14

Гибкие электропроводящие пленки на основе биосовместимого композитного материала

© Л.П. Ичкитидзе,[1,2] К.Д. Попович,[1,2] В.В. Сучкова,[1,2] Д.И. Рябкин,[1,2] S.S. Hosseini,[3] В.А. Петухов,[1] Д.В. Телышев,[1,2] С.В. Селищев,[1] А.Ю. Герасименко[1,2]

[1]Институт биомедицинских систем,
Национальный исследовательский университет „МИЭТ“,
124498 Зеленоград, Москва, Россия
[2]Институт бионических технологий и инжиниринга,
Первый МГМУ им. И.М. Сеченова,
119991 Москва, Россия
[3]Department of Biomedical Engineering, North Tehran Branch,
Islamic Azad University,
Tehran, Iran
e-mail: leo852@inbox.ru, ichkitidze_l_p@staff.sechenov.ru

Поступило в Редакцию 1 ноября 2024 г.
В окончательной редакции 1 ноября 2024 г.
Принято к публикации 1 ноября 2024 г.

Биосовместимые композитные материалы на основе углеродных нанотрубок, содержащихся в матрице, при деформации проявляют тензорезистивные свойства. Исследована возможность их использования в качестве прототипа тактильного датчика. Тактильно чувствительным элементом служили слои в составе матрицы микрокристаллической целлюлозы и наполнителя многостенных углеродных нанотрубок. Водная суспензия композитного материала наносилась на подложку (толщина $30\,\mu$m) из полиэтилена с последующим воздействием на образец лазерного излучения. Показано, что тензочувствительный элемент на основе тонких слоев композита (толщина $\leq 1\,\mu$m) проявляет свойства биполярного датчика деформации, а толстые слои (толщина $\geq 10\,\mu$m) — униполярного датчика деформации. Установлено, что тензорезистивные измерения позволяют фиксировать давление $\sim 0.2-20$ Pa, что соответствует порядку тактильной чувствительности человечески пальцев. Рассмотрена перспектива использования полученных результатов в гибкой электронике или для создания T-сенсоров и электронной кожи (e-skin).

Ключевые слова: тензочувствительный элемент, тактильный датчик, микрокристаллическая целлюлоза, многостенные углеродные нанотрубки.

DOI: 10.61011/JTF.2025.03.59872.285-24

Введение

Тактильное восприятие является важной функцией человеческой кожи, способствующей взаимодействию человека с окружающей средой. Человек может распознавать объект, с которым он контактирует, благодаря наличию в его коже специализированных тактильных рецепторов, которые реагируют на различные внешние раздражители, такие как давление, изгиб, растяжение, изменение температуры [1,2]. Тем не менее может наблюдаться нарушение тактильных ощущений после повреждения кожи или ношения перчаток, в результате чего появляются сложности с управлением телом и приложением силы, особенно при незначительных деформациях. Например, хирурги в основном нечувствительны к мягким биологическим тканям и кровеносным сосудам при надевании перчаток во время операции, а движения космонавтов затруднены после ношения скафандров. Электронная кожа (e-skin), которая обладает сверхчувствительной реакцией, имитирующей или превосходящей человеческую кожу, и способная преобразовывать крошечные внешние раздражители в электрические сигналы, является альтернативой для людей с ослабленной сенсорной чувствительностью [3]. Кроме того, внедрение тактильной обратной связи может значительно улучшить качество жизни людей с протезами, а роботизированные захватные механизмы в хирургических учреждениях могли бы быть оптимизированы способностью чувствовать при контакте. Поэтому в настоящее время разработка различных тактильных датчиков является актуальной задачей.

Важной особенностью гибких композитных материалов, содержащих углеродные нанотрубки (CNT), является приобретение тензорезистивного свойства при деформациях CNT в матрице полимеров и могут являться основой для создания датчиков деформации, в том числе тензочувствительных элементов в тактильных датчиках. Данный тип датчиков обладает некоторыми преимуществами. Во-первых, наличие исключительных механических и электрических свойств [4], которые обеспечивают чувствительность и прочную основу для датчиков. Во-вторых, они просты в изготовлении, экономичны, гибки, их физические параметры (твердость, упругость и др.) несложно регулируются в широком диапазоне [5].

Установлено, что CNT обладают особыми физико-химическими свойствами, благодаря которым материалы на их основе достигают более совершенных характеристик. Например, при добавлении CNT в матрицу хитозана в концентрации ≤ 3 wt.% удельная электропроводность матрицы увеличивается более чем на 10 порядков, и достигается низкий порог перколяции при ~ 0.5 wt.% CNT [6]. Кроме того, функционализация CNT различными биомолекулами, в особенности белками, значительно повышает их степень биосовместимости. Исследования демонстрируют практически полное отсутствие цитотоксичности CNT при их использовании в малых концентрациях [7–9]. При добавлении CNT в полимеры можно получить нанокомпозиты с высокой электропроводностью даже при минимальном содержании CNT, что делает их использование экономически оправданным [8–14]. При этом их способность образовывать перколяционные сети, способные к самовосстановлению после приложенной деформации, делают нанотрубки идеальными кандидатами для разработки на их основе высокоэффективных гибких (растяжение, изгиб) датчиков деформации [10,15]. Для обеспечения требуемой гибкости и растяжимости эффективно нанесение CNT на гибкие полимерные подложки, а для повышения безопасности применения возможна функционализация нанотрубок белками и биосовместимыми компонентами.

Следует отметить, что разработка и реализация тактильных датчиков представляет собой сложную задачу из-за необходимости точного измерения различных типов контактных сил, которые являются очень слабыми и могут быть ощущены только живыми существами. В частности, кончики пальцев и язык человека являются наиболее чувствительными, в этом случае минимальные тактильные ощущения находятся на уровне давления $1-2\,\mathrm{mg/mm^2}$ ($10-20$ Pa) [16]. Очевидно, что достижение такого порога чувствительности позволит создать чувствительные элементы для различных типов электронной кожи, гибкой электроники и инструментария, в том числе робототехники.

В настоящей работе исследовались слои композитного материала на основе биосовместимой микрокристаллической целлюлозы (MCC) и многостенных углеродных нанотрубок (MWCNT). Слои рассматривались как чувствительные элементы различных форм деформации, в частности, как тактильный чувствительный элемент (TSE). Описаны их параметры в режиме прототипа тактильного датчика деформации, а также возможное их использование.

1. Материалы, методики приготовления и измерения образцов

Были изготовлены и исследованы характеристики слоев из композитного материала в составе MCC и MWCNT на гибких подложках из пленки полиэтилена (PE — polyethylene).

1.1. Материалы

В экспериментах использовались следующие материалы.

1. MWCNT „Таунит МД“ фирмы ООО „НаноТехЦентр“, Россия [17], которые изготавливались методом CVD-синтеза, имели внешний диаметр $30-80$ nm, внутренний диаметр $10-20$ nm, длину $\geq 20\,\mu$m, удельную поверхность $\geq 200\,\mathrm{m^2/g}$, насыпную плотность $0.03-0.05\,\mathrm{g/cm^3}$ и термостабильность до $600\,^\circ$C. В работе MWCNT использовались в качестве наполнителя.

