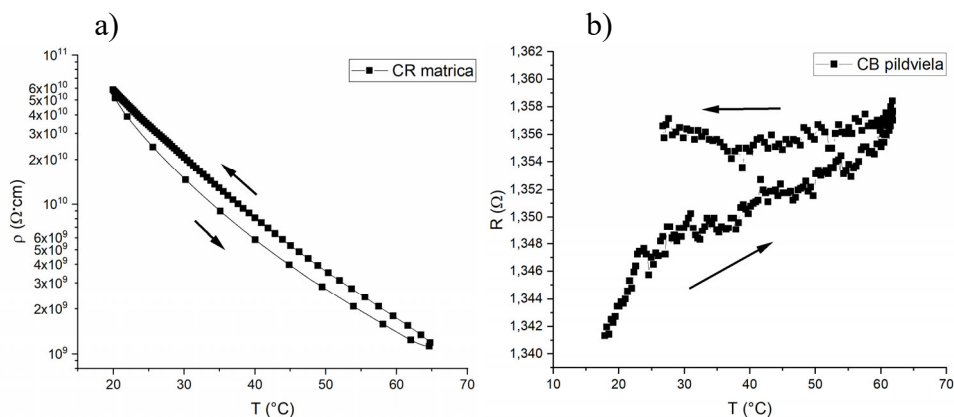
1. att. Temperatūras, pretestības un izdalītās jaudas atkarība no laika, ja paraugu aktīvi silda, pievadot 5 V spriegumu (30 phr paraugam 4 V).

jonu, migrēšana pieliktā lauka virzienā. Ņemot vērā iepriekš minēto, var secināt, ka arī matricas īpašības var ievērojami ietekmēt kopējo kompozīta vadāmību pašuzsildes režīmā.

Kompozītu ārēji sildot no 20 °C līdz 60 °C un pēc tam kontrolēti atdzesējot līdz 20 °C, var novērot, ka materiālam piemīt NTC – pretestība samazinās, ja palielina temperatūru.

Matricas un pildvielas pretestības atkarība no temperatūras

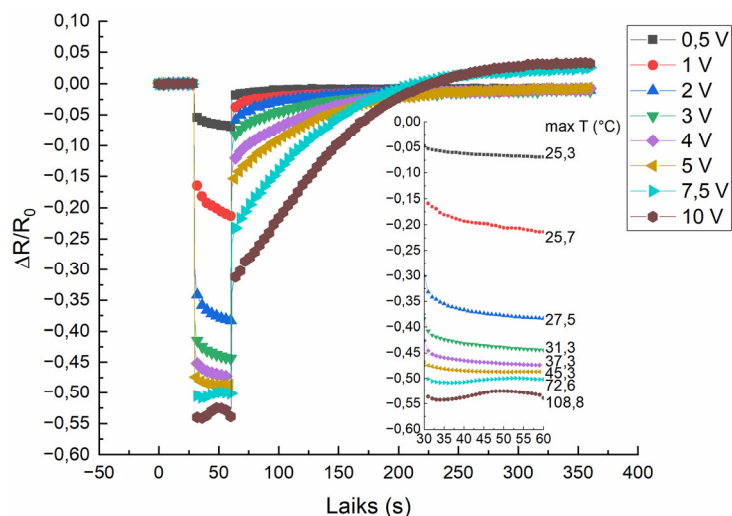
2. attēlā redzama tīras matricas (a) un tīras pildvielas (b) pretestības atkarība no temperatūras. Novērojama ļoti liela atšķirība starp matricas un pildvielas elektrisko pretestību. Aplūkojot elektriskās pretestības atkarību no temperatūras, var secināt, ka oglekļa kvēpiem piemīt daļēji metālu, daļēji pusvadītāju īpašības. Tomēr pildviela ir ar ļoti zemu pretestību, līdz ar to tās temperatūras atkarības īpašības izpaužas relatīvi mazā mērā, tikai tik ilgi, kamēr tā ir blīvā kontaktā ar pārējām daļiņām. Polihloroprēna matricas vispārējā pretestība ir relatīvi zema, salīdzinot ar nepolāriem polimēriem (polietilēnam $> 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ [16]), un tas liecina, ka polārās hlora grupas, iespējamās atsevišķās konjugētās dubultsaites un piejaukumu joni ievērojami ietekmē elektrisko vadītspēju [17–19].



2. att. Tīras neoprēna matricas īpatnējās pretestības atkarība no temperatūras (a) un tīru oglekļa kvēpu pildvielas pretestības atkarība no temperatūras (b).

Sprieguma ietekme

Relatīvās pretestības izmaiņas atkarībā no pieliktā sprieguma redzamas 3. attēlā. Apskatot grafiku, var novērot 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. Tālāk, līdz pieliktiem 5 V, pretestība krīt 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 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 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



3. att. Relatīvās pretestības atkarība no pieliktā sprieguma CR-CB20 kompozīta paraugiem.

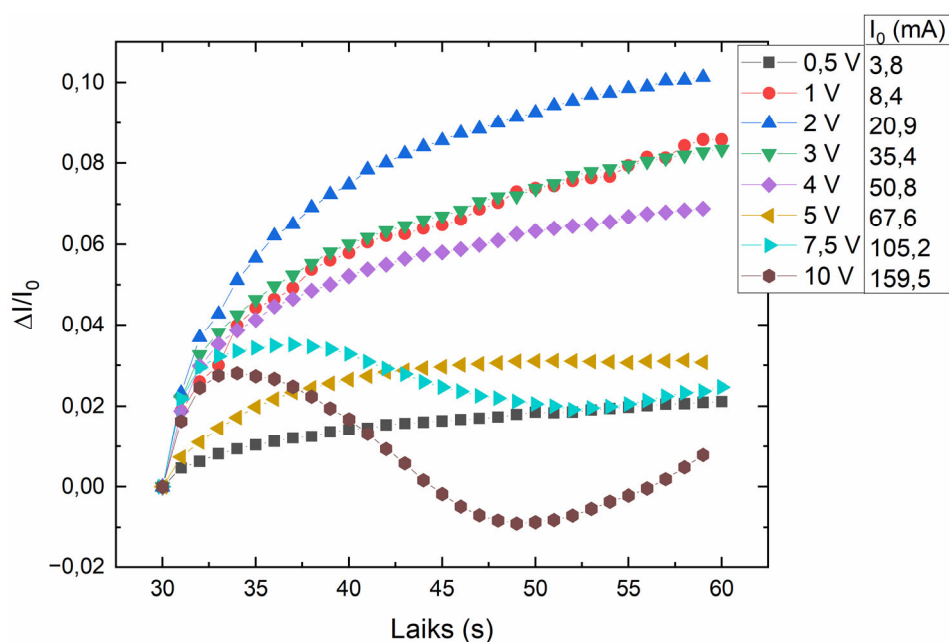
Mazais grafiks parāda relatīvās pretestības izmaiņas tendenci posmā, kad pievadīts attiecīgais spriegums un sasniegto maksimālo temperatūru pēc 30 s sildīšanas ar pievadīto spriegumu. Pirmās 30 s 1 mA, 30 s attiecīgais eksperimenta spriegums, 9 min relaksācija 1 mA.

