
ACOUSTOELECTRONIC SENSORS

АКУСТОЕЛЕКТРОННІ СЕНСОРИ

PACS 61.48.De, 78.70.Ck
УДК 544.47:544.344

П'ЄЗОРЕЗИСТИВНА ПОВЕДІНКА СИСТЕМ НА ОСНОВІ СІТЧАСТИХ ПОЛІУРЕТАНІВ ТА ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК

Е. А. Лисенков¹, Є. В. Лобко², З. О. Гаголкіна², Д. А. Баклан¹, В. В. Клепко²

¹Миколаївський національний університет ім. В. О. Суходлинського
вул. Нікольська 24, Миколаїв, 54030, Україна, +38 (0512) 37-88-12
e-mail: ealysenkov@ukr.net, denys.baklan@gmail.com

²Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе 48, Київ, 02160, Україна, +38 (044) 559-37-11
e-mail: lobko_zhenia@i.ua, gagolkzoya@i.ua, klepko_vv@ukr.net

П'ЄЗОРЕЗИСТИВНА ПОВЕДІНКА СИСТЕМ НА ОСНОВІ СІТЧАСТИХ ПОЛІУРЕТАНІВ ТА ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК

Е. А. Лисенков, Є. В. Лобко, З. О. Гаголкіна, Д. А. Баклан, В. В. Клепко

Анотація. Використовуючи метод імпедансної спектроскопії проведено дослідження особливостей електропровідності систем на основі сітчастих поліуретанів та вуглецевих нанотрубок в залежності від величини зовнішнього тиску. Встановлено, що залежність електропровідності від тиску проявляє перколяційну поведінку. Виявлено механізми нелінійної зміни електропровідності зі зростанням тиску. Показано, що досліджувані системи є перспективними п'єзорезистивними матеріалами для створення сенсорів тиску.

Ключові слова: полімерні нанокомпозити, вуглецеві нанотрубки, електропровідність, перколяційна поведінка, зовнішній тиск

PIEZORESISTIVE BEHAVIOR OF THE SYSTEMS BASED ON CROSS-LINKED POLYURETHANES AND CARBON NANOTUBES

E. A. Lysenkov, E. V. Lobko, Z. O. Gagolkina, D. A. Baklan, V. V. Klepko

Abstract. The research of features of electrical conductivity of the systems based on cross-linked polyurethanes and carbon nanotubes depending on the value of external pressure is done using the method of impedance spectroscopy. It is set that dependence of electrical conductivity on pressure shows a percolation behavior. The mechanisms of nonlinear change of electrical conductivity with growth of pressure is described. It is rotined that the probed systems are perspective piezoresistive materials for creation of the sensors of pressure.

Keywords: polymeric nanocomposites, carbon nanotubes, electrical conductivity, percolation behavior, external pressure

ПЬЕЗОРЕЗИСТИВНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ СЕТЧАТЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Э. А. Лысенков, Е. В. Лобко, З. А. Гаголкіна, Д. А. Баклан, В. В. Клепко

Аннотация. Используя метод импедансной спектроскопии проведены исследования особенностей электропроводимости систем на основе сетчатого полиуретана и углеродных нанотрубок в зависимости от величины внешнего давления. Установлено, что зависимость электропроводимости от давления проявляет перколяционное поведение. Обнаружены механизмы нелинейного изменения электропроводимости с ростом давления. Показано, что исследуемые системы являются перспективными пьезорезистивными материалами для создания сенсоров давления.

Ключевые слова: полимерные нанокompозиты, углеродные нанотрубки, электропроводимость, перколяционное поведение, внешнее давление

1. Вступ

Полімерні нанокompозити на основі еластомерів з високою електропровідністю застосовуються в багатьох областях виробництва: електропровідних покриттів до електромагнітного екранування мобільної електроніки [1-2]. Найчастіше, для створення таких еластомерних нанокompозитів використовують матрицю на основі поліуретану (ПУ) та різноманітні наповнювачі, наприклад технічний вуглець [3], металеві частинки [4] або вуглецеві волокна [5], при цьому пороги перколяції для таких систем становлять 5-10 %.

Протягом останніх років нанокompозитні матеріали на основі вуглецевих нанотрубок (ВНТ) привертають до себе велику увагу дослідників завдяки унікальним властивостям, а також широким перспективам їх практичного

застосування [6-7]. Свої унікальні електричні та термодинамічні властивості дані нанокompозити набувають завдяки утворенню перколяційних кластерів з ВНТ у діелектричному середовищі, причому у більшості випадках поріг перколяції спостерігалось вже при надзвичайно малих концентраціях ВНТ [8]. Такий порівняно низький поріг перколяції пояснюється анізотрією форми ВНТ, які характеризуються великим значенням відношення діаметр/довжина, який коливається в межах 200-1000.