2. MCC ($(C_6H_{10}O_5)_n$, молекулярная масса 324.3) в виде лекарственного препарата фирмы „Эвалар“ [18], обычно применяемая для похудения, уменьшения аппетита, очищения организма, улучшения работы желудочно-кишечного тракта. Данный препарат содержит добавки (< 1 wt.%), которые после декантирования оставались на дне сосуда, а надосадочная часть суспензии MCC использовалась в качестве матрицы композитного материала, содержащей наполнитель MWCNT.

3. Пленка пищевая PE из первичного сырья использовалась в качестве подложки. Она имела толщину $30\,\mu$m. Этот материал обладает рядом полезных свойств: высокой прочностью в сочетании с отличной эластичностью, низким уровнем водопоглощения (не более 2 %), светопроницаемостью свыше 90 %, а также диэлектрическими свойствами. Пленка не способствует росту грибковых образований и не взаимодействует с живыми организмами, что делает ее безопасной для использования. Кроме того, она обладает длительным сроком службы.

1.2. Приготовление TSE в составе матрицы MCC и наполнителя MWCNT

До начала процесса приготовления образцов водные суспензии в составе 1) MCC, 2) MCC и MWCNT (MCC//MWCNT) тщательно перемешивались с помощью магнитной мешалки в течение 50 min, далее суспензия MCC//MWCNT диспергировалась мощным источником ультразвука (установка Qsonica Sonicator Q700). Одна суспензия содержала 2 wt.% MCC, а вторая 2 wt.% MCC и 0.8 wt.% MWCNT, остальная часть — дистиллированная вода.

Методом обрызгивания водная суспензия наносилась на гибкую подложку из коммерческого PE (толщина $d_0 \approx 30\,\mu$m). При этом подложки предварительно обрабатывались в различных органических растворах (спирт, ацетон) и ионно-плазменным пучком, что существенно повышало их гидрофильность. На квадратную форму подложки стороной 20 mm наносилась суспензия MCC//MWCNT. Одновременно нанесенный суспензионный слой подвергался лазерному облучению до образования на подложке высушенного слоя MCC//MWCNT. Лазерное излучение характеризовалось следующими параметрами: режим непрерывный, длина волны 970 nm, мощность облучения $0.003\,\mathrm{W/mm^2}$, время облучения $20-150$ s. После завершения процесса приготовления подложка вместе с нанесенным слоем разрезалась на

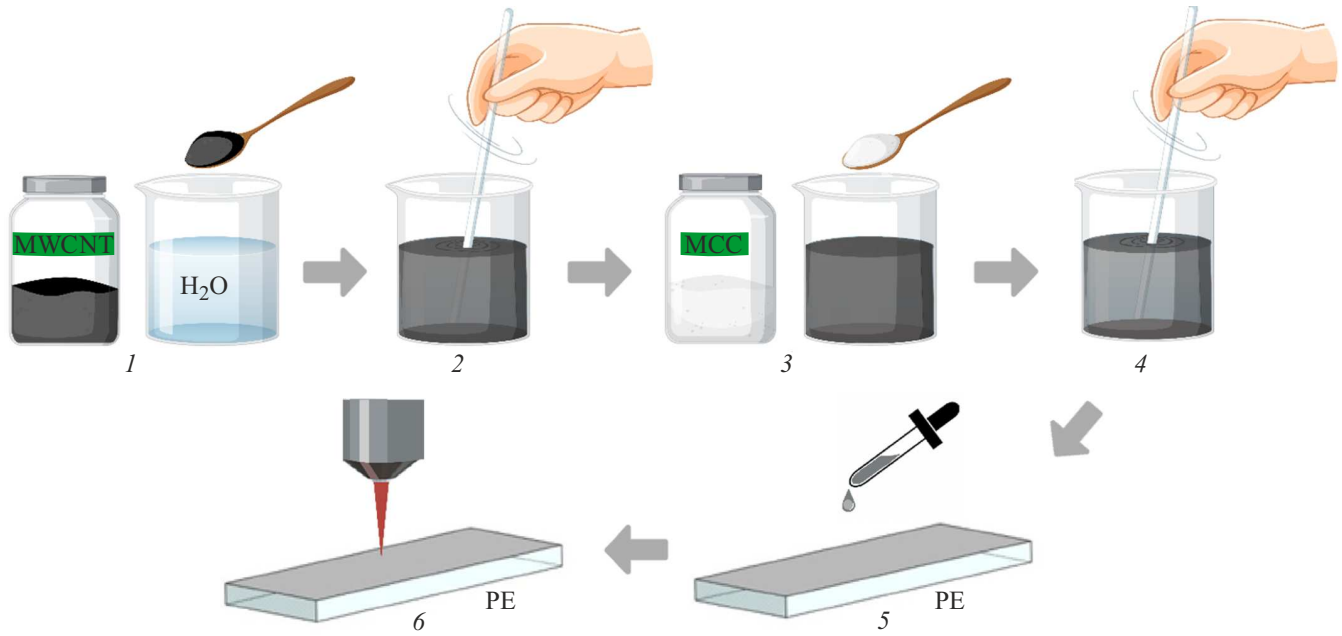


Рис. 1. Маршрутная карта приготовления образцов композитного материала MCC//MWCNT: *1* — водная суспензия MWCNT; *2* — магнитное перемешивание суспензии MWCNT; *3* — водная суспензия MCC//MWCNT; *4* — ультразвуковая диспергация водной суспензии MCC//MWCNT; *5* — нанесение водной суспензии MCC//MWCNT на подложку PE; *6* — облучение лазерным лучом слоя MCC//MWCNT.

образцы шириной $w \sim 3-6\,\mathrm{mm}$. Толщины d нанесенных слоев находились в диапазоне $d \sim 0.2-22\,\mu\mathrm{m}$. Образцы имели небольшой вес, в частности, подложка шириной $w = 5\,\mathrm{mm}$ имела массу $\approx 5\,\mathrm{mg}$, а слой пленки MCC//MWCNT, нанесенный на нее толщиной $d \sim 0.23\,\mu\mathrm{m}$, имел оценочную массу $< 10\,\mu\mathrm{g}$. Маршрутная карта приготовления образцов композитного материала MCC//MWCNT продемонстрирована на рис. 1.

1.3. Измерение некоторых параметров образцов

Деформация и измерения физических параметров образцов, т.е. TSE, проводились автоматически на специальной установке, принцип работы которой описан в [8]. Установка позволяла измерять и автоматически сохранять параметры сопротивления, температуры, времени, угла изгиба, количество циклов изгиба. Угол θ изгиба изменялся в диапазоне $\pm 100°$. Эскиз деформации TSE показан на рис. 2.

Считалось, что при $\theta = 0$ образец не деформирован, а при $\theta > 0$ деформирован (вогнут) таким образом, что поверхности TSE приближаются и при $\theta = +180°$ они находятся рядом (рис. 2, *a*). Подобным же образом, при $\theta < 0°$ — деформирован (изогнут) так, что поверхности TSE отдаляются друг от друга, и при $\theta = -180°$ — они находятся на противоположных сторонах (рис. 2, *b*). Изгиб TSE проводился в количестве циклов до 500.