spējīgas pārkārtoties (sasniegtā temperatūra ir virs 70 °C). Literatūras datos minētā nešķērssaistīta polihloroprēna kušanas temperatūra ir robežās 45–75 °C [20, 21].

Vislielākā relatīvā strāvas stipruma izmaiņa (4. att.) 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 no 3 V, elektrisko pretestību nedaudz sāk ietekmēt temperatūras efekti, jo relatīvās strāvas stipruma izmaiņas samazinās. Tā nevajadzētu būt, ja dominējoši būtu tikai sprieguma izraisīti efekti. Matricas izplešanās temperatūras ietekmē galvenokārt notiek šajā pieliktā sprieguma reģionā, kas rezultējas tunelstrāvu barjeras attāluma pieaugumā un tam sekojošā pretestības pieaugumā. Matricas izplešanās izraisīta tunelstrāvu samazināšanās dominējoša kļūst temperatūras apgabalā 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 jaunos elektrovadošos kanālos.

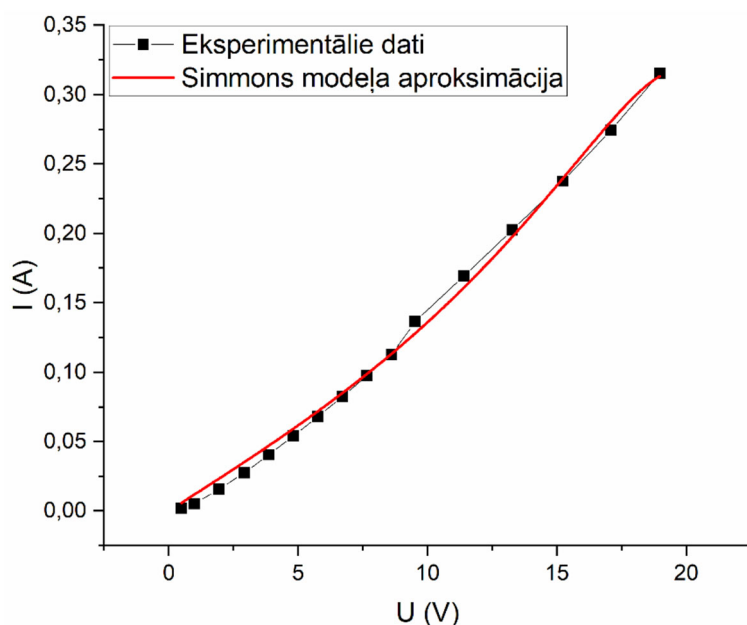
Voltampēru raksturlīknes

Nosakot voltampēru raksturlīknes tīrai matricai un CR-CB kompozītam, secināts, ka matricas voltampēru raksturlīknei ir lineāra forma – process pakļaujas *Oma* likumam, savukārt CR-CB kompozītam voltampēru raksturlīknes forma nav lineāra, kas liecina par neomiskiem efektiem. Vadītspējas mehānisms nav ne mainīga attāluma pārlekšana, jo, attēlojot $\ln(I)$ atkarībā no $T^{-1/3}$ vai $T^{-1/4}$ attiecīgi 2D un 3D sistēmām, neuzrāda lineāru līkni, ne arī Foulera-Nordheima tunelēšanās, kurai raksturīgās līknes grafiks $\ln(I/U^2) \propto U^{-1}$ ir lineāra taisne, kas šajā gadījumā neparādās. Vislabākā aproksimācija promocijas darba eksperimentālajiem datiem iegūstama ar *Simmons* vispārējās tunelēšanās ($I \propto Ue^U$) formulu (3. formula), kas redzama 5. attēlā (sarkanā krāsā). Aproksimācijas rezultātā iegūtie parametri (1.tabula) liecina, ka



4. att. Relatīvā strāvas stipruma atkarība no pieliktā sprieguma CR-CB 20 phr kompozītam.

Legēndā pievienotas sākotnējās strāvas stipruma vērtības 1 s pēc pieliktā sprieguma.



5. att. Polihloroprēna – oglekļa kvēpu kompozīta ar 20 phr CB voltampērraksturliķne un aproksimēts *Simmons* modelis vispārējās tunelēšanās teorijai pie vidējiem spriegumiem.

vidējais attālums starp blakus esošām pildvielas daļiņām ir ap $1,6 \text{ \AA}$ un strāvas plūsmas šķērsriezuma laukums ir $6861,55 \text{ nm}^2$. Mazais attālums starp blakus esošām pildvielas daļiņām ir skaidrojams ar lielo pildījuma pakāpi. Potenciāla barjeras augstums ($\sim 11 \text{ eV}$) ir lielāks, nekā parasti aplūkots polimēru kompozītu gadījumā ($1\text{--}5 \text{ eV}$) [22, 23]. 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, un tas pierāda tunelēšanās efektu CR-CB kompozītos.

$$I = C \cdot \frac{e}{2\pi\hbar s^2} \left(\left(\varphi_0 - \frac{eV}{2} \right) e^{-4\pi s \frac{\sqrt{2m(\varphi_0 - \frac{eV}{2})}}{\hbar}} - \left(\varphi_0 + \frac{eV}{2} \right) e^{-4\pi s \frac{\sqrt{2m(\varphi_0 + \frac{eV}{2})}}{\hbar}} \right), \quad (3)$$

kur e – elektrona lādiņš, \hbar – Planka konstante, s – izolējošā slāņa biezums, φ_0 – taisnstūra barjeras augstums, V – pieliktais spriegums, m – elektrona masa, C – konstante, kas var tikt saistīta ar šķērsriezuma laukumu strāvas plūsmai.

