

## П'єзорезистивні сенсорні композити з орієнтованою 1D структурою провідного наповнювача

В.В. Левченко<sup>1</sup>, Є.П. Мамуня<sup>1</sup>, Ю.О. Клименко<sup>2</sup>, В.А. Яценко<sup>2</sup>, І.М. Паращенко<sup>1</sup>, Є.В. Лебедев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України  
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

<sup>2</sup>Інститут космічних досліджень НАН України та Державного космічного агентства України  
40, корп. 4/1, пр-т Академіка Глушкова, Київ, 03680, Україна

*Досліджені композити на основі терморективної смоли (силікону), наповненої мікро- і нанорозмірним порошком Ni, графітом і їх комбінацією. Результатом обробки досліджуваних композитів у магнітному полі в процесі полімеризації смоли було формування анізотропних 1D структур частинок нікелю в полімерній матриці. Композити з 1D структурою наповнювача придатні для використання як сенсорні матеріали, оскільки вони мають достатньо високу провідність за низького вмісту Ni та видовжені впорядковані структури наповнювача, які здатні деформуватися під дією зовнішніх зусиль, змінюючи свій опір. Досліджені циклічні залежності деформації і струму від прикладеного навантаження для композитів, наповнених різними типами наповнювачів і їх комбінаціями. До композитів прикладались циклічні навантаження, протягом яких фіксувалася зміна деформації і електричного струму, що проходив крізь зразок. Композити, наповнені комбінацією мікро- та нанорозмірного нікелевих наповнювачів і оброблені в магнітному полі, демонстрували стабільні значення струму при всіх циклах прикладання навантаження, в порівнянні з композитами з індивідуальним наповнювачем і сумішами з графітом. При змішуванні частинки нано-Ni розподілялися між частинками мікро-Ni таким чином, що запобігли їх злипанню одна з одною під час деформації зразка, тим самим, стабілізуючи систему. Такі композити зі стабільним електричним відкликом можуть бути використані як матеріал для електромеханічних датчиків.*

**Ключові слова:** одновимірна структура, електропровідність, деформація, електромеханічні сенсори.

### Вступ.

Полімерні композити широко використовують у різних технічних галузях і, разом з тим, їх фундаментальні і прикладні дослідження розвиваються в багатьох наукових центрах світу, що зумовлено потребою нових матеріалів для новітніх технологій. Зокрема ряд галузей потребує створення електрочутливих полімерних матеріалів з високими електричними і механічними характеристиками, які необхідні для виготовлення мікросенсорів, електромеханічних пристроїв, вимикачів, чутливих екранів, датчиків для робототехніки і т. д. При цьому вони можуть стати дешевшою та більш функціональною альтернативою вже існуючим комерційним пристроям.

Здебільшого такі матеріали являють собою полімерну матрицю, яка містить електропровідний наповнювач, що утворює провідну фазу і надає електричних властивостей композиту, тоді як полімерна матриця забезпечує необхідні механічні характеристики. Розвиток досліджень подібних електроактивних композитів

показав їх перспективність для створення різноманітних електро-механічних пристроїв, зокрема сенсорів, чутливих до дії зовнішнього зусилля [1]. Під поняттям електрочутливий композит мається на увазі зміна його електричних параметрів під дією якогось чинника, в даному випадку, під дією зовнішнього навантаження. В простішому випадку, це зміна його опору під дією навантаження в результаті деформації матеріалу, такі матеріали називають п'єзорезистивними [2]. Сенсори деформації, що використовують вуглецеві волокна як наповнювач, були вперше досліджені в кінці 90-х років минулого століття для контролю напруги та накопичення пошкоджень у терморективних і термопластичних полімерних композитах [3, 4]. Також відомі спроби використання вуглецевих нанотрубок [5–9], сажі [10] і металевих провідних частинок [11, 12] як наповнювачів композитних сенсорних матеріалів. Було встановлено, що їх електричний відклик залежить від вмісту наповнювача, його природи, просторового розподілу, структури

полімерної матриці, її властивостей, а також від режиму зовнішньої дії на сенсорний матеріал.

Для розробки композитних сенсорів деформації, які мали б стабільний і надійний електричний відклик залежно від змін структури композиту під дією навантаження, використовуються різні стратегії та підходи. Зазвичай такі композити електрочутливі як до розтягу, так і до стиснення, проте більшість робіт сконцентрована на дослідженні саме зміни електричних характеристик композиту під час його деформації при розтязі. Зокрема автори в роботі [13] досліджували сенсорні властивості композитів при розтязі на основі поліпропілену (ПП), наповненого сажею або вуглецевими нанотрубками (ВНТ). Композити такі як ПП/сажа і ПП/ВНТ демонстрували зменшення електропровідності при прикладенні зусилля на розтяг до 20 МПа. Проте залежність електропровідності від прикладеного зусилля для двох типів композитів виявилась несхожою, що пов'язано перш за все з відмінностями мікроструктури провідних наповнювачів і різним ступенем їх взаємодії з полімерною матрицею. Композити, що містили ВНТ, демонстрували меншу чутливість до дії прикладеного зусилля за рахунок того, що нанотрубки довгі та переплутані між собою, тоді як більш масивні частинки сажі характеризуються слабшою взаємодією між собою та з полімерною матрицею і здатні до утворення більшої кількості контактів при деформації зразка, відповідно і сенсорна чутливість у таких композитів була вищою.

В роботі [10] автори досліджували нанокompозити для сенсорних матеріалів, чутливих до розтягу та стиснення, на основі поліізопрену та високоструктурованих нанорозмірних провідних частинок сажі. Найкращі сенсорні властивості демонстрували композити за концентрації наповнювача близько порогу перколяції, що дорівнював 10 % мас. Зокрема, електричний опір зразків збільшувався більш ніж на чотири порядки при його видовженні при розтязі на 40 % і більш ніж на три порядки при стисненні під дією максимального прикладеного зусилля 0,3 МПа. Авторі зазначають, що зворотність отриманого ефекту, який вони спостерігали при механічному розтязі або стисненні, зумовлена високою рухливістю наночастинок і більш сильною адгезією наночастинок вуглецю з полімерною матрицею, ніж між собою.

Для створення електрочутливих композитних матеріалів також можна використовувати металевий наповнювач [14, 15]. У роботі [14] автори досліджували сенсорні властивості матеріалу на основі епоксидної смоли, наповненої нановолокнами Ni. Оскільки епоксидна смола досить жорсткий матеріал, то досягти зміни електричного відклику при прикладенні зовнішнього навантаження можна тільки за великих значень зусилля, а саме близько 2500 МПа, при цьому деформація зразка становила тільки 0,5 %. Для цієї системи було зроблено п'ять циклів навантаження/розвантаження,

які були стабільні і характеризувались доброю відтворюваністю.

Також були спроби використати комбінований наповнювач метал–вуглець, частинки якого мали різний розмір [16]. Зокрема авторами було досліджено сенсорні характеристики композитів з термопластичного поліуретану на основі поліефіру, наповненого вуглецевими нанотрубками, та комбінацією мікророзмірних частинок Ni з частинками сплаву на основі вісмуту та стануму. Така еластична матриця давала змогу досягти максимальної деформації при розтязі, рівної 100 %, при цьому зміна опору композитів впродовж розтягу змінювалась від одного до чотирьох порядків залежно від співвідношення вмісту наповнювачів у полімерній матриці.

Отже, у різних роботах досліджуються різноманітні системи, при цьому комбінуються різні типи полімерних матриць і наповнювачів. Проте слід відмітити, що п'єзрезистивні сенсори, які мали б надійний сенсорний відклик на дію зовнішніх механічних навантажень, ще досі не створені, зокрема це стосується композитів, чутливих до малих навантажень. Як видно з вищевведених робіт, досліджувані сенсорні матеріали в більшості випадків сформовані на основі жорстких полімерів і чутливі тільки до великих навантажень [13–15]. Проте спроба використовувати еластичну матрицю також не дала бажаних результатів, оскільки головним недоліком таких сенсорів є поступове зменшення електричного відклику на дію механічних зусиль при їх циклічній дії [10, 14, 16, 17]. Це пояснюється руйнуванням провідної структури наповнювача в композиті під дією зовнішнього навантаження/розвантаження.

