08

Влияние изгиба на электропроводность пленок полимерных нанокомпозитов с одностенными углеродными нанотрубками

© С.В. Васин[1], В.А. Сергеев[1,2]

[1] Ульяновский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Ульяновск, Россия
[2] Ульяновский государственный технический университет, Ульяновск, Россия

E-mail: svasin@ulireran.ru

Поступила в Редакцию 30 апреля 2024 г.
В окончательной редакции 28 октября 2024 г.
Принята к публикации 30 октября 2024 г.

Представлены результаты экспериментального исследования влияния механического изгиба на проводимость полимерных нанокомпозитных пленок поливинилового спирта (ПВС) и полиметилметакрилата (ПММА) с добавлением одностенных углеродных нанотрубок (УНТ). Показано, что с увеличением изгиба (уменьшением радиуса кривизны) сопротивление пленок возрастает до 20% от исходных значений при изменении радиуса кривизны до 14 mm. При этом зависимость изменения сопротивления пленок от изгиба не линейна. Максимальное изменение сопротивления при изгибе наблюдается в пленках нанокомпозитов с массовой концентрацией УНТ 0.5%. Полученные результаты могут быть использованы при разработке датчиков изгиба или деформации, характеризующихся простым изготовлением с применением доступных материалов, технологических приемов и оборудования.

Ключевые слова: тонкие пленки, полимеры, гибкие датчики, деформации.

DOI: 10.61011/FTT.2024.12.59570.6544PA

1. Введение

Гибкие датчики в настоящее время являются предметом активного исследования и широко используются во многих областях, таких как медицина, зоотехника, робототехника, интерфейс человек–машина, контроль состояния зданий и сооружений и т. д. Примером таких датчиков могут служить датчики температуры, влажности [1], тензодатчики, способные обнаруживать движение тела, тактильные датчики, позволяющие контролировать трехосное перемещение/манипулирование объектами, а также датчики приближения, предотвращающие возможные столкновения людей или роботов с неизвестными препятствиями [2]. Традиционные датчики, как правило, изготавливающиеся на основе металлов и полупроводников, хорошо проработаны технологически и доступны на рынке. Однако такие датчики, как правило, имеют ограниченный диапазон допустимых деформаций, что ограничивает их практическое применение, особенно в так называемых носимых технологиях. Перспективной альтернативой таким датчикам могут стать гибкие датчики, созданные на основе полимерных композитов с углеродными нанотрубками (УНТ) [3,4].

Известно, что свойства таких нанокомпозитов определяются как свойствами УНТ, так и характером их распределения и ориентацией в полимерной матрице, однако связь свойств нанокомпозитов с указанными свойствами УНТ остается недостаточно изученной. В свою очередь, немаловажную роль играет также выбор материала полимерной матрицы с нужными механическими свойствами, способного выдерживать многочисленные циклы различных деформационных воздействий в процессе эксплуатации [5].

В настоящей работе исследовалось влияние изгиба на электропроводность пленок полимерных композитов на основе ПВС и ПММА с включением УНТ.

2. Эксперимент

Использовались одностенные УНТ торговой марки Tuball™. Диаметр УНТ, по данным производителя, составляет 1.6 ± 0.4 nm, длина $\geq 5\,\mu$m. Трубки очищались от металлических примесей с помощью их обработки в 2M-растворе соляной кислоты (HCl) при температуре 80°C в течение 24 h. Для функционализации УНТ прививкой полярных карбоксильных групп (COOH) трубки обрабатывались в смеси концентрированных серной (H_2SO_4) и азотной (HNO_3) кислот в объемном соотношении (3 : 1) при постоянном перемешивании при 90°C в течение 70 min.