Тензочувствительность или тензорезистивность сенсора — его реакция на деформацию, выражающаяся в изменении сопротивления активного слоя. Чем быстрее и больше изменяется сопротивление, тем выше тензочувствительность. Тензочувствительность TSE определялась по отношению к изгибу по формуле

$$S_\theta = (R_\theta/R_\theta - 1)/\Delta\theta, \qquad (1)$$

где R_θ — сопротивление в присутствии деформации (изгиб), R_0 — сопротивление при отсутствии деформации (изгиб отсутствует), $\Delta\theta$ — изменения угла θ .

Электропроводность суспензии измерялась прибором для оценки качества воды AZ8361, а объемные образцы или образцы в виде слоев — мультиметром типа Agilent 3458A. Светопропускание в слое MCC//MWCNT в оптическом диапазоне (длина волны $200-1000\,\mathrm{nm}$) измерялось на спектрофотометре типа Genesysuv-vis 10s.

Изображения микроструктуры образцов были получены методом растровой электронной микроскопии с использованием микроскопа FEI Helios NanoLab. Ускоряющее напряжение составляло 2 kV, а ток электронного зонда 21 pA.

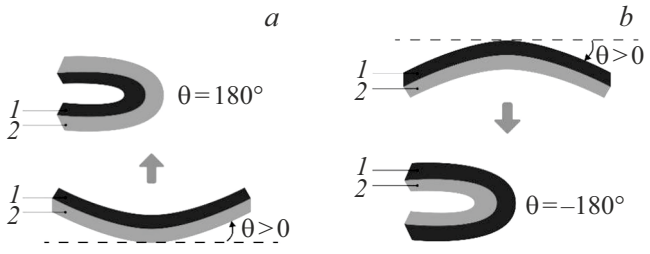


Рис. 2. Эскиз TSE при деформациях: *a* — вогнут, *b* — изогнут: *1* — слой MCC//MWCNT, *2* — подложка PE.

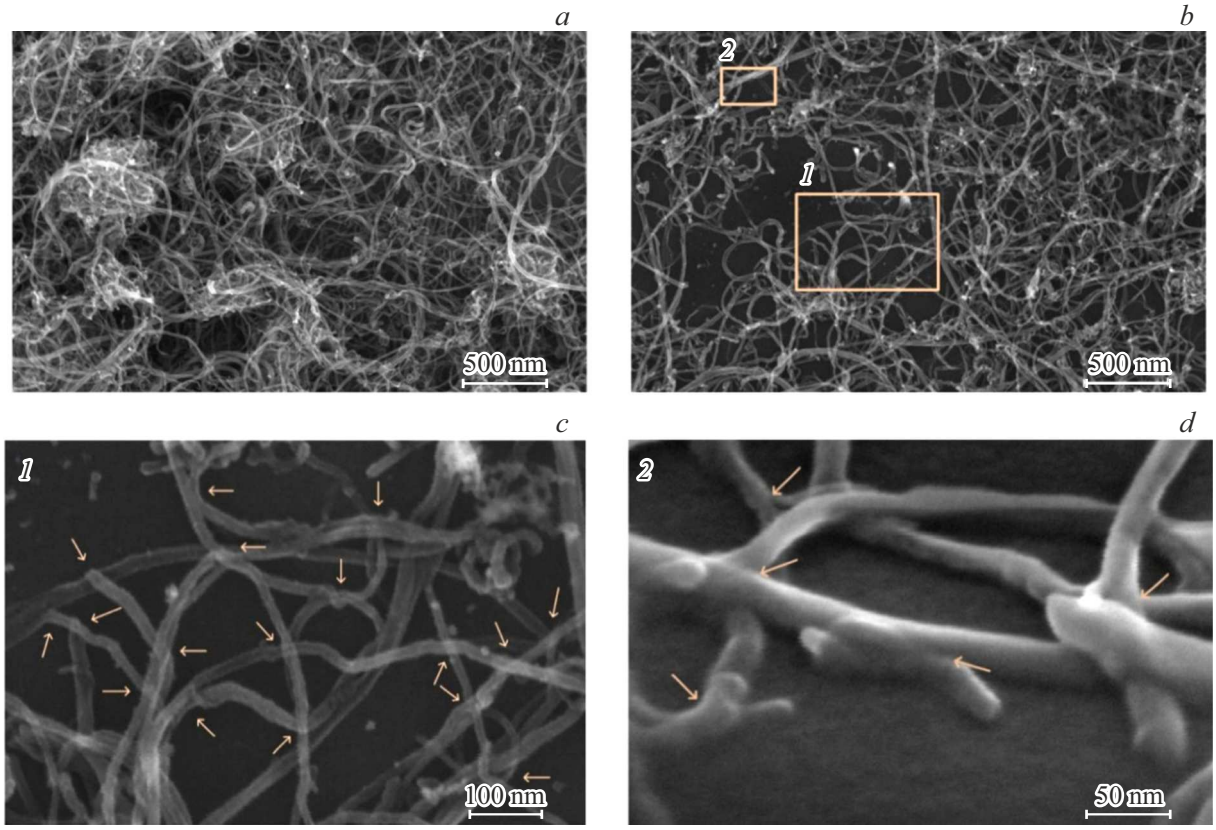


Рис. 3. Внутренняя структура слоя MCC//MWCNT, изготовленного без лазерного воздействия (a) и с лазерным воздействием ($b-d$). Стрелками указаны сварные участки нанотрубок, образовавшиеся в результате лазерного воздействия.

Механические параметры определялись с помощью установки НаноСкан 4Д. Она позволяла измерять как нанотвердость, так и модуль упругости. Установка в автоматическом режиме на 10 точках измеряла параметры и выдавала обратную связь в виде их усредненных значений. Нагрузка на инденторе характеризовалась значением 60 nN, и для объемных образцов MCC и MCC//MWCNT коэффициент Пуассона считался равным 0.26.

1.4. Внутренняя структура исследованных образцов

Внутреннее строение слоев MCC//MWCNT было исследовано в случаях без лазерного воздействия (рис. 3, a) и с лазерным воздействием (рис. 3, b). После облучения лазером происходит изменение структуры сетей MWCNT. Большие кластеры (жгуты из MWCNT) расщепляются на более мелкие, что приводит к увеличению общего числа кластеров и уменьшению их среднего размера. Электропроводящая сеть MWCNT после воздействия лазера приобретает более простую структуру, где преобладают области соединения нанотрубок. При создании датчика деформации предпочтительно использовать менее плотную сеть, так как она обеспечивает меньший гистерезис сопротивления. Это связано с тем, что менее плотная сеть равномерно растягивается, и перестройка проводящей сети становится более стабильной из-за отсутствия большого количества проводящих путей. Таким образом, вероятность случайного влияния на проводимость от запутанных или случайно связанных нанотрубок снижается. На рис. 3, c, d показаны участки сварки нанотрубок, т. е. дополнительные контакты, которые образуются под действием лазерного излучения. На рис. 3, c, d стрелками обозначены точки дополнительных контактов между MWCNT. Следует отметить, что используемые параметры лазерного излучения (см. разд. 2.2), в частности, поглощаемая энергия, позволяют сваривать между собой CNT и образовывать между ними дополнительные контакты, что продемонстрировано также в других работах [19–21], и не могут привести к их разрушению или абляции, подобно тому, что имеет место при облучении фемтосекундным лазером при пороговых мощностях $\geq 13\,\mathrm{MW/mm^2}$ [22].