Тому актуальним завданням є розробка нових композитів і підходів для формування стабільних високочутливих сенсорних матеріалів на основі композитних систем, чутливих до дії малих навантажень, з можливістю їх використання як активних елементів для різного типу датчиків зусиль, зокрема в акселерометрах і космічній техніці.

Проведені останнім часом дослідження показали, що упорядкована структура провідного наповнювача, зокрема орієнтована в одному напрямку, одновимірна (1D), різко змінює властивості композиту порівняно зі статистичною тривимірною структурою (3D) і надає йому анізотропії як механічних [18], так і електричних характеристик [19]. Ефективним методом отримання такої структури у випадку феромагнітного наповнювача є формування композиту в магнітному полі [20]. При цьому властивості композиту вздовж витягнутої 1D структури наповнювача досягають бажаних значень за значно меншого вмісту наповнювача і можуть бути ближчими до характеристик провідного наповнювача, ніж у випадку 3D структури [21, 22].

Сформована під дією магнітного поля 1D орієнтована структура провідної фази різко відрізняється від статистичного розподілу частинок наповнювача без дії

магнітного поля. Відповідно до цього, композити з 1D структурою мають набагато нижчий поріг перколяції, ніж композити зі статистичним розподілом наповнювача, та характеризуються специфічними властивостями [19, 22]. Використання електричних та/або магнітних полів також може бути корисним способом покращення характеристик полімерних композиційних матеріалів у процесі їх формування у випадку використання комбінованих наповнювачів [23, 24]. Такий вплив полів дає змогу збільшити анізотропію композитів, а, також, у випадку, коли один з наповнювачів не магнітний, за допомогою впливу магнітного поля на магнітний компонент можна забезпечити орієнтування іншого наповнювача, при цьому створюючи композити з абсолютно іншими, специфічними властивостями.

Метою роботи була розробка електрочутливого сенсорного матеріалу на основі термореактивного полімеру та комбінованого метал-метал і метал-графіт провідного наповнювача, орієнтованого в магнітному полі, який характеризується достатнім електричним сенсорним відкликом на дію малих зовнішніх механічних зусиль, та дослідження стабільності його електро-механічних характеристик.

#### **Експериментальна частина.**

##### *Матеріали та приготування композицій.*

Як полімерну матрицю вибрано термореактивну силіконову композицію ВІКСЕЛ-750 (ТУ У 25.1-00151644-177:2009), яка є двокомпонентною системою і складається з низьков'язкої смоли на основі силіконового олігомеру і каталізатора-отверджувача УК-2,5. Після змішування компонентів системи відбувалися реакції синтезу полімеру під дією каталізатора-отверджувача за кімнатної температури. Кремнійорганічний (силіконовий) полімер характеризується високою еластичністю (твердість за Шором А дорівнює 30–35).

Як металевий мікророзмірний провідний наповнювач використовували порошок нікелевий ( $mNi$ ) з середнім розміром частинок 10 мкм (ГОСТ 9722-79).

Нанорозмірні частинки нікелю ( $nNi$ ) отримані шляхом розкладання форміату нікелю  $Ni(COOH)_2 \cdot 2H_2O$  за температури 210 °С. Порошок форміату нікелю піддавали термічній обробці в вакуумній шафі протягом 8 год. Середній розмір отриманих наночастинок нікелю становив 60 нм.

Також як наповнювач використовували графіт С-2 (ТУ 113-08-48-63-90) (Gr) з розподілом частинок, згідно з ТУ (90 % частинок розміром не більше 30 мкм, 50 % розміром не більше 10 мкм і 10 % розміром не більше 5 мкм).

Полімер-металеву композицію на основі силікону та нікелевого мікророзмірного наповнювача готували додаванням металевого порошку до силіконової смоли з подальшим ретельним змішуванням у ступці для запобігання агрегації частинок і отримання рівномірного розподілу частинок наповнювача по об'єму

композиції. У випадку гібридного метал-металевого або метал-графітового наповнювача композити готували шляхом додавання попередньо змішаних і перетертих у ступці порошоків наповнювачів до силіконової смоли. Каталізатор-отверджувач додавали після змішування. Отриманою рідкою композицією заповнювали немагнітну форму, виготовлену з полімерного матеріалу, в якій формувався зразок композиту розміром 15×15×3 мм.

Форму зі зразком вміщували у вакуумну камеру, щоб запобігти наявності газових включень, які утворюються в процесі змішування та тверднення і можуть вплинути на результати вимірювань.

Обробку композитів магнітним полем проводили шляхом вміщення немагнітної форми з недоотвердженою композицією між полюсами постійного магніту до повного отверднення. Постійне магнітне поле генерувалося між двома Nd-Fe-B магнітними циліндрами діаметром 70 мм, в яких N і S полюси спрямовані один до одного. Зразок був поміщений всередину між полюсами магніту. Індукцію магнітного поля регулювали відстанню між полюсами і вимірювали за допомогою магнітометра, магнітна індукція становила 0,5 Тл у місці розміщення зразка. Оскільки розмір зразків був істотно менший, ніж діаметр магніту, магнітне поле всередині зразка можна вважати однорідним.

##### *Методи вимірювання.*

Орієнтація частинок під дією магнітного поля характеризується такою структурою композиту, коли під дією магнітного поля в полімерній матриці формується 1D орієнтована структура наповнювача уздовж напрямку дії магнітних силових ліній. Розміщення зразків відносно напрямку силових ліній магнітного поля і напрямку вимірювань було таким, що витягнуті орієнтовані структури металевого наповнювача були розташовані перпендикулярно до площини зразка, тобто у напрямку дії зовнішнього зусилля і вимірювань електричного відклику.

Визначення характеристик навантаження/деформація/струм проводили на модифікованому приладі термомеханічного аналізу TMA Q400E (виробництва TA Instrument, USA). Модифікація приладу дала змогу одночасно проводити за допомогою комп'ютера автоматичний запис зміни у часі трьох параметрів навантаження (в режимі здавлювання зразка), деформації та струму, що проходить крізь зразок. Зміна опору композиту внаслідок дії навантаження спричиняла зміну струму, що проходить крізь зразок, за прикладеної постійної напруги 30 В. Для реєстрації струму застосовували мультиметр MASTECH MS8050. Використовували зразки розміром 4×4 мм і товщиною 3 мм. Напрямок навантаження при вимірах співпадав з напрямком орієнтування одновимірної структури у зразку і напрямком виміру струму, що проходить крізь зразок.

#### **Результати експерименту та їх обговорення.**

В результаті обробки композиту в магнітному полі

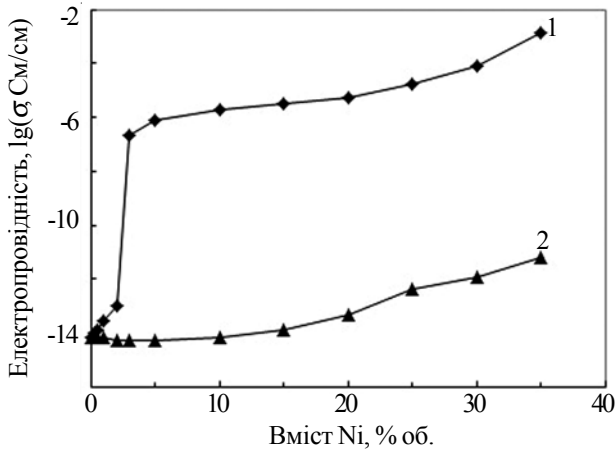


Рис. 1. Концентраційна залежність електропровідності композиту силікон-*mNi* з 1D (1) і 3D розподілом провідного наповнювача (2). Пунктирна лінія вказує поріг перколяції для орієнтованої 1D структури, який дорівнює 2 % об. *mNi*

було створено полімерні матеріали з анізотропною 1D структурою нікелевого наповнювача силікон-*mNi* та комбінацією металевих наповнювачів силікон-*mNi+nNi*, а також з 1D структурою нікелевого наповнювача, що містили частинки графіту силікон-*mNi+Gr* і силікон-*mNi+nNi+Gr*. У нашому випадку графіт вводили для того, щоб підвищити рівень електропровідності композитів. Графітові пластинки, що попадають в контактну область частинка-частинка, повинні збільшувати площу контакту між орієнтованими частинками нікелю і підвищити електрочутливість композиту.