1. tabula

Pielāgošanas parametri *Simmons* modelim pie vidējiem spriegumiem

| Modelis | <i>Simmons</i> vispārējās tunelēšanās 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 |

Temperatūras apgabalā no 20 °C līdz 60 °C iegūtais lineārais termiskās izplešanās koeficients CR-CB20 kompozītiem ir $\alpha = (1,95 \pm 0,10) \cdot 10^{-4} \text{ 1/K}$.

EOK-CB kompozīti

Nešķērssaistīts nEOK-CB kompozīts

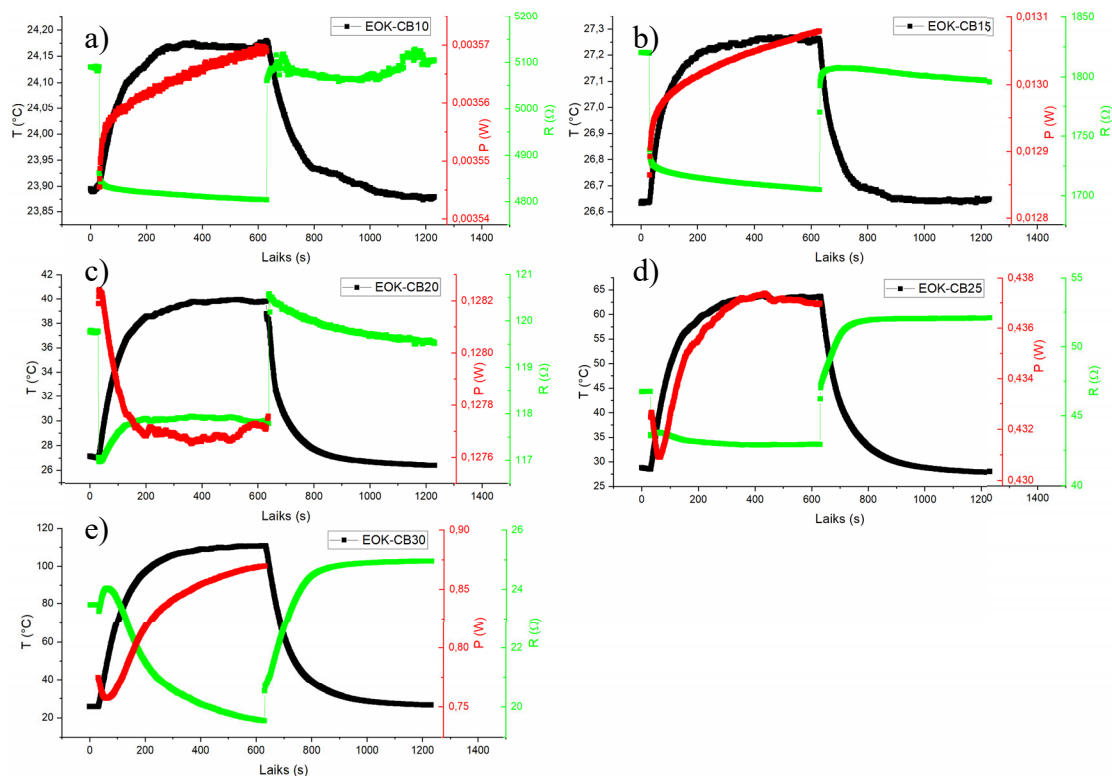
nEOK-CB kompozītiem ir liels *PTC*, īpaši 10 phr ar CB paraugam. Efekti ir ar lielāku relatīvās pretestības izmaiņu, bet tie ir nestabili un neatgriezeniski – praktiskam lietojumam šādu materiālu izmantot nevar. Lai nostabilizētu lielos matricas efektus nEOK nepieciešams šķērssaistīt.

Aktīvās sildīšanas jeb 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.

Šķērssaistīts EOK-CB kompozīts

Pašuzsildes un ārējas sildīšanas režīmi

Aplūkojot dažādu pildījuma pakāpju EOK-CB kompozītus pašuzsildes režīmā (6. att.), redzams, ka sprieguma izraisītie efekti novērojami 10 phr un 15 phr CB, kad temperatūras izmaiņa ir neliela (6. att. (a) un (b)). Sākot no 20 phr paraugiem (6. att. (d)), temperatūras ietekme ir dominējoša – matricas izplešanās izraisīta tuneļstrāvu samazināšanās ir galvenais vadītspējas mehānisms, jo sasniegtās temperatūras ir jau pietiekami lielas, lai varētu runāt par uzsilšanu.



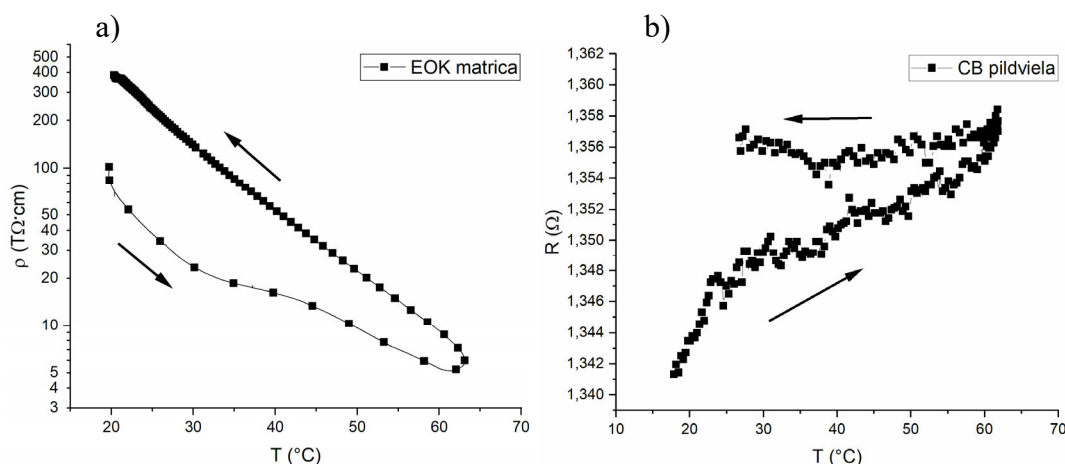
6. att. Sasniegtās temperatūras, pretestības un izdalītās jaudas atkarība laikā pie pieliktā sprieguma 5 V šķērssaistītiem EOK-CB kompozītiem ar dažādām CB pildījuma pakāpēm.