Для електропровідних композиційних полімерних матеріалів, наповнених ВНТ характерна п'езорезистивність, яка полягає у зміні електричного опору цих матеріалів під впливом механічного навантаження. На відміну від металів і напівпровідників п'езорезистивність

гетерогенних полімерних матеріалів не можна пояснити тільки зміною розмірів зразків або п'єзоелектричними явищами їх компонентів [9]. Основною причиною п'єзорезистивності вважається зміна тунельних відстаней між частинками наповнювача [10]. При цьому п'єзорезистивність може бути обумовлена, як звичайною перебудовою контактів електропровідної сітки, так і пошкодженнями матеріалу [11]. Найбільша чутливість електричного опору до деформації спостерігається при вмісті нанонаповнювача поблизу порогу перколяції, при якому струмопровідні структури найбільш нестабільні. При вищому вмісті наповнювача підвищується стабільність струмопровідної сітки, оскільки руйнування струмопровідних контактів між частинками компенсується утворенням нових контактів, що ослабляє ефект п'єзорезистивності [12]. На п'єзорезистивність впливають, як властивості нанонаповнювача (розміри і форма частинок, площа поверхні, пористість, структура, хімічні властивості поверхні), так і властивостей матриці (наприклад, модуль пружності) [13-14]. Важливу роль у прояві п'єзорезистивності відіграє характер розподілу нанонаповнювача у полімерній матриці, на який значно впливають тип та умови змішування [13].

Дана робота присвячена вивченню п'єзорезистивної поведінки нанокомпозитів на основі сітчастих поліуретанів та вуглецевих нанотрубок з метою застосування даних матеріалів як середовищ для сенсорів тиску.

2. Експериментальна частина

Для дослідження використовували системи на основі сітчастих поліуретанів та вуглецевих нанотрубок.

Реакційне формування сітчастих поліуретанів (СПУ) здійснювали через стадію форполімеру (макродіізоціанату – МДІ) взаємодією взятих у співвідношенні 1:2 поліпропіленгліколю (ППГ) ($M_w = 1000$) та толуїлендіізоціанату (ТДІ) (співвідношення 2,4-/2,6-ізомерів = 80/20). Для синтезу МДІ ППГ осушували вакуумуванням (тиск 300 Па) при 393 К протягом 3 год.

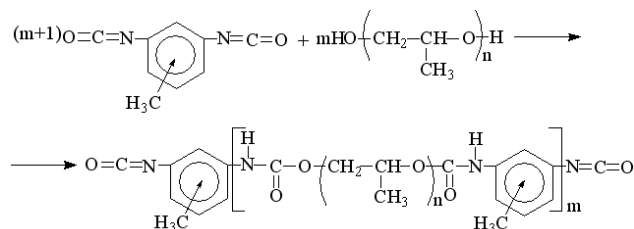


Рис. 1. Реакція синтезу форполімеру на основі ППГ-1000 та ТДІ.

Синтез форполімеру (рис. 1) проводили при 393 °С протягом 1,5 год. до відсоткового вмісту ізоціанатних груп 5,9 %. Проходження реакції визначали за зменшенням кількості ізоціанатних груп за методикою [15].

Реакцію зшивання форполімеру (рис. 2) проводили триметилпропаном (ТМП), попередньо осушеним вакуумуванням при температурі 313-315 К. Розчинення ТМП в МДІ проводили на масляній бані при 346-348 К протягом 20 хв. при постійному перемішуванні в атмосфері осушеного аргону. Співвідношення МДІ:ТМП = 3:2.

Перебіг реакції контролювали методом відбору проб з наступним титруванням за методикою [15] або за допомогою ІЧ-спектрометра з Фур'є перетворенням "Tensor-37" Bruker.

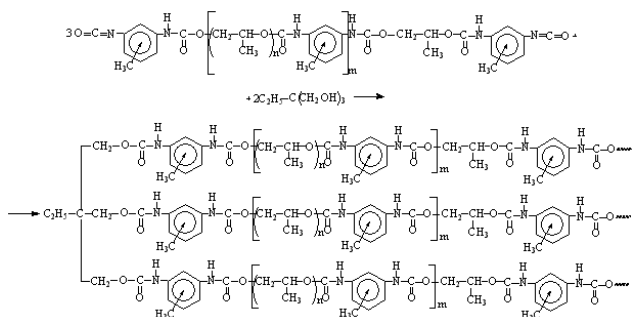


Рис. 2. Реакція стадії зшивання форполімеру ТМП з утворенням СПУ. Фрагмент вузла зшивання.

