

2. SADAĻA – INFORMĀCIJA PAR PROGRAMMAS PROJEKTIEM

2.1. ProjektsNr.5

Nosaukums

Materiālu mehāniskās mikro-, nano- mēroga īpašības un to ietekme uz cilvēka drošību

projekta vadītājs:
vārds, uzvārds,
zinātniskais grāds
zinātniskā institūcija

Jurijs Dehtjars

Dr. habil. phys.

Rīgas Tehniskā universitāte, Biomedicīnas
inženierzinātņu un nanotehnoloģiju institūts

Amats

Institūta direktors, profesors

Kontakti

Tālrunis

29469104

E-pasts

jurijs.dehtjars@rtu.lv

2.2. Projekta Nr.5 mērķi

(Norāda projekta mērķi (saskaņā ar apstiprināto projekta pieteikumu un līgumu) un informāciju par mērķa sasniegšanu/izpildi)

Projekta mērķis: Izpētīt polimēru kompozītu materiālu virsmu agrīno sabrukšanu, izstrādāt diagnostikas metodes un analizēt metožu pielietojuma iespējas uzņēmumos.

Papildus tam projekta realizācijas posmā, kas atbilst kalendārajam gadam, tiek definēti atsevišķi, konkrētajā posmā veicamie uzdevumi.

3. posma uzdevumi:

1.uzdevums. Polimēru kompozītu materiālu agrīnas sabrukšanas diagnostikas metožu izstrāde: agrīnas sabrukšanas diagnostikas metode, izmantojot *in situ* elektronu emisijas spektroskopiju; agrīnas sabrukšanas diagnostikas metode, novērtējot ūdens mikroorganismu ietekmi.

2.uzdevums. Polimēru kompozītu materiālu agrīnas sabrukšanas diagnostikas metožu izstrāde: agrīnas sabrukšanas vizuālās atpazīšanas diagnostikas metode, izmantojot ar sabrukšanu inducēto nokrāsošanu.

5.projekta aktivitāšu izpildes laika grafiks ir pievienots pielikumā 5-A.

Projektā izstrādājamo metožu aktualitāte – state-of-the-art.

1.uzdevums.

Šobrīd kompozītmateriālu pielietošana tehnikā strauji attīstās. Neskatoties uz plašo kompozītmateriālu pielietojumu tehnikā, joprojām notiek konstrukciju nekontrolējamās sabrukšanas, kas ir saistītas ar materiālu mehānisko īpašību neparedzamām izmaiņām un sabrukšanu. Tas notiek agrīnās sabrukšanas diagnostikas metožu trūkuma dēļ. Kompozītmateriālu sabrukšanas sākumu var efektīvi atpazīt, izmantojot *in situ* metodes noslogošanas laikā.

Mikro un nano plaisas, kas veidojas sabrukšanas sākumā, ietekmē virsmas elektriskās īpašības, līdz ar to sabrukšanas procesa detektēšanai ir nepieciešamas pētīt virsmas elektroniskās īpatnības. Lai noteiktu plaisu veidošanas sākumu, virsmas slānī ir nepieciešams veikt elektrisko īpašību mērījumus vismaz nano mērogā, un laikā, kad notiek vairāku atomu pārgrupēšanās plaisu inducēšanai. Plaisas materiāla virsmas slānī veidojas haotiski, līdz ar to šo procesu lokalizāciju grūti paredzēt un novērot, fokusējot mērījumus nano mērogā. Tādēļ tika izvēlēta piesliekšņa fotoelektronu

spektroskopijas metode, kas ļauj kontrolēt virsmas laukumu milimetru mērogā, bet sniedz informāciju par procesiem, kas notiek virsmas nano slānī.

Ir zināms, ka materiāla virsmas slāņa sabrukšanas gadījumā no materiāla tiek emitēti elektroni¹. Enerģija emisijai tiek piegādāta plaisas veidošanas rezultātā. Tāpēc šādu emisiju, kuru novēro bez papildus stimulācijas, izmanto sabrukšanas konstatēšanai. Tomēr plaisas veidošanas vietā, atomiem pārgrupējoties, mainās elektronu blīvums, līdz ar to mainās arī elektronu izejas darbs (ϕ). Ja elektronu emisiju ierosināt ar fotoniem, tad emisijas strāva (I) būs atkarīga no ϕ , sevišķi kad fotonu enerģija (E) nedaudz (ar kT precizitāti, k – Bolcmana konstante, T – temperatūra Kelvīnos) pārsniedz ϕ :

$$I \sim (E - \phi)^m, E \geq \phi, m > 1.$$

Tā kā pakāpes rādītājs $m > 1$, I nozīmīgi atsaucas ("pastiprina") uz ϕ izmaiņām.

Projekts ir virzīts piesliekt fotoelektronu spektroskopijas metodes izstrādāšanai un piemērošanai materiāla sabrukšanas agrīnas noteikšanai.

Mūsdienās ūdensapgādes sistēmu caurules izgatavo no kompozītpolimēru materiāliem (uz polietilēna un polivinilhlorīda pamata). Polimēru materiāliem ir ilgs kalpošanas laiks un tos neskar korozijas problēma. Ir pierādīts, ka gan polietilēns gan polivinilhlorīds, kā arī to izgatavošanas laikā pielietotas tehnoloģiskās piedevas izdala ūdenī biodegradējumus organiskos savienojumus^{2,3}, kas kalpo kā barības vielas baktērijām, un iespējams veido kancerogēnos savienojumus, pasliktina ūdens organoleptiskās īpašības (garšu un smaržu). Mehāniskās slodzes, piemēram, grunts bīdes, sekmē materiāla „nogurumu”, plaisu veidošanos, kā rezultātā organiskās vielas no materiāla var izdalīties vēl straujāk. Šajā pētījuma posmā ir pārbaudīta no polimērcauruļu sienām izdalīto organisko vielu ietekme uz dabisko ūdens baktēriju (pārbaudes tika veiktas ar Evian ūdens baktērijām) un fekālā piesārņojuma indikatora baktēriju *E.coli* vairošanos.

2.uzdevums.

Mikro un nano plaisas, kas veidojas sabrukšanas sākumā, darbojas kā kapilāri, kas var iesūkt šķidrumu ar lielu slapināšanas spēju. Ja šķidrums ir iekrāsots, veidojas iespēja vizuāli atpazīt materiāla sabrukšanas sākumu un tā lokalizāciju. Līdz šim šāda metode nav realizēta kompozītmateriāliem. Projektā tiek izmantotas materiālā iekapsulētas krāsvielas un tās attīstītājs, materiāla sabrukšanas laikā kapsulu sieniņas pārpļīst, iekapsulētās vielas izspiežas no kapsulām un savstarpēji reaģē, veidojot reakcijas produktus, kas iekrāso noslogoto vietu.