EOK-CB diferenciāli skenējošās kalorimetrijas termogrammas norāda, ka 60 °C temperatūrā materiāls iziet caur minimumam, kas ir EOK kristāliskās daļas kušanas apgabals. Šis kušanas apgabals ir plats, jo vispirms kūst vājāk sakārtotie apgabali, ko veido heksil-grupu atzari, un 60 °C temperatūrā kūst labāk sakārtotie etilēna ķēžu veidotie kristalīti. Fāžu pārejas reģionā matricā notiek visstraujākā izplešanās.

Ja EOK-CB kompozītu silda ārējas sildīšanas režīmā, tad tam līdz 55–60 °C ir *PTC*. Vislielākā relatīvās elektriskās pretestības izmaiņa ir 10 phr paraugiem, jo to CB koncentrācija matricā ir perkolācijas sliekšņa reģionā, kas EOK-CB ir 8–14 wt% CB [24]. No pārējām koncentrācijām izceļas 20 phr paraugs, kam relatīvās elektriskās pretestības izmaiņa ir otra lielākā.

Matricas un pildvielas pretestības atkarība no temperatūras

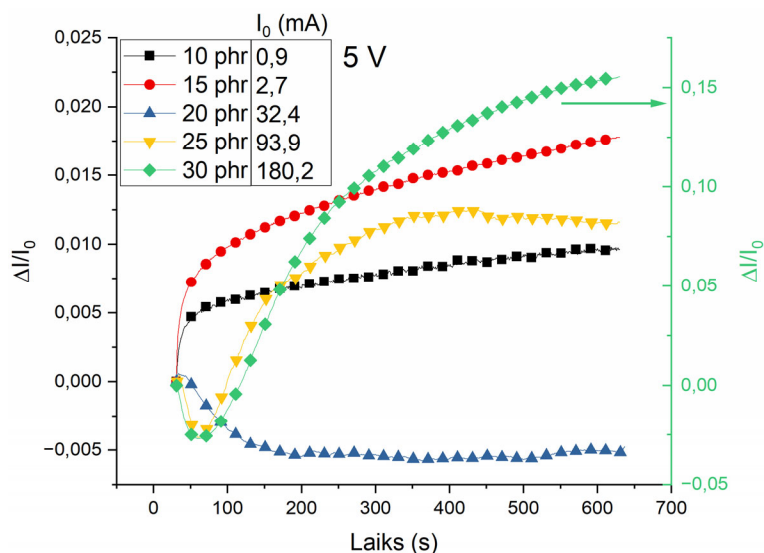
Tīras matricas (a) un tīras pildvielas (b) pretestības atkarība no temperatūras redzama 7. attēlā. EOK matrica ir pilnīgi nepolāra, tāpēc tās pretestības atkarība no temperatūras veido taisnu līniju logaritmiskajā skalā un liecina par to, ka vadītspēja ir termiski aktivēta. Grafika silšanas daļā, visticamāk, paraugs bija nevienmērīgi uzsilis, kas skaidro sakarības nelineāro dabu.



7. att. Tīras etilēna-oktēna kopolimēra matricas īpatnējās pretestības atkarība no temperatūras (a) un tīras oglekļa kvēpu pildvielas pretestības atkarība no temperatūras (b) sildīšanas un dzesēšanas režīmā.

Sprieguma ietekme

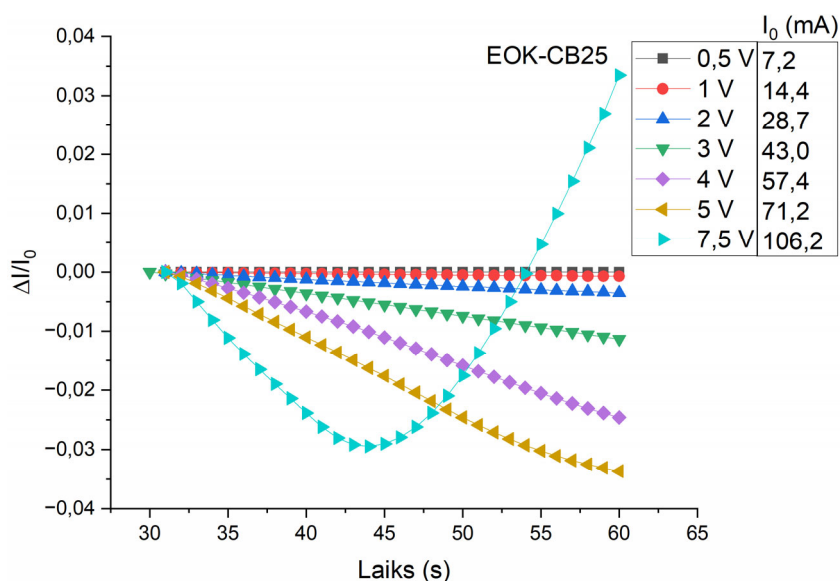
Ja matrica ir nepolāra, tad tai ir ļoti maza ietekme uz kopējo vadītspēju, tāpēc EOK-CB kompozītu novērotās sakarības atkarībā no pieliktā sprieguma ir galvenokārt termisko procesu izraisītas. To vislabāk var redzēt, aplūkojot relatīvās strāvas stipruma atkarību no pildvielas masas daļām pie pieliktā sprieguma 5 V (8. att.). Grafikā var redzēt, ka, sākot no 20 phr, relatīvais strāvas stiprums strauji samazinās un tikai 25 phr un 30 phr paraugiem tas vēlāk sāk 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 mīkstapšana.



8. att. Relatīvais strāvas stiprums atkarībā no CB pildījuma pakāpes EOK-CB kompozītmateriālā pie pieliktā sprieguma 5 V.

Legendā norādītas arī sākotnējās strāvas stipruma absolūtās vērtības.