Багат шарові ВНТ виробництва «ТМ Спецмаш» (Україна) виготовлені методом CVD (хімічне осадження парів) при вмісті мінеральних домішок 0,1%. Питома поверхня – 190 м²/г, зовнішній діаметр – 20 нм, довжина (5÷10) мкм [7]. Питома електропровідність σ спресованих ВНТ (за тиску 15 ТПа) вздовж осі

стиснення становить 10 См/см. Вміст ВНТ варіювали у межах (0,4 ÷ 3) мас. %. (далі %).

Введення ВНТ в реакційну масу проводили у вигляді дисперсії у дихлорометані (CH₂Cl₂) (використовувалась фракція з температурою кипіння 313 К). Диспергування ВНТ проводили в дві стадії за допомогою штокового диспергатора УЗН-22/44 при частоті диспергування 22 кГц. На першій стадії здійснювали диспергування ВНТ в CH₂Cl₂ (50 % від загальної маси зразка) протягом 2,5 хв. На другій стадії після введення дисперсії ВНТ у CH₂Cl₂ до охолодженої до кімнатної температури реакційної маси продовжували диспергування ще протягом 2,5 хв.

Реакційне формування СПУ з введеними ВНТ проводили на чашках Петрі за температури 318 К. Видалення залишків розчинника проводили вакуумуванням плівок до постійної маси.

Дослідження електропровідності полімерних нанокомпозитів на основі СПУ та ВНТ під дією різних зовнішніх тисків проводили, використовуючи установку на базі гідравлічного пресу, схематичне зображення якої приведено на рис. 3. Тиск варіювали у межах 0,1 – 20 МПа. Конструкція комірки приведена у збільшеному вигляді на рис. 3. Електроди були виготовлені зі сталі.

Електропровідність вимірювали використовуючи метод імпедансної спектроскопії, реалізованої на базі імпедансметра Z-2000. Зразок поміщали між електродами комірки, при цьому вимірювали його дійсну (Z') та уявну (Z'') частини імпедансу. Із залежностей комплексного імпедансу визначали електропровідність при постійному струмі $\sigma_{dc} = \frac{d}{SR_{dc}}$, де: S – площа зразка; d – товщина зразка, використовуючи методику, описану в [16].

3. Результати та їх обговорення

Структура та властивості, зокрема і електропровідність, систем на основі СПУ та ВНТ детально проаналізовані у роботі [17]. Дана робота присвячена п'єзорезистивним ефектам, які проявляються у системі СПУ-ВНТ під дією зовнішнього тиску.

На рис. 4. приведена залежність електропровідності систем на основі СПУ та ВНТ від зовнішнього тиску. Для ненаповненого СПУ електропровідність повільно знижується зі зростанням тиску (рис. 4, крива 1). Цей факт можна пояснити тим, що при зростанні тиску гнучка поліетервмісна компонента СПУ значно ущільнюється, при цьому вільний об'єм у цих областях знижується. Як відомо, у поліе-

