

На правах рукописи



Лозицкая Анастасия Валерьевна

**ГРАФИТСОДЕРЖАЩИЕ ЭЛАСТИЧНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ С
ВЫСОКОЙ ТЕНЗОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬЮ**

Специальность 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных
полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2024

Работа выполнена на кафедре «Инновационные материалы принтмедиаиндустрии» федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Московский политехнический университет», г. Москва

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Инновационные материалы принтмедиаиндустрии» ФГАОУ ВО «Московский политехнический университет»
Кондратов Александр Петрович

Официальные оппоненты: **Андреева Татьяна Ивановна**, доктор технических наук, профессор, первый заместитель генерального директора Акционерного общества «Институт пластмасс имени Г.С. Петрова», г. Москва

Морозов Александр Николаевич, кандидат химических наук, доцент кафедры «Технологии неорганических веществ и электрохимических процессов» ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», г. Москва

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет», г. Москва

Защита состоится «30» мая 2024 г. в 13⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета 24.2.368.01, созданного на базе ФГБОУ ВО «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)» по адресу: 119071, г. Москва, ул. Малая Калужская, д. 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «РГУ им. А.Н. Косыгина» и на официальном сайте университета www.rguk.ru.

Автореферат диссертации разослан « ____ » _____ 2024 года

Врио ученого секретаря
диссертационного совета
24.2.368.01, канд. техн. наук, доцент



Черноусова Наталья
Владимировна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. В настоящее время в мире происходит активное развитие автоматизации производственных процессов и систем жизнеобеспечения людей с использованием «умных» материалов, способных передавать информацию о движениях искусственному интеллекту. Одним из востребованных видов «умных» материалов являются гибкие эластичные электропроводящие композиты для изготовления датчиков деформации и механических нагрузок, применяемых в медицине и робототехнике для мониторинга движения человека и исполнительных механизмов машин.

Электропроводящие эластичные композиты для датчиков движения являются предметом конкуренции в области высоких технологий переработки полимеров, и в условиях международных санкций и ограничений торговли комплектующими изделиями их разработка из отечественных полимеров и минеральных компонентов является актуальной.

По мнению разработчиков электропроводящих композитов, тензочувствительность и деформируемость датчиков механических нагрузок находятся в противоречии. Наиболее чувствительные датчики хрупкие, а легко и многорастяжимые – недостаточно изменяют свое электросопротивление при деформации. Наиболее высокие значения чувствительности характерны для тензометрических датчиков из композиции полидиметилсилоксана и нанодисперсии серебра. Электросопротивления таких композитов увеличивается при растяжении линейно почти на порядок, но при этом они отличаются высокой себестоимостью.

Степень разработанности темы. Известны различные композиции, предлагаемые для датчиков деформации деталей машин, и способы их изготовления на основе электропроводящих чернил, наночастиц металлов, нанопроволоки серебра, углеродных нанотрубок (УНТ) и графена. Большинство из этих композитов имеют высокую эластичность, однако, имеют недостаточную чувствительность к деформации, определяемую по калибровочному коэффициенту (GF). Так матричные композиты, содержащие нанотрубки (УНТ), имеют коэффициенты GF $0,06 \div 23$, композиты, содержащие графен – $1,6 \div 82$, а слоистые композиты, отпечатанные на эластичной пленке токопроводящими чернилами, – $3 \div 34$. Слоистые композиты имеют лучшие показатели электрических и деформационных свойств, но, как правило, подвержены негативному влиянию климатических факторов и отслаиванию (разрушению) при циклических деформациях.

Цель диссертационной работы – разработка технологии графитсодержащих эластичных полимерных композитов с высокой тензочувствительностью для датчиков циклической деформации и механического напряжения в различных диапазонах.

Для достижения цели были решены следующие **задачи**:

1. Обоснован выбор полимеров и токопроводящих ингредиентов для изготовления слоистых композитов малой себестоимости.
2. Разработан алгоритм совмещения графитсодержащих дисперсий с полимерными пленочными и волокнистыми материалами.
3. Разработана математическая модель и предложен новый параметр для оценки относительной тензочувствительности композитов, используемых в качестве индикаторов и датчиков механических напряжений.

4. Количественно оценены электропроводность, деформационная и тензочувствительность слоистых, пленочных и волокнистых полимерных композитов.

5. Проведен сравнительный анализ электрических и механических свойств, предлагаемых и известных электропроводящих полимерных композитов.

Научная новизна работы:

1. Впервые показано, что сочетание структурирования поверхности эластичных пленок полипропилена предварительной циклической деформацией на воздухе с напылением суспензии графита, позволяет получить электропроводящий композит с высокой тензочувствительностью и минимальным гистерезисом электросопротивления.

2. Разработан алгоритм изготовления гибкого композита, заключающийся в предварительной циклической деформации эластичной пленки полипропилена в воздушной среде и растяжении пленки перед нанесением жидкой графитсодержащей дисперсии на полимерную пленку, находящуюся в напряженно деформированном состоянии, и самопроизвольном сокращении.

3. Впервые предложен новый параметр для объективной оценки изменения механической нагрузки в эластичных композитах – относительная тензочувствительность электропроводящего композита, определяемый как отношение нормированных изменений электрического сопротивления и изменений механического напряжения.

4. Разработана математическая модель функционирования полимерных композитов в качестве тензодатчиков на основе пленок в эластичном состоянии с пластичным электропроводящим покрытием, позволяющая на основании параметров удельной электропроводности пластичной дисперсии графита и модуля эластичности пленки количественно оценивать деформационную и тензочувствительность электропроводящих композитов.

Теоретическая значимость работы. Результаты исследований расширяют представления о способах получения электропроводящих композиционных материалов с использованием пленок и волокон полимеров без плавления и растворения. Предложенные технологические приемы к физической модификации пленок позволяют получить высокочувствительные к растяжению полимерные композиты. Разработана математическая модель функционирования композитов в качестве тензодатчиков со слоями эластичных пленок и пластичных графитсодержащих дисперсий, позволяющая на основании параметров удельной электропроводности слоя дисперсии и модуля эластичности пленки количественно оценивать и прогнозировать деформационную и тензочувствительность датчиков.

Практическая значимость работы:

1. Показана возможность получения графитсодержащих композитов нанесением суспензий углерода на пленочные и волокнистые материалы методом трафаретной печати или напыления аэрозоля на полиграфическом оборудовании, что обеспечивает высокую производительность технологии.

2. Установлена высокая деформационная чувствительность и относительная тензочувствительность графитсодержащих композитов, выполненных напылением суспензии графита на ткани, трикотаж и эластичные полипропиленовые пленки. Максимальное значение относительной тензочувствительности пленочных электропроводящих композитов составило 28000.

3. Предложено и запатентовано многослойное устройство полимерных тензодатчиков, позволяющее регистрировать с высокой чувствительностью деформацию и механическое напряжение в одежде человека и в оболочках движущихся деталей робототехники.