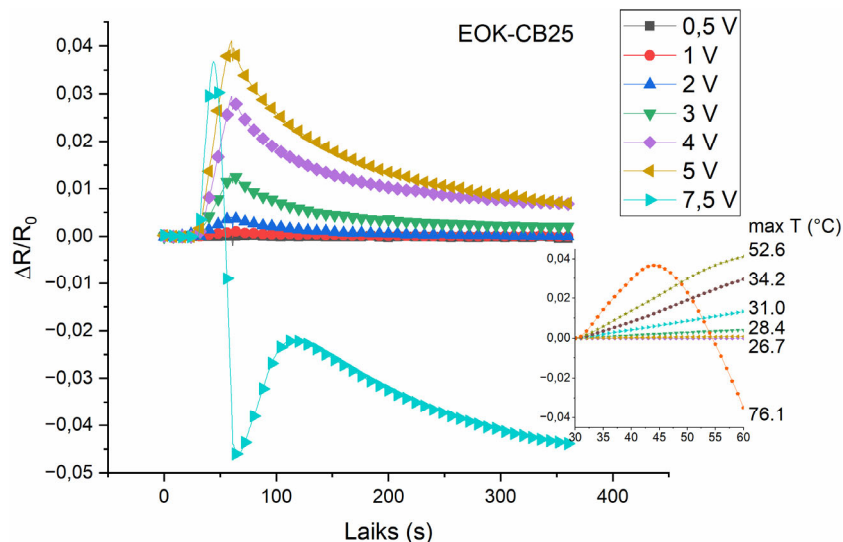
Paņemot vienu konkrētu pildījuma pakāpi (EOK-CB25) un aplūkojot sprieguma ietekmi uz kompozītu (9. att.), grafikā var redzēt, ka visiem pieliktajiem spriegumiem relatīvā strāvas stipruma izmaiņa ir dilstoša. To var skaidrot ar matricas izplešanās radītu tunelstrāvu samazināšanos. Kad parauga temperatūra stipri pārsniedz kušanas temperatūru (pie 7,5 V), paraugā noris neatgriezeniskas pārmaiņas, un rezultātā strauji samazinās tā pretestība, bet palielinās strāvas stiprums. Galvenokārt to varētu skaidrot ar daļiņu strauju pārkārtošanos sprieguma ietekmē un jaunu vadošo kanālu veidošanos, jo temperatūra stipri pārsniedz mīkstapšanas temperatūru. Iespējama arī daļēja matricas destrukcija, un tā rezultātā trūkst polimēra ķēdes un palielinās piejaukumu lādiņnesēju skaits.



9. att. Relatīvā strāvas stipruma atkarība no pieliktā sprieguma EOK-CB25 kompozītam.

Legendā pievienotas sākotnējās strāvas stipruma vērtības.

10. attēla grafikā 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 ($> 76\text{ }^{\circ}\text{C}$) pārsniedz mīksttapšanas temperatūru un paraugs tiek neatgriezeniski termiski destrūgēts.



10. att. EOK-CB25 kompozīta relatīvās pretestības atkarība no pieliktā sprieguma.

Pievienotais mazais grafiks tuvāk parāda relatīvās pretestības izmaiņu tikai sprieguma pielikšanas laikā un sasniegto maksimālo temperatūru.

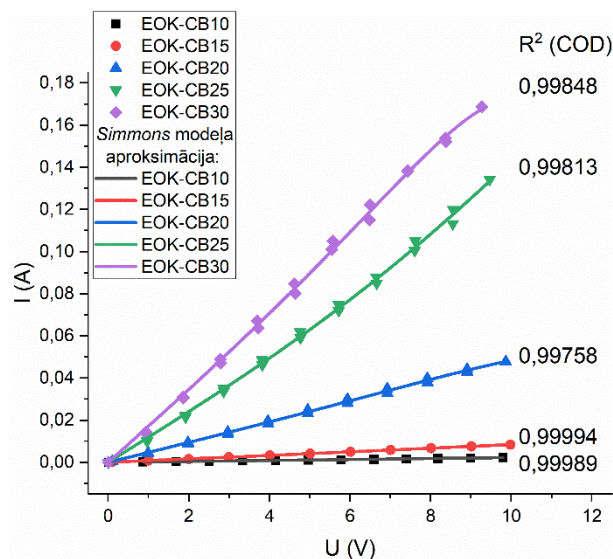
Voltampēru raksturlīknes

Aplūkojot EOK-CB voltampēru raksturlīknes pie dažādām CB pildījuma pakāpēm (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. Izvērtējot iespējamus vadītspējas mehānismus, noskaidrots, ka nepastāv ne *VRH* 2D un 3D sistēmām, ne *FNT* elektrovadītspējas mehānismi, jo attiecīgie raksturīgie grafiki neuzrāda lineāru sakarību. Pielāgojot katru no līknēm *Simmons* modelim (3. formula) elektriskajam tuneļefektam vidēju spriegumu gadījumā (nepārtrauktās līnijas 11. att.), iegūtā precizitāte ir ļoti laba – $R^2 > 0,997$.

Galvenās tendences no modeļa pielāgošanas iegūtajām konstantēm ir: *s* – izolācijas slāņa biezums palielinās, palielinoties pildījuma pakāpei (no 15 Å 10 phr CB līdz 18 Å 30 phr CB). To var skaidrot ar faktu, ka pie lielākas pildījuma pakāpes, bet vienāda sprieguma, tāpēc, ka paraugam pretestība ir zemāka, tas sakarst un izplešas vairāk. Šī iemesla dēļ var rasties maldīgs priekšstats, ka lielākai pildījuma pakāpei daļiņas ir savstarpēji tālāk novietotas, kas nav loģiski, tāpēc tas, visticamāk, ir termiskās izplešanās dēļ.

Taisnstūra tuneļbarjeras lielums ϕ_0 , palielinoties pildvielas masas daļām, samazinās (no $1,2 \cdot 10^{-18}$ J 10 phr CB līdz $0,9 \cdot 10^{-18}$ J 30 phr CB). To var skaidrot ar vieglāku pāreju no daļiņas uz daļiņu, ja kompozītā ir pieejams lielāks skaits šo daļiņu, 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. Šīs izmaiņas ir loģiski



11. att. EOK-CB kompozītu voltampēru raksturlīknes (eksperimentālie punkti) un *Simmons* modeļa pielāgojums (nepārtrauktās līnijas) eksperimentālajiem datiem.

izskaidrojamas, jo, palielinot daļiņu skaitu materiālā, palielinās strāvas plūsma un kopējais šķērsriezuma laukums, caur kuru tā plūst. Pilno aprakstu par modeļa aproksimācijā iegūtajiem parametriem var lasīt promocijas darbā.