Орієнтована структура металевого наповнювача стає провідною за невеликого вмісту частинок нікелю. На рис. 1 показана концентраційна залежність електропровідності композиту силікон-*mNi*. Видно, що перколяційний поріг дорівнює 2 % об., тоді як композит з рівномірним 3D розподілом наповнювача непровідний до концентрації 35 % об. Такий ефект є свідченням високої ефективності 1D розподілу частинок щодо електрочутливості. В той же час, до композитів з рівномірним розподілом наповнювача необхідно прикладати великі зовнішні зусилля для того, щоб отримати електричний відклик, тобто привести частинки у контакт при стисненні, або, навпаки, розірвати існуючі контакти, збільшивши відстань між частинками при розтязі [12, 25].

Як відмічалось вище, часто дія великого навантаження призводить до безповоротного руйнування провідної структури наповнювача, що проявляється у швидкому затуханні амплітуди електричного відклику з кожним наступним циклом. Тому такі системи не ефективні для створення матеріалів, електрочутливих до дії малих зовнішніх зусиль, і постає питання про створення нового підходу до формування таких композитів. У цій роботі електрочутливий композит з п'єзорезистивним ефектом включав у себе, по-перше, орієнтовану

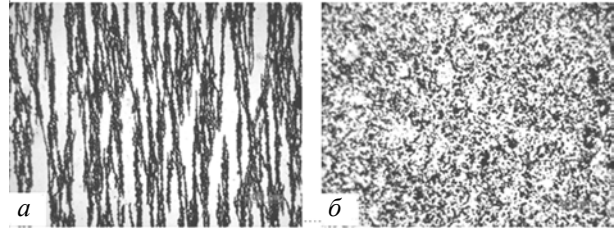


Рис. 2. Орієнтована у магнітному полі структура нікелевого наповнювача в композиті силікон-*mNi* (а). Статистичний розподіл нікелевих частинок у полімерній матриці за відсутності обробки магнітним полем (б)

структуру провідної фази і, по-друге, комбінацію наповнювачів, а саме металевих (*mNi+nNi*) і металевого з графітовим (*mNi+Gr*) та (*mNi+nNi+Gr*).

*Електромеханічні характеристики композитів силікон-*mNi*.*

На рис. 2а показана сформована 1D орієнтована провідна фаза наповнювача після дії магнітного поля (а) та фаза наповнювача без дії магнітного поля, що має статистичний просторовий розподіл частинок (б).

На рис. 3а наведені циклічні залежності навантаження (яке надавалося за пилкоподібним законом), деформації і струму, що проходить крізь зразок, від часу дії навантаження для композиту силікон-7%*mNi* з орієнтованою в магнітному полі структурою мікророзмірного наповнювача. Як видно з рисунка, навантаження зростає і спадає за лінійним законом у діапазоні 0,0025–0,0070/0,0070–0,0025 Н за час 5/5 хв. Як видно з рисунка, в цих циклах деформація досить точно слідує змінам навантаження і варіюється в межах 0,7 %. Цикли струму також відповідають у часі циклам навантаження і деформації композиту, але з графіка видно, що амплітуда кожного наступного циклу струму стає меншою. Для останнього 9-го циклу величина максимального струму у вершині циклу у 7 разів менша.

Віддзеркаленням цих закономірностей є взаємозалежність електромеханічних параметрів композиту при циклічних навантаженнях. Залежність деформація–струм показана на рис. 3б (верхній графік). Як видно, залежності мають петлі гістерезису, причиною яких є відставання релаксації структури наповнювача (яка забезпечує зміну струму при навантаженні і розвантаженні) при розвантаженні порівняно з релаксацією полімерної матриці. Цей ефект вказує на внесок пластичної складової в деформацію провідної структури наповнювача для всіх циклів деформація–струм, що є свідченням поступової незворотної деформації провідних стренг з частинок наповнювача у циклічному процесі навантаження. Характерно, що з кожним наступним циклом нахил кривих знижується, що вказує на втрату провідності та електричної чутливості впродовж циклів.

Циклічні залежності навантаження/струм зображені

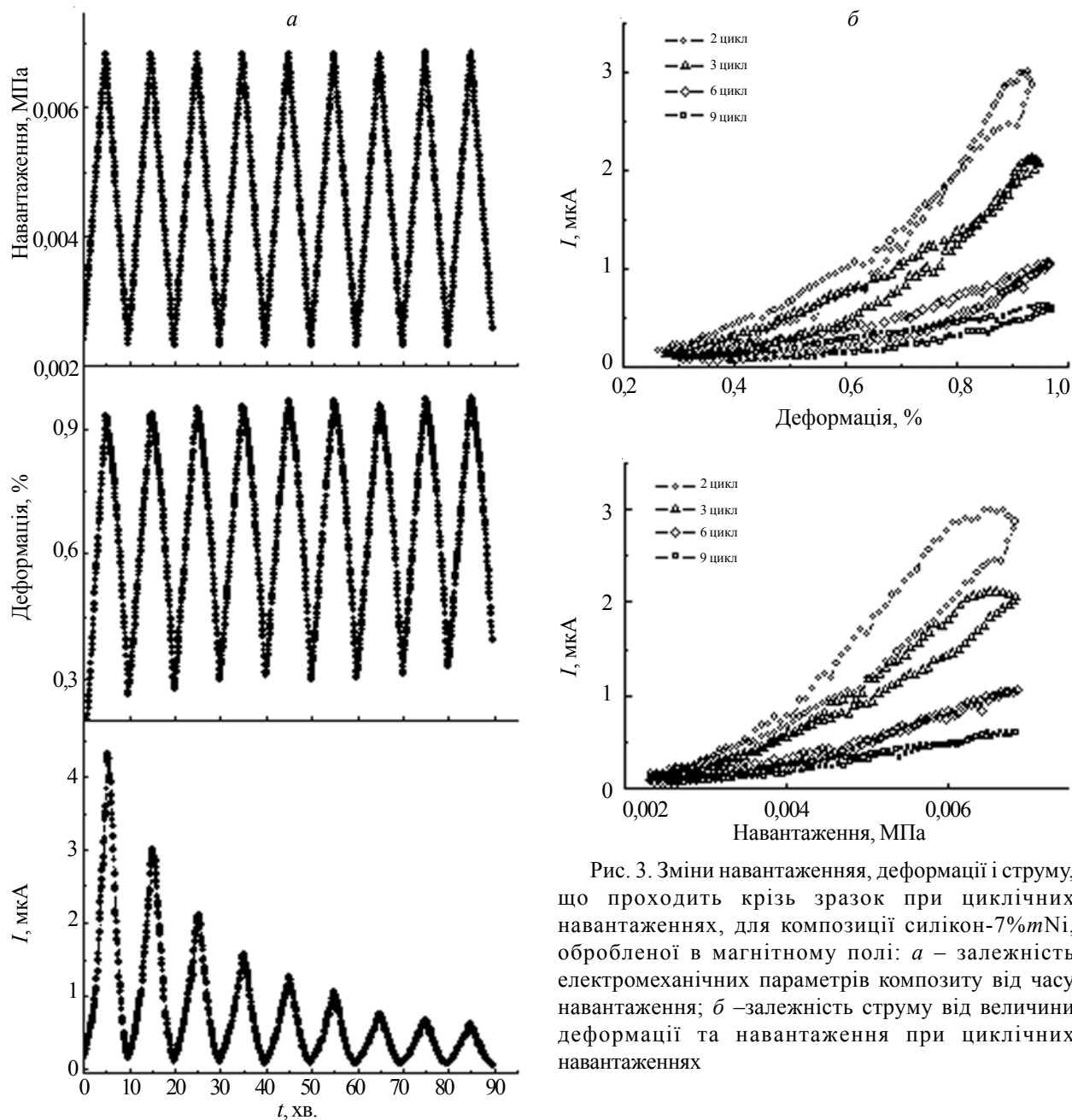


Рис. 3. Зміни навантаження, деформації і струму, що проходить крізь зразок при циклічних навантаженнях, для композиції силікон-7%*m*Ni, обробленої в магнітному полі: *a* – залежність електромеханічних параметрів композиту від часу навантаження; *б* – залежність струму від величини деформації та навантаження при циклічних навантаженнях