Методология и методы исследования. В работе использовались такие методы, как оптическая и атомно-силовая микроскопии, дифференциальная сканирующая калориметрия, циклические испытания усталости полимеров по ГОСТ Р 57143-2016, гравиметрия, физико-механические испытания по ГОСТ 11262-80, ИК-спектрофотометрия, испытания на релаксацию напряжений ГОСТ 26007-83.

Применяемое оборудование: дифференциально-сканирующий калориметр TGA/DSC 3+, лазерный анализатор частиц Микросайзер 201 фирмы «ВА ИНСТАЛТ», ИК Фурье-спектрометр ФСМ 2201/2202, атомно-силовой микроскоп NanoScope III A, дифференциально-сканирующий калориметр "Netsch DSC 204 F1 Phoenix", разрывная машина "Inston 5969", измерительный машинный комплекс для растяжения низкомолекулярных материалов, специально сконструированная платформа для печати трафаретным способом с механизмом растяжения и мгновенного сокращения пленки после нанесения графита в виде суспензии или аэрозоля в момент растяжения, 3D цифровой микроскоп HIROX с MXB-5040RZ, модульный оптический микроскоп ZEISS AxioScore.A1, мультиметр DT-838.

Положения, выносимые на защиту:

1. Обоснование выбора полимерной пленки и трикотажа, аллотропной формы и дисперсности частиц углерода для получения электропроводящего композита с достаточной электропроводностью и высокой тензочувствительностью.

2. Целесообразность введения нового параметра электромеханических свойств электропроводящих полимерных композитов – относительной тензочувствительности, определяемого как отношение нормированных изменений электрического сопротивления и изменений механического напряжения в композите.

3. Экспериментальные результаты измерения сопротивления композитов на различных эластичных подложках постоянному току с оценкой тензочувствительности (QF) и безразмерных параметров деформационной (GF) и относительной тензочувствительности (θF) полимерных композитов.

4. Математическая модель функционирования композитов в качестве тензодатчиков на основе эластичных полимерных пленок с пластичным электропроводящим покрытием.

5. Обоснование необходимости предварительной циклической деформации эластичных пленок полипропилена на воздухе перед нанесением электропроводящего слоя дисперсии графита для структурирования поверхности пленки и повышения межслойной адгезии.

Степень достоверности результатов проведенных исследований обеспечивается использованием современных методов исследования и статистической обработкой полученных результатов, которые не противоречат базовым основам полимерных наук и подтверждены многократной воспроизводимостью.

Апробация и реализация результатов работы.

Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались на международной конференции 2020 IOP "Conference Series Materials Science and

Engineering", на международной конференции "Journal of Physics Conference Series", на XXXII Всероссийской конференции «Математическое моделирование в естественных науках», а также многократно обсуждались на научных коллоквиумах кафедры в период 2018–2022 гг. С 2023 года результаты диссертационной работы внедрены в учебный процесс кафедры «Инновационные материалы принтмедиаиндустрии» Московского политехнического университета. В период с 01.02.24 по 14.02.24 гг. результаты кандидатской работы были использованы в тестовом производстве электропроводящих компонентов различного назначения в ООО «HD RUS».

Публикации. По результатам проведенных исследований опубликовано 13 печатных работ по теме диссертации, в том числе 7 работ в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России и входящих в международные базы цитирования Scopus и Web of Science; 5 работ опубликованы в статьях и материалах международных и Всероссийских конференций (две из которых проиндексированы в Scopus) и других изданиях; 1 патент РФ на изобретение.

Личный вклад автора состоит в проведении экспериментальных исследований, обработке и анализе полученных данных, формулировании положений и выводов, а также подготовке материалов для патентования и публикации статей в научных изданиях. Все результаты, изложенные в диссертации, получены автором лично или при непосредственном его участии.

Структура и объем диссертационной работы: диссертация состоит из введения, основной части (3-х глав), заключения, списка цитируемой литературы, данные разделы изложены на 149 страницах. Диссертационная работа содержит 55 рисунков, 14 таблиц и 181 наименование литературных источников. В диссертации имеется 8 Приложений, в которых приведены диаграммы растяжения и сокращения пленок и резины, диаграмма ДСК анализа суспензии графита, рельеф поверхности эластичной пленки до и после циклической деформации в воздушной среде, ИК-спектр сополимера стирола с бутадиеном и изопреном в аэрозоле, АКТ внедрения результатов диссертационной работы в учебный процесс, АКТ об использовании результатов кандидатской диссертационной работы в ООО «HD RUS».

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дано обоснование актуальности темы диссертации, сформулированы ее цель и задачи, представлены научная новизна и практическая значимость результатов исследований, приведены основные положения, выносимые на защиту.

Глава 1 представляет собой обзор отечественной и зарубежной литературы, в которой описаны технические средства и способы изготовления электропроводящих эластичных композитов. Проведен анализ патентов по технологии полимерных материалов и средств, использующихся в изготовлении датчиков деформации, тензодатчиков различного назначения. Рассмотрен механизм и приведены значения электропроводности полимерных композитов с наполнителями различной химической природы, кристаллической структуры, размерами и формой частиц.

Глава 2 посвящена характеристике объектов исследования, описанию механических свойств полимерных материалов и промышленных марок дисперсий электропроводящих ингредиентов, растворов высокомолекулярных соединений,

применяемых для обработки тканей и пленок перед нанесением различных дисперсий графита и углеродных нанотрубок. Подробно описаны методики подготовки полимерных пленок к нанесению на них дисперсий электропроводящих ингредиентов и конструкция специально разработанного лабораторного оборудования для трафаретной печати тензорезисторов.

Объекты исследования: В технологии электропроводящих композитов, предназначенных для изготовления тензодатчиков с механическими характеристиками, близкими к свойствам кожи человека и животных, пригодных для совмещения с одеждой и оболочками антрополоподобных роботов и промышленных манипуляторов выбраны отечественные полимерные пленки и текстильные материалы: ткани саржевого переплетения, (состав волокон: 48% вискозное волокно, 48% полиэфир, 4% полиуретан); хлопчатобумажный трикотаж кулирного плетения; огнестойкая ткань из арамидных волокон; эластичная пленка изотактического полипропилена.

Образцы в форме лент, вырезанные определенным образом из природных и синтетических волокнистых материалов, после обработки растворами высокомолекулярных соединений, обратимо деформируются до 100%, в зависимости от вида переплетения нитей и направления действия силы в диапазоне напряжений 0,1–20 МПа.

Для измерения больших напряжений (выше 20 МПа) с высокой чувствительностью к их изменению при циклических деформациях в качестве армирующей основы электропроводящих слоистых композитов использовали эластичные пленки изотактического полипропилена, которые многократно и обратимо деформируются до 230 ± 20 %.

В качестве модификаторов электропроводности полимеров путем напыления проводящего слоя на пленки и ткани использовали дисперсии углерода: порошки графита и технического углерода разных марок: Printex XE 2-B, F-200GS и AX-020; водную суспензию углеродных одностенных нанотрубок; суспензию коллоидного графита в пропанол-2.