EOK-CB kompozītam iegūtās α vērtības apkopotas 2. tabulā. No tām var secināt, ka, palielinoties pildījuma pakāpei, α samazinās, jo pildviela traucē matricai izplesties.

2. 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-CB kompozītu $\alpha_{CR-CB30} = 1,95 \cdot 10^{-4} 1/K$, var saprast, kāpēc EOK-CB kompozītiem matricas izplešanās efekti ietekmē kopējo elektrisko vadāmību jau pie mazākām temperatūras izmaiņām, jo $\alpha_{EOK-CB30}$ vērtība ir par trešdaļu lielāka nekā CR kompozītam. Jo lielāka ir matricas termiskā izplešanās, jo zemākā temperatūrā iegūstams līdzvērtīgs izplešanās attālums.

Raksturojums ar EC-AFM

EOK-CB kompozītu *EC-AFM* kartes dažādām pildvielas koncentrācijām redzamas 12. attēlā. Reģioni zilā krāsā ir dielektriskā matrica, sarkanā krāsā – elektrovadošie kanāli. Palielinoties pildvielas saturam, palielinās elektrovadošo kanālu skaits, kā arī palielinās caur tiem plūstošās strāvas stiprums (pīķu augstums).

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.

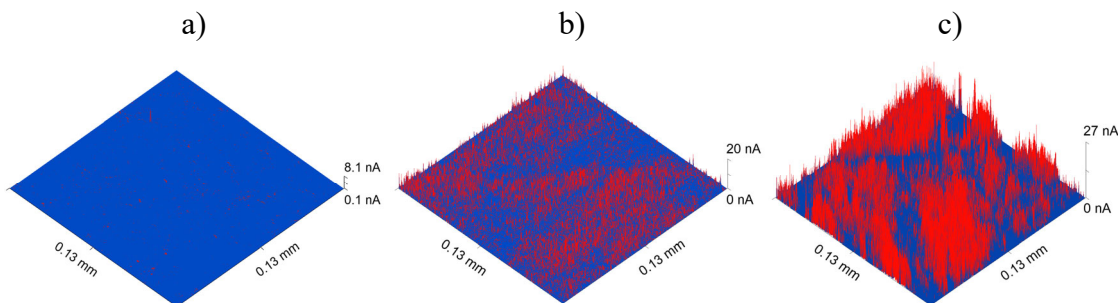
d-Index (1. formula) būs mazāks, ja:

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

s-Index (2. formula) būs mazāks, ja:

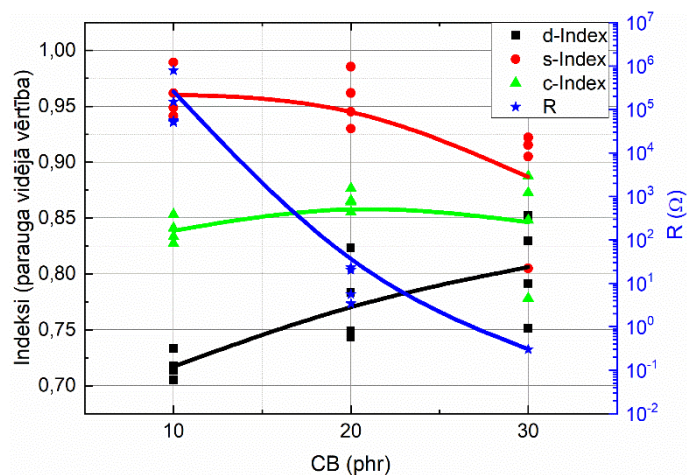
- vairāk kanālu izmēru ziņā būs lielāki par robežvērtību (5 px);
- lielāka ir atšķirība starp lielāko kanālu un kopējo visu kanālu aizņemto laukumu.

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



12. att. *EC-AFM* kartes EOK-CB kompozītiem ar 10 phr (a), 20 phr (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 $130 \mu\text{m} \times 130 \mu\text{m}$.

Aprēķināto indeksu vidējās vērtības parauga ietvarā atkarībā no CB pildvielas pakāpes redzamas 13. attēlā. Šie dati iegūti *EC-AFM* kartē, aprēķinam izmantojot 0,17 nA strāvas šķērsriezuma plakni (vienkāršībai turpmāk sauktas “strāvas plaknes”), kas ir zemākā racionālā vērtība, jo pie 0,15–0,16 nA nomērītās vērtības ir dielektriskās matricas fona troksnis. 20 phr un 30 phr paraugiem iegūtās indeksu vērtības ir stipri izkliedētas, salīdzinot ar 10 phr



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

paraugiem. To var skaidrot ar kanālu saplūšanu *EC-AFM* kartēs, ko izraisa salīdzinoši augstā pildvielas pakāpe, jo šajā gadījumā ir ļoti daudz maza strāvas stipruma kanāli, kas pie 170 pA strāvas plaknes veido vienu monolītu kanālu, kas samazina metodes lietošanas iespējas. Šī izkliede vislielākā ir tieši 30 phr paraugiem, kuriem pretestība ir 0,5–1 Ω . Savukārt 10 phr paraugiem novērotā izkliede indeksu vērtībām ir relatīvi maza, kas izriet no mazākas pildvielas koncentrācijas un mazāku skaitu kanālu, ko var nomērīt. Aprēķinot šos indeksus, netiek ņemta vērā strāvas stipruma izkliede, tāpēc saplūdušie kanāli stipri ietekmē indeksu vērtības.

Lai uzlabotu šīs metodes kompozītu raksturošanas spēju, iespējams aplūkot indeksus *EC-AFM* kartes dažādās strāvas plaknēs. Tādā veidā var savstarpēji raksturot kompozītus ar stipri atšķirīgām pildījuma pakāpēm.