на рис. 3б (нижній графік). Перший цикл має досить велику петлю гістерезису, тоді як подальші цикли навантаження приводять до зменшення петлі гістерезису і, починаючи з п'ятого циклу, вона відсутня, а сама залежність струму від навантаження стає лінійною. В той же час нахил кривих для кожного наступного циклу зменшується, що свідчить про зменшення чутливості внаслідок руйнування структури фази наповнювача. Але на початкових циклах була виявлена достатньо висока електрична чутливість досліджуваних систем. При навантаженні 0,007 МПа чутливість, яка визначається відношенням зміни струму до відповідної зміни навантаження:

$$S = \Delta I / \Delta P,$$

дорівнює 630 і 440 мкА/МПа (для 1-го і 2-го циклів

відповідно).  
Головний недолік цієї системи – нестабільність електричного відклику, а саме швидке зменшення електричного струму під дією прикладених навантажень. Так за 9 циклів випробувань відклик зменшився з 4,3 до 0,6 мкА за максимального навантаження в циклі 0,007 МПа, тобто за наступні цикли випробувань композит може повністю втратити свої електромеханічні властивості. Однією з причин може бути слабка адгезія силіконової полімерної матриці до поверхні частинок наповнювача. Це призводить до того, що одновимірна орієнтована 1D структура мікророзмірних частинок Ni поступово деформується і руйнується під дією знакозмінних навантажень і відповідної механічної деформації композиту.

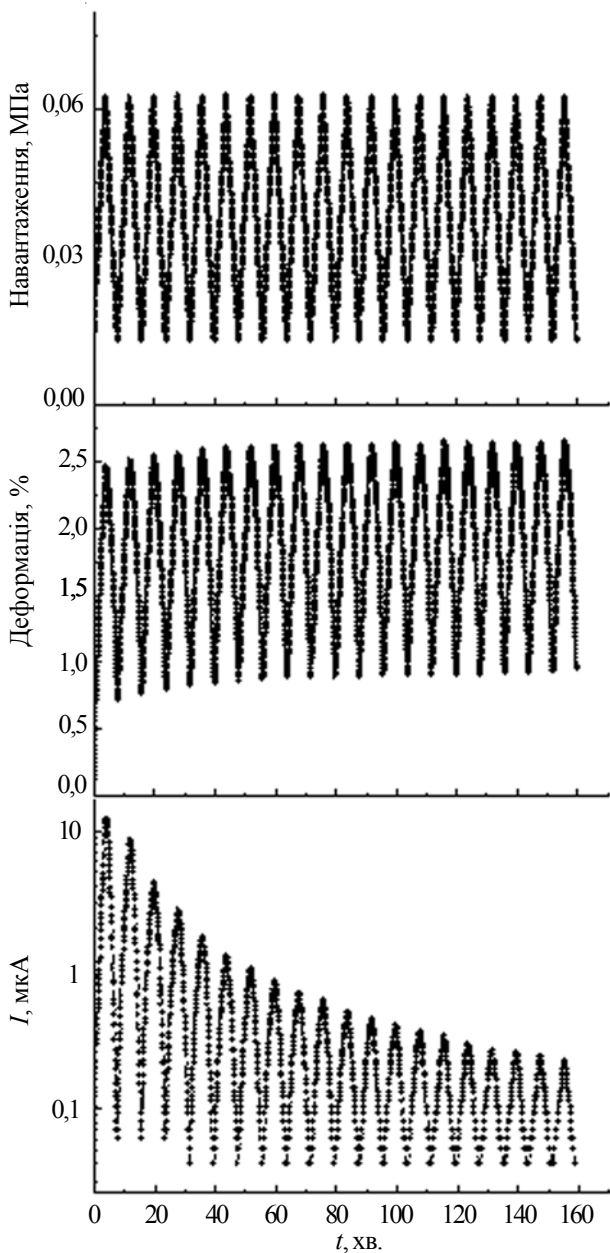


Рис. 4. Зміни навантаження, деформації і струму, що проходить крізь зразок при циклічних навантаженнях, для композиції силікон-10%*mNi*-5%*Gr*, обробленої в магнітному полі

В роботах [25, 26] автори вказують на незворотність процесів руйнування провідної структури для сенсорів, наповнених мікрочастинками при циклічному навантаженні/розвантаженні. В роботі [13] показано, що системи на основі поліпропілену, наповненого сажею або вуглецевими нанотрубками, також виявились не досить стабільними і чутливість їх змінювалась з циклами прикладання і зняття навантаження. Зокрема, амплітуда зміни опору для композитів ПП/сажа зростала з кожним наступним циклом і після десятого зростала у два рази в порівнянні з першим циклом. Для

композитів ПП/ВНТ такий ефект виявився протилежним, і амплітуда зміни опору після 10 циклу зменшилась майже в три рази. Такі відмінності автори пояснюють реорганізацією провідної сітки наповнювача при циклічному прикладанні і знятті зовнішнього зусилля, причому для кожного композиту, залежно від наповнювача, така перебудова виявилась специфічною. Для композитів ПП/сажа з кожним наступним циклом кількість контактів між частинками була все меншою, а у випадку композитів з ВНТ, за рахунок реорганізації сітки з нанотрубок, кількість провідних контактів в останній зростала і вони не повертались у вихідне положення, що збільшувало амплітуду зміни опору.

Автори роботи [16] наводять результати досліджень зміни опору композитів з термопластичного поліуретану, наповненого ВНТ, і комбінацією мікророзмірних частинок Ni з частинками сплаву на основі вісмуту та стануму за співвідношення наповнювачів метал:ВНТ=20:1, при циклічному розтязі. Зокрема їм вдалося досягти значення  $R_{max}/R_0$ , рівного 10, при деформації 40 % за рахунок руйнування контактів між частинками металу і ВНТ при дії зовнішнього навантаження. В ході експерименту було зроблено 11 циклів навантаження/розвантаження, які показали, що зміна опору  $R_{max}/R_0$  для кожного наступного циклу затухаюча.

В роботі [14] при дослідженні композитів на основі силікону, наповненого нановолокнами Ni та обробленого в магнітному полі, також спостерігали зменшення електричного відклику з кожним наступним циклом досліджень, причому електричний сигнал був нестійкий та з великими шумами.

*Електромеханічні характеристики композитів силікон-*mNi*+*Gr*.*

У композит на основі силікону та мікрочастинок *mNi* з метою покращення електрочутливості і стабільності вводили частинки графіту (*Gr*). Зокрема при введенні 5 % об. *Gr* в композит силікон-10%*mNi* максимальна зміна струму для перших циклів становить майже два порядки, що істотно вище у порівнянні з композитами, які містять тільки частинки нікелю (рис. 4). Основна ідея введення *Gr* полягала в тому, що останні, попадаючи в контактну область частинка-частинка, збільшують площу контакту між орієнтованими частинками Ni і підвищують тим самим електрочутливість композиту.