Для модификации механических свойств тканей и повышения адгезии графита к полипропилену использовали полиграфические праймеры промышленного производства: раствор сополимера этилена с винилацетатом в о-ксилоле; раствор сополимера стирола, бутадиена и изопрена в стироле.

Глава 3 посвящена разработке способов изготовления и исследованию свойств электропроводящих полимерных композитов на основе эластичных полипропиленовых пленок и тканей различного состава нитей и структуры.

3.1 Пленочные электропроводящие композиты. Получение и свойства

Выбор эластичной плёнки изотактического полипропилена в качестве армирующего слоя эластичного композита обусловлен ее механическими свойствами: наличием на деформационной кривой (рисунок 1) протяжённого «плато» с минимальным монотонным подъёмом напряжения. При такой деформируемости пленочного композита с электропроводящим покрытием небольшое изменение напряжения приводит к значительному изменению его электропроводности и обеспечивает высокую тензочувствительность.

Деформирование пленки и нанесение коллоидного графита в легколетучей органической дисперсной среде осуществляли тремя вариантами (таблица 1).

Таблица 1– Стадии подготовки пленки и её совмещения с графитом

1 вариант	2 вариант	3 вариант
Растяжения пленки на 50%, нанесение суспензии графита, сокращение, сушка	Нанесение суспензии графита, растяжение пленки на 50% в адсорбционно-активной среде (крейзинг, сорбция), сокращение, сушка	Циклическое растяжение пленки на 50% в воздухе (микрорастрескивание), нанесение суспензии графита на растянутую пленку, сокращение, сушка

В первом варианте подготовки пленки и её совмещения с графитом не удалось получить достаточный уровень адгезии слоя графита к полипропилену и электропроводящий слой отделялся при многократных технических деформациях. Во втором варианте адгезия слоя дисперсии графита значительно увеличивается, однако за счёт ускорения сорбции растворителя напряжённым полимером и его локальной пластификации плёнка сохраняет значительную остаточную деформацию и время релаксации напряжений в композиционном материале многократно увеличивается. В третьем варианте подготовки пленки полипропилена к совмещению с графитом при первом растяжении в среде воздуха образуется множество микротрещин, которые многократно раскрываются и закрываются при циклических деформациях. Проявляется эффект Патрикеева-Маллинза. Механическое напряжение в пленке кратно снижается (рисунок 1). Во втором и последующих циклах напряжение точно соответствует удлинению пленки, линейно зависит от деформации в диапазоне $6-70 \pm 5\%$, а обратимость деформации достигает 100%. Первичным растяжением пленки на воздухе обеспечивается высокая обратимость деформации, мерой которой является малый модуль эластичности равный 10–20 кПа (таблица 4).

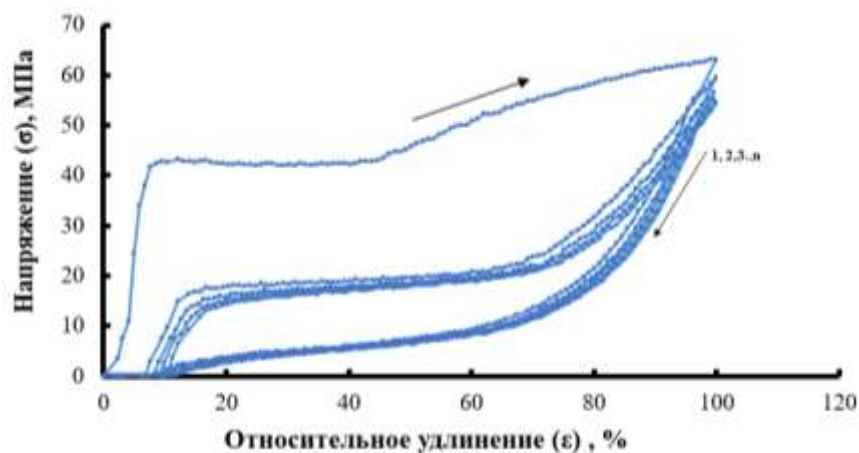


Рисунок 1. Диаграммы циклической деформации эластичной пленки полипропилена в воздушной среде до нанесения растворов (вариант 3)

Появление микротрещин на поверхности плёнок и многократное увеличение шероховатости (рисунок 2) использовано для внедрения в объём полимера электропроводящих частиц из контактирующей среды и усиления адгезии покрытия.

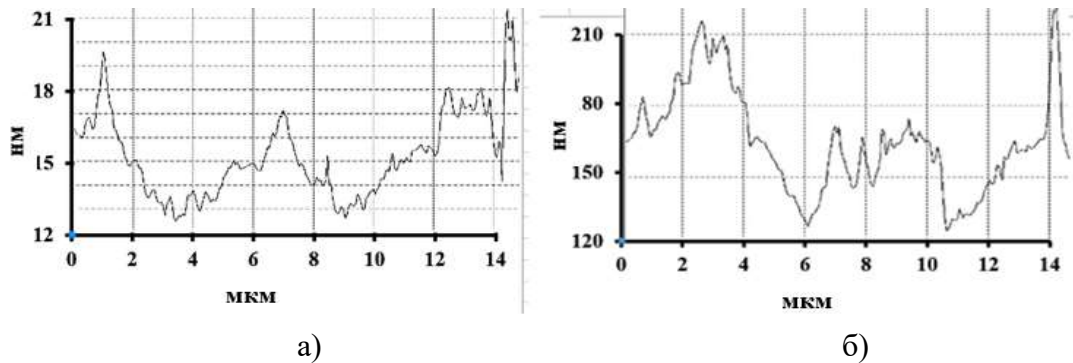


Рисунок 2. Микрорельеф поверхности эластичных пленок полипропилена до (а) и после (б) циклической деформации в воздушной среде (вариант 3).

Пористость и шероховатость поверхности пленки после растяжения в воздушной среде предотвращает отслаивание электропроводящего покрытия при циклической деформации композита.

Электросопротивление при растяжении лабораторных образцов пленочных тензорезисторов в форме лент шириной 10 мм и длиной 100 мм монотонно увеличивается в 20-30 раз (рисунок 3).

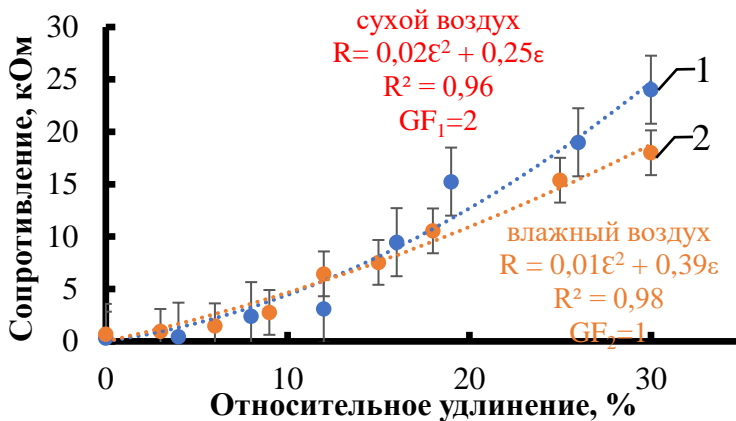


Рисунок 3. Электрическое сопротивление композита на основе пленки полипропилена: 1 – влажность 40–45 %; 2 – 100%

По электромеханической диаграмме видно, что электросопротивление композита несущественно зависит от относительной влажности воздуха.