Многоугловый анализатор размеров частиц типа Photocor Complex использовался для оценки гидродинамических размеров частиц полимера MCC и CNT методом динамического рассеяния света. Частицы MCC характеризовались размером 500 ± 200 nm, а после добавления MWCNT и осуществления ультразвуковой обработки суспензии их размеры уменьшились до 350 ± 150 nm. В этом случае появлялся пик, харак-

Таблица 1. Электропроводность водных суспензии при температуре 20 °C

Суспензии	σ, mS/m
Дистиллированная вода (Distil. water)	0.2
2 wt.% MCC//98 wt.% Distil. water	20
2 wt.% MCC//0.8 wt. MWCNT// 97.2 wt.% Distil. water	90

Примечание: величины σ приведены с точностью $\pm 5\,\%$

Таблица 2. Электропроводность некоторых объемных и пленочных образцов при температуре 20 °C

Образцы	σ, S/m
Объемный образец: MCC ($1 \times 5 \times 12$ mm)	$< 10^{-5}$
Объемный образец: 72 wt.% MCC//28 wt.% MWCNT (цилиндр — диаметр 5 mm, длина 12 mm)	2800
Пленки 72 wt.% MCC//28 wt.% MWCNT с различными толщинами d:	
$0.0225 \times 5 \times 20$ mm	1700 (2.35 kΩ)
$0.0152 \times 5 \times 20$ mm	1570 (2.55 kΩ)
$0.71\,\mu$m $\times$ 5 mm $\times$ 20 mm	1350 (3.0 kΩ)
$0.23\,\mu$m $\times$ 5 mm $\times$ 20 mm	1280 (3.15 kΩ)

Примечание. Величины σ и сопротивления приведены с точностью $\pm 7\,\%$; при полной потере влаги объемные образцы MCC самостоятельно фрагментировались и превращались в первоначальный порошок.

терный для нанотрубок, с гидродинамическим размером 70 ± 20 nm, и предполагается, что нанотрубки не ассоциируются с частицами полимера, так как их размер в водной суспензии (без MCC) имеет приблизительно такое же значение.

2. Экспериментальные результаты и обсуждения

2.1. Физико-механические параметры TSE

Для исследования удельной электропроводности σ TSE проводилось два вида исследований: исследования водной дисперсии и высушенных образцов. Измеренные данные показаны в табл. 1. Видно, что добавление 2 wt.% MCC в дистиллированную воду изменяет величину σ, а дополнительное добавление 0.8 wt.% MWCNT снова увеличивает электропроводность суспензии. Другая картина электропроводимости наблюдается, при измерении высушенных образцах, полученных путем испарения жидкости при комнатной температуре.

В табл. 2 приведена типичная электропроводность объемных и пленочных образцов различного состава и формы. Согласно данным, представленных в таблице, высокое значение удельной электропроводность регистрируется для тонких пленок толщиной $d \approx 0.71$ и $0.23\,\mu$m. Все пленочные образцы имели одинаковую длину 20 mm и ширину в диапазоне 3–6 mm. Образцы были получены при воздействии лазерного излучения, при котором начальные значения σ увеличивались в несколько раз (3–15) относительно образцов, приготовленных без применения лазерного излучения. По-видимому, такое поведение обусловлено образованием дополнительного количества контактов между MWCNT, что отмечено в разд. 2.4. Практически не регистрируется проводимость объемного образца MCC, но объемный композитный материал MCC//MWCNT имеет на 6 порядков выше значение σ. Для пленочных образцов композитного материала величина σ в несколько раз превосходит объемный образец несмотря на то, что визуально пленки являются полупрозрачными или хорошо прозрачными с коэффициентом пропускания видимого света более 60 %.

Из данных, приведенных в табл. 1 и 2 однозначно следует, что добавление в воду MCC или MWCNT в низких концентрациях существенно изменяет удельную электропроводность образцов композитного материала в формах водной суспензии и твердого состояния (высушенные образцы). Важным является, что увеличение σ суспензии приблизительно в 4.5 раза больше после добавление MWCNT, т. е. коэффициент роста величины σ равен $k_\sigma = 4.5$. Особенно резкий рост наблюдается

Таблица 3. Механические параметры высушенных образцов при температуре 20 °C

Образцы	ρ, g/cm^3	H_v, GPa	E, GPa
100 wt.% MCC	1.35 ± 0.01	0.13 ± 0.02	1.8 ± 0.3
72 wt.% MCC//28 wt.% MWCNT	1.51 ± 0.01	0.25 ± 0.04	5.9 ± 1.2

в высушенных объемных образцах, т.е. в них $k_\sigma \geq 10^8$. По-видимому, такой большой разброс значений k_σ для матриц наноматериалов в водной суспензии и объемном состоянии коррелирован с концентрацией MWCNT в матрицах. Действительно, в первом случай (водная дисперсия) в матрицу входит наполнитель 0.8 wt.% MWCNT, а во втором случай (объемные образцы) ~ 28 wt.% MWCNT. Разные соотношения концентрации MWCNT и матрицы MCC в высушенных образцах, относительно их соотношения в суспензиях, вызвано тем фактом, что при сушке суспензионных образцов влага из них практически полностью испаряется, и состав объемного образа приблизительно имеет соотношения: MWCNT ~ 28 % и MCC ~ 72 %. Здесь учтены начальные концентрации в водной суспензии: 2 wt.% MCC и 0.8 wt.% MWCNT. Сильное различие коэффициентов k_σ в суспензионных (~ 4.5) и высушенных образцах ($\geq 10^8$) вызвано сильным отличием в них концентрации MWCNT. Действительно, соответствующие концентрации MWCNT значительно отличаются от порогового значения ≥ 2 wt.% MWCNT начала перколяционного механизма электропроводимости в композитных материалах, содержащих CNT [23]. В водной суспензии концентрация MWCNT 0.8 wt.% значительно меньше пороговой концентрации 2 wt.%, а в высушенных образцах 28 wt.% MWCNT значительно больше. Для последнего случая коэффициент k_σ существенно увеличивается в пленочных образцах из-за лазерного воздействия на них, и наблюдается образование дополнительного количества контактов между CNT, что было отмечено выше.