Проте чутливість досліджуваних систем була виявлена неочікувано нижчою. Зокрема для композиту силікон-10%*mNi*+5%*Gr* за навантажень 0,01–0,06 МПа чутливість (*S*) дорівнює 200 і 140 мкА/МПа (для 1-го і 2-го циклів відповідно), що у 3 рази нижче, ніж для композиту силікон-7%*mNi*. Тобто, така система також виявилась недосконалою і демонструє швидке зменшення електричного відклику на дію прикладених навантажень. За 20 циклів випробувань відклик зменшився з 12,5 до 0,3 мкА за максимального навантаження в циклі

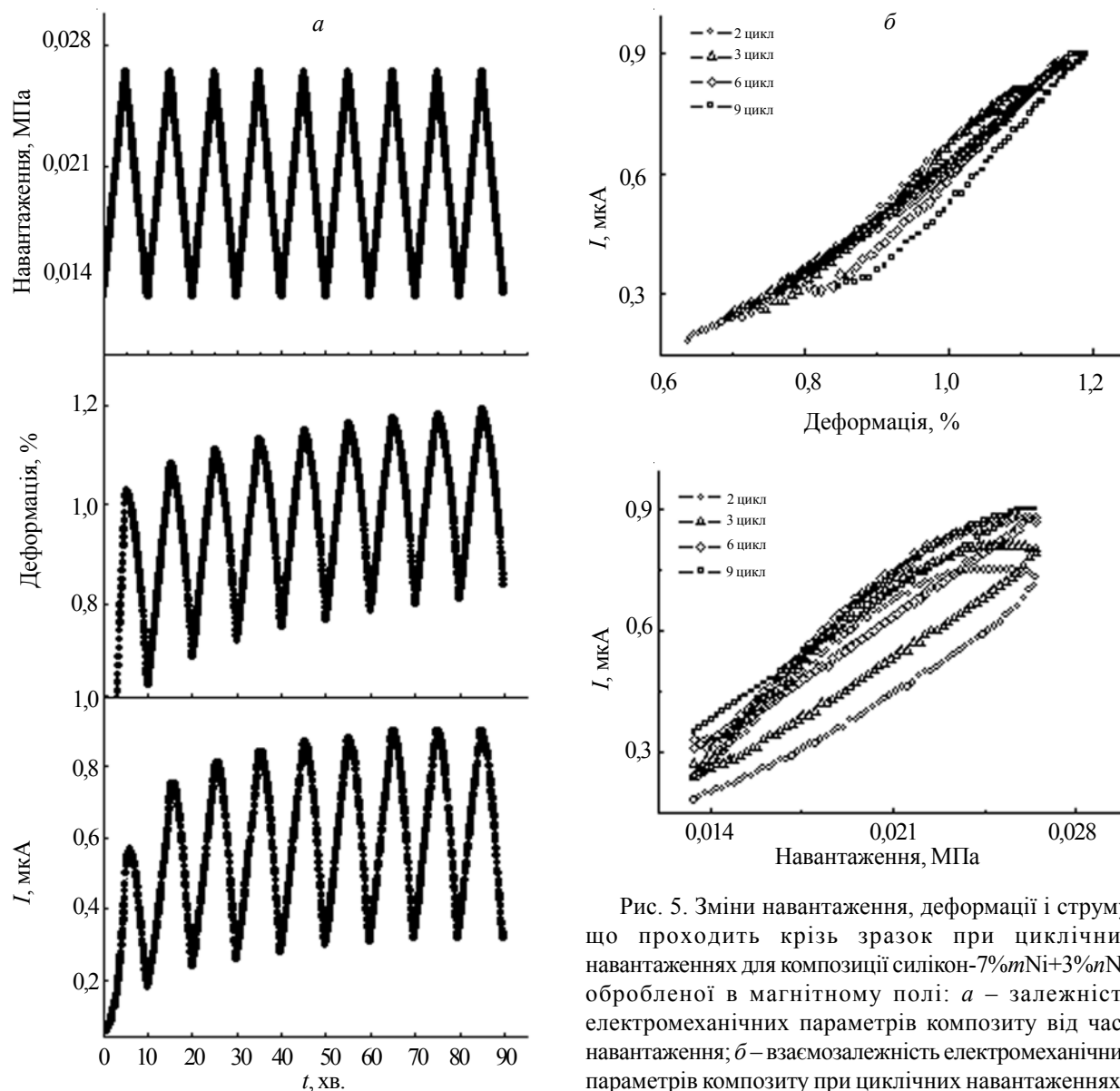


Рис. 5. Зміни навантаження, деформації і струму, що проходить крізь зразок при циклічних навантаженнях для композиції силікон-7%*m*Ni+3%*n*Ni, обробленої в магнітному полі: *а* – залежність електромеханічних параметрів композиту від часу навантаження; *б* – взаємозалежність електромеханічних параметрів композиту при циклічних навантаженнях

0,06 МПа. Графітові частинки не стабілізували орієнтовану структуру нікелевого наповнювача, вона поступово деформувалася і руйнувалася через слабку адгезію силіконового полімеру як до металевих, так і до графітових частинок наповнювача.

*Електромеханічні характеристики композитів силікон-*m*Ni+*n*Ni.*

Було також досліджено композити, оброблені в магнітному полі, на основі комбінованих наповнювачів метал–метал з різним розміром частинок. Зокрема досліджували композити, наповнені комбінацією металевого наповнювача *m*Ni + *n*Ni. На рис. 5а показано вплив дії циклічного навантаження на деформацію зразка і величину струму, що проходить крізь нього, композиту силікон-7%*m*Ni+3%*n*Ni). Як видно, величина середньої механічної деформації дещо зростає, тоді як амплітуда деформації (різниця між мінімальним і максимальним значеннями) зберігається постійною.

Показник електричних властивостей (величина струму, що проходить через зразок) слідує за механічною деформацією і проявляє таку ж саму поведінку. Зростання як величини механічної деформації, так і величини струму свідчить про структурування системи в процесі циклічного навантаження, а саме формування спільної провідної структури, утвореної *m*Ni і *n*Ni, з кращими електричними і механічними властивостями.

Очевидно, введення нанонікелю формує сітку комбінованого наповнювача, яка більш стабільна при циклічних навантаженнях, але, в той же час, композит проявляє менший електричний відклик. Порівняно з попередніми композитами, електрочутливість дещо менша, ніж для композиції тільки з мікронаповнювачем, і дорівнює в середньому 30 мкА/МПа при навантаженнях 0,013–0,026 МПа, хоча вона стабільна. Слід відмітити, що утворення провідної структури з комбінованого наповнювача *m*Ni+*n*Ni впливає на механічні властивості

композиту, відбувається зменшення еластичності системи через наявність нанонаповнювача. Як наслідок, амплітуда зміни деформації у циклах значно менша, ніж у випадку композиту тільки з  $mNi$ . Так, деформація змінювалась у межах 0,4 %, що значно нижче, ніж для композиту силікон-7% $mNi$ , при тому, що навантаження було в 4 рази більшим і сягало 0,026 МПа.

Залежність струму, що проходить крізь зразок, від деформації показана на рис. 5б (верхній графік). У цій залежності майже відсутній ефект гістерезису і залежності для окремих циклів накладаються одна на одну. Це є свідченням того, що деформація провідної структури частинок  $mNi+nNi$  слідує за деформацією полімерної матриці, тоді як у композиції з  $mNi$  були наявні петлі гістерезису і залежність для кожного наступного циклу була нижчою за попередню внаслідок незворотної деформації провідної структури (рис. 3б). Залежність струму від деформації (нижній графік на рис. 5б) показує наявність гістерезису для перших циклів, який практично зникає для дев'ятого циклу. Але прояв гістерезису принципово інший, ніж для композицій з  $mNi$ . Зворотний хід залежності (при розвантаженні композиту) йде вище, ніж прямий, тобто збільшується величина струму внаслідок структурування частинок комбінованого наповнювача. В композиті з  $mNi$  зворотний хід був нижче прямого внаслідок руйнування провідної структури. Крім того, для композиту силікон- $mNi+nNi$  зі зростанням числа циклів залежність струму від деформації змінює нахил у бік збільшення (що свідчить про збільшення електрочутливості), тоді як у композиті силікон- $mNi$  кожен наступний цикл приводить до істотного зменшення нахилу такої залежності (рис. 3б).