EC-AFM karšu analīze pa strāvas plaknēm

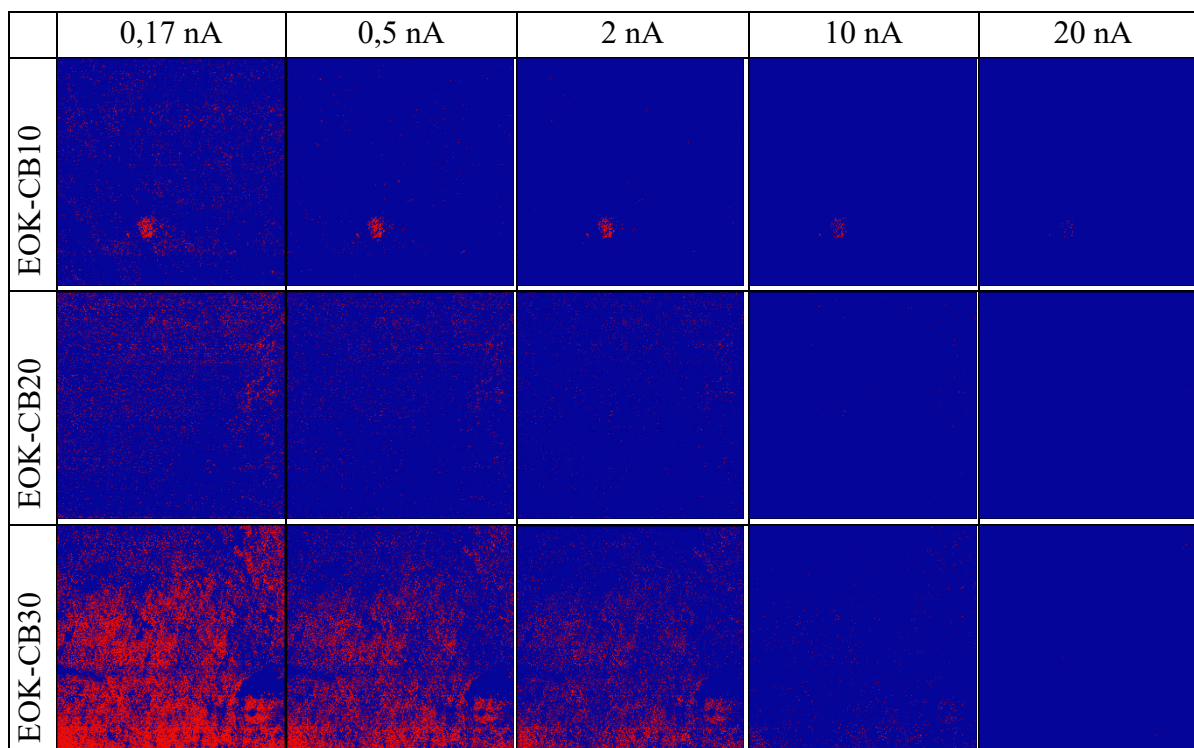
Labāka priekšstata radīšanai 3. tabulā apkopoti viena mērījuma ietvaros atsevišķu izmantoto strāvas plakņu attēli EOK-CB kompozītiem ar 10 phr, 20 phr un 30 phr CB. Katrā no strāvas plaknēm attēlojas tikai tie kanāli, kuru stiprums ir lielāks par konkrētās plaknes vērtību, tāpēc pie zemākas strāvas plaknes novērojami stipri vairāk kanālu nekā pie lielākas strāvas stipruma plaknes. Pēc attēliem var novērtēt, ka 10 phr parauga kanālu izkliede ir nevienmērīga, jo novērojams viens liels kanālu sakopojums, savukārt 20 phr un 30 phr attēli ir vienmērīgāk aizpildīti. 30 phr attēlos 0,17 nA strāvas plaknē iespējams redzēt kanālu saplūšanu vienā lielā kanālā, kas padara dispersijas vienmērīgumu aprakstošo indeksu metodi nepiemērotu.

10 phr *EC-AFM* kartē ir daudz mazas strāvas stipruma kanālu, 20 phr kartē novērojami mazas līdz vidējas (~ 5 nA) strāvas stipruma kanāli, savukārt 30 phr paraugam galvenokārt ir vidējas līdz stipras (~ 10 nA) strāvas stipruma kanāli. Ņemot vērā to, ka novērojama tik liela atšķirība kanālu stiprumos un biežumos, ir grūti salīdzināt attēlus ar stipri atšķirīgām pildījuma pakāpēm, tāpēc būtu nepieciešams izvērtēt tālākai analīzei ņemto bāzes strāvas plaknes stiprumu, lai varētu salīdzināt zemas un augstas pildījuma pakāpes kompozītus. Viens variants būtu izvēlēties strāvas plakni, kurā paliellošais kanālu skaits, salīdzinot ar 0,17 nA plakni, ir konkrēta procentuāla vērtība (piemēram 10 % sliksnis). Tas normalizētu bāzes strāvas plakni kompozītiem ar dažādām pildījuma pakāpēm. Piemēram, iepriekš minētajos *EC-AFM* gadījumos analīzei izvēlētajā strāvas plakne būtu 10 phr – 0,5 nA, 20 phr – 2 nA, bet 30 phr – 10 nA.

Kopējs grafiks visiem indeksiem atkarībā no pildvielas daudzuma un strāvas plaknēm (sākot no 1 nA) redzams 14. attēlā.

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. attēlā redzamajiem 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 liecina par to, ka atlikušie strāvas stipruma kanāli ir līdzīga izmēra un nav saplūduši.

EOK-CB kompozītu ar dažādām pildvielas koncentrācijām *EC-AFM* kartes pie izvēlētām strāvas stipruma plaknēm.*



*Zilā krāsā – dielektriskā matrica, sarkanā krāsā – elektrovadošais kanāls, kura stiprums ir lielāks par konkrētās strāvas plaknes stiprumu. Viena apgabala laukuma izmēri ir 130 μm × 130 μm.