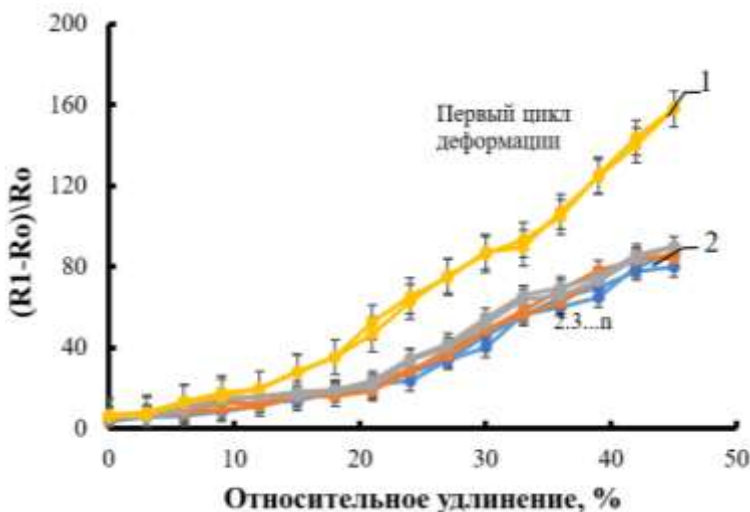


Рисунок 4. Увеличение сопротивления композита на основе пленки полипропилена, при циклической деформации

Относительное изменение электросопротивления полимерного композита на основе эластичной пленки при многократном растяжении (рисунок 4), на первом цикле деформации отлично от последующих циклов.

Это электромеханическое следствие эффекта Патрикеева-Малинза в композиционных материалах, который не влияет на последующее изменение электросопротивления при

деформировании. При многократных деформациях гистерезис электросопротивления лабораторных образцов полимерных тензорезисторов не превышает 4%.

3.2 Волокнистые электропроводящие композиты. Получение и свойства

Для индикации начала растяжения и измерения небольших напряжений и деформаций кожи человека или одежды в качестве армирующего слоя композита использовали текстильные материалы из природных и синтетических волокон. Волокнистые композиты получены из ткани и трикотажа с тонким слоем высокомолекулярных соединений, связывающих волокна, частицы и конгломераты электропроводящих наполнителей.

Предельная деформация ткани саржевого плетения показана на геометрической модели (рисунок 5).

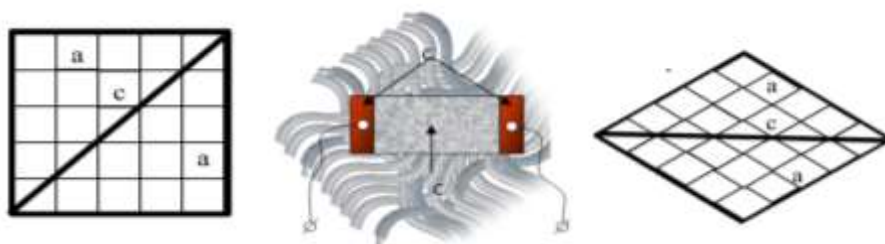
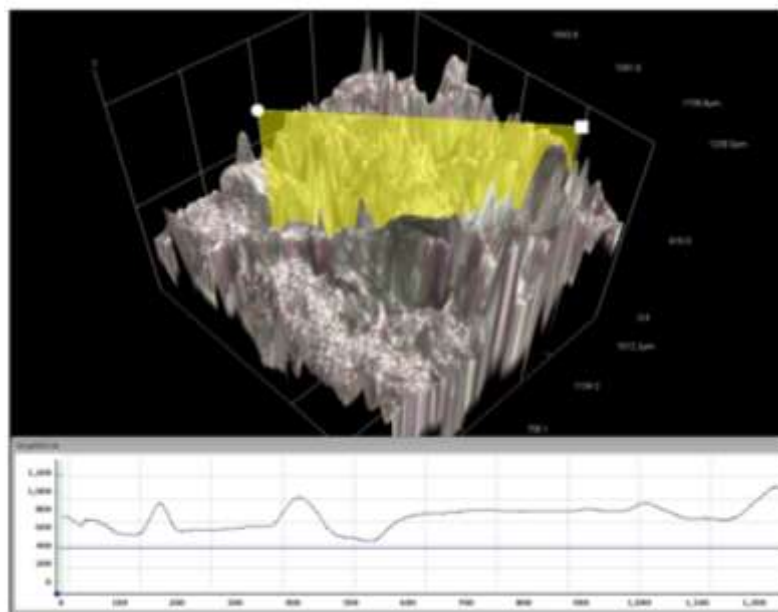


Рисунок 5. Схема расположения нитей и электропроводящего покрытия на ткани при растяжении

Длина диагонали квадрата со стороной «а» составляет $1,41a$, и деформация волокнистой подложки без учета возможного растяжения нитей ткани за счет «превращения квадрата в ромб» не превышает 40%. После нанесения слоя полимерной композиции предел эластичной деформации ленты, вырезанной из ткани, существенно возрастает.

Деформируемость композитов на основе трикотажа значительно больше, чем саржи и обусловлена особенностью структуры трикотажа (рисунок 7). При деформации датчика до 15–20% происходит выпрямление нитей трикотажного полотна.



Микрофотографии процесса растяжения нити при деформации трикотажа представлены на рисунке 8, на рисунке 6 представлен 3D профиль пересечения поверхности трикотажа с вертикальной секущей плоскостью, полученный с помощью 3D цифрового микроскопа.