Исследования механических параметров твердых образцов также показали их существенные изменения, когда в их матрицу добавлялся наполнитель MWCNT. В табл. 3 представлены измеренные значения величин плотности ρ, твердости H_v по Виккерсу и модуль Юнга E. Видно, что наполнитель MWCNT значительно увеличивает параметры матрицы, например, коэффициенты увеличения k_ρ, k_H и k_E, плотности, твердости и модуля Юнга, которые соответственно равны 1.12, 1.92 и 3.34. Значения коэффициентов k_ρ, k_H и $k_E > 1$ свидетельствуют о влиянии на параметры матрицы наполнителя MWCNT. Отметим, что параметр ρ для MCC обычно имеет значение ~ 1.54 g/cm^3, однако для высушенных образцов MCC ρ составлял 1.35 g/cm^3. Это свидетельствует о пористости матрицы MCC и уменьшении ее степени пористости при использовании наполнителя MWCNT или одностенных CNT, что было отмечено также в работах [14,24]. В них были использованы в качестве матрицы бычий сывороточный альбумин, карбоксилметилцеллюлоза, коллаген и другие биологические материалы или их системы.

2.2. Тензочувствительные характеристики TSE

На рис. 4 показаны зависимости относительного сопротивления образцов от угла изгиба, т.е. $R(\theta)/R_0$, где количество цикла измерения $n = 1$, R_0 — сопротивление при $\theta = 0$, и даны обозначения маркерами: непрерывная линия — пленка $d = 0.23\,\mu$m, $R_0 \approx 3.15\,$kΩ; штриховая линия — слой $d \sim 15\,\mu$m, $R_0 \approx 2.55\,$kΩ. Зависимости $R(\theta)/R_0$ существенно отличаются между собой при различных толщинах TSE. Например, для тонкой пленки ($d \approx 0.23\,\mu$m) поведение $R(\theta)/R_0$ приблизительно линейно, в то время как для толстого слоя ($d \approx 15.2\,\mu$m) эта зависимость подобна перевернутой параболе с максимумом при $\theta = 0$. Данные кривые также отличаются тем, что в первом случай гистерезис на $R(\theta)/R_0$ меньше, чем во втором случае.

Количественное значение гистерезиса на $R(\theta)$ при фиксированном θ оценивалось как

$$h_R = 2(R_{\max} - R_{\min})/(R_{\max} + R_{\min}), \qquad (2)$$

где ($R_{\max}$, $R_{\min}$ — максимальные и минимальные значения сопротивления TSE. Для $R(\theta)$ характерно следующее: гистерезис имеет максимальное значение ($h_R \leq 2\,\%$) при первом цикле измерения, и с увеличением количества n значение h_R уменьшается; одновременно увеличивается сопротивление TSE и его коэффициент тензочувствительности S_θ, т.е. наклон $R(\theta)$: $S_\theta = (1/R)dR/d\theta$, определенный согласно (1). Напри-

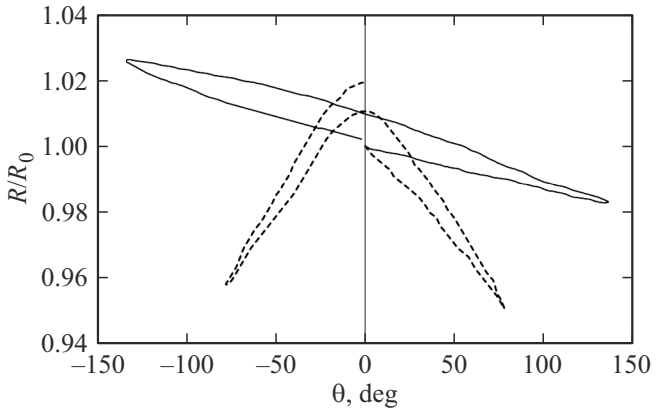


Рис. 4. Типичные зависимости для некоторых пленок при первом цикле измерения $n = 1$: непрерывная линия — пленка $d = 0.23\,\mu$m, штриховая линия — слой $d \sim 15.2\,\mu$m.

мер, для образца толщиной $d = 0.23\,\mu$m при $n = 1$ значение S_θ (рис. 5) приблизительно равно 0.036 %/deg, а при $n = 100$ — $S_\theta \sim 0.223$ %/deg. Линейная зависимость R от θ как при $\theta > 0$, так и $\theta < 0$ свидетельствует о том, что TSE чувствителен к разным формам изгиба, которые показаны на рис. 2. Практически линейная зависимость $R(\theta)$ во всем диапазоне изменения угла изгиба свидетельствует о том, что в области $\theta = 0{-}66^\circ$ данная пленка реагирует на изгиб типа „вогнут“, согласно рис. 2, *a*, а в области $\theta = -66^\circ{-}0$ на изгиб типа „изогнут“ согласно рис. 2, *b*. Следовательно, поведение данного TSE подобно биполярному датчику деформации, который чувствителен одновременно к деформации и типу деформации [11]. Такое биполярное поведение характерно только для тонких пленок толщиной $d < 1\,\mu$m, в то время как для толстых пленок $d \geq 10\,\mu$m характерно униполярное поведение во всем диапазоне изгиба (рис. 4, $d \sim 15.2\,\mu$m). В этом случае при увеличении угла θ любой полярности измеряемое сопротивление всегда уменьшается, и при $\theta = 0$ зависимость $R(\theta)$ имеет максимум. При этом реализуемое низкое значение тензочувствительности $S_\theta \approx 0.19$ %/deg ($n = 100$) и высокое значение $h_R \sim 4$ %, практически в 2 раза отличаются от соответствующих показателей для случая тонкой пленки. В целом по положительным показаниям (высокий S_θ и низкий h_R) TSE на основе толстого слоя уступает TSE на основе тонкого слоя.

Сильное различие поведения TSE в составе MCC//MWCNT при различных толщинах его слоев можно объяснить эскизами, приведенных на рис. 5.

Для тонкой пленки (рис. 5, *a, b*) CNT представляют собой единую прослойку. При деформации типа „вогнут“ MWCNT приближаются друг к другу, что приводит к увеличению плотности контактов между ними и снижению электрического сопротивления. В случае деформации типа „изогнут“ CNT расходятся, что уменьшает плотность контактов и, как следствие, увеличивает электросопротивление слоя MCC//MWCNT. Такое поведение коррелируется приблизительно линейной зависимостью R от θ, что наблюдается в эксперименте.

При любом типе деформации („вогнут“, „изогнут“), толстый слой (рис. 5, *c, d*) рассматривается как совокупность нескольких прослоек, состоящих из CNT. В процессе деформации часть этих прослоек сближается, в то время как другая часть расходится. Таким образом, для одной группы прослоек наблюдается снижение электрического сопротивления, тогда как для другой группы MWCNT происходит его увеличение. На контактных площадках устройства регистрируется общее сопротивление, возникающее в результате взаимодействия этих прослоек MWCNT. Можно допустить соответствующие изменения сопротивления прослоек как $R_1 = R_0(1 - \alpha\theta)$ и $R_2 = R_0(1 - \alpha\theta)$, где R_0 — сопротивление до изгиба слоя, θ — угол изгиба, R_1, R_2 — предполагаемые сопротивления прослоек, α — параметр. Полное сопротивление R будет, как параллельное соединение R_1 и R_2 т. е.

$$R = R_0\left[1 - (\alpha\theta)^2\right]. \qquad (3)$$

Видно, что полное сопротивление слоя является четной функцией и не зависит от знака θ, зависимость R от θ имеет форму параболы, что соответствует экспериментальному результату, полученному для прототипа TSE на основе толстого слоя из композитного материала MCC//MWCNT.