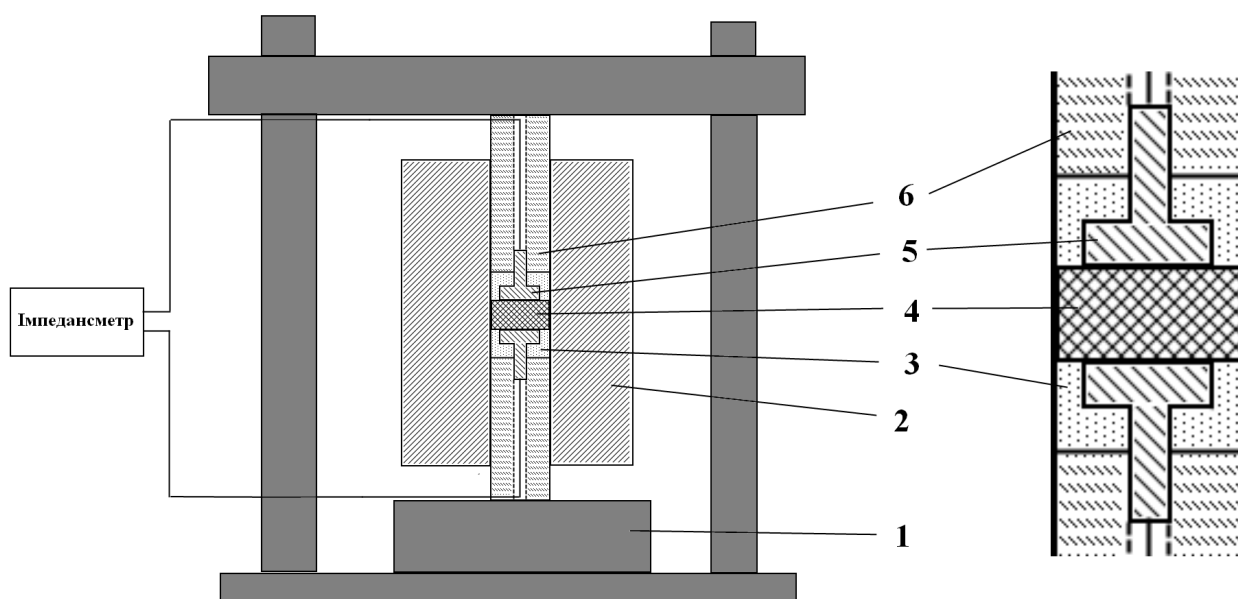


Рис. 3. Схематичне зображення установки на основі гідравлічного пресу та комірки для вимірювання електропровідності нанокомпозитів при високих тисках. 1 – поршень пресу; 2 – зовнішній обмежувальний циліндр; 3 – тefлонова прокладка; 4 – зразок; 5 – електрод; 6 – притискний циліндр.

терах основним типом провідності є іонний, а перенос зарядів здійснюється переважно за стрибковим механізмом або механізмом вільного об'єму [18]. По-суті, при ущільненні матеріалу блокуються шляхи переносу зарядів у системі, тому електропровідність знижується.

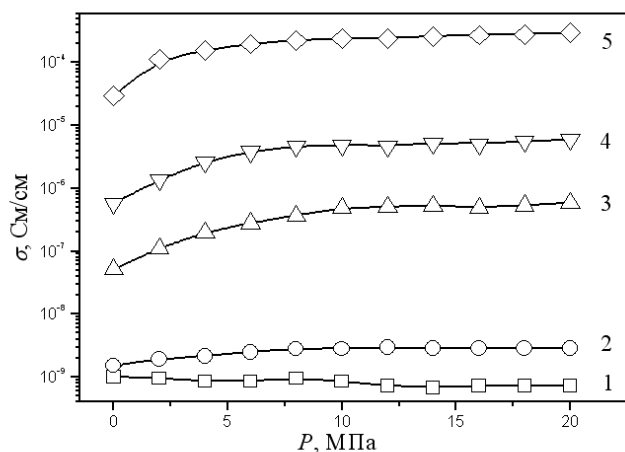


Рис. 4. Залежність електропровідності від зовнішнього тиску для систем на основі СПУ, які містять ВНТ: 1 – 0 %; 2 – 0,4 %; 3 – 0,7 %; 4 – 1 %; 5 – 3 %.

Графіки залежності електропровідності від тиску (рис. 4., криві 2-6) для нанонаповнених систем на основі СПУ проявляють нелінійну поведінку. Електропровідність спочатку стрімко зростає, а потім майже не змінюється зі збільшенням тиску. Варто відмітити, що значення електропровідності, які характерні для досліджуваних систем при тисках 10-20 МПа майже не змінюються і при значно більших тисках до 100-150 МПа. Така поведінка електропровідності спостерігалася для систем силікон-Ni [19], поліепоксид-сажа [9] та поліепоксид-частинки металів [20] і пояснювалася зменшенням відстані між електропровідним наповнювачем.

Стрімке зростання електропровідності при невеликих тисках (до 20 МПа) можна пояснити двома основними факторами: зміною електропровідності окремого кластера із нанотрубок та зміною кількості провідних кластерів [21]. Зростання електропровідності окремого кластера відбувається за рахунок зниження товщини полімерного шару між ВНТ до значень відстаней, на яких можлива реалізація механізму тунелювання. Збільшення кількості електропровідних

кластерів відбувається за рахунок зменшення проміжків між окремими кластерами, що дозволяє кластерам об'єднуватися і утворювати „нескінченний” перколяційний кластер.