Рисунок 6. 3D фотография и линия пересечения профиля поверхности трикотажа с вертикальной секущей плоскостью

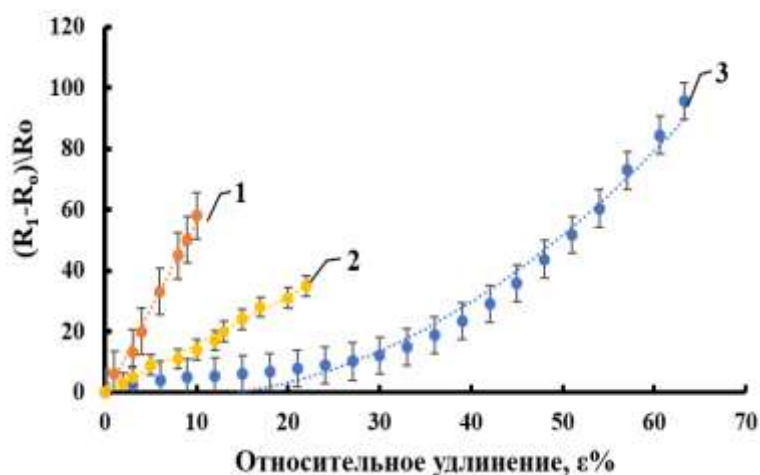


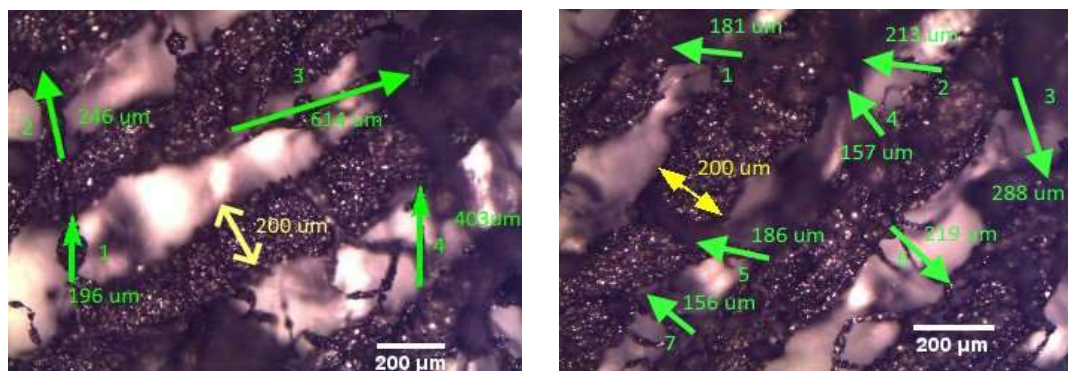
Рисунок 7. Изменение электрического сопротивления композитов при растяжении: 1 – саржа из арамидных волокон, 2 – саржа из смеси эластичных волокон, 3 – трикотаж

По диаграмме видно, что ткань из арамидного волокна является самой жесткой и растягивается не более 10%, но при этом значительно меняет свое электрическое сопротивление при растяжении.

Ткань саржевого плетения из эластичных нитей смешового состава способна к деформации без разрушения электропроводящего слоя на 20 и более %, при условии нанесения дисперсии трафаретным методом печати по диагональному расположению нитей.

Электрическое сопротивление композитов на основе трикотажа с проводящим покрытием из графита монотонно увеличивается на 2 десятичных порядка, а обратимая деформация без разрушения образцов в форме лент превышает 70%. Такая растяжимость и эластичность композита обусловлена особенностями переплетения нитей в трикотаже и не зависит от направления высечки из него тензорезисторов.

При деформации композита на основе трикотажа в диапазоне 0÷30% расстояние между частицами графита на нитях в направлении растяжения ткани увеличивается, вследствие чего частично нарушается их электрический контакт и электросопротивление возрастает (рисунок 7). При этом, благодаря боковой контракции ленты и сближению нитей, образуются дополнительные электрические цепи в поперечном направлении и снижение электропроводности композита при вытяжке не столь значительно. При вытяжке более чем на 30% в направлении растяжения ткани расстояние между частицами графита увеличивается, электрический контакт нарушается с большей интенсивностью и сопротивление возрастает в 40 раз быстрее.



а)

б)

Рисунок 8. Фотографии нитей трикотажа, покрытых графитом. Деформация растяжения: а – 0%, б – 50%

На фотографиях (рисунок 8) видно, что при растяжении трикотажного полотна происходит выпрямление и сближение нитей. При растяжении свыше 30% сопротивление композита возрастает пропорционально деформации нити вследствие увеличения расстояния между частицами графита. Эластичность трикотажа с покрытием, содержащим высокомолекулярные ингредиенты, обеспечивает восстановление электрических контактов между частицами графита при сокращении композита.

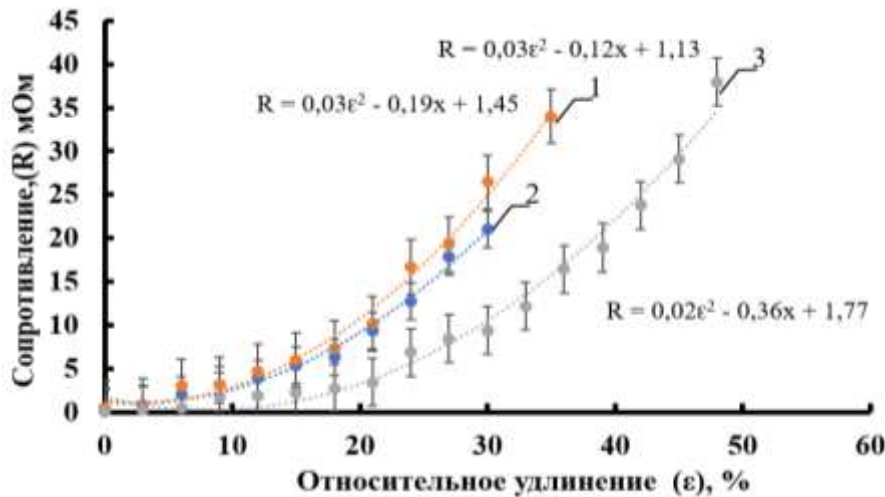


Рисунок 9.
Электросопротивление при деформации композита на основе трикотажа с разными электропроводящими ингредиентами: 1- одностенные нанотрубки TUBALL™, 2- Технический углерод Printex XE 2-B, 3 – коллоидный графит Graphit 33/200

Произведено сравнение электропроводности и изменения электросопротивления при деформации композитов на разных волокнистых основах, содержащих углерод в различной аллотропной форме (таблица 2), видно преимущество композитов на трикотаже с покрытием из углеродных нанотрубок TUBALL и коллоидного графита марки Graphit 33/200.

3.3 Моделирование и параметры электромеханических свойств слоистых полимерных композитов

Основной характеристикой электропроводящих датчиков деформации является коэффициент деформационной чувствительности (калибровочный коэффициент), обозначаемый как GF – это относительное изменение сопротивления при удлинении.

Безразмерный коэффициент чувствительности электропроводящих композитов к деформации GF вычисляется по формуле:

$$GF = \frac{\Delta R/R_0}{\Delta l/l_0}, \quad (1)$$

Тензочувствительность композитов к механическому напряжению Q при деформации растяжения вычисляется по формуле:

$$Q = \frac{\Delta R/R_0}{\Delta \sigma}, \quad [\text{Pa}^{-1}] \quad (2)$$

где, R_0 - начальное сопротивление датчиков, ΔR - изменение, а сопротивления при деформации, $\Delta \sigma$ – увеличение напряжения соответственно.