Согласно рис. 5, для TSE на основе тонкой пленки между R и θ отрицательная связь, т. е. сопротивление уменьшается при росте угла изгиба или величины деформации. Это позволяет использовать датчик в системах обратной связи, например, для удержания на заданном уровне угла изгиба (деформацию).

На рис. 6 показан образец (тонкий слой — $d \sim 0.71\,\mu$m) композитного материала MCC//MWCNT на подложке PE без деформации и при деформации под влиянием нагрузки.

С учетом параметров пленки значение S_θ, масса груза m и его размеры, глубина изгиба h и соответствующий угол изгиба определено минимальное регистрируемое давление P с помощью приведенного TSE. Были использованы следующие данные: $l = 14$ mm — длина пленки между опорами, $h \approx 2$ mm, $S_\theta \approx 0.19$ %/deg, $m = 50$ mg и площадь перекрытия TSE грузом 20 mm^2, получено изменение сопротивления на ~ 1.66 %, и регистрировалось давление $P \sim 5$ mg/mm^2 (~ 50 Pa). Так как точность измерения 0.05–0.1 % является приемлемой для тен-

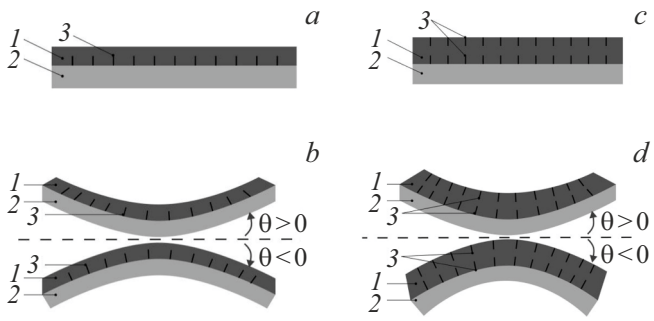


Рис. 5. Эскиз структуры прототипа TSE: *a, c* — слои без деформации; *b, d* — слои после деформации. *1* — слои MCC//MWCNT, *2* — подложка, *3* — MWCNT. Масштабы толщины слоев не соблюдены.

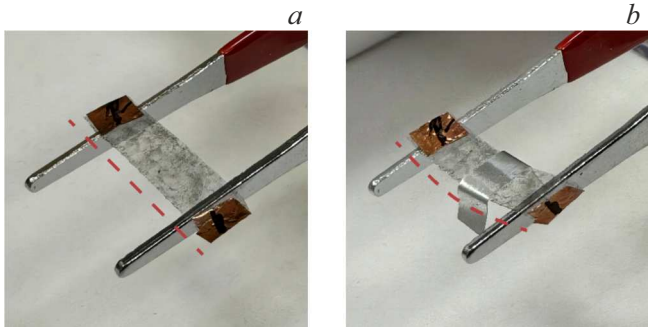


Рис. 6. Прототип TSE: слой $d \sim 0.71\,\mu$m на подложке PE $d_0 = 30\,\mu$m: *a* — без изгиба; *b* — изгиб под тяжести груза $m = 50$ mg.

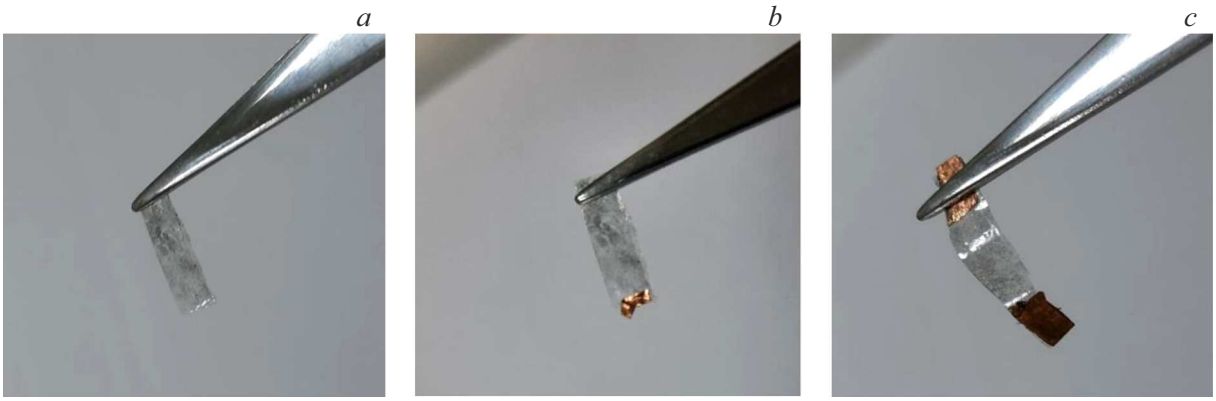


Рис. 7. Прототип TSE: слой $d \sim 0.23\,\mu$m на подложке PE $d_0 = 30\,\mu$m: *a* — без изгиба; *b* — изгиб под тяжестью груза. Нагрузка $m = 0.5$ mg приложена на торец пленки, *c* — нагрузка $m = 5.5$ mg приложена на торец пленки.

зочувствительного датчика, можно предположить, что рассмотренный TSE способен регистрировать давление $\leq 0.2\,\text{mg/mm}^2$ (≤ 2 Pa). Это означает возможность фиксировать бугорки (состояние „изогнут“) или впадины (состояние „вогнут“) на поверхности объекта исследования, имеющие размеры высоты или глубины порядка $h \leq 50\,\mu$m.

На рис. 7 показаны фотоизображения TSE в нагруженном и ненагруженном состояниях. Образец (тонкий слой — $d \sim 0.23\,\mu$m) закреплен одним торцом, а нагрузка закреплена на свободном торце. Нагрузка представляла собой медную фольгу с параметрами: 1×4 mm; масса 0.6 mg, и TSE изгибался при значениях $l \approx 12$ mm, $h \approx 2.5$ mm, $\theta \approx 11^\circ$. Изменение сопротивления TSE при изгибе на 11° соответствует регистрации давления 1.5 Pa.

Таким образом, регистрируемые или оценочные P и h образцов сопоставимы с тактильной чувствительностью человеческих пальцев или языка ($\sim 2\,\text{mg/mm}^2$) [25].

Следует отметить, что слои MCC//MWCNT, нанесенные на подложку, по толщине частично являются неоднородными. По-видимому, это вызвано не гладкой поверхностью PE, а также невозможностью обеспечения полной гидрофильности, что значительно влияет на однородность толщины слоев MCC//MWCNT, нанесенных на подложку. Однако данные слои показывают высокие значения тензочувствительности и стабильности при их многочисленных циклах изгиба и при их хранении в комнатных условиях в течение пяти лет. В последнем случае величина S_θ менялась в диапазоне $< \pm 20\,\%$ от первоначального значения. Наилучшие стабильные значения параметров сохраняются для тонких слоев ($d \leq 1\,\mu$m).