Пленки композита на основе ПВС получали из водного раствора ПВС [6]. УНТ диспергировали в деионизированной воде в требуемом соотношении путем ультразвукового перемешивания (ультразвуковой диспергатор УЗД2-0,1/22, частота 22 kHz). Для улучшения совместимости УНТ с полимерной матрицей была использована дополнительная нековалентная функционализация: перед диспергированием УНТ в воду добавляли 0.1% додецилсульфата натрия. Затем оба раствора смешивали в пропорции, необходимой для получения заданной

концентрации УНТ от массы ПВС, перемешивали на магнитной мешалке в течение 30 min и охлаждали. Необходимое количество раствора разливали в чашки Петри и сушили при комнатной температуре в течение 48 h.

Пленки композита на основе ПММА получали из раствора ПММА в толуоле с концентрациями 0.1–0.25 g/ml [7]. Путем ультразвукового перемешивания готовились суспензии УНТ в четыреххлористом углероде. Для получения образцов с различным содержанием УНТ в растворы ПММА вводили необходимые объемы суспензии УНТ в четыреххлористом углероде и проводили механическое перемешивание в течение 2 min. Необходимое количество раствора также разливали в чашки Петри и выдерживались при комнатной температуре до полного испарения растворителя (обычно не более 1 h).

Из полученных пленок вырезались образцы размером 3×1 cm, на края которых методом термического испарения в вакууме наносились алюминиевые контакты для измерения проводимости пленок на постоянном и переменном (в диапазоне частот 20 Hz–15 MHz) электрическом сигнале. Для измерения проводимости на постоянном токе использовались программируемый источник питания APS-7313 (Актаком) и пикоамперметр А2-4 (МНИПИ) (максимальная погрешность измерения 0.5%). Измерение проводимости на переменном сигнале проводилось с помощью измерителей Е7-20 (МНИПИ) и Е7-29 (МНИПИ) (базовая погрешность 0.2%).

Для изгиба с радиусом заданной кривизны образцы пленочных структур фиксировались между двумя стойками на гибком металлическом основании с помощью двухстороннего скотча 3M 4905 толщиной 0.5 mm. Одна из стоек смещалась с помощью микрометрического винта с минимальный шагом 0.1 mm, сжимая и изгибая основание вместе с размещенным на нем образцом. Кривизна образца в его центре является однозначной функцией расстояния между его концами [8].

3. Результаты

На рис. 1 представлены зависимости изменения сопротивления образцов нанокомпозита ПВС/УНТ с различной концентрацией УНТ от смещения конца образца (изгиба). Максимальную чувствительность к изгибу демонстрируют пленки с 0.5% содержанием УНТ. Проводимость уменьшается (сопротивление растет) с увеличением изгиба образца (уменьшением радиуса кривизны) на величину до 20% от исходной вплоть до значения радиуса кривизны 14 mm, соответствующего смещению свободного конца образца на 13 mm. При этом видно, что зависимость изменения сопротивления пленок от изгиба не линейна. Пленки с концентрацией УНТ 0.25, 1 и 2% обладают заметно меньшей чувствительностью к изгибу. Стоит отметить, что несмотря на практически вдвое меньшую чувствительность к изгибу образцов с концентрацией УНТ 1%, при такой концентрации абсолютное значение сопротивления на 2 порядка превосходит сопротивление образцов с концентрацией УНТ 0.5%

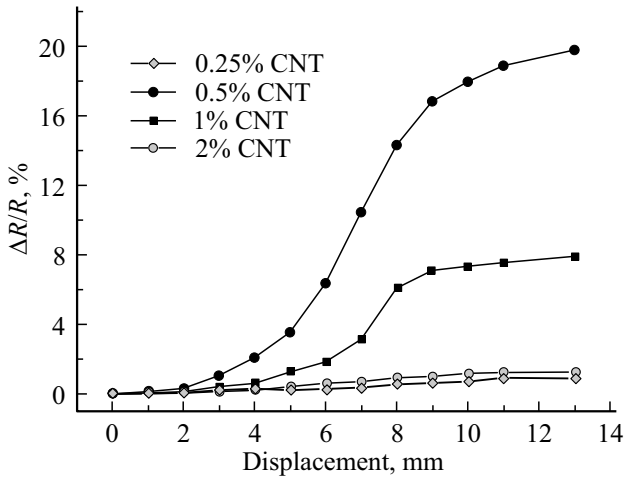


Рис. 1. Зависимость изменения сопротивления пленок ПВС/УНТ на постоянном токе от смещения конца образца (значения сопротивления до изгиба: 0.25% — 162 MΩ, 0.5% — 18.5 MΩ, 1% — 360 kΩ, 2% — 45 kΩ).