Таблица 2 - Сопротивление и чувствительность электропроводящих композитов к деформации

Ткани:	Пигменты			Суспензии		Порошок графита
	технический углерод			Нанотрубок	графита	
Электросопротивление лент с углеродным покрытием кОм*см						
	F200G S	AX-020	Printex XE 2-B	TUBALL	Graphit 33/200	Графит
	10±0,4	12±0,6	450±15	12±0,6	90±4	15±0,7
Деформационная чувствительность (калибровочный коэффициент): (GF)						
из арамидных волокон	19±0,8	28±1,5	167±5,5	248±8	351±11	351±11
саржа с эластичными волокнами	36±2	49±2,8	29±1,5	355±11	423±15	410 ±15
трикотаж	179±7	186±7	159±5	645±18	12000±61	552±17

Контакт с кожей человека является причиной нагревания и увлажнения одежды, поэтому исследование влияния паров воды и повышенной температуры на электрические характеристики композитов при деформации имеет первостепенное значение. Оценку влияния влажности воздуха и температуры на изменение сопротивления композитов при деформации проводили в диапазоне температуры 10-70 °С и при влажности воздуха от нормальной до 100% (рисунок 10). Видно, что влажность воздуха существенно не меняет электросопротивление волокнистых композитов.

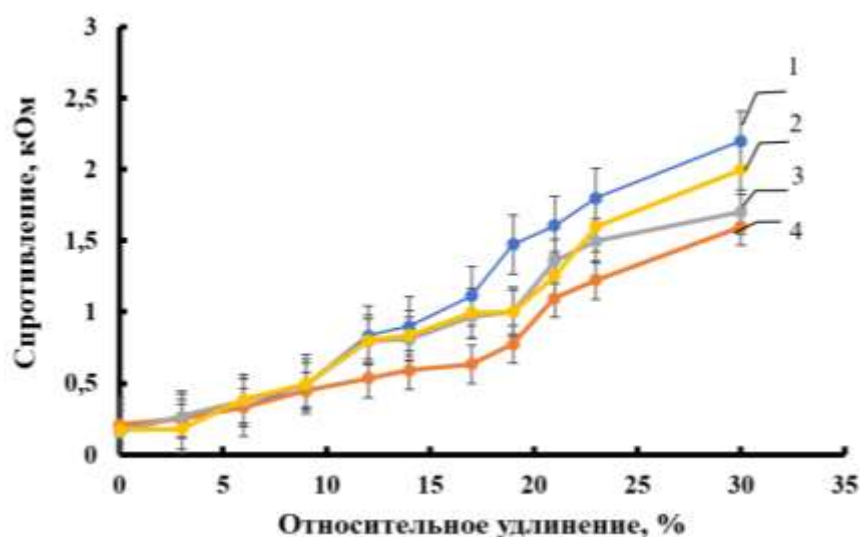


Рисунок 10. Относительное изменение электросопротивления датчиков Влажность воздуха: 1-40-45%, $t=30^{\circ}\text{C}$, 4- 100%; Температура: 2- 70°C , 3 - 10°C

Электрическое сопротивление трикотажных лент, вырезанных из композитов при повышении температуры до 70°C - в предельно деформированном состоянии увеличивается на 5% по сравнению с лентами, кондиционированными при температуре 10°C (таблица 3).

Таблица 3 - Деформационная и тензочувствительность композитов на основе трикотажа

Условия деформирования	Деформационная чувствительность, GF		Тензочувствительность QF, кПа ⁻¹	
	GF ₁	GF ₂	QF ₁	QF ₂
Растяжение в диапазоне относительной деформации, %				
Температура (°C)	0÷15	15÷30	0÷15	15÷30
10±2	2±0,2	64±3,2	117±5,7	3764±45
70±3	7±0,3	130±6	411±15	7647±58
Влажность воздуха, %				
45±3	23±1	83±4,5	1353±35	4882±55
100	12±0,6	79±4	705±17	4647±55
Сокращение в диапазоне относительной деформации, %				
	15÷0	30÷15	15÷0	30÷15
Температура (°C)				
10±2	3±0,2	54±3	1500±37	1800±39
70±3	8±0,3	103±5	4000±53	3433±41
Влажность воздуха, %				
45±2	24±1	117±5,7	12000±61	3900±47
100	15±0,7	75±3,7	7500±57	2500±40

Для получения аналитического выражения зависимости сопротивления композита при растяжении ($\Delta R / R_0$) от механического напряжения в тензорезисторе, изготовленном из эластичной полимерной плёнки, использована литейная зависимость напряжения σ от относительного удлинения пленки (ε) и параболическая зависимость изменения электрического сопротивления ($\Delta R / R_0$) пластичного электропроводящего слоя, выведенная по стереометрии его деформации при условии несжимаемости. При этом цель преобразований – из двух функциональных зависимостей $\sigma = f(\varepsilon)$ и $\Delta R / R_0 = F(\varepsilon)$ получить одну «сквозную»: $\sigma = \sigma(R) = \sigma(\varepsilon^{-1}(R))$, где $\varepsilon^{-1}(R)$ – функция, обратная к $R(\varepsilon)$.

Используя эмпирически найденные параметры удельного электросопротивления пластичной полимерной композиции, содержащей графит и модуль эластичности пленки полипропилена после деформации на воздухе (подготовка пленки по варианту №3) с помощью вычислительной системы MathCad, получили график теоретической зависимости вида: $(\Delta R / R_0)(\sigma) \equiv r(\sigma) = 1,0888\sigma^2 - 13,27\sigma + 30,539$

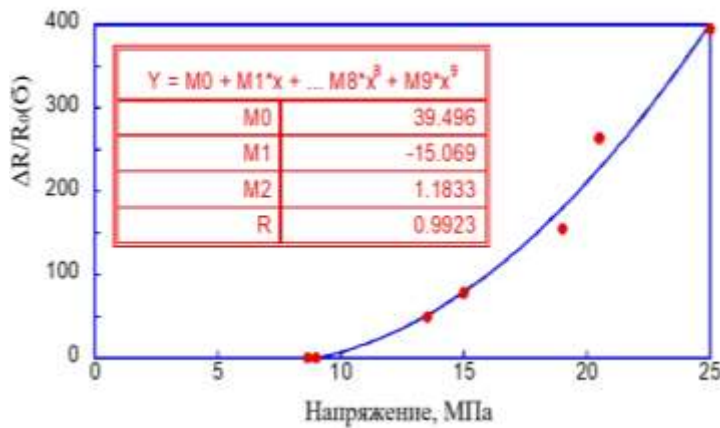


Рисунок 11. График теоретической зависимости электрического сигнала датчика от механического напряжения

Результаты подстановки численных значений механического напряжения композита в теоретическую зависимость изменения его сопротивления от напряжения показаны точками (рисунок 11)

3.4 Гистерезис электросопротивления

Относительное изменение электросопротивления композитов на основе трикотажа при многократном растяжении аналогично изменению сопротивления пленочных композитов (рисунок 4). Видно, что первый цикл деформации имеет значительно большее изменение электросопротивления, чем последующие циклы. Это различие имеет место как при растяжении, так и при сокращении (рисунок 12). Второе и последующие циклические деформации композита на основе трикотажа, покрытого графитом, имеют стабильно воспроизводимые и идентичные значения деформационной чувствительности (GF_1 и GF_2) и относительной тензочувствительности (ΘF_1 и ΘF_2) в двух выбранных для исследования диапазонах удлинений. В этих диапазонах зависимость изменения электросопротивления композитов от удлинения практически линейная.