Par pētījuma rezultātiem tika ziņots 4 starptautiskajās konferencēs:

1. A. Aniskevich, O. Bulderberga, Yu. Dekhtyar, A. Korvena-Kosakovska, I. Kozak, M. Romanova. Electron emission of the carbon nanotube-reinforced epoxy surface nano layer towards detection of its destruction induced by elastic deformation. *International Nanotechnology Conference & Expo (Nanotech-2016)*, April 4-6, 2016, **Baltimore, USA.**
2. D. Zeleniakiene, V. Leisis, P. Griskevicius, O. Bulderberga, A. Aniskevich. A

¹ Dekhtyar Yu., Kawaguchi Y., Arnautov A. Failure and relaxation of carbon fibre-reinforced plastic tested by exoemission and luminescence methods. *Int. journal Adhesion and Adhesives*. 1997, V.17, N 1., 75-78.

² Brocca D., Arvin E., Mosbaek H. Identification of organic compound migrating from polyethylene pipelines into drinking water. *Water Research*. 2002. pp 3675-3680.

³ Skjevrak I., Due A., Gjerstad K.O., Herikstad H. Volatile organic components migrating from plastic pipes (HDPE, PEX and PVC) into drinking water. *Water Research*. 2003. pp 1912-1920.

Numerical Simulation of Mechanical Properties of Smart Polymer Composite with Microcapsules for Damage Sensing Applications. Poster No. PO-3-02, *ECCM17 – 17th European Conference on Composite Materials*, June 26-30, 2016, **Munich, Germany**.

3. E. Chimbars, Yu. Dekhtyar, I. Kozaks, A. Aniskevich. Influence of high-frequency radiation on early collapse of composite material with embedded nanotubes. *Riga Technical University 57th International Scientific Conference*, October 17, 2016, Riga, Latvia.
4. J. Dehtjars, A. Aniskevičs, O. Bulderberga, M. Romanova, K. Gruškeviča, A. Balodis. Material mechanical micro- nano- scaled features and their impact on human safety. *Riga Technical University 57th International Scientific Conference*, October 17, 2016, Riga, Latvia. (prezentēts konferences sekcijā “Inovātīvi materiāli un viedās tehnoloģijas vides drošumam (IMATEH)”)

Ir publicēti 3 pilna teksta zinātniskie raksti, iekļauti datu bāzēs Web of Science un Scopus:

1. D.S. Ivanov, Y.M. Le Chain, S. Arafati, A. Dattin, S.G. Ivanov, A. Aniskevich. Novel method for functionalising and patterning textile composites: liquid resin print. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2016, Vol. 84, p.175-185 (SNIP 2015 2.055).
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359835X16000336>
2. T. Glaskova-Kuzmina, A. Aniskevich, A. Martone, M. Giordano, M. Zarrelli. Effect of moisture on elastic and viscoelastic properties of epoxy and epoxy-based carbon fibre reinforced plastic filled with multiwall carbon nanotubes. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2016, Vol. 90, pp.522-527 (SNIP 2015 2.055).
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359835X16302822>
3. O. Bulderberga, A. Aniskevich, S. Vidinejevs. A glass-fiber-reinforced composite with a damage indication function. *Mechanics of Composite Materials*, 2016, Vol. 52, pp. 155-162.
<https://link.springer.com/article/10.1007/s11029-016-9568-1>

Konferences izdevumā publicēts 1 pilna teksta zinātniskais raksts:

1. D. Zeleniakiene, V. Leisis, P. Griskevicius, O. Bulderberga, A. Aniskevich. A Numerical Simulation of Mechanical Properties of Smart Polymer Composite with Microcapsules for Damage Sensing Applications. *Proceedings of 17th European Conference on Composite Materials (ECCM17)*, 2016, pp. 1-8, ISBN 978-3-00-053387-7.

Projekta ietvaros tiek izstrādāts 1 promocijas darbs:

1. O. Bulderberga. Polimēru kompozītmateriāls ar mehānisko bojājumu indicēšanas funkciju: izstrāde un tā īpašību izpēte. Vadītājs A. Aniskevičs, priekšizstrādēšana paredzēta 2017.gadā.

Projekta 3.posma ietvaros tika aizstāvēts 1 maģistra darbs:

1. Anda Pujate. Polimērkompozīta ar lādētām mikro- un nanodaļiņām homogenitāte. Vadītājs A. Homko, aizstāvēts 2016.gadā jūnijā.

Projekta 3.posma ietvaros tika aizstāvēts 1 bakalaura darbs:

1. Edgars Čimbars. Augstfrekvenču starojuma ietekme uz kompozītmateriāla ar nanocaurulēm agrīno sabrukšanu. Vadītājs Dr.habil.phys. prof. J. Dehtjars, aizstāvēts 2016.gada jūnijā

Tiek izstrādāti 2 maģistra darbi (aizstāvēšana paredzēta 2017.gada jūnijā):

1. Ēriks Dombrovskis. Uzlādēto mikro-/nanodaļiņu ietekme uz kompozīta agrīno sabrukšanu. Vadītājs A. Homko/ Prof. J. Dehtjars.
2. Dainis Siliņš. Oglekļa nanocauruļu un epoksīda kompozītmateriāla mehānisko īpašību izmaiņas pēc materiāla uzlādēšanas ar elektroniem un alfa daļiņām . Vadītājs Proj. J.Dehtjars/ A. Homko

Sagatavoti attiecīgi dokumenti, kas apraksta 5. projekta 3. posma laikā izstrādātās metodes (pielikums elektroniski):

1. Polimēru kompozītu materiālu virsmu agrīnas sabrukšanas diagnostikas metode, izmantojot *in situ* elektronu emisijas spektroskopiju.
2. Polimēru kompozītu materiālu virsmu agrīnas sabrukšanas diagnostikas metode, izmantojot ar sabrukšanu inducēto nokrāsošanu.

Programmas un projekta popularizēšanas rezultatīvie rādītāji:

Par projekta izpildes progresu regulāri tiek ziņots IMATEH programmas mājas lapā <http://imateh.rtu.lv/>.

2016.gadā notika diskusijas:

- ar ūdens polimērcauruļu ražotāju SIA “Evopipes” par projektā sasniegtajiem rezultātiem un iespēju tos pielietot ūdens cauruļu ražošanā;
- ar kompozītmateriālu testēšanas kompāniju SIA “Aviatest” par projektā sasniegtajiem rezultātiem un iespēju tos pielietot aviācijā izmantojamiem kompozītiem.

2.3. Projekta Nr.5 uzdevumi

(Norāda projekta pārskata periodā plānotās darbības un galvenos rezultātus.)