($\sim 10^5\,\Omega$ против $\sim 10^7\,\Omega$). Это позволяет проводить измерения тока в более „комфортных“ диапазонах, с меньшим уровнем шумов и помех.

При использовании комбинации ПММА/УНТ качественный вид зависимостей при измерении на постоянном токе аналогичен композиту ПВС/УНТ. Основное отличие заключается в более сложной процедуре диспергирования УНТ в матрицу ПММА и большей склонности УНТ к образованию агломераций в растворе ПММА, что затрудняет получение образцов с относительно высокой концентрацией равномерно распределенных УНТ.

Зависимость чувствительности проводимости на постоянном токе к изгибу от концентрации УНТ, по-видимому, обусловлена прыжковым механизмом переноса тока. При больших концентрациях среднее расстояние между соседними УНТ мало либо отсутствует, и вносимая изгибом деформация матрицы практически не оказывает влияния на сформировавшиеся перколяционные цепочки переноса тока. В случае с малыми концентрациями УНТ, вносимое деформацией матрицы изменение расстояния между соседними УНТ значительно меньше исходного расстояния и слабо влияет на туннельный ток.

На рис. 2 представлено абсолютное изменение проводимости пленок ПММА/УНТ, измеренной на частоте тестового сигнала 50 kHz в зависимости от изгиба образца. Видно, что при измерении на переменном сигнале, проводимости при изгибе образца изменяется более чем на 3 порядка, причем для меньшей концентрации УНТ это изменение существенно больше. Однако в этом случае основными факторами, влияющим на получаемый результат, становятся геометрические параметры образца (и их изменение в процессе изгиба), а также частота измерительного сигнала.

На рис. 3 в качестве примера показаны результаты изменения сопротивления образца ПВС/УНТ с

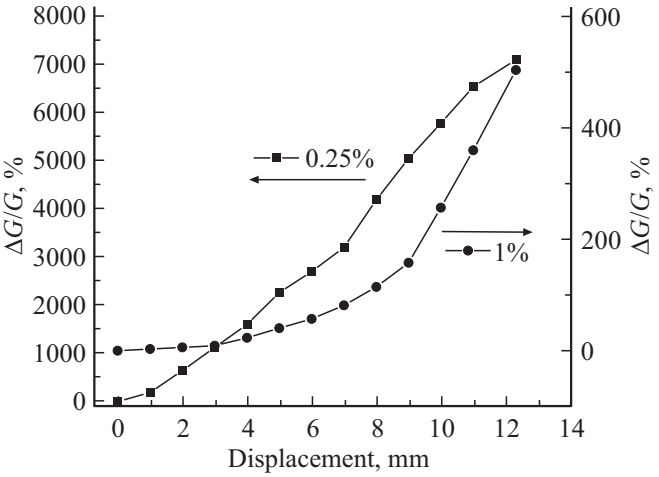


Рис. 2. Зависимость изменения проводимости пленок ПММА/УНТ на частоте 50 kHz от смещения конца образца (значения проводимости до изгиба: 0.25% — $9.4 \cdot 10^{-10}$ S, 1% — $6.3 \cdot 10^{-7}$ S).