Для человеческой мягкой ткани модуль Юнга $E < 0.5$ MPa и для применения PE в медицине, его значение E должно характеризоваться меньшим или аналогичным порядком. В полный модуль упругости E_s структуры PE входят модуль упругости E_0, подложки и модуль упругости E слоя PE. При расположении тактильного датчика, так как приведено на рис. 6 (закреплен на торцах), или в случае закрепления только одним торцом (рис. 7), соответствующие величины E_s можно оценить как

$$E_s \sim \frac{E_0 d_0 + E d}{d_0 + d}, \tag{4}$$

$$E_s \sim \frac{E_0 d_0^3 + E d^3}{(d_0 + d)^3}. \tag{5}$$

В расчетах использованы известные значения параметров подложки PE [26]: $E_0 = 200$ MPa, $d_0 = 30\,\mu$m, и измеренные параметры, согласно табл. 3: $E = 5.87$ GPa, $d = 0.23\,\mu$m. Числовые значения E_s тактильного датчика меняются менее чем на 12 % относительно значения E_0 для подложки согласно (4), и менее на 1 % для случая (5). Таким образом, добавление MWCNT в матрицу MCC увеличивает многие параметры матрицы (все коэффициенты k_σ, k_ρ, k_H и $k_E > 1$), однако увеличение E практически не влияет на значение E_s в случае тонкого слоя TSE ($d \leq 1\,\mu$m). Таким образом, чем меньше соотношение между толщинами TSE и подложки, тем меньше полная жесткость структуры MCC//MWCNT//подложка. Это коррелирует с положением необходимого для контроля деформации мягких тканей человека.

Исследуемые слои TSE ($d \leq 1\,\mu$m) являются полупрозрачными. Их светопропускание T относительно подложки PE в диапазоне длин волн 300–1000 nm достигает 61–74 % для слоя $d \approx 0.23\,\mu$m, а для слоя $d \approx 0.71\,\mu$m — 48–62 %. С увеличением длины волн в диапазоне 400–700 nm значение T линейно растет, что характерно для биологических материалов таких как MCC в матрице композитного материала MCC//MWCNT.

Заключение

Важно рассмотреть перспективы возможного применения исследованных слоев, некоторые примеры которых приведены ниже.

1. Исследованные слои композитного материала MCC//MWCNT могут быть рассмотрены как основные части TSE в тактильном датчике деформации. Они имеют преимущества относительно известных тактильных датчиков деформации для создания тактильной матрицы [27]: простота приготовления, широкий динамический диапазон изменения угла изгиба, биполярность регистрации деформации, возможность миниатюризации геометрических размеров TSE до субмиллиметровых или микронных размеров (масштабирования), а также регулирования в зависимости от назначения применения характеристик тактильного датчика, в частности: величин тактильной чувствительности, времени релаксации, удельной электропроводности, модулей упругости и др. Изменение параметров TSE можно осуществить за счет модификации концентрации наполнителя MWCNT, мощности лазерного излучения, массо-габаритов элементов датчика или подбора параметров подложки.

2. Исследованные пленки композитного материала MCC//MWCNT показали высокую удельную электропроводность ($\sim 10^3$ S/m) при толщине слоев $\leq 1\,\mu$m. Слои образуются нанесением на подложку водной суспензии композитного материала MCC//MWCNT с последующим воздействием лазерного излучения.

3. Лазерное воздействие на материалы с целью изменения их характеристик, как технологическая методика проста в исполнении и имеет возможность широкого применения, например, в гибкой электронике или в системах, где требуются электропроводящие структуры, не содержащие металлических элементов. Например, использование слоев MCC//MWCNT при замене электродов из благородных металлов (Au, Pt и др.) в высокополевом актуаторе [2], или в низкополевом актуаторе-имплante для устранения опускания верхнего века [28]. Очевидно, что указанная замена позволит значительно улучшить гибкость электродов и эффективность работы актуаторов.

Уменьшение толщины слоев композитного материала MCC//MWCNT и улучшение технологии их нанесения на подложку позволит в большей степени увеличить его гибкость и оптическую прозрачность до приемлемого порога $\geq 85\,\%$. Таким образом, это расширит его применение в различных направлениях гибкой электроники, например, в актуаторах типа „умное стекло“ — принимающее плоскую, волнистую или матовую формы для передачи, искажения или ограничения изображения соответственно [29].

Для гибкой электроники также важна поверхностная плотность прозрачного слоя, в случае исследованных в работе тонких слоев ($\leq 14\,\mu$m) она $< 300\,\mathrm{mg/m^2}$ (оценочное) при прозрачности $T \geq 74\,\%$. Эти значения оптимальнее, чем $160-780\,\mathrm{mg/m^2}$ и $T \sim 65\,\%$ для пленок из нановолокон серебра, активно разрабатываемых в настоящее время [30].

4. Отработка возможностей слоев композитного материала MCC//MWCNT позволит создать на их основе электронную кожу (e-skin), подобно разрабатываемую в настоящем времени на основе наноматериалов, содержащих CNT или графены [31,32]. Для достижения данной цели требуются высокочувствительные тактильно-чувствительные элементы субмиллиметровых микронных размеров. В настоящее время активно ведутся исследования в этом направлении, и уже были созданы сверхчувствительные элементы, способные регистрировать минимальное давление на уровне 1.37 Pa [33]. Мы также исследовали слои MCC//MWCNT, которые позволяют регистрировать минимальное давление на уровне около 2 Pa.

При масштабировании предложенной нами структуры до требуемого уровня возможно создание миниатюрных T-сенсоров для 2*D*-электронной кожи с различными рецепторами, аналогичными тем, что были предложены в источнике [34].

5. Высокочувствительный TSE на основе исследованных пленок MCC//MWCNT может быть применен в малоинвазивной хирургии для увеличения контактной чувствительности различных инструментов, а также в медицинском эндоскопе для определения давления или состояния ткани, в том числе новообразований без биопсии за счет исследования их упругости или иных механических свойств [35].

Благодарности

Авторы выражают благодарность сотрудникам А.Г. Маркову, А.В. Куксину, Д.Т. Мурашко, П.Н. Василевскому за помощь в проведении экспериментов.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (Проект FSMR-2024-0003).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликтов интересов.