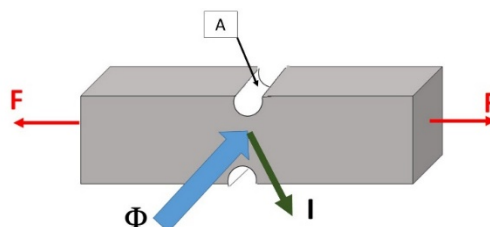
Darba uzdevumi	Galvenie rezultāti
1. Polimēru kompozītu materiālu agrīnas sabrukšanas diagnostikas metožu izstrāde: agrīnas sabrukšanas diagnostikas metode, izmantojot <i>in situ</i> elektronu emisijas spektroskopiju; agrīnas sabrukšanas diagnostikas metode, novērtējot ūdens mikroorganismu ietekmi.	Izmērīts kompozītmateriāla fotoelektronu izejas darbs un izstrādāta kompozītmateriāla agrīnas sabrukšanas diagnostikas metode, izmantojot <i>in situ</i> elektronu emisijas spektroskopiju gan sabrukšanas analīzei, gan mikroorganismu ietekmei materiāla virsmas bojāšanai slogošanas rezultātā
Atskaides periodā tika sasniegti sekojošie rezultāti: 1. Lai izstrādātu polimēru kompozītu materiālu virsmu agrīnas sabrukšanas diagnostikas metodi, tika izmantota <i>in situ</i> (materiālu slogošanas laikā) pieslēkšņa fotoelektronu spektroskopija. Lai noskaidrotu polimeru materiāla molekulāro saišu sabrukšanas ietekmi uz dzeramā ūdens mikrobioloģisko piesārņojumu, tika veikti <i>in vitro</i> eksperimenti. A. Pieslēkšņa fotoelektronu emisijas diagnostikas metode Vislielākā fotoemisijas atsaucē uz materiāla deformācijas procesiem var būt sasniegta	

ja:

- no deformējama parauga emitē vislielākā elektronu strāva (I);
- pielietojama fotonu enerģija atbilst nosacījumam $E \geq \varphi$.

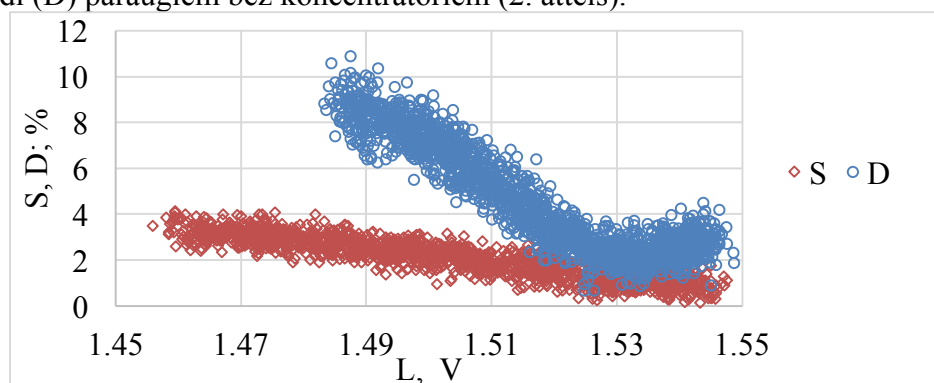
Elektronu plūsma (ja $\varphi = \text{const}$) ir tieši proporcionāla fotoelektronu iznākumam (Y) (elektronu strāva, kas ir attiecināta uz vienu fotonu) un fotonu plūsmai (Φ). Y vērtība, atšķirībā no Φ , ir atkarīga no materiāla fizikālām īpašībām, un tāpēc eksperimentātors to nevar būt regulēt. Φ vērtību ir iespējams palielināt ar gaismas avota jaudu un/vai gaismas stara fokusēšanu uz testēta objekta virsmas. Eksperimentos ir izmantota komerciālā Hg lampa (DRT-220, ražota Krievijā). Stara fokusēšanai tika izveidota optiskā sistēma no optiskā kvarca komponentēm. Fokusētā stara Φ tika izvēlēta, lai parauga lokālā temperatūra nepārsniedz istabas apstākļus ($+20\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Lai parauga saraušanas vieta sakristu ar Φ lokalizāciju uz parauga virsmas, uz parauga tika izveidots mehānisko spriegumu koncentrators (iegriezumi, 1.attēlā parādīti ar "A"). Gaismas stars tika fokusēts perpendikulāri uz virsmas (1. attēlā parādīts ar Φ).



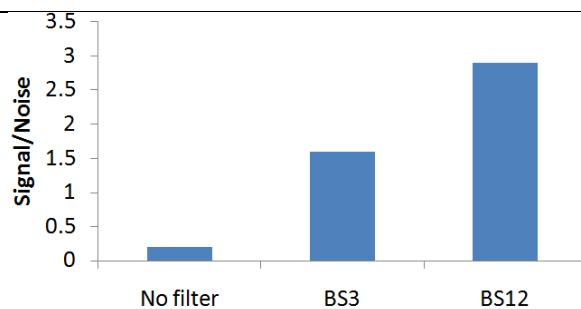
1. attēls. Iegriezumu (A), apgaismošanas (Φ), elektronu strāvas (I) un spēku (F) izvietojuma shēma uz parauga virsmas

Koncentratora izmēri un forma tika optimizēti, lai neietekmētu parauga deformāciju raksturojošus parametrus (spēks, deformācija (L)). Rezultātā koncentratoram tika izveidota loka forma ar rādiusu 0.5 mm. Reģistrētie spēki paraugiem ar koncentratoru un bez tā atšķiras par $S \leq 4\%$, kas nepārsniedz spēku izkliedi (D) paraugiem bez koncentratoriem (2. attēls).



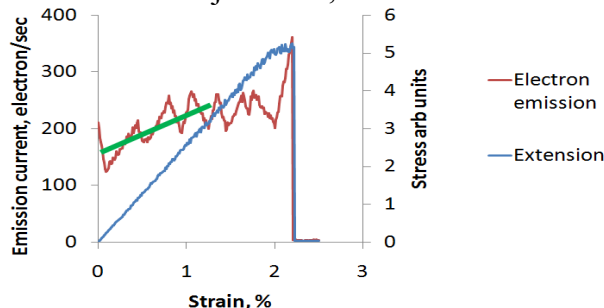
2.attēls. S vērtības paraugiem ar un bez koncentratora un D vērtības paraugiem bez koncentratora atkarībā no deformācijas sensora elektriskā signāla L

Fotonu enerģijas izvēlei epoksīda sveķu kompozītmateriālam ar oglekļa nanocaurulēm tika izmērīts fotoelektronu izejas darbs, kas bija vienāds ar 4.8 eV. Tas tika izmantots gaismas filtra piemeklēšanai nosacījuma $E \geq \varphi$ nodrošināšanai, izgriežot attiecīgo viļņa garumu no gaismas avota starojuma spektra. Tika izmantots kritērijs Signal/Noise, kas tika novērtēts kā vislielākās detektētās emisijas strāvas kvazielastīgas deformācijas laikā attiecība pret strāvu, kad deformācija ir vienāda ar nulli. Kritērija vērtības atkarībā no izmantotā gaismas filtra ir parādītas 3.attēlā. Pamatojoties uz eksperimenta rezultātiem, tika izvēlēts filtrs BS-12.