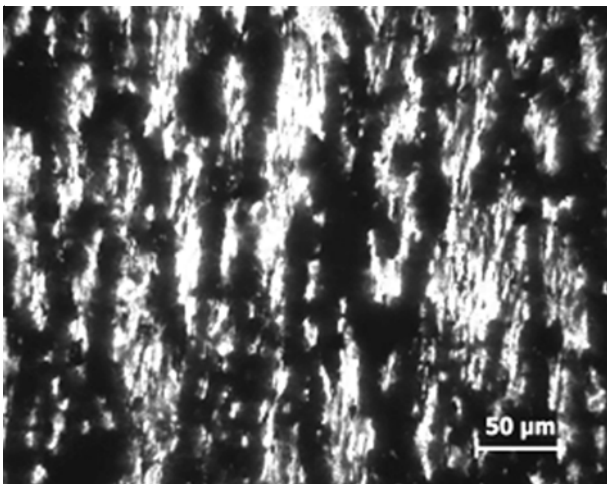
Сенсорні властивості композитів подібного типу головним чином залежать від поведінки провідної фази наповнювача при навантаженні/розвантаженні. В нашому випадку деформація зразка при дії навантаження

спричиняє зростання електричних контактів між частинками в орієнтованій структурі, збільшує площу контакту між ними та призводить до деякого зменшення довжини електропровідних структур. Зміна струму, що проходить крізь зразок, пов'язана з його деформацією. Отже, знаючи величини навантаження, що прикладається до зразка, деформацію, що виникає, та зміну опору або струму можна оцінити електричну чутливість зразка та його деформаційну чутливість.

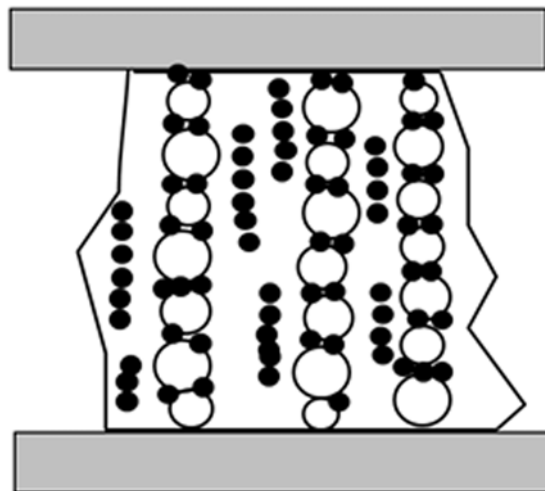
У випадку комбінованого наповнювача сенсорні характеристики покращуються внаслідок формування спільної провідної структури. По-перше, частинки  $nNi$  заповнюють простір у орієнтованих стренгах між частинками  $mNi$ , тим самим протидіючи злипанню останніх між собою при дії зовнішнього навантаження (рис. 6). Також нанорозмірні стренги, що розташовуються між стренгами  $mNi$ , збільшують зв'язаність структури частинок  $mNi$  з полімерною матрицею, тим самим стабілізуючи її. Порівнюючи рис. 6а з рис. 2а видно, що в композиті з комбінованим наповнювачем наявні як стренги з  $mNi$ , що окутані частинками  $nNi$ , так і стренги тільки з частинок  $nNi$ . Отже, ефект покращення електромеханічних властивостей композиту з комбінованим наповнювачем зумовлений морфологічними особливостями провідної фази наповнювача.

З метою оцінки стабільності системи було виконано 30 циклів досліджень і з меншим навантаженням, ніж для попереднього композиту. Як видно з рис. 7, система силікон-11% $mNi$ +4% $nNi$  виявилась досить стабільною, і навіть після 30 циклів амплітуда сигналу майже не змінилась. Чутливість цієї системи близька до такої для попередньої системи і дорівнює в середньому 40 мкА/МПа за навантажень 0,003–0,013 МПа.

Для повного аналізу композитів було проведено дослідження систем, наповнених виключно частинками  $nNi$ . Такі композити продемонстрували різку,



а



б

Рис. 6. Фото оптичної мікроскопії (а) та схематичне зображення орієнтованої в магнітному полі структури комбінованого наповнювача  $mNi+nNi$  (б)



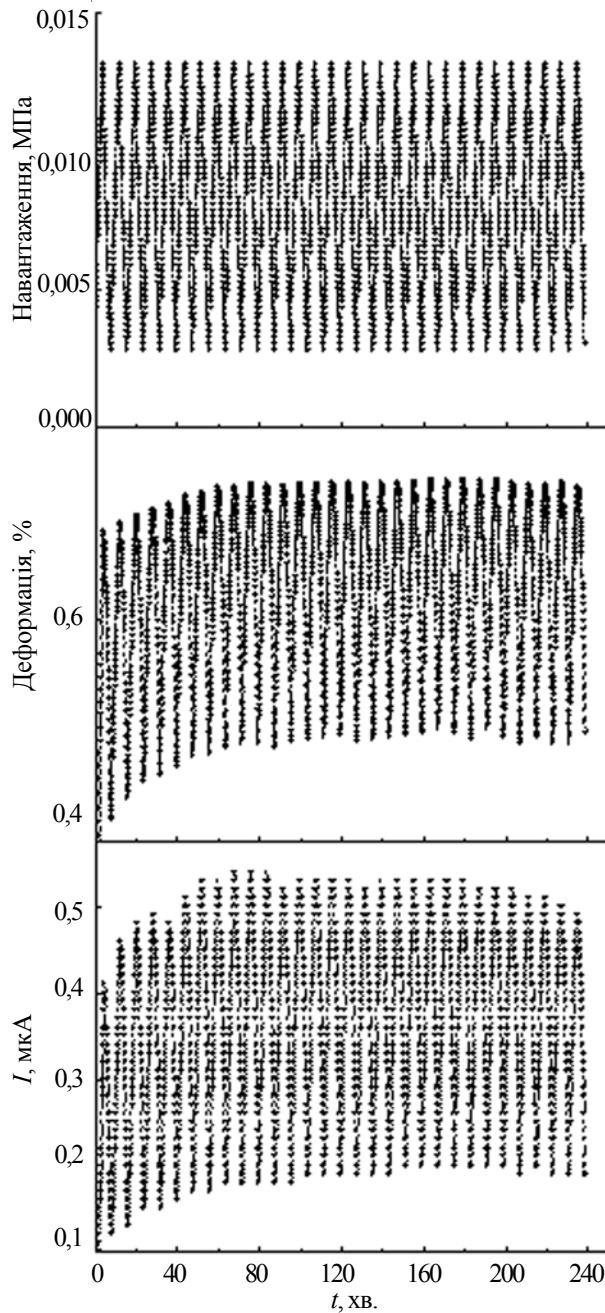


Рис. 7. Зміни навантаження, деформації і струму, що проходить крізь зразок при 30 циклічних навантаженнях, для композиції силікон-11%*mNi*+4%*nNi*, обробленої в магнітному полі

стрибокподібну та нестабільну зміну електричного відгуку, причому це відбувалось виключно за великих навантажень, оскільки за малих навантажень струм, достатній для реєстрації, не виникав. Імовірно все це зумовлено малим розміром частинок наповнювача, що спричиняло великий контактний опір між частинками. Тобто, найкращі результати було досягнуто при використанні комбінованого нано/мікронаповнювача, котрий зокрема надавав більшої стабільності у реагуванні на дію механічних навантажень протягом великої