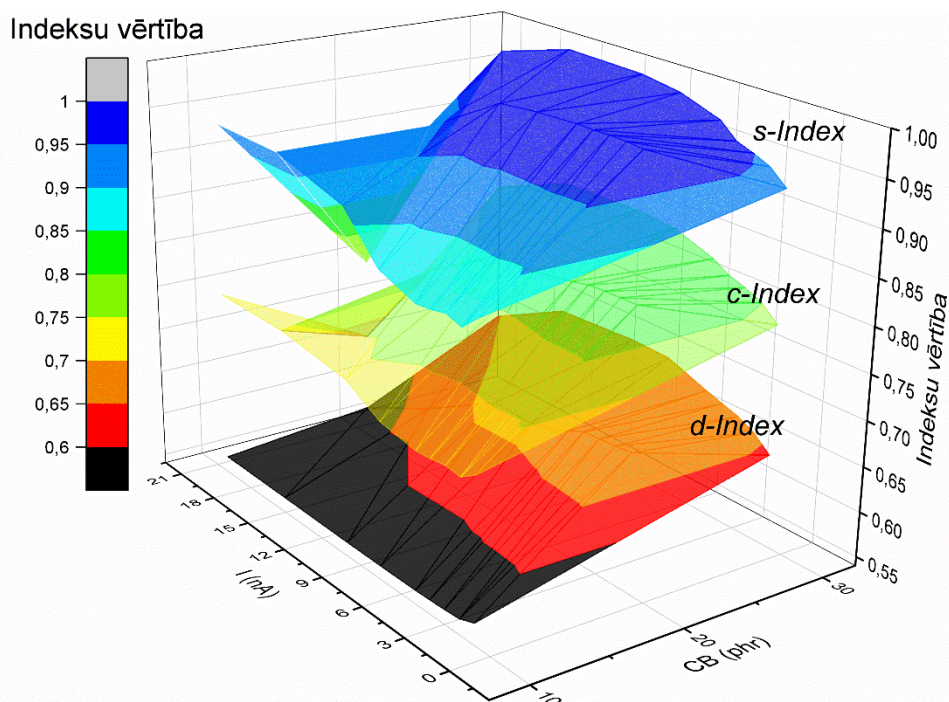
Analizējot indeksus, kas iegūti pie dažādām strāvas plaknēm, paraugiem ar 20 phr CB, indeksu izmaiņas tendence atkarībā no izvēlētās stāvas plaknes ir lēzena (14. att.), kas liecina par vienmērīgu izkliedi gan kanālu daudzuma, gan stipruma ziņā. Palielinoties izvēlētās strāvas plaknes stiprumam, *d-Index* samazinās, tātad samazinās kanālu izkliedes vienmērīgums pa apgabaliem. Tas skaidrojams ar to, ka pie lielākām strāva plaknēm pazūd mazā strāvas stipruma kanāli, ko veido tunelēšanās strāvas caur biezākajiem dielektriskajiem slāņiem, bet paliek nevienmērīgi izkārtoti lielo strāvas stiprumu kanāli.

Savukārt *s-Index* vērtība 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 perkolācijas un tunelēšanās efektos bāzētu parādību lielas izmaiņas, piemēram, mehāniskās iedarbības, difūzijas vai temperatūras izraisīta 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 ārējas iedarbības rezultātā plašākajā diapazonā. 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 (14. att.), var novērot pretēju tendenci nekā 10 phr paraugiem – gan *d-Index*, gan *s-Index* vērtības ir pārsvarā augošas. Šādas koncentrācijas kompozītiem ir daudz elektrovadošo kanālu, kas iet cauri materiālam, līdz ar to liela daļa kanālu stipruma ziņā ir virs 20 nA un tie ir novērojami visās strāvas plaknēs – indeksu vērtības ir maz mainīgas atkarībā no izvēlētajās 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.



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

14. attēlā uzskatāmi redzams, ka 30 phr paraugiem *c-Index* ir ar minimālām izmaiņām, veidojot plakanu maksimumu, savukārt 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.

Piedāvātais metodes uzlabojums indeksu aprēķinam ir analīzei izmantot strāvas plakni, kurā, salīdzinot ar 0,17 nA plakni, paliekošo kanālu apjoms sastāda 10 %. Šādas analīzes rezultātā iegūto indeksu vērtības apkopotas 4. 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. Šim paraugam novērots viens liels kanālu sakopojums (3. tab. attēli), tāpēc indeksu vērtība ir atbilstoša novērotajam. Savukārt paraugiem ar 20 phr un 30 phr CB indeksi liecina par līdzvērtīgu izkliedi pa paraugu, jo *c-Index* abiem ir 0,84–0,85 robežās. Salīdzinot 3. tabulā redzamos attēlus, 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 to šāda veida analīzi var izmantot, lai savstarpēji raksturotu kompozīta materiālus ar stipri atšķirīgām pildvielas koncentrācijām.

4. 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 | <i>d-Index</i> | <i>s-Index</i> | <i>c-Index</i> |
|----------|--------------------------|----------------|----------------|----------------|
| 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 |

Praktiskais lietojums

Abi izpētītie polimēru kompozīti ir lokani un ar 20 phr līdz 30 phr lielu pildījuma pakāpi, tie ir arī pietiekami elektrovadoši, lai ar spriegumiem 5–10 V varētu nodrošināt 40–100 °C temperatūru. Pielāgojot izmēru, pildvielas saturu, elektrodu materiālu un to novietojumu, gan CR-CB, gan EOK-CB kompozīti var tikt izmantoti atšķirīgiem mērķiem.

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 lietojumam ir nepieciešams liels siltuma apjoms, relatīvi īsā laika posmā un apkārtējā vide ir spējīga uzņemt atlikušo siltumu, tad CR-CB kompozīts, pielāgojot 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 ir iespējama pārkaršana.

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 lietojumam, jo tas nozīmē, ka materiāls nevar pārkarst. 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. Savukārt pildvielas apjoma palielināšana palielina materiāla stingrību (samazina lokanību) un samazina *PTC* efekta relatīvo apjomu.

Rūpīgi izvērtējot lietojumam nepieciešamos parametrus: elektroda materiālu, dizainu, sasniedzamo temperatūru un elastību, iespējams modelēt konkrētam gadījumam tieši tāda dizaina un sasniedzamās temperatūras sildelementu, kāds ir nepieciešams.

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 samazinājas.

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 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.
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] 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>.
- [11] 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>.
- [12] 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>.
- [13] 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>.
- [14] Mott NF (Nevill F, Davis EA (Edward A. Electronic processes in non-crystalline materials. 2nd ed. Oxford University Press; 2012.
- [15] Iwamoto M. Maxwell–Wagner Effect. *Encycl Nanotechnol* 2016:1904–15. https://doi.org/10.1007/978-94-017-9780-1_5.
- [16] Chanda M. *Plastics Technology Handbook, Fifth Edition*. 5th editio. CRC Press; 2017. <https://doi.org/10.1201/9781315155876>.
- [17] 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.
- [18] 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).
- [19] 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>.
- [20] Brydson JA. *Plastics materials*. 7th ed. Butterworth-Heinemann; 1999.
- [21] Alger M. *Polymer science dictionary*. 3rd ed. Springer Netherlands; 2017.
- [22] 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>.
- [23] 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>.
- [24] 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>.



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.