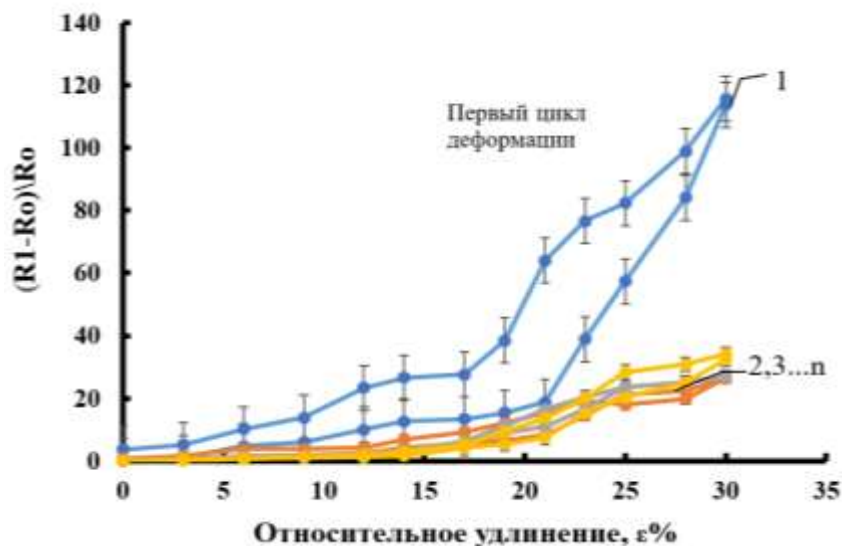


Рисунок 12. Гистерезис сопротивления композита на основе трикотажа

Различное изменение $(R_1 - R_0)/R_0$ при первом и последующих циклах указывает на последующую стабилизацию электромеханических свойств композита. Универсальным приемом устранения негативного влияния эффекта первого

цикла является предварительная деформация эластичного композиционного материала перед его использованием в качестве датчика деформации и напряжения для стабилизации механических свойств.

В таблице 3 представлены расчеты гистерезиса электросопротивления композита первого и последующих циклов эластичной деформации волокнистых композитов.

Гистерезис (таблица 4) рассчитан по формуле Симпсона с вычислением интеграла функции изменения сопротивления от деформации (3) в относительных величинах:

$$\int_a^b \left(\frac{\Delta R}{R}\right) (\varepsilon) d\varepsilon \approx \frac{\Delta \varepsilon}{3} \left[\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_0 + 4 \left(\frac{\Delta R}{R}\right)_1 + 2 \left(\frac{\Delta R}{R}\right)_2 + 4 \left(\frac{\Delta R}{R}\right)_3 + \dots + 2 \left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{n-2} + 4 \left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{n-1} + \left(\frac{\Delta R}{R}\right)_n \right] \quad (3)$$

Где, ε – относительная деформация,

$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)$ - изменение электросопротивления,

a, b - пределы изменения электросопротивления $\left(\frac{\Delta R}{R}\right)$ при деформации

n – количество интервалов на функции электросопротивления от ε ;

ε - шаг интегрирования по оси относительной деформации;

$$h = \frac{\int \left(\frac{\Delta R}{R_0}\right) (\varepsilon \downarrow) d\varepsilon - \int \left(\frac{\Delta R}{R_0}\right) (\varepsilon \uparrow) d\varepsilon}{\int \left(\frac{\Delta R}{R_0}\right) (\varepsilon \downarrow) d\varepsilon} \times 100 \% \quad (4)$$

$\varepsilon \updownarrow$ – направление деформации (растяжение, сжатие)

Таблица 4 - Гистерезис электросопротивления при циклических деформациях композитов на пленочной и трикотажной основе

Номер цикла	Гистерезис (%) электрокомпозита на основе:	
	Трикотажа	Эластичной пленки
1	49,5±0,5	4±0,3
2	3,9±0,3	3,7±0,2
3	3,5±0,2	3,7±0,2
4	3,5±0,2	3,6±0,2

Гистерезис становится важным, когда тензодатчики из композитов находятся под постоянной динамической нагрузкой и используются, например, в качестве элементов носимой электроники для мониторинга движений человека. Гистерезис свыше 10% может приводить к необратимому снижению чувствительности датчика при интенсивной динамической нагрузке. Все лабораторные образцы датчиков, изготовленные из пленки полипропилена и х/б трикотажа по запатентованной технологии (пат. РФ № 2762026) демонстрируют малый, не больше 4% гистерезис при циклической деформации в диапазоне удлинений 0÷30%.

В патентных исследованиях и при анализе научных публикаций по технологии электропроводящих полимерных композиций, предлагаемых для изготовления тензодатчиков, выявлены максимальные значения деформационной чувствительности (GF). Так матричные композиты, содержащие углеродные нанотрубки (CNTs), имеют коэффициенты GF 0,06÷23, композиты, содержащие графен 1,6÷82, слоистые композиты, отпечатанные на эластичной пленке токопроводящими чернилами, около 3,8. Только в некоторых публикациях вместе с коэффициентом чувствительности пленок и нитей к деформации (GF) приведены максимальные значения тензочувствительности композитов (QF) по шкале напряжений, достигающие 18 кПа⁻¹.

Эти параметры позволяют по увеличению электросопротивления композита обнаружить и оценить малые напряжения в материале или изделии. Однако для оценки

изменений механического напряжения в изделиях и конструкциях из полимеров, находящихся под значительной постоянной нагрузкой, необходимо использовать также безразмерный коэффициент тензочувствительности.

Относительную тензочувствительность композита к механическому напряжению (ΘF) по аналогии с известным коэффициентом чувствительности к деформации (GF) при растяжении предложено вычислять по формуле:

$$\Theta F = \frac{\Delta R / R_0}{\Delta \sigma / \sigma}, \quad (5)$$

где, R_0 - начальное сопротивление композитов, ΔR , $\Delta \sigma$ - изменение сопротивления

и напряжения при деформации, σ - начальное значение напряжения отличное от нуля.

В диссертации измерено электросопротивление композитов при малых и больших механических нагрузках. Рассчитаны все три параметра электромеханических свойств графитсодержащих полимерных композитов (таблица 5).