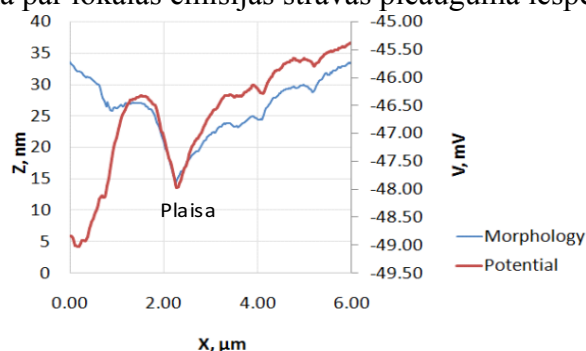
3. attēls. Gaismas filtra izvēle, mērot fotoelektronu emisijas signāla/trokšņa attiecību no epoksīda sveķu kompozītmateriāla ar oglekļa nanocaurulēm (maksimālās E vērtības: ~4.8 eV filtram BS12, ~4.5 eV filtram BS3, ~4.9 eV nefiltrētai gaismai).

Elektronu emisijas detektēšanas rezultātā tika noteikts, ka emisijas strāvai ir tendence palielināties (skat. lūdzu 4.attēlu, zaļa līnija), materiālu stiepjot. Vienlaikus tika novērotas emisijas strāvas zāģveida svārstības, kas varētu būt saistītas ar atomu/molekulāru saišu saraušanu/restrukturizāciju deformācijas laikā. Rezultātā uz materiāla virsmas var veidoties mikro/nano plaisas. Ja izejas darbs no plaisām atšķiras no nesagrautā materiāla izejas darba, tas varētu ietekmēt emisijas strāvu.



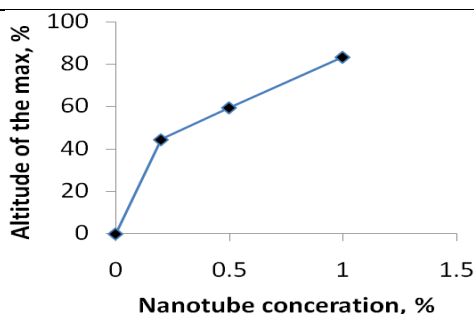
4. attēls. Sprieguma atkarība no relatīvās deformācijas un elektronu emisijas atkarība no relatīvās deformācijas epoksīda sveķu kompozītmateriālam ar oglekļa nanocaurulēm

Hipotēzes apstiprināšanai, izmantojot Kelvina zondes spēka mikroskopijas metodi, tika noteikti plaisas un materiāla apkārt plaisai virsmas elektriskie potenciāli. Plaisas virsmas elektriskais potenciāls ir samazināts salīdzinājumā ar materiālu apkārt (5.attēls), kas liecina par lokālās emisijas strāvas pieauguma iespējamību no plaisas.



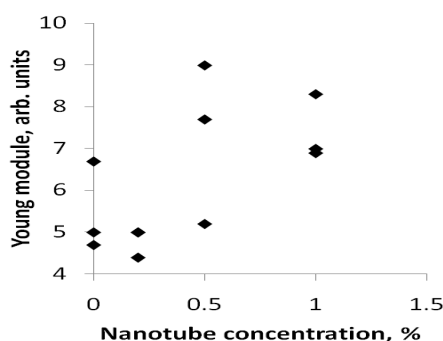
5. attēls. Virsmas morfoloģija un elektriskais potenciāls epoksīda sveķu kompozītmateriālam ar oglekļa nanocaurulēm

Tika novērots, ka strāvas zāģveida svārstības maksimuma vērtības attiecība pret minimuma vērtību korelē ar oglekļa nanocauruļu koncentrāciju (6. attēls).



6. attēls. Emisijas strāvas zāģveida svārstības maksimuma vērtības attiecība pret minimuma vērtību atkarībā no oglekļa nanocauruļu koncentrācijas epoksīda sveķu kompozītmateriālā

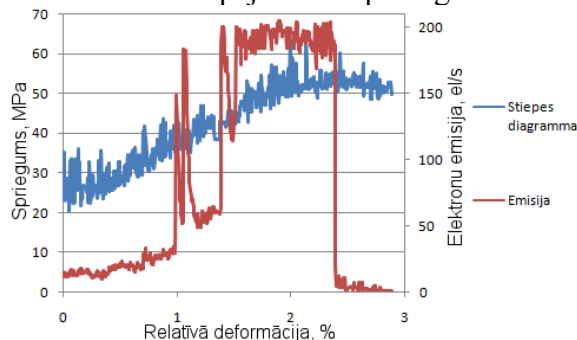
Kompozītmateriāla elastības modulis arī korelē ar nanocauruļu koncentrāciju (7.attēls).



7. attēls. Elastības modulis atkarībā no oglekļa nanocauruļu koncentrācijas epoksīda sveķu kompozītmateriālā

Notika mēģinājums analizēt izstrādātās metodes pielietojamību jauno kompozītmateriālu sabrukšanas analīzei, proti, epoksīda sveķu kompozītmateriālam ar uzlādētām SiO_2 mikro ($\sim 20 \mu\text{m}$) daļiņām. Tomēr pagaidām neizdevās iegūt viendabīgu daļiņu sadalījumu materiālā. Līdz ar to nebija iespējams izveidot viendabīgus paraugus pētījumiem. Eksperimenti tiks turpināti, izmantojot citas daļiņu un epoksīda sajaukšanas metodes.

Metode arī tika aprobēta, pētot stiklašķiedras un epoksīda sveķu kompozītmateriālu. Elastīgās deformācijas sākumā (8. attēls) emisija vienmērīgi pieaug, bet pie deformācijas 0.25% notiek emisijas palielinājums (parādās emisijas strāvas zāģveida svārstības), kas liecina, ka materiālā parādījās strukturālās izmaiņas. Deformējot materiālu tālāk, strukturālās izmaiņas uzkrājas, tā kā aiz pirmā emisijas lēciena seko vēl strāvas lēcieni un kopējā strāva pieaug.



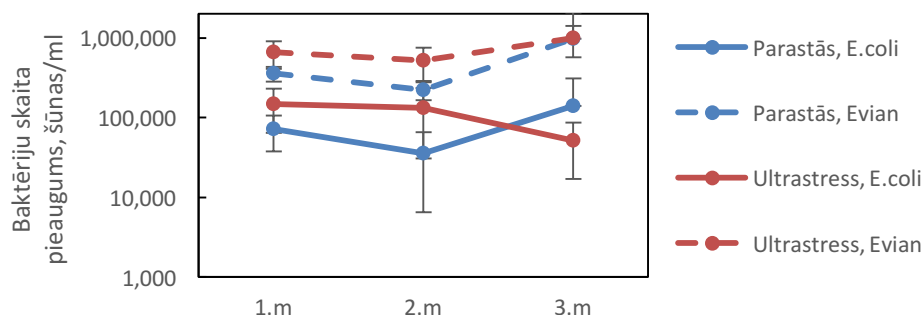
8. attēls. Sprieguma un fotoelektronu emisijas atkarība no deformācijas stiklašķiedras un epoksīda sveķu kompozītmateriālam

Uzrādītie rezultāti liecina par izstrādātās metodes piemērotību polimeru materiālu virsmas slāņa sabrukšanas agrīnai detektēšanai.

B. Polimeru materiāla molekulāro saišu sabrukšanas ietekme uz dzeramo ūdens

mikrobioloģisko piesārņojumu.