Поведінку електропровідності зі зміною зовнішнього тиску системи можна описати у рамках класичної моделі ядро-оболонка. Так, наприклад, у роботі [20] такий підхід використовувався для опису залежності електропровідності від зовнішнього тиску для порошків металів, де частинка металу відігравала роль ядра, а мало провідна оксидна плівка на її поверхні – оболонка. Цей підхід можна адаптувати для опису процесів переносу заряду, які відбуваються у системах полімер-ВНТ. За умови, що непровідний полімерний шар між нанотрубками досить товстий (більше ніж 10 нм), електропровідність композиту не залежить від тиску, нижчого від критичного P_c . У цьому випадку, перенос зарядів через цей шар не може здійснюватися за допомогою тунельного ефекту, який можливий за умови дуже тонкого полімерного шару (близько декількох нанометрів). При досягненні деякого критичного тиску P_c у системі починають формуватися „неперервні” кластери із наповнювача, що приводить до різкого зростання електропровідності. Така поведінка подібна до перколяційної поведінки. Використовуючи таку аналогію, для опису залежності електропровідності від зовнішнього тиску для нанонаповнених систем можна використати класичне скейлінгове рівняння [22-23]:

$$P(x) \propto (x - x_c)^y, \quad (1)$$

де $P(x)$ – ймовірність виникнення перколяційного кластера, x – змінний аргумент (наприклад, температура, концентрація тощо), x_c – поріг перколяції, y – показник степеня, деякий критичний індекс.

Підставивши у рівн. (1) досліджувані величини, отримаємо рівняння для опису залежності електропровідності від зовнішнього тиску для полімерних нанокомпозитних систем:

$$\sigma = k(P - P_c)^n, \quad (2)$$

де k – константа, яка залежить від твердості матеріалу і характеризує електропровідність

системи в околі порогу перколяції, n – критичний індекс, який є опосередкованою характеристикою швидкості зміни електропровідності зі збільшенням тиску. Дане рівняння використовували автори роботи [20] для аналізу залежності електропровідності від тиску для порошків металів.

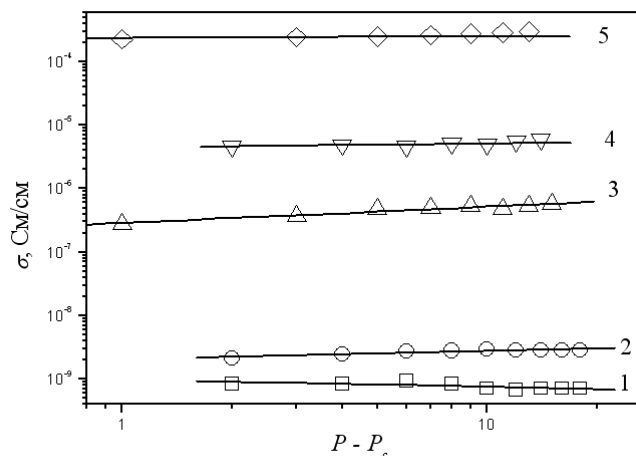


Рис. 5. Залежність електропровідності від зовнішнього тиску у координатах рівн. (2) для систем на основі СПУ, які містять ВНТ: 1 – 0 %; 2 – 0,4 %; 3 – 0,7 %; 4 – 1 %; 5 – 3 %. Суцільні лінії – апроксимація рівн. (2)

На рис. 5. приведені залежності електропровідності систем, наповнених ВНТ, від тиску у координатах рівн. (2). Апроксимуючи прямою лінійні ділянки на рис. 5. отримали параметри рівн. (2), які приведені у табл. 1. З результатів апроксимації видно, що рівн. (2) досить добре описує експериментальні дані в області тисків більших від P_c .

З аналізу критичного індексу n видно, що найбільшою швидкістю реакції на зміну прикладеного тиску володіє матеріал на основі

СПУ, який містить 0,7 % ВНТ. Дана концентрація ВНТ лежить в області порогу перколяції, який для даної системи становить 0,6 % [17]. Як відомо, в області перколяційного переходу матеріали проявляють найбільшу чутливість до зміни зовнішніх чинників, у тому числі і проявляють унікальну п'єзореzystивну поведінку [24].

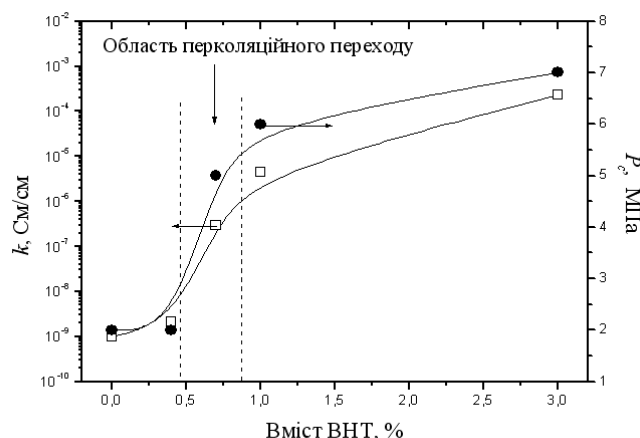


Рис. 6. Залежність деяких параметрів рівн. (2) від вмісту ВНТ для систем на основі СПУ.