Список литературы

[1] A. Salim, S. Lim. Sensors, **17**, 2593 (2017). DOI: 10.3390/s17112593
[2] S. Chun, I. Hwang, W. Son, J.H. Chang, W. Park. Nanoscale, **10**, 10545 (2018). DOI: 10.1039/C8NR00595H
[3] A. Chortos, L. Jia, Z. Bao. Nat. Mater., **15** (9), 937 (2016). DOI: 10.1038/nmat4671
[4] N. Hu, H. Fukunaga, S. Atobe, Y. Liu, J. Li. Sensors, **11** (11), 10691 (2011). DOI: 10.3390/s111110691
[5] Y. Miao, L. Chen, R. Sammynaiken, Y. Lin, W.J. Zhang. Rev. Sci. Instrum., **82** (12), 126104 (2011). DOI: 10.1063/1.3665959
[6] А.М. Камалов, В.В. Кодолова-Чухонцева, Е.Н. Дресвянина, Т.П. Масленникова, И.П. Добровольская, Е.М. Иванькова, Е.Н. Попова, В.Е. Смирнова, В.Е. Юдин. ЖТФ, **92** (3), 435 (2022). DOI: 10.21883/JTF.2022.03.52138.278-21

[7] M. Chu, H.E. Naguib. Smart Mater. Struct., **30** (6), 065003 (2021). DOI: 10.1088/1361-665X/abefb6
[8] L.P. Ichkitidze, A.Y. Gerasimenko, V.M. Podgaetsky, S.V. Selishchev. Mater. Phys. Mech., **37**, 153 (2018).
[9] Г.А. Тимербулатова, П.Д. Дунаев, Л.М. Фатхутдинова. Медицина труда и промышленная экология, **59** (9), 770 (2019). https://doi.org/10.31089/1026-9428-2019-59-9-770-771
[10] S. Jung, H.W. Choi, F.C. Mocanu, D.W. Shin, M.F. Chowdhury, S.D. Han, J.M. Kim. Sci. Rep., **9** (1), 1 (2019). DOI: 10.1038/s41598-018-37219-w
[11] Л.П. Ичкитидзе, В.А. Петухов, А.Ю. Герасименко, В.М. Подгаецкий, С.В. Селищев. Патент № 2662060 C1
[12] M. Chu, H.E. Naguib. Smart Mater. Struct., **30** (6), 065003 (2021). DOI: 10.1088/1361-665X/abefb6
[13] A. Markov, R. Wördenweber, L. Ichkitidze, A. Gerasimenko, U. Kurilova, I. Suetina, M. Mezentseva, A. Offenhäusser, D. Telyshev. Nanomaterials, **10**, 2492 (2020). DOI: 10.3390/nano10122492
[14] L. Ichkitidze, A. Gerasimenko, D. Telyshev, V. Petukhov, E. Kitsyuk, V. Podgaetsky, S. Selishchev. In: Proceed. Intern. Conf. on „Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications“ PHENMA 2018. Springer Nature Switzerland AG ed. by I.A. Parinov (Springer Proceed. in Physics, 2019), p. 523–535. DOI: 10.1007/978-3-030-19894-7_40
[15] A. Salim, S. Lim. Sensors, **17**, 2593 (2017). DOI: 10.3390/s17112593
[16] А.В. Литвинов. *Норма в медицинской практике*: справ. пособие, под ред. А.В. Литвинова (МЕДпресс-информ, М., 2016), с. 144.
[17] Электронный ресурс. Режим доступа: URL: https://zavkom.com/otrasli/drugie-otrasli/ (дата обращения: 14.07.2024)
[18] Электронный ресурс. Режим доступа: URL: https://shop.evalar.ru/catalog/ (дата обращения: 14.07.2024)
[19] J. Chrzanowska, J. Hoffman, A. Małolepszy, M. Mazurkiewicz, T.A. Kowalewski, Z. Szymanski, L. Stobinski. Phys. Status Solidi, **252** (8), 1860 (2015). DOI: 10.1002/pssb.201451614
[20] A.Y. Gerasimenko, O.E. Glukhova, M.S. Savelyev. JPCS, **1134**, 012016 (2018). DOI: 10.1088/1742-6596/1134/1/012016
[21] Y. Yanping, C. Jimin. Laser Phys. Lett., **13** (6), Art.066001 (2016). DOI:10.1088/1612-201/13/6/066001.
[22] C. Kocabas, M.A. Meitl, A. Gaur, M. Shim, J.A. Rogers. Nano Lett., **4** (12), 2421 (2004). DOI: 10.1021/nl048487n
[23] L.P. Ichkitidze, O.E. Glukhova, G.V. Savostyanov, A.Yu. Gerasimenko, V.M. Podgaetsky, S.V. Selishchev. Proceed. of SPIE–The Intern. Society for Optical Eng., **10685**, 106853Q (2018). DOI: 10.1117/12.2306812
[24] L.P. Ichkitidze, A.Yu. Gerasimenko, V.M. Podgaetsky, S.V. Selishchev, A.A. Dudin, A.A. Pavlov. Mater. Phys. Mech., **37** (2), 140 (2018).
[25] И.А. Тарасенко, Г.А. Пьявченко, Е.В. Митяева. Журнал научных статей „Здоровье и образование в XXI веке“ (Серия медицина) **14** (2), 57 (2012).
[26] Электронный ресурс. Режим доступа: URL: https://plastinfo.ru/information/articles/42/ (дата обращения: 14.07.2024)
[27] J. Park, B. Seo, Y. Jeong, I. Park. Adv. Sci. (Weinh), **11** (20), e2307427 (2024). DOI: 10.1002/advs.202307427
[28] S.S. Hosseini, B. Yamini, L. Ichkitidze, M. Asadi, J. Fernandez, S. Gholampour. Nanomater., **13**, 473 (2023). DOI: 10.3390/nano13030473
[29] D. Friemert, C. Terschüren, B. Groß, R. Herold, N. Leuthner, C. Braun, U. Hartmann, V. Harth. In: Digital Human Modeling and Applications in Health, Safety, Ergonomics and Risk Management. Human Communication, Organization and Work: 11th International Conference, DHM 2020, Held as Part of the 22nd HCI International Conference, HCII 2020, Copenhagen, DenmarkProceedings, Part II 22 (2020). DOI: 10.1007/978-3-030-49907-5_25
[30] S. Shian, R.M. Diebold, A. McNamara, D.R. Clarke. Appl. Phys. Lett., **101**, 061101 (2012). DOI: 10.1063/1.4742889
[31] K.-S. Sohn, J. Chung, M.-Y. Cho, S. Timilsina, W.B. Park, M. Pyo, N. Shin, K. Sohn, J.S. Kim. Sci. Rep., **7**, 11061 (2017). DOI: 10.1038/s41598-017-11663-6
[32] P. Miao, J. Wang, C. Zhang, M. Sun, S. Cheng, H. Liu. Nano-Micro Lett., **11** (1), 71 (2019). DOI: 10.1007/s40820-019-0302-0
[33] G. Wu, X. Li, R. Bao, C. Pan. Adv. Funct. Mater., **36** (21), 2313857 (2024). DOI: 10.1002/adma.202313857
[34] C. Chen, F.Q. Xu, Y. Wu, X.L. Li, J.L. Xu, B. Zhao, Z. He, J. Yang, W. Zhang, J.W. Liu. Adv. Mater., **36**, 25 (2024). DOI: 10.1002/adma.202400020
[35] Д.В. Гусев, Н.Л. Данилова, Р.С. Литвиченко, Ю.А. Михайлов, В.В. Панков, В.С. Суханов. Известия ВУЗ, электроника, **20** (5), 511 (2015).