Tika parādīts, ka polimēra caurules izdala ūdenī organiskās vielas, kas sekmē baktēriju vairošanos. HDPE (high-density polyethelene) caurules (parastās un īpaši izturīgas – Ultrastress – no iekšpuses un ārpuses pārklātas ar pastiprinošu papildus aizsardzības kārtu) tika izturētas filtrētā (caur 0,22 μm filtru) Evian ūdenī 24 stundas pie 60°C (migrācijas tests). Pēc tam ūdens ar izdalītām no caurulēm organiskām vielām tika savākts, un procedūra tika atkārtota ar to pašu cauruli vēl divas reizes. Katrā eksperimentā savāktiem ūdens paraugiem tika pievienotas *E.coli* vai Evian ūdens dabīgās baktērijas, un paraugi tika izturēti 72 stundas pie 30°C ar mērķi noteikt baktēriju skaita pieaugumu, kas tika noteikts ar plūsmas citometrijas metodi. Eksperimentu rezultāti gan ar parastām gan ar Ultrastress caurulēm parādīja, ka baktēriju skaits pieaug (9.attēls). Tas liecina, ka baktērijas vairojas, patērējot organiskās vielas, kas no polimēra izšķīst ūdenī (molekulāro saišu sabrukšanas rezultātā). Tomēr, Evian baktēriju pieaugums ir lielāks. Šī parādība var būt saistīta ar to, ka Evian ūdens baktērijas ir pieradušas dzīvot pie nelielas organisko vielu koncentrācijas, savukārt *E.coli* pirms tam ir audzētas laboratorijas apstākļos uz barojošā agara.



9.attēls. E.Coli baktēriju un Evian ūdens dabīgo baktēriju skaita pieaugums parastās HDPE caurulēs un HDPE Ultrastress caurulēs atkarībā no migrācijas testa („m”) skaita

Veiktie eksperimenti ļauj paredzēt, ka polimēra slogošana, kas inducē agrīno sabrukšanu un ar to saistīto organisko vielu izšķīšanu no polimēra, var sekmēt baktēriju vairošanos ūdenī. Eksperimenti tiks turpināti, lai pārbaudītu arī šo hipotēzi.

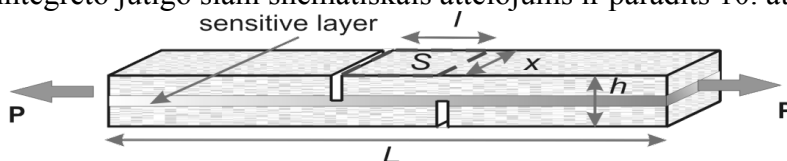
2. Polimēru kompozītu materiālu agrīnas sabrukšanas diagnostikas metožu izstrāde: agrīnas sabrukšanas vizuālās atpazīšanas diagnostikas metode, izmantojot ar sabrukšanu inducēto nokrāsošanu.

Izstrādāta metode kompozītu materiālu agrīnas sabrukšanas vizuālās atpazīšanas diagnostikas metode, izmantojot ar sabrukšanu inducēto nokrāsošanu.

Atskaides periodā tika sasniegti sekojošie rezultāti:

Lai izstrādātu polimēru kompozītu materiālu virsmu agrīnas sabrukšanas diagnostikas metodi, izmantojot ar sabrukšanu inducēto nokrāsošanu, tika veikti sekojošie eksperimenti.

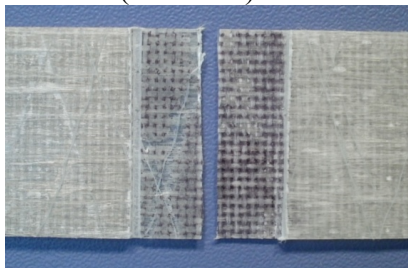
Kompozītmateriālā tā izgatavošanas laikā tika integrēts uz mehānisko slodzi jutīgais slānis ar vizuālās indikācijas iespējām. Jutīgais slānis bija izgatavots no stikla šķiedru auduma. Uz auduma virsmas tika izvietotas mikrokapsulas ar iekapsulētu krāsvielu un krāsas attīstītāju. Sagatavotie paraugi tika izmēģināti stiepes un spiedes testos. Parauga ar integrēto jutīgo slāni shematiskais attēlojums ir parādīts 10. attēlā.



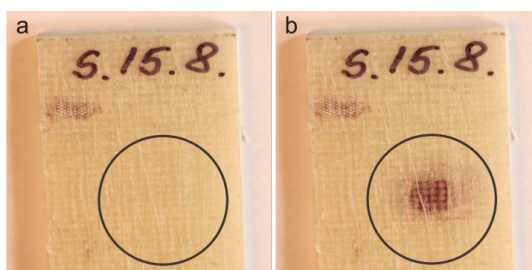
10.attēls. Kompozītmateriāla parauga ar integrēto jutīgo slāni shematiskais attēlojums stiepes

mērījumiem.

Veicot stiepes eksperimentus, materiāla sabrukšanas vietā tika novērota krāsas izmaiņa laikā (11. attēls). Spiedes slogošanā, kas neizraisīja kompozīta sabrukšanu, arī tika novērota vizuālā atsauksme (12. attēls).



11. attēls. Kompozītmateriāls ar integrēto jutīgo slāni pēc sabrukšanas stiepē.



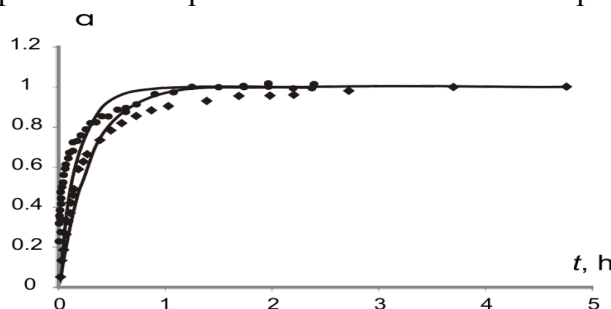
12. attēls. Kompozītmateriāls ar integrēto jutīgo slāni (a) pirms pieliktas slodzes un (b) pēc spiedes.

Pēc abiem slogošanas testiem tika veikta vizuālās atsauksmes izmaiņu fotoreģistrācija laikā. Gan pēc stiepes gan pēc spiedes eksperimentiem pirmās minūtes laikā paraugi tika fotografēti ar laika intervālu 5 s, bet turpmāk ik pēc 10 min. Tika noteikta sakarība starp vizuālās atsauksmes spilgtumu α un laiku t pēc noslogošanas:

$$\alpha = 1 - \exp(-k_1 t)$$

k_1 - konstante, kuru nosaka no eksperimenta.

Pēc eksperimenta datiem tika noteikts, ka maksimālo vizuālo atsauksmi uz pielikto slodzi var novērot 2-3 stundu laikā pēc noslogošanas, atkarībā no iedarbības veida uz materiālu (13. attēls). Ir noteiktas konstantas k_1 , kas ļauj prognozēt vizuālas atsauksmes izmaiņu pie istabas temperatūras. Darba rezultāti tika publicēti ^{4,5}.