Таблица 5 – Деформационная и тензочувствительность датчиков на основе пленок

Диапазон деформации, %	6÷36	36÷78
Модуль эластичности (k_1), Мпа	0,07±0,005	21,6±1
Деформационная чувствительность (GF)	136±6	624±15
Тензочувствительность (QF), МПа ⁻¹	194±7	29±1
Относительная тензочувствительность (ΘF)	28333±130	5200±43

Относительная тензочувствительность композитов, оцениваемая по безразмерному параметру (ΘF), максимальна в интервале деформации пленок до 36%. При этом тензочувствительность, выраженная в единицах обратных механическому напряжению (Па⁻¹) и деформационная чувствительность превосходят чувствительность известных электропроводящих полимерных композитов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Обоснован выбор полимерных материалов для армирующих слоев и углеродных покрытий в производстве композитов для тензодатчиков больших обратимых деформаций с высокой тензочувствительностью и минимальным гистерезисом 4%. Армирующие слои из эластичной пленки полипропилена обеспечивают максимальную тензочувствительность композитов в области высоких напряжений (свыше 20 МПа). Слои трикотажа из природных волокон обеспечивают индикацию начала процесса растяжения и измерение малых напряжений. Материал электропроводящего покрытия – суспензия коллоидного графита или суспензия углеродных нанотрубок.

2. Разработаны основы технологии и запатентован способ получения слоистых электропроводящих композитов нанесением суспензии графита на эластичную пленку, включающий ее предварительное растяжение на воздухе, нанесение жидкой суспензии в

напряженно деформированном состоянии и мгновенное эластичное сокращение пленки со слоем суспензии.

3. Предложен новый параметр для объективной характеристики изменения механической нагрузки в эластичных электропроводящих полимерных композитах – относительная тензочувствительность, определяемый как отношение нормированных изменений электрического сопротивления и изменений механического напряжения.

4. Изготовлены образцы слоистых композитов из синтетических и природных полимеров с минимальным гистерезисом электросопротивления (менее 4%) и различной чувствительностью к механическим воздействиям в широком диапазоне удлинений. Тензочувствительность пленочных композитов от 20 до 120 МПа⁻¹ с деформационной чувствительностью до 620 и относительной тензочувствительностью до 28000. Тензочувствительность волокнистых композитов на трикотаже от 0,4 до 7,6 МПа⁻¹ с деформационной чувствительностью 130 и тензочувствительностью до 12 000, при сокращении композита.

5. Разработана математическая модель функционирования полимерных композитов в качестве тензодатчиков, со слоями эластичных пленок и пластичных графитсодержащих суспензий, позволяющая на основании параметров удельной электропроводности наполнителя и модуля эластичности пленки количественно оценивать и прогнозировать деформационную и тензочувствительность композитов.

6. Показана устойчивость электромеханических свойств волокнистых и пленочных композитов в составе двухслойных тензодатчиков к максимальной влажности воздуха при температуре тела человека, увеличение электросопротивления и коэффициента тензочувствительности при нагревании до 70°C.

Публикации, отображающие основное содержание диссертации

Публикации в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России и входящих в международные базы цитирования Scopus и Web of Science:

1. Lozitskaya A.V. Mullins effect in polymer large deformation strain gauges / Kondratov A.P., Lozitskaya A.V., Samokhin V.N., Volinsky A.A. // Journal of Polymer Research 2023. Vol. 30(1), p. 36. DOI:10.1007/s10965-022-03372-0 (**Scopus, WoS, Q2**)
2. Lozitskaya A.V. Effect of Air Temperature and Humidity on Electromechanical Properties of Elastic Graphite-Based Fiber Composites / Lozitskaya A.V., Kondratov A.P. // Fibre Chemistry 2023. Vol. 55, p. 256–263. <https://doi.org/10.1007/s10692-023-10474-y> (**Scopus, WoS, Q3**)
3. Лозицкая А.В. Физико-химическая стойкость и амортизирующие свойства полимерных композитов с защитной оболочкой / А. В. Лозицкая, С. Ю. Ямилинец А. П. Кондратов // Лакокрасочные материалы и их применение 2023. № 3 (552). С. 50-55. DOI: 10.33113/mkmk.ras.2022.28.04.449_464.02 . (**ВАК**)
4. Lozitskaya A.V. Electrical Conductance of Modified Carbon-Coated Fabrics / Kondratov A.P., Lozitskaya A.V., Baranov V.A., Nazarov V.G. // Fibre Chemistry 2022. Vol. 54(6), p. 25–29. DOI:10.1007/s10692-022-10334-1 (**Scopus, WoS, Q3**)

5. Лозицкая А.В. Проводящие полимерные композиты на основе тканей / Лозицкая А.В., Кондратов А.П., Ямилинец С.Ю. // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий 2022. Т. 84(4). С. 206-213. <https://doi.org/10.20914/2310-1202-2022-4-206-213> **(ВАК)**

6. Лозицкая А.В. Электропроводящие полимерные композиты на эластичной волокнистой основе/ Лозицкая А.В, Утехин А.Н., Кондратов А.П., // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий 2023. Т. 85(2), С. 252 - 261. <https://doi.org/10.20914/2310-1202-2023-2-237-246> **(ВАК)**

7. Lozitskaya A. A. Production and properties of electrically conductive polymer composites reinforced with cotton threads / Kondratov A. P., Lozitskaya A. V., Volinsky A. A. // J. Appl. Polym. Sci. 2024. e55410. <https://doi.org/10.1002/app.55410> **(Scopus, WoS, Q2)** (опубликована 8 марта 2024г.)

Публикации в прочих научных изданиях

8. Лозицкая А.В. Модификация форм трафаретных секций печатных машин и состава электропроводящей краски для производства гибких резисторов / Лозицкая А.В., Кондратов А.П., Комарова Л.Ю., Рекус И.Г. // Известия ВУЗов. Проблемы полиграфии и издательского дела 2019. №1. С.25-31.

Материалы конференций

9. Лозицкая А.В. Математическое моделирование деформации слоистых электропроводящих композитов / Лозицкая А.В., Самохин В.Н., Кондратов А.П. // XXXII Всероссийской конференции "Математическое моделирование в естественных науках" 2023. Т. 1. С.210-212.

10. Lozitskaya A.V. Application of strain-sensitive graphite layers on fabric / Lozitskaya A.V., Kondratov A.P. // Journal of Physics Conference Series 2022. 2373(9). 092002. DOI:10.1088/1742-6596/2373/9/092002 **(Scopus)**

11. Lozitskaya A.V. Printed load cells on clothing made of fire-protective fabric / Lozitskaya A.V., Kondratov A.P., Baranov V.A., Cherkasov E.P. // MEA 2020 IOP Conference Series 2020, 714. DOI:10.1088/1757-899X/714/1/012017. **(Scopus)**

12. Лозицкая А.В., Подбор рецептуры электропроводящей краски для печати резисторов на нетканых материалах / Лозицкая А.В., Комарова Л.Ю., Кондратов А.П. // Полиграфия: технология, оборудование, материалы. Материалы IX научно-практическая конференция с международным участием. Минобрнауки России, ОмГТУ 2018. С. 94-100.

Патенты на объекты промышленной собственности

13. Лозицкая А.В., Кондратов А.П. Способ изготовления гибкого датчика деформации, заявитель и патентообладатель Патент на изобретение – 2762026 РФ, 14.12.2021.