

# Влияние изгиба на электропроводность пленок полимерных нанокompозитов с одностенными углеродными нанотрубками

© С.В. Васин<sup>1</sup>, В.А. Сергеев<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Ульяновский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Ульяновск, Россия

<sup>2</sup> 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 нанокompозитных 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 мм. При этом зависимость изменения сопротивления пленок от изгиба не линейна. Максимальное изменение сопротивления при изгибе наблюдается в пленках нанокompозитов 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, изготавливаются 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 нанокompозитов определяются как свойствами УНТ, так и характером их распределения и ориентацией в полимерной матрице, однако связь свойств нанокompозитов 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  $1.6 \pm 0.4$  nm, длина  $\geq 5$  μm. Трубки очищались от металлических примесей с помощью их обработки в 2М-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<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) и азотной (HNO<sub>3</sub>) 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.

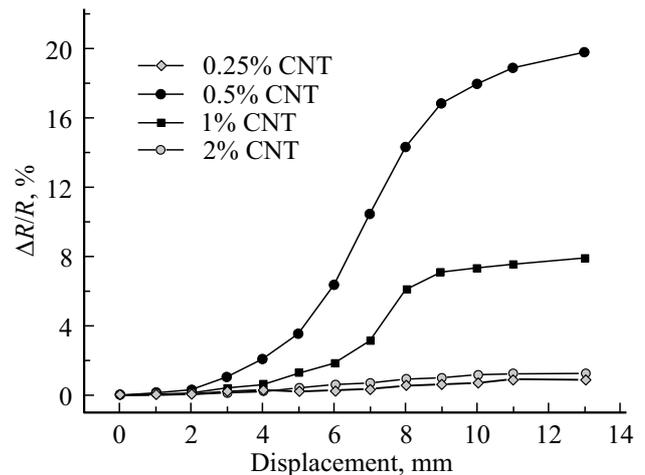
Пленки композита на основе ПММА получали из раствора ПММА в толуоле с концентрациями 0.1–0.25 g/ml [7]. Путем ультразвукового перемешивания готовились суспензии УНТ в четыреххлористом углероде. Для получения образцов с различным содержанием УНТ в растворы ПММА вводили необходимые объемы суспензии УНТ 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  $3 \times 1$  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 3М 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 нанокompозита 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).

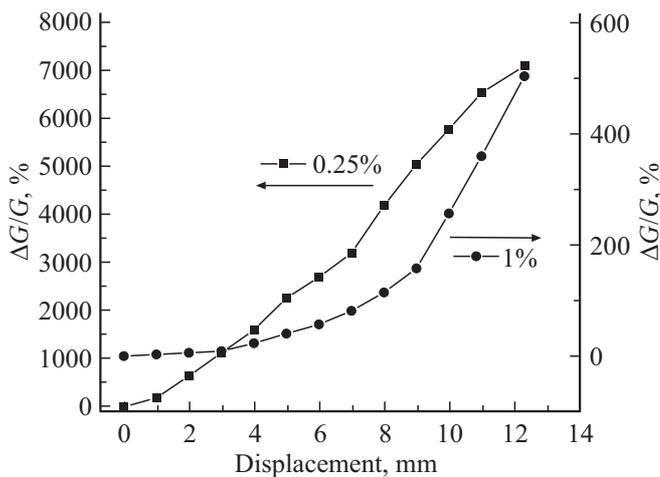
( $\sim 10^5 \Omega$  против  $\sim 10^7 \Omega$ ). Это позволяет проводить измерения тока в более „комфортных“ диапазонах, с меньшим уровнем шумов и помех.

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.

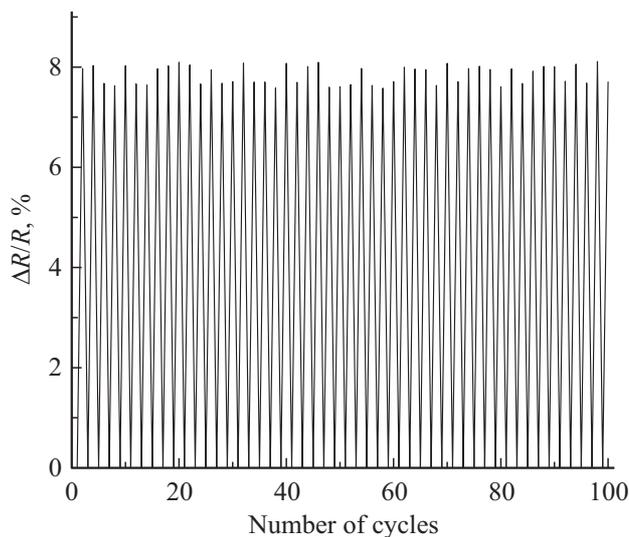
Зависимость чувствительности проводимости на постоянном токе к изгибу от концентрации УНТ, по видимому, обусловлена прыжковым механизмом переноса тока. При больших концентрациях среднее расстояние между соседними УНТ мало либо отсутствует, и вносимая изгибом деформация матрицы практически не оказывает 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 ПВХ/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 ПВХ 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 ПВХ, 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. Нанозлектроника, 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