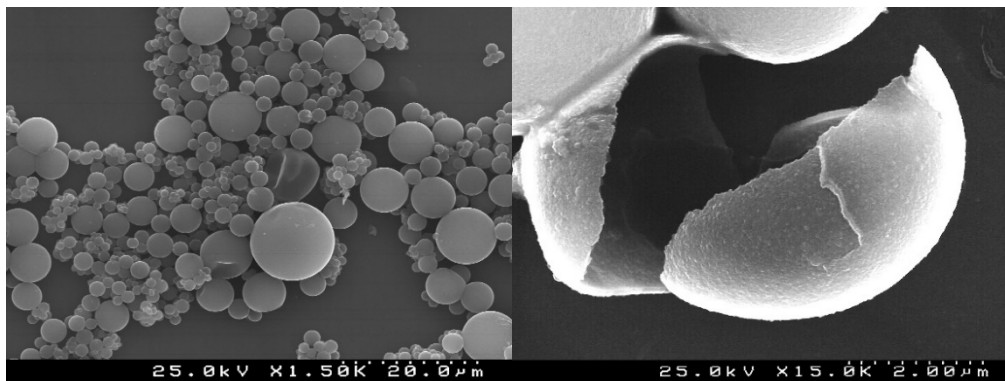
13.attēls. Vizuālā spilgtuma izmaiņa α atkarībā no reakcijas laika t (♦) pēc stiepes eksperimentiem, paraugu slogojot līdz sagraušanai; (●) pēc spiedes eksperimentiem, paraugu

⁴O. Bulderberga, A. Aniskevich, S. Vidinejevs. A glass-fiber-reinforced composite with a damage indication function. Mechanics of Composite Materials, 2016, Vol. 52, pp.155-162.

⁵D. Zeleniakiene, V. Leisis, P. Griskevicius, O. Bulderberga, A. Aniskevich. A Numerical Simulation of Mechanical Properties of Smart Polymer Composite with Microcapsules for Damage Sensing Applications. Proceedings of 17th European Conference on Composite Materials (ECCM17), 2016, pp. 1-8, ISBN 978-3-00-053387-7.

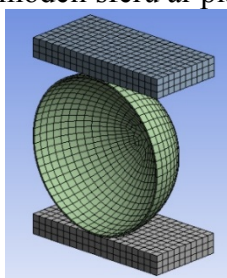
slogojot, nerasniedzot sagraušanu; (◆,●) – eksperimentālie punkti, (—) – aproksimācija ar vienādojumu (1).

Lai noteiktu kompozītmateriāla ar jutīgo slāni īpašības ir nepieciešams novērtēt mikrokapsulu īpašības – izmēru, apvalka materiāla biezumu, mehāniskas īpašības. Ar SEM metodi noteiktais mikrokapsulu diametrs sastādīja no 0.7 līdz 12 μm, mikrokapsulas apvalka biezums – 0.1 μm (14. attēls). AFM eksperimentos tika veikts mikrokapsulu stingruma novērtējums - 36 ± 3 GPa.



14. attēls. Mikrokapsulu skenējošās elektronu mikroskopijas attēli.

Pielietojot galīgo elementu metodi, uzsākta mikrokapsulu mehānisko īpašību modelēšana, pieņemot par paraugmodeli sfēru ar plāno čaulu (15. attēls).



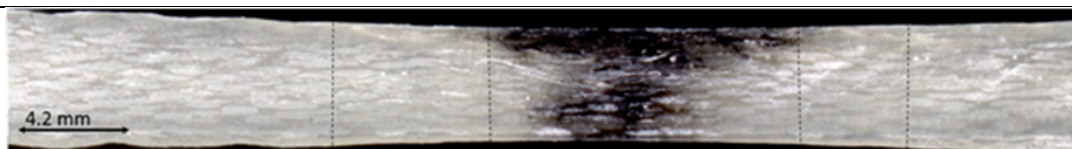
15. attēls. Paraugmodelis starp divām plaknēm pirms spiedes eksperimenta.

Matemātiskā modeļa tālāka izstrāde un tā verifikācija ir plānotā nākamajā darba posmā.

Kompozīta materiāla agrīnās sabrukšanas diagnostikai, sevišķi sabrukšanas lokalizācijas atpazīšanai, tika arī izmēģināta elektrovadāmības kontrole⁶, integrējot materiālā elektrovadošās oglekļa nanocaurules. Tāda kompozīta virsmas sabrukšanas agrīnas diagnostikas iespēja tika demonstrēta 1. uzdevumā.

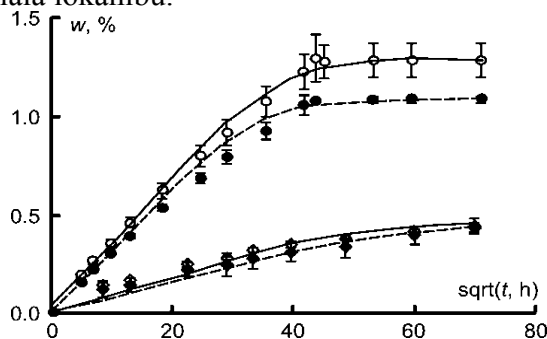
Kompozīts tika izgatavots uz stikla šķiedru auduma un ar oglekļa nanocaurulēm modificētā polimēra saistvielas pamata. Darba gaitā tika izstrādāta jauna metode saistvielas ievadīšanai nepārtrauktā audumā. Metode realizējas ar šķidro sveķu orientēto iespiešanu tekstila sagatavēs. Sveķu orientēto injekciju kopums pēc sacietēšanas izveido cietu nepārtrauktu apgabalu visā sagataves biezumā (16. attēls). Ievadot sveķos elektrovadošus elementus, ir iespējams izveidot nepieciešama izmēra apgabalus ar papildus funkcionālām iespējām – ar iespiešanu radītās vadošās zonas kompozītā izveido sensoru tīklu. Eksploatācijas laikā būs iespējams kontrolēt katra sensora elektrovadāmību. Kompozīta sabrukšanas vietā elektrovadāmība būs izjaukta, tādā veidā būs iespējams lokalizēt materiāla sabrukšanas vietu.

⁶D.S. Ivanov, Y.M. Le Chain, S. Arafati, A. Dattin, S.G. Ivanov, A. Aniskevich. Novel method for functionalising and patterning textile composites: liquid resin print. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2016, Vol. 84, p.175-185(SNIP 2015 2.055).



16. attēls. Stikla šķiedru kompozīta šķērs griezuma skenējums nanomodificētās saistvielas injekcijas.

Tika izpētīta ar elektrovadošām oglekļa nanocaurulēm modificētās epoksīda saistvielas un oglekļa šķiedru kompozīta izturība pret mitruma ietekmi⁷. Jo tieši mitrums ir apkārtējas vides agresīvais faktors pret polimēriem. 17. attēlā ir ilustrēts mitruma sorbcijas process. Grafikā ir parādīts pētīto materiālu relatīvais mitrumsaturs (w , %) atkarībā no kvadrātsaknes no laika (t), stundās. Mitrumsaturs mērīts ar sorbcijas metodi atmosfērā ar relatīvo mitrumu 98%. Tika konstatēts, ka pievienotās mitruma necaurlaidīgas nanocaurules palēnina mitruma difūziju gan epoksīda sveķos gan oglekļa šķiedru kompozītā (13. attēls). Nanocaurules ar augsto stingumu un stiprību uzlaboja materiāla lokanību.