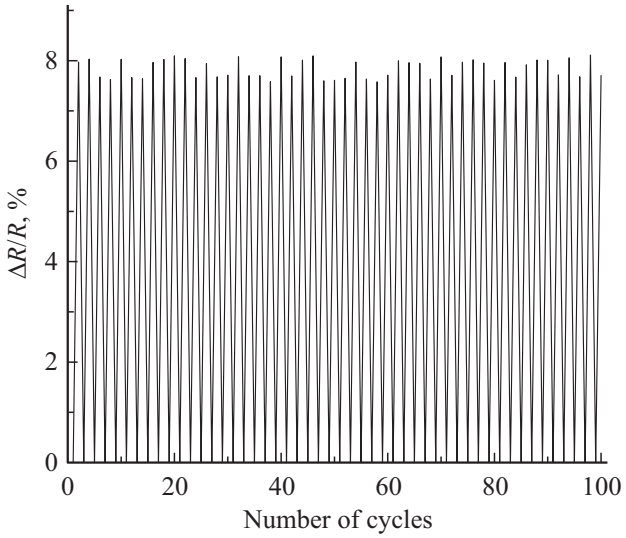


Рис. 3. Зависимость изменения сопротивления пленок ПВС/УНТ с концентрацией УНТ 1% на постоянном токе от количества циклов изгиба–выпрямления образца до радиуса 14 mm.

концентрацией УНТ 1% при многократных циклах изгиба–выпрямления. Разброс измеренного сопротивления при этом лежит в пределах 5%. Аналогичное поведение характерно и для пленок ПММА/УНТ, что говорит о хороших механических свойствах обоих полимеров.

4. Заключение

В результате экспериментального исследования влияния механического изгиба на проводимость полимерных нанокомпозитных пленок ПВС и ПММА с добавлением УНТ показано, что с увеличением изгиба (уменьшением радиуса кривизны) сопротивление пленок растет на величину до 20% от исходной вплоть до значения радиуса кривизны 14 mm. При этом зависимость изменения сопротивления пленок от изгиба не линейна. Максимальная чувствительность к изгибу наблюдается в образцах с концентрацией УНТ 0.5%.

При измерении на переменном сигнале, изменение проводимости при изгибе образца может достигать 3-х и более порядков, причем для меньшей концентрации УНТ это изменение существенно больше. Однако в этом случае основными факторами, влияющим на получаемый результат, становятся геометрические параметры образца (и их изменение в процессе изгиба), а также частота измерительного сигнала.

Исследование проводимости при многократных циклах изгиба–выпрямления показало хорошую стабильность и воспроизводимость результатов при использовании в качестве полимерной матрицы как ПВС, так и ПММА.

Полученные результаты могут быть использованы при разработке датчиков изгиба или деформации, характеризующихся простым изготовлением с применением доступных материалов, технологических приемов и оборудования.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] В.А. Сергеев, С.В. Васин, М.С. Ефимов. РЭНСИТ **15**, *1*, 13 (2023). [V.A. Sergeev, S.V. Vasin, M.S. Efimov. Radioelectron. Nanosyst. Inf. Technol. **15**, *1*, 13 (2023).]
[2] T. Dong, Y. Gu, T. Liu, M. Pecht. Sensors. Actuators A Phys. **326**, 112720 (2021).
[3] T. Yan, Y. Wu, W. Yi, Z. Pan. Sensors. Actuators A Phys. **327**, 112755 (2021).
[4] F. Khan, T. Mubashir, K. Ahmed, A. Mateen, S. Lee, T. Ahmed. Trans. Electr. Electron. Mater. **24**, *6*, 518 (2023).
[5] X. Wang, W. Guo, Y. Zhu, X. Liang, F. Wang, P. Peng. Appl. Sci. **8**, *11*, 2101 (2018).
[6] С.В. Васин, М.С. Ефимов, В.А. Сергеев. Письма в ЖТФ **46**, *12*, 26 (2020). [S.V. Vasin, M.S. Efimov, V.A. Sergeev. Tech. Phys. Lett. **46**, *6*, 595 (2020).]
[7] М.В. Бузаева, С.В. Васин, А.М. Низаметдинов, В.А. Сергеев. Наноэлектроника, нанофотоника и нелинейная физика: Доклады XVI Всероссийской конференции молодых ученых. Саратов (2021). С. 14.
[8] С.В. Васин, О.В. Иванов. Автоматизация процессов управления **1**, *47*, 101 (2017).

Редактор Е.В. Толстякова