Залежність параметрів рівн. (2) від вмісту ВНТ приведена на рис. 6. З рисунка видно, що параметри k та P_c зі збільшенням вмісту нанотрубок у системі змінюються нелінійно. В області концентрацій ВНТ від 0,5 до 1 % спостерігається значне зростання параметрів k та P_c . Для системи СПУ-ВНТ в цій же області спостерігається перколяційний перехід [17]. Отже, параметри рівн. (2) також проявляють перколяційну поведінку.

З аналізу властивостей та характеристик серії матеріалів на основі СПУ, наповнених різним вмістом ВНТ, видно, що зразок СПУ-ВНТ,

Таблиця 1

Значення параметрів рівн. (2).

Вміст ВНТ, %	k , См/см	P_c , МПа	n
0	$9,8 \cdot 10^{-10}$	2	-0,12
0,4	$2,1 \cdot 10^{-9}$	2	0,13
0,7	$2,9 \cdot 10^{-7}$	5	0,26
1	$4,4 \cdot 10^{-6}$	6	0,06

який містить 0,7 % нанотрубок є перспективним для його використання як середовища для сенсорів тиску або різного роду тензодатчиків. Цей матеріал при зміні тиску від 0,1 до 20 МПа змінює електропровідність майже у 12 разів з $5,1 \cdot 10^{-8}$ См/см до $5,8 \cdot 10^{-7}$ См/см. Також такий матеріал характеризується найбільшою швидкістю відгуку на зміну зовнішнього тиску. До недоліків матеріалу СПУ-0,7 % ВНТ як п'єзрезистивного сенсорного середовища можна віднести нелінійність зміни електропровідності з тиском та низький рівень електропровідності. Як альтернативу можна використати матеріал СПУ-3 % ВНТ, який має набагато вищу власну електропровідність, хоч і характеризується меншою швидкістю реакції на зміну зовнішнього тиску.

Висновки

У результаті проведених досліджень було вивчено вплив зовнішнього тиску на електропровідність систем на основі сітчастих поліуретанів та вуглецевих нанотрубок. Встановлено, що електропровідність ненаповненого СПУ знижується зі збільшенням тиску, що пов'язано зі зниженням вільного об'єму, за допомогою якого, в основному, здійснюється перенос зарядів. Показано, що зі збільшенням тиску електропровідність наповнених систем проявляє нелінійну поведінку: вона спочатку стрімко зростає, а потім майже не змінюється при збільшенні тиску. Це явище пояснюється двома основними факторами: зміною електропровідності окремого кластера із нанотрубок та зміною кількості провідних кластерів. Виявлено, що при досягненні деякого критичного тиску у системі спостерігається різке зростання електропровідності, що пов'язано зі формуванням „неперервних” кластерів із нанотрубок. Проведено аналогію між залежністю електропровідності від зовнішнього тиску та класичною перколяційною поведінкою нанонаповнених систем. Така аналогія дозволяє з високою точністю описувати залежності $\sigma(P)$ у рамках скейлінгового рівняння з метою прогнозування п'єзрезистивних властивостей нанокompозитних полімерних матеріалів. Показано, що матеріали на основі СПУ та ВНТ є перспективними для їх використання як п'єзрезистивні середовища для сенсорів тиску або різного роду тензодатчиків.

Список використаної літератури

- [1]. D. Ponnamma, K. Sadasivuni, Y. Grohens, Q. Guo, S. Thomas. Carbon nanotube based elastomer composites – an approach towards multifunctional materials // *J. Mater. Chem. C*, 2, pp. 8446-8485 (2014).
- [2]. L. Bokobza. Multiwall carbon nanotube elastomeric composites: A review // *Polymer*, 48, pp. 4907-4920 (2007).
- [3]. S.G. Chen, J.W. Hu, M.Q. Zhang, M.W. Li, M.Z. Rong. Gas sensitivity of carbon black/waterborne polyurethane composites // *Carbon*, 42, pp. 645-651 (2004).
- [4]. Z. Guo, S. Park, H.T. Hahn, S. Wei, M. Moldovan, A.B. Karki, D.P. Young. Magnetic and electromagnetic evaluation of the magnetic nanoparticle filled polyurethane nanocomposites // *J. Appl. Phys.*, 101, pp. 09M511-1-3 (2007).
- [5]. H.J. Zo, S.H. Joo, T. Kim, P.S. Seo, J. H. Kim, J.S. Park. Enhanced mechanical and thermal properties of carbon fiber composites with polyamide and thermoplastic polyurethane blends // *Fibers and Polymers*, 15(5), pp. 1071-1077 (2014).
- [6]. Y. Liu, S. Kumar. Polymer/carbon nanotube nano composite fibers – a review // *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6 (9), pp. 6069-6087 (2014).
- [7]. E. Lysenkov, I. Melnyk, L. Bulavin, V. Klepko, N. Lebovka. Structure of Polyglycols Doped by Nanoparticles with Anisotropic Shape. in *Physics of Liquid Matter: Modern Problems*, Springer Proceedings in Physics, Eds. L. Bulavin and N. Lebovka, pp. 165-198, Switzerland: Springer International Publishing (2015).
- [8]. E. A. Lysenkov, V. V. Klepko, V. M. Golovanets, V. L. Demchenko. Electric field effect on the percolative behavior of systems based on polyethylene glycol and carbon nanotubes // *Ukr. J. Phys.*, 59, pp. 906-914 (2014).
- [9]. F. Carmona, R. Canet, P. Delhaes. Piezoresistivity of heterogeneous solids // *J. Appl. Phys.*, 61, pp. 2550-2558 (1987).
- [10]. D.S.A. De Focatiis, D. Hull, A. Sanchez-Valencia. Roles of prestrain and hysteresis on piezoresistance in conductive elastomers for strain sensor applications // *Plastics, Rubber and Composites*, 41(7), pp. 301-309 (2012).