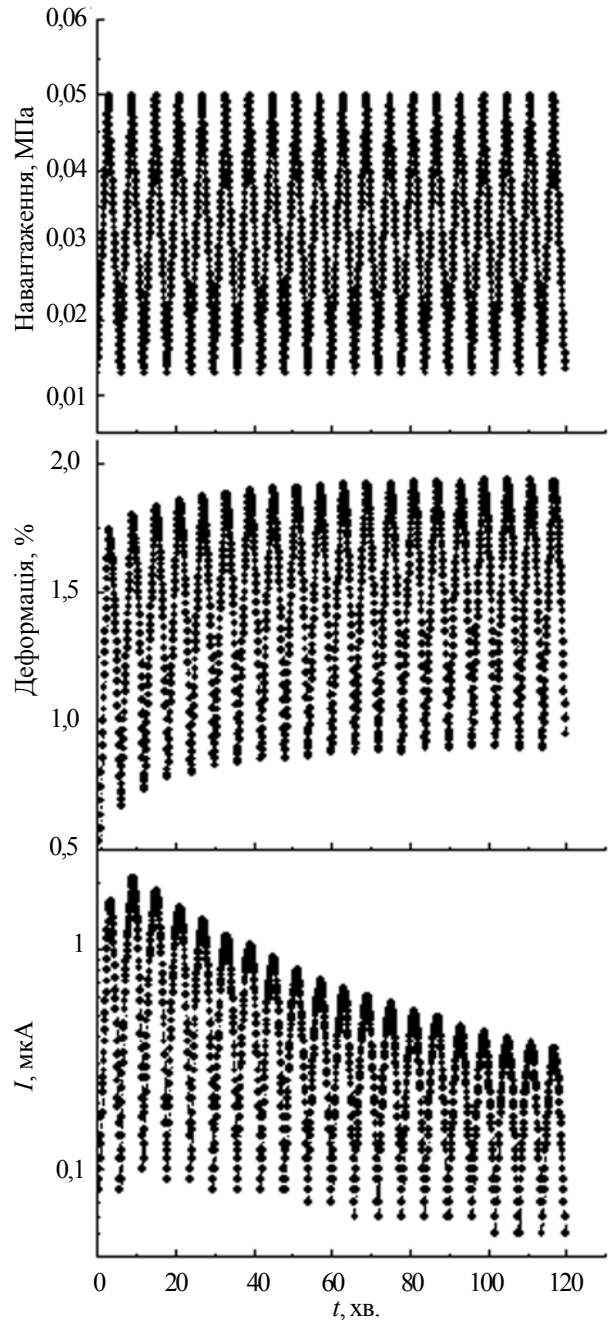


Рис. 8. Зміни навантаження, деформації і струму, що проходить крізь зразок при циклічних навантаженнях, для композиції силікон-10%*mNi*+4%*nNi*+5%Gr, обробленої в магнітному полі

кількості циклів.

*Електромеханічні характеристики композитів силікон-*mNi*+*nNi*+Gr.*

З метою підвищення чутливості композитів у систему з комбінованим наповнювачем *mNi*+*nNi* було введено графіт. На рис. 8 показано вплив дії циклічного навантаження на деформацію зразка і величину струму, що проходить крізь нього, композиту силікон-10%*mNi*+4%*nNi*+5%Gr. Як видно, для обробленого в магнітному полі композиту, що також містить частинки

графіту, деформаційні властивості збереглися протягом дії всіх циклів навантаження, проте максимум амплітуди струму істотно зменшується протягом наступних циклів. Сама амплітуда зміни величини струму зменшується у перших циклах і стабілізується протягом останніх циклів. Чутливість цієї системи нижча, ніж для попереднього композиту, і дорівнює в середньому 18 мкА/МПа за навантажень 0,013–0,050 МПа. З цих даних слідує, що графіт блокує взаємодію мікро- і наночастинок нікелю та перешкоджає утворенню стабільної провідної структури.

#### Висновки.

Використання магнітного поля для орієнтації електропровідного наповнювача ефективно і забезпечує отримання 1D структури нікелевого наповнювача, що надає провідності композиту за малого вмісту наповнювача (значення перколяційного порогу, при якому виникає провідність, дорівнює 2 % об. мікронікелю). Такі композити з орієнтованою структурою наповнювача перспективні для створення електромеханічних сенсорів, що матимуть надійний сенсорний відклик на дію зовнішніх механічних навантажень малої інтенсивності ( $\sim 10^{-1}$ – $10^{-2}$  МПа).

Встановлено перспективність одночасного введення у полімерну матрицю наповнювачів різних типів. Композити з 1D структурою комбінованого наповнювача, а саме мікро- та нанорозмірного нікелю ( $mNi+nNi$ )

показують кращу стабільність електричного відклику за механічного навантаження в порівнянні з композитами з індивідуальним  $mNi$  і можуть бути використані як матеріал для електромеханічних сенсорів. У результаті такого поєднання відбувається взаємодія обох типів частинок нікелю і досягається формування спільної провідної структури, яка більш здатна до пружної зворотної деформації, ніж з індивідуальним  $mNi$ . Завдяки цьому проявляється ефект синергізму покращенням електромеханічних властивостей композиту.

Додавання графіту до  $mNi$  та комбінованого наповнювача  $mNi+nNi$  погіршує властивості композитів. Очевидно графіт блокує взаємодію частинок  $mNi$  і  $nNi$ , перешкоджаючи утворенню стабільної провідної структури. Отже необхідно враховувати контактні явища між частинками і їх просторовий розподіл у полімерній матриці в процесі формування провідної структури. Такий достатньо високопровідний наповнювач як графіт, який не орієнтується в магнітному полі, не сприяє покращенню провідних властивостей композиту.

Досліджена система з комбінованим металевим наповнювачем  $mNi+nNi$  характеризується покращеними пружними властивостями і може бути використана при розробці рецептури композиту, придатного для практичного використання як сенсорного матеріалу, електрочутливого до дії зовнішніх зусиль малої інтенсивності.

## Література

1. Adhikari B., Majumdar S. Polymers in sensor applications, Prog. Polym. Sci., 2004, **29**: 699–766.
2. Stassi S., Cauda V., Canavese G., Pirri C.F. Flexible tactile sensing based on piezoresistive composites: a review, Sensors, 2014, **14**: 5296–5332.
3. Wang X., Chung D.D.L. Residual stress in carbon fiber embedded in epoxy, studied by simultaneous measurement of applied stress and electrical resistance, Composite Interfaces, 1998, **5**, No 3: 277–281.
4. Mei Z., Guerrero V.H., Kowalik D.P., Chung D.D.L. Mechanical damage and strain in carbon fiber thermoplastic-matrix composite, sensed by electrical resistivity measurement, Polym. Compos., 2002, **23**, No 3: 425–432.
5. Li C. Y., Thostenson E. T., Chou T-W. Sensors and actuators based on carbon nanotubes and their composites: a review, Compos. Sci. Technol., 2008, **68**, No 6: 1227–1249.
6. Harris P.J.F. Carbon nanotube composites, Intern. Mater. Rev., 2004, **49**, No 1: 31–43.
7. Moniruzzaman M., Winey K. I. Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes, Macromolecules, 2006, **39**: 5194–5205.
8. Alamsi, Hu N., Fukunaga H., Atobe S., Liu Y., Li J. Piezoresistive strain sensors made from carbon nanotubes based polymer nanocomposites, Sensors, 2011, **11**: 10691–10723.
9. Robert C., Feller J-F., Castro M. Sensing skin for strain monitoring made of PC-CNT conductive polymer nanocomposite sprayed layer by layer, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2012, **4**: 3508–3516.
10. Knite M., Teteris V., Kiploka A., Kaupuzs J. Polyisoprene-carbon black nanocomposites as tensile strain and pressure sensor materials, Sensors & Actuators, 2004, **A110**: 142–149.
11. Shang S., Zhou X., Chang F., Guo C. Critical electrical behaviors of finger-sensing metal/polymer composites near the percolation threshold, Appl. Phys. Lett., 2012, **101**: 211904.
12. Stassi S., Canavese G., Cosiansi F., Gazia R., Fallauto C., Corbellini S., Pirola M., Cocuzza M. Smart piezoresistive tunnelling composite for flexible robotic sensing skin, Smart Mater. Struct., 2013, **22**: 125039 (9pp).
13. Zhao J., Dai K., Liu C., Zheng G., Wang B., Liu C., Chen J., Shen C. A comparison between strain sensing behaviors of carbon black/polypropylene and carbon nanotubes/polypropylene electrically conductive composites, Composites, 2013, **A48**: 129–136.
14. Park J.-M., Kim S.-J., Yoon D.-J., Hansen G., DeVries K.L. Self-sensing and interfacial evaluation of Ni nanowire/polymer composites using electro-micromechanical technique, Compos. Sci. Technol., 2007, **67**: 2121–2134.