17. attēls. Dažādu materiālu spēja uzņemt mitrumu: (○) epoksīda sveķi, (●) epoksīda sveķi ar nanocaurulēm; (◇) ar oglekļa šķiedru pastiprināts kompozīts; (◆) ar oglekļa šķiedru pastiprināts kompozīts ar nanocaurulēm modificēto epoksīda sveķi.

Pirmoreiz tika konstatēts, kā pievienojot materiālā mitruma necaurlaidīgas stingras nanocaurules, tika samazināta mitruma absorbcija materiālā. Nanocauruļu ievadīšana kompozīta saistvielā samazina mitruma sorbciju materiālā, līdz ar to materiālam uzlabojas mehāniskās īpašības un pieaug ilgturība.

2.4. Projekta Nr. 5 izvirzīto uzdevumu izpildes rezultāti

(Novērtē, kādā mērā ir sasniegti plānotie mērķi un uzdevumi. Raksturo rezultātu zinātnisko un praktisko nozīmību, kā arī rezultātu praktisko lietojumu (lietišķiem pētījumiem). Raksturo problēmas, to iespējamās risinājumus, turpmākā darba virzienus. Kopējais saturiskais izklāsts nepārsniedz četras A4 lapas)

⁷T. Glaskova-Kuzmina, A. Aniskevich, A. Martone, M. Giordano, M. Zarrelli. Effect of moisture on elastic and viscoelastic properties of epoxy and epoxy-based carbon fibre reinforced plastic filled with multiwall carbon nanotubes. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2016, Vol. 90, pp.522-527 (SNIP 2015 2.055).

Projekta posma plānotie uzdevumi tika sasniegti, ir sasniegta tehnoloģiskā un metodoloģiskā gatavība 4. posma pētījumiem.

Sasniegto rezultātu zinātniskā nozīmība:

- **Pirmoreiz** tika izstrādāta polimēru kompozītu materiālu virsmas agrīnas sabrukšanas diagnostikas metode, izmantojot *in situ* elektronu emisijas spektroskopiju (nodevums). Metode balstās uz piesliekšņa elektronu emisijas detektēšanu materiāla slogošanas laikā. Metodes izmantošana ļaus kontrolēt materiāla virsmas nanoslāņa sabrukšanas sākumu, kad sāk veidoties mikro/nano plaisas.
- Izmantojot *in situ* elektronu emisijas spektroskopijas metodi, **pirmoreiz**:
 - tika noteikts, ka nanoobjektu (oglekļa nanocauruļu) pievienošana epoksīda kompozītmateriālam maina kompozītmateriāla piesliekšņa fotoemisijas elektronu strāvas kinētiku, saistītu ar slogošanu;
 - tika novērotas smalkas elektronu emisijas zāģveida svārstības, kas ir saistītas ar atomu/molekulāro saišu sabrukšanu/restrukturizāciju kompozītmateriāla virsmas slānī ar biezumu <100 nm. Smalkā strāvas kinētikas struktūra sāk parādīties, ja materiāla deformācija ir ~0.1 %, kas sastāda ≤10 % no kvazielasstīgās deformācijas.
 - tika noteikts, ka emisijas strāvas kinētika atspoguļo kompozītmateriāla elastības moduli;
- Strādājot *in vitro* eksperimentus, **pirmoreiz** tika parādīts, ka dzeramā ūdens polimērcauruļu sienīņu („high-density polyethelene”) molekulāro saišu sabrukšanas rezultātā ūdenī vairojas *E. coli* baktērijas. Veiktie eksperimenti ļauj paredzēt, ka polimēra agrīna sabrukšana var sekmēt baktēriju vairošanos ūdenī.
- Tika izstrādāta polimēru kompozītu materiālu virsmu agrīnas sabrukšanas diagnostikas metode, izmantojot ar sabrukšanu inducēto nokrāsošanu (nodevums). Metode **pirmoreiz** apliecina iespēju vizualizēt pārslogotus apgabalus uz kompozīta virsmas. Metodes sasniegšanai **pirmoreiz**:
 - tika izstrādāti jutīgie slāņi, kuros notiek ar sabrukšanu inducētā nokrāsošana;
 - tika veikta jutīgā slāņa integrēšana kompozītmateriālā un/vai pievienošana materiāla virsmai;
 - tika veikta jutīga slāņa eksperimentālā aprobācija pie dažādiem noslogošanas veidiem (stiepē, spiedē);
 - tika pārbaudīta jutīga slāņa ietekme uz kompozītmateriāla mehāniskām īpašībām (salīdzinātās mehāniskās īpašībās kompozītam bez/ar integrētu jutīgo slāni);
 - tika parādīta iespēja izveidot kompozītā sensoru tīklu, ievadot elektrovadošas nanocaurules, kas kalpo par jutīgiem elementiem sabrukšanas lokalizācijas detektēšanai.

Sasniegto rezultātu praktiskā nozīmība:

- Polimēru kompozītu materiālu virsmu agrīnas sabrukšanas diagnostikas metode, izmantojot *in situ* elektronu emisijas spektroskopiju, dod iespēju bezkontakta veidā analizēt *in situ* polimēru kompozītu materiālu sabrukšanas sākumu nano virsmas slānī. Tas ir nepieciešams materiālu sabrukšanas prognozēšanai un materiālu kvalitātes (drošums, bioloģiskā aktivitāte un tml) novērtēšanai.

- Tika izstrādāta polimēru kompozītu materiālu agrīnas sabrukšanas diagnostikas metode, kas ļauj izveidot kompozītu ar integrēto funkciju vizuāli detektēt materiāla mehānisko bojājumu virs noteiktas slodzes, atbilstoši ekspluatācijas prasībām. Metode ir principiāli jauns risinājums polimēru kompozītu drošības kontrolē un ļaus paaugstināt konstrukcijas drošību ekspluatācijas laikā, vienkāršot konstrukcijas tehniskā stāvokļa kontroli un samazinās laiku, kas nepieciešams lielo platību pārbaudei.

Sasniegtie 3. posma rezultāti ļaus veikt polimēru un polimeru kompozītmateriālu virsmas agrīnas sabrukšanas diagnostiku, kas ir paredzēts projekta 4. posmā. Rezultāti tiks prezentēti un apspriesti ar potenciāliem rūpniecības partneriem ar praktiskas izmantošanas nolūkiem mašīnu un konstrukciju ražošanā, tehnoloģiskās kontroles nodrošināšanā un jaunu materiālu ražošanā.

4. posma uzdevumi:

1.uzdevums. Iztalīzēt polimēru kompozītu materiālu virsmu agrīno sabrukšanas diagnostikas metožu pielietojumu iespējas uzņēmumos – mašīnu un konstrukciju ražošanā.

- Tīks izstrādātas rekomendācijas par diagnostikas metožu pielietojumu mašīnu un konstrukciju ražošanā (Nodevums).