- [11]. L. Flandin, J. Cavaille, Y. Brechet, R. Dendievel. Characterization of the damage in nanocomposite materials by a.c. electrical properties: experiment and simulation // *J. Mater. Sci.*, 34, pp. 1753-1759 (1999).
- [12]. Z. Stary, J. Krückel, D. Schubert, H. Müntstedt. Behavior of conductive particle networks in polymer melts under deformation // *AIP Conf. Proc.*, 1375, pp. 232-239 (2011).
- [13]. A. Fathi, K. Hatami, B.P. Grady. Effect of carbon black structure on low-strain conductivity of polypropylene and low-density polyethylene composites // *Polym. Engin. Sci.*, 52, pp. 549-556 (2012).
- [14]. P. Wang, T. Ding Conductivity and piezoresistivity of conductive carbon black filled polymer composite // *J. App. Polym. Sci.*, 116(4), pp. 2035-2039 (2010).
- [15]. Izotsianaty. Metod opredeleniya massovoy doli izotsianatnykh grup. Tekhnicheskiye usloviya / Dzerzhinskiy filial GIAP, 9 p. (1989). (*in Russian*)
- [16]. A. Kyritsis, P. Pissis, J. Grammatikakis. Dielectric relaxation spectroscopy in poly(hydroxyethyl acrylate)/water hydrogels // *J. of Polymer Sci.: Part B: Polymer Physics*, 33, pp. 1737-1750 (1995).
- [17]. E. A. Lysenkov, Z. O. Gagolkina, E. V. Lobko, Yu. V. Yakovlev, S. D. Nesin, V. V. Klepko. Structure-property relationships in polymer nanocomposites based on cross-linked polyurethanes and carbon nanotubes // *Functional materials*, 22 (3), pp. 342-349 (2015).
- [18]. E. A. Lysenkov, V. V. Klepko. Influence of anisometric fillers on electrical properties of polypropylene glycol-based nanocomposites // *Ukr. J. Phys.*, 56(5), pp. 484-489 (2011).
- [19]. S. Shang, X. Zhou, F. Chang, C. Guo. Critical electrical behaviors of finger-sensing metal/polymer composites near the percolation threshold // *Appl. Phys. Lett.*, 101, pp. 211904 (2012).
- [20]. Ye. P. Mamunya, H. Zois, L. Apekis, E. V. Lebedev. Influence of pressure on the electrical conductivity of metal powders used as fillers in polymer composites // *Powder Technology*, 140, pp. 49-55 (2004).
- [21]. W. Luheng, D. Tianhuai, W. Peng. Effects of conductive phase content on critical pressure of carbon black filled silicone rubber composite // *Sensors and Actuators A*, 135, pp. 587-592 (2007).
- [22]. D. Stauffer, A. Aharony. Introduction to percolation theory. Taylor and Francis, London (1994).
- [23]. M. Sahimi. Applications Of Percolation Theory. Taylor & Francis, London (1994).
- [24]. M. Knite, J. Zavickis. Prospective polymer composite materials for applications in flexible tactile sensors. in *Contemporary Robotics - Challenges and Solutions*, Ed. A. D. Rodić, In Tech. 392 p. (2009).

Стаття надійшла до редакції 30.05.2016 р.