15. *Stassi S., Canavese G., Cauda V., Marasso S.L., Pirri C.F.* Evaluation of different conductive nanostructured particles as filler in smart piezoresistive composites, *Nanoscale Research Letters*, 2012, **7**: 327.
16. *Lin L., Deng H., Gao X., Zhang S., Bilotti E., Peijs Fu T.Q.* Modified resistivity–strain behavior through the incorporation of metallic particles in conductive polymer composite fibers containing carbon nanotubes, *Polym. Int.*, 2013, **62**, No 1: 134–140.
17. *Flandin L., Brechet Y., Cavaille J-Y.* Electrically conductive polymer nanocomposites as deformation sensor, *Compos. Sci. Technol.*, 2001, **61**: 895-901.
18. *Filipcsei G., Csetneki I., Szilagyi A., Zrinyi M.* Magnetic field-responsive smart polymer composites, *Adv. Polym. Sci.*, 2007, **206**: 137–189.
19. *Kim I.T., Tannenbaum A., Tannenbaum R.* Anisotropic conductivity of magnetic carbon nanotubes embedded in epoxy matrices, *Carbon*, 2011, **49**: 54–61.
20. *Kaleta J., Lewandowski D., Mech R., Zaja P.* Smart magnetic composites, Chapter 24. In book: *Metal, ceramic and polymeric composites for various uses*. Ed.: *J. Cuppoletti*. InTech: Rijeka, Croatia, 2011. ISBN 978-953-307-353-8.
21. *Leng J.S., Huang W.M., Lan X., Liu Y.J., Du S.Y.* Significantly reducing electrical resistivity by forming conductive Ni chains in a polyurethane shape-memory polymer/carbon-black composite, *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**: 204101-3.
22. *Boudenne A., Mamunya Ye., Levchenko V., Garnier B., Lebedev E.* Improvement of thermal and electrical properties of silicone-Ni composites using magnetic field, *Europ. Polym. J.*, 2015, **63**: 11-19.
23. *Demchenko V.L., Vilensky V.O.* The influence of the magnetic and electric fields on the structure and properties of the filled polymers, *Polym. J. (Ukr.)* 2009, **31**, No 2: 97-110.
24. *Demchenko V.L.* Features of the influence of an external magnetic field on the structure and properties of polymers and composites, *Polym. J. (Ukr.)* 2013, **35**, No 3: 231-236.
25. *Aneli J.N., Zaikov G.E., Khananashvili I.M.* Effect of mechanical deformations on the structurization and electric conductivity of electric conducting polymer composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1999, **74**: 601–621.
26. *Das N.C., Chaki T.K., Khastgir D.* Effect of axial stretching on electrical resistivity of short carbon fiber and carbon black filled conductive rubber composites, *Polym. Int.* 2002, **51**: 156–163.

*Надійшла до редакції 12 квітня 2016 р.*

## Пьезорезистивные сенсорные композиты с ориентированной 1D структурой проводящего наполнителя

В.В. Левченко<sup>1</sup>, Е.П. Мамуня<sup>1</sup>, Ю.А. Клименко<sup>2</sup>, В.А. Яценко<sup>2</sup>, И.М. Паращенко<sup>1</sup>, Е. В. Лебедев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины  
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

<sup>2</sup>Институт космических исследований НАН Украины и Государственного космического агентства Украины  
40, корп. 4/1, пр-т Академика Глушкова, Киев, 03680, Украина

*Исследованы композиты на основе термореактивной смолы (силикона), наполненной микро- и наноразмерным порошком Ni, графитом и их комбинацией. Результатом обработки исследуемых композитов в магнитном поле в процессе полимеризации смолы было формирование анизотропных 1D структур частиц никеля в полимерной матрице. Композиты с 1D структурой наполнителя могут использоваться в качестве сенсорных материалов, поскольку они имеют высокую проводимость при низком содержании Ni и удлиненные упорядоченные структуры наполнителя, которые способны деформироваться под действием внешних усилий, изменяя свое сопротивление. Исследованы циклические зависимости деформации и тока от приложенной нагрузки для композитов, наполненных различными типами наполнителей и их комбинациями. К композитам прикладывалась циклическая нагрузка, в течение действия которой фиксировались изменения деформации и электрического тока, проходящего сквозь образец. Композиты, наполненные комбинацией микро- и наноразмерного никелевых наполнителей и обработанные в магнитном поле демонстрировали стабильное значение тока при всех циклах приложения нагрузки, по сравнению с композитами с индивидуальным наполнителем и смесями с графитом. При смешивании частицы нано-Ni распределялись между частицами микро-Ni таким образом, что предотвращали их слипание друг с другом во время деформации образца, тем самым, стабилизируя систему. Такие композиты со стабильным электрическим откликом могут быть использованы в качестве материала для электромеханических датчиков.*

**Ключевые слова:** одномерная структура, электропроводность, деформация, электро-механические сенсоры.

## Piezoresistive sensor composites with oriented 1D structure of conductive filler

V.V. Levchenko<sup>1</sup>, Ye.P. Mamunya<sup>1</sup>, Yu.A. Klymenko<sup>2</sup>, V.A. Yatsenko<sup>2</sup>, I.M. Parashchenko<sup>1</sup>, E.V. Lebedev<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine

48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

<sup>2</sup>Institute of Space Research NAS of Ukraine and National Space Agency of Ukraine

40, b. 4/1, Academician Glushkov av., Kyiv, 03680, Ukraine

*The composites based on thermosetting resin (silicone) filled with microsize, nanosize Ni powders, graphite and their combination were investigated. The result of the treatment of the composites in a magnetic field was the formation of anisotropic 1D structures of nickel particles in a polymer matrix. Percolation threshold for 1D structure appears at 2 % vol. of Ni particles while the composites with 3D random distribution of filler do not achieve the conductivity even at 35 % vol. of Ni particles. Composites with 1D filler structure can be used as sensor materials, because they have high level of conductivity at low Ni content and elongated ordered structure of filler that is able to be deformed under external forces changing their resistance. The cyclic dependences of strain and current on the applied stress for composites filled with different types of fillers and their combinations were investigated. The small values of cyclic stresses (the values for different composites were in the interval 0,003-0,060 MPa) were applied to the composites, while the deformation and electrical current were measured along the loading cycles. Composite filled with a combination of microsize and nanosize nickel fillers (mNi+nNi) and treated in a magnetic field (with magnetic induction 0,5 T) remained the sustained values of current response during all steps of the loading stress cycles compared to composites with individual filler and mixture with graphite. When mixed, the nanoparticles distributed among the microparticles thus prevented their sticking to each other during the deformation of the sample and thus stabilized the system. As a result of such connection the interaction of both types of nickel particles occurs and formation of joint conductive structure is achieved which is more capable to the elastic reversible deformation than in case of micronickel (mNi) only. The use of individual nanonickel (nNi) gives nonconductive composites. Due to mNi+nNi combination the effect of synergism becomes evident in the enhancement of electromechanical properties of composites. Adding of graphite filler to micronickel or combined filler mNi+nNi worsens the properties of composites. Obviously graphite blocks the interaction of mNi and nNi particles and prevents creation of the stable conductive structure. It is evidence that such factors as contact phenomena and spatial distribution of particles in polymer matrix should be taken into account in a process of the conductive structure formation. Such a conductive filler as graphite but not to be oriented in magnetic field does not provide enhancement of conductive and elastic properties of conductive phase. Thus the composites based on combination mNi+nNi possesses the stable electrical response on action of external stresses and can be used as material for electromechanical sensors which are sensitive to small values of stresses.*

**Keywords:** one-dimensional structure, conductivity, deformation, electromechanical sensors.