2.uzdevums. Iztalīzēt polimēru kompozītu materiālu virsmu agrīno sabrukšanas diagnostikas metožu pielietojumu iespējas uzņēmumos – dzeramā ūdens cauruļu ražošanā.

- Tīks izstrādātas rekomendācijas par diagnostikas metožu pielietojumu dzeramā ūdens cauruļu ražošanā (Nodevums).

Turpmākā darba virzieni:

- Izstrādātās agrīnās diagnostikas metodes tiks aprobētās, ņemot vērā uzņēmumu, kas nodarbojas ar kompozītmateriālu testēšanu un polimērcauruļu ražošanu, mērķus.
- Elektronu spektroskopijas agrīnas diagnostikas metode papildus tiks aprobēta:
 - o izmantojot kompozītmateriālus ar uzlādētām SiO₂ daļiņām,
 - o izmantojot stiklašķiedras un epoksīda sveķu kompozītmateriālu.
- Tīks noskaidrota ūdensapgādes tīklā esošo baktēriju un hlora ietekme uz polimērcauruļu agrīno sabrukšanu.
- Tīks izveidots un verificēts mikrokapsulu mehāniskās uzvedības matemātiskais modelis.

2.6. Projekta Nr. 5 rezultatīvie rādītāji

(Norāda pārskata periodā plānotos un sasniegtos rezultatīvos rādītājus. Informāciju atspoguļo tabulā unpielikumā)

Rezultatīvais rādītājs	Rezultāti					
	plānots	sasniegts				
	2014.– 2017. g.	gads				
		2014	2015	2016	T.sk. iepriekšējais periods	2017

Zinātniskie rezultatīvie rādītāji						
1. Zinātnisko publikāciju skaits:	5	0	0	4	4	
oriģinālo zinātnisko rakstu	2	0	0	2	2	
oriģinālo zinātnisko rakstu skaits <i>ERIH</i> (A un B) datubāzē iekļautajos žurnālos vai konferenču rakstu krājumos	3	0	0	2	2	
recenzētu zinātnisku monogrāfiju skaits	0	0	0	0	0	
2. Programmas ietvaros aizstāvēto darbu skaits:	3	0	5	2	7	
promocijas darbu skaits	1	0	0	0	0	
maģistra darbu skaits	2	0	2	1	3	
bakalauru darbu skaits	0	0	3	1	4	
1. Programmas gaitas un rezultātu popularizēšanas interaktīvie pasākumi, kuru mērķu grupās iekļauti arī izglītojamie, skaits:	10	0	9	4	13	
konferences	3	0	4	4	8	
semināri	3	0	1	0	1	
rīkoti semināri	3	0	4	1	5	
populārzinātniskas publikācijas	1	0	0	0	0	
izstādes, demonstrācijas	0	0	0	0	0	
betona olimpiāde	0	0	0	0	0	
2. Internēta mājas lapu populārie ziņojumi	3	0	3	1	4	
1. Zinātniskajai institūcijai programmas ietvaros piesaistītā privātā finansējuma apjoms, t. sk.:	0	0	0	0	0	
1.1. privātā sektora līdzfinansējums programmā iekļauto projektu īstenošanai	0	0	0	0	0	
1.2. ieņēmumi no programmas ietvaros radītā intelektuālā īpašuma komercializēšanas (rūpnieciskā īpašuma tiesību atsavināšana, licencēšana, izņēmuma tiesību vai lietošanas tiesību piešķiršana par atlīdzību)	0	0	0	0	0	
1.3. ieņēmumi no līgumdarbiem, kas balstās uz programmas ietvaros radītajiem rezultātiem un zinātnības	0	0	0	0	0	
2. Programmas ietvaros pieteikto, reģistrēto un spēkā uzturēto patentu vai augu šķirņu skaits:	1	0	0	0	0	
Latvijas teritorijā	1	0	0	0	0	
ārpus Latvijas	0	0	0	0	0	

3. Programmas ietvaros izstrādāto jauno tehnoloģiju, metožu, prototipu vai pakalpojumu skaits, kas aprobēti uzņēmumos	2	0	0	2	2	
4. Ieviešanai nodoto jauno tehnoloģiju, metožu, prototipu, produktu vai pakalpojumu skaits (noslēgtie līgumi par intelektuālā īpašuma nodošanu)	0	0	0	0	0	
5. Programmas ietvaros izstrādāto jauno rekomendāciju skaits (komplekts)	0	0	0	0	0	

* Norāda pēc programmas īstenošanas.

Projekta Nr.5 vadītājs _____
(paraksts¹)

/Jurijs Dehtjars/
(vārds, uzvārds)
(datums¹)

Zinātniskās institūcijas vadītājs _____
(paraksts¹)

(vārds, uzvārds)
(datums¹)

Piezīme. ¹ Dokumenta rekvizītus "paraksts" un "datums" neaizpilda, ja dokuments ir sagatavots atbilstoši normatīvajiem aktiem par elektronisko dokumentu noformēšanu.

Izglītības un zinātnes ministre

Ina Druvieta

5. projekta aktivitāšu izpildes laika grafiks

	2014		2015				2016				2017			
	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV
1. Pētījumu metožu izstrāde polimēru kompozītu materiālu virsmu agrīnas sabrukšanas diagnostikai	X	X	X	X	X	X								
1.1. ūdens mikroorganismu ietekmes uz materiālu agrīno sabrukšanu pētījumu metode	X	X	X	X	X	X								
1.2. agrīnas sabrukšanas vizuālās atpazīšanas metode, izmantojot ar sabrukšanu inducēto nokrāsošanu	X	X	X	X	X	X								
1.3. pētījumu metode polimēru kompozītu materiālu virsmu agrīnas sabrukšanas diagnostikas izstrādei, izmantojot <i>in situ</i> elektronu emisijas spektroskopiju (nodevums)						X								
1.4. pētījumu metode polimēru kompozītu materiālu virsmu agrīnas sabrukšanas diagnostikas izstrādei, izmantojot ar sabrukšanu inducēto nokrāsošanu (nodevums)						X								
2. Polimēru kompozītu materiālu agrīnas sabrukšanas diagnostikas metožu izstrāde							X	X	X	X				
2.1. agrīnas sabrukšanas diagnostikas metode, izmantojot <i>in situ</i> elektronu emisijas spektroskopiju							X	X	X	X				
2.2. agrīnas sabrukšanas diagnostikas metode, novērtējot ūdens mikroorganismu ietekmi							X	X	X	X				
2.3. agrīnas sabrukšanas vizuālās atpazīšanas diagnostikas metode, izmantojot ar sabrukšanu inducēto nokrāsošanu							X	X	X	X				
2.4. polimēru kompozītu materiālu virsmu agrīnas sabrukšanas diagnostikas metode, izmantojot <i>in situ</i> elektronu emisijas spektroskopiju (nodevums)										X				
2.5. polimēru kompozītu materiālu virsmu agrīnas sabrukšanas diagnostikas metode, izmantojot ar sabrukšanu inducēto nokrāsošanu										X				

[illegible]