PACS 61.48.De, 78.70.Ck
UDC 544.47:544.344

PIEZORESISTIVE BEHAVIOR OF THE SYSTEMS BASED ON CROSS-LINKED POLYURETHANES AND CARBON NANOTUBES

E. A. Lysenkov¹, E. V. Lobko², Z. O. Gagolkina², D. A. Baklan¹, V. V. Klepko²

¹V. O. Sukhomlynskiy Mykolayiv National University
Nicol'ska str. 24, Mykolayiv, 54030, Ukraine, +38 (0512) 37-88-12

²Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine
Kharkiv highway 48, Kyiv, 02160, Ukraine, +38 (044) 559-37-11

Summary

This work is devoted to the study of piezoresistive behavior of nanocomposites based on cross-linked polyurethanes (CPU) and carbon nanotubes (CNT) with the purpose of application of these materials as mediums for sensors of pressure. The method of impedance spectroscopy is used for the research of the conductivity dependence of the systems based on CPU and CNT from the value of external pressure. The conductivity dependences of the systems based on CPU and CNT from the applied external pressure are received, and these dependences are also modelled in the frame of the scaling approach and the percolating theory. It is set that the conductivity dependence from pressure shows a percolation behavior. It is rotined that the conductivity of nanofilled systems shows a nonlinear behavior with the increase of pressure. This phenomenon is explained by two basic factors: the change of conductivity of an individual cluster of CNT and the change of amount of conducting clusters. It is discovered that at achievement of some critical pressure in the system the sharp increase of conductivity, that it is related to the forming of „continuous” clusters from nanotubes, is observed. It is set that using an analogy between the effect of saltatory change of conductivity with the increase of pressure and classic percolation transition for the nanofilled systems allows to describe with high exactness the conductivity dependences from pressure in the frame of scaling equation with the purpose of prognostication of piesoresistive properties of nanocomposite polymeric materials. It is experimentally set that material based on CPU, which contains 0,7 % of CNT, at the change of pressure from 0,1 to 20 MPa changes conductivity almost in 12 times. It is rotined that the probed systems are perspective piezoresistive materials for creation of the sensors of pressure.

Keywords: polymeric nanocomposites, carbon nanotubes, electrical conductivity, percolation behavior, external pressure

PACS 61.48.De, 78.70.Ck
УДК 544.47:544.344

П'ЄЗОРЕЗИСТИВНА ПОВЕДІНКА СИСТЕМ НА ОСНОВІ СІТЧАСТИХ ПОЛІУРЕТАНІВ ТА ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК

Е. А. Лисенков¹, Є. В. Лобко², З. О. Гаголкіна², Д. А. Баклан¹, В. В. Клепко²

¹Миколаївський національний університет ім. В. О. Сухомлинського
вул. Нікольська 24, Миколаїв, 54030, Україна, +38 (0512) 37-88-12

²Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе 48, Київ, 02160, Україна, +38 (044) 559-37-11

Реферат

Дана робота присвячена вивченню п'єзореzystивної поведінки нанокompозитів на основі сітчастих поліуретанів (СПУ) та вуглецевих нанотрубок (ВНТ) з метою застосування даних матеріалів як середовищ для сенсорів тиску. Для дослідження залежності електропровідності систем на основі СПУ та ВНТ від величини зовнішнього тиску використовували метод імпедансної спектроскопії. Отримано залежності електропровідності систем на основі СПУ та ВНТ від прикладеного зовнішнього тиску, а також промодельовано дані залежності у рамках скейлінгового підходу та теорії перколяції. Встановлено, що залежність електропровідності від тиску проявляє перколяційну поведінку. Показано, що зі збільшенням тиску електропровідність наповнених систем проявляє нелінійну поведінку. Це явище пояснюється двома основними факторами: зміною електропровідності окремого кластера із нанотрубок та зміною кількості провідних кластерів. Виявлено, що при досягненні деякого критичного тиску у системі спостерігається різке зростання електропровідності, що пов'язано зі формуванням „неперервних” кластерів із нанотрубок. Встановлено, що використовуючи аналогію між ефектом стрибкоподібної зміни електропровідності зі збільшенням тиску та класичним перколяційним переходом для нанонаповнених систем дозволяє з високою точністю описувати залежності електропровідності від тиску у рамках скейлінгового рівняння з метою прогнозування п'єзореzystивних властивостей нанокompозитних полімерних матеріалів. Експериментально встановлено, що матеріал на основі СПУ, який містить 0,7 % ВНТ, при зміні тиску від 0,1 до 20 МПа змінює електропровідність майже у 12 разів. Показано, що досліджувані системи є перспективними п'єзореzystивними матеріалами для створення сенсорів тиску.

Ключові слова: полімерні нанокompозити, вуглецеві нанотрубки, електропровідність, перколяційна поведінка, зовнішній тиск