

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Кондратов Александр Петрович

Москва – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	11
1.1 Электропроводящие полимерные композиты	12
1.2 Продольно-поперечный перенос массы при деформации полимерных материалов	27
1.3 Деформационные свойства полимеров в высокоэластическом состоянии ...	32
1.4 Технологии совмещения веществ вытяжкой пленок в жидкости	34
1.5 Сравнительный анализ деформационной чувствительности полимерных композитов	41
Выводы по главе 1	46
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	47
2.1 Объекты исследования	47
2.2 Методы исследования	52
Выводы по главе 2	68
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	69
3.1 Выбор суспензии углерода и эластичной основы для слоистых электропроводящих композитов.....	69
3.2 Технология изготовления и свойства электропроводящих полимерных композитов	77
3.3 Электрические характеристики эластичных полимерных композитов при деформации	86
3.4 Математическая модель функционирования полимерного слоистого композита в качестве тензодатчика.....	107
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	115

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ	117
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	119
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	120
ПРИЛОЖЕНИЯ	139
Приложение 1	140
Приложение 2	141
Приложение 3	142
Приложение 4	143
Приложение 5	144
Приложение 6	145
Приложение 7	146
Приложение 8	148

ВВЕДЕНИЕ

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 и эластичные электропроводящие композиты. Датчики деформации и механических нагрузок – важный компонент компьютерных технологий, применяющихся в медицине и робототехнике для мониторинга движений человека и исполнительных механизмов машин. Электропроводящие эластичные композиты для датчиков движения являются предметом конкуренции в области высоких технологий переработки полимерных и интенсивно патентуются во многих странах.

В условиях международных санкций и ограничений торговли комплектующими изделиями для высоких технологий разработка собственных электропроводящих материалов из отечественных полимеров и минеральных компонентов является актуальной.

По мнению мирового сообщества испытателей новой техники и разработчиков электропроводящих композитов, тензочувствительность и деформируемость датчиков деформаций находятся в противоречии. Наиболее чувствительные датчики – хрупки, а легко и много растяжимые недостаточно изменяют свое электросопротивление при деформации. Рекордные значения чувствительности установлены на тензометрических датчиках из композиции полидиметилсилоксана и нанодисперсии серебра. Относительное изменение сопротивления таких композитов увеличивается в 20 раз почти линейно при растяжении до 50%.

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 характеризуются высокой эластичностью, однако имеют недостаточную чувствительность к деформации, определяемую по калибровочному коэффициенту (GF). Так, матричные композиты, содержащие нанотрубки (УНТ), имеют коэффициенты GF $0,06 \div 0,82$, содержащие графен – $1,6 \div 7,1$, а слоистые композиты, отпечатанные на эластичной пленке токопроводящими чернилами, – около 3,8. 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 электромеханических 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, 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 характеристики изменения механической нагрузки в эластичных композитах – относительная тензочувствительность электропроводящего композита, определяемый как отношение изменения электрического сопротивления к изменению 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 низко модульных 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 AxioScope.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 изменения электрического сопротивления к изменению 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 результатов работы и публикации.

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 инновационных материалов принтмедиаиндустрии Московского политехнического университета в период 2018–2022 гг.

Публикации. По результатам проведенных исследований диссертации опубликовано 12 печатных работ по теме диссертации, в том числе 6 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 опубликования статей в научных изданиях. Все изложенные в диссертации результаты 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».

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

В настоящее время в различных областях электроники, радиотехники, авиастроения и других областях есть потребность в полимерах, проводящих электричество, но большинство полимеров являются диэлектрическими. Однако их можно использовать для получения электропроводящих композиций путем введения различных наполнителей, таких как графит, сажа, графитовые волокна и т.д. При использовании в качестве наполнителей углеродсодержащих материалов были получены композиционные материалы с удельным сопротивлением 10^{-3} Ом м, а при использовании металлических наполнителей – до 10^{-6} Ом м. Электрическое сопротивление – это фундаментальное свойство материала, которое измеряет, насколько сильно он сопротивляется электрическому току. Его обратная величина, называемая электропроводностью, определяет, насколько хорошо материал проводит электричество. Показано существование связи между электрическими свойствами и структурой полимерных композиций, полученных при сочетании полимерных матриц с тонкодисперсным коксом и бинарными наполнителями [1]. Установлено, что в процессе прессования увеличивается адгезионное взаимодействие на границе полимер – наполнитель, что приводит к увеличению числа контактов. В результате структура исходных полимерных матриц трансформируется в надмолекулярные образования различных размеров формы. Размеры и их геометрическая форма зависят от концентрации компонентов наполнителя. По сравнению с ними однокомпонентные материалы, изготовленные только из электропроводящего полимера [2], демонстрируют плохие механические характеристики – низкую прочность и эластичность. Это значительно усложняет их исследование и практическое применение.

Одним из возможных путей решения этой проблемы является разработка методов получения композиционных систем, состоящих из эластичной подложки, обеспечивающей механические свойства композита, и проводящего наполнителя,

выступающего в качестве активного компонента. В качестве подложек используются различные полимеры с гибкой цепью, такие как поливинилиденфторид, полипропилен, полиэтилен. Однако низкая адгезия проводящего наполнителя к этим полимерам существенно затрудняет их использование для композиционных систем. Выходом из этой ситуации может стать использование пористых материалов, большая площадь поверхности которых обеспечит лучший контакт с покрытием. Для успешного применения полимеров в большинстве областей техники необходимы материалы с высокой электропроводностью. Величина электропроводности полимера в первую очередь определяется его химической структурой, особенности которой закладываются в процессе полимеризации.

1.1 Электропроводящие полимерные композиты

Электропроводящие композиты на основе полимеров начали разрабатываться и патентоваться с середины 1980-х годов [3 – 11]. Подобные материалы и изделия в настоящее время производятся в развитых странах, они нашли широкое применение во всем мире. На основе этих полимерных композитов возможно создание новых датчиков температуры [12, 13]. Пьезорезисторные свойства электропроводящих композитов позволяют создавать датчики деформаций и повреждений [14 – 17]. Разрабатываются различные типы тензодатчиков для робототехники [18], для кинестетических систем, встроенных в ткани [19, 20], и для медицинского оборудования, используемого в хирургии [21], в реабилитации после травм [22] и для диагностики здоровья [23 – 25, 30], для нагревательных кабелей [26 – 34]. Их использование считается эффективным и перспективным направлением энергосбережения. Изделия из таких материалов могут найти применение в современной электронной технике в качестве электродов [35], средств электромагнитного экранирования [36 – 39], для защиты от статического электричества [40], термисторов [41 – 43] и предохранителей

перегрузок в оборудовании [44 – 50], а также для сенсоров [51]. Полимерные композиты также используются при создании компонентов биохимических сенсоров [52, 53]. Анализ патентной и технической информации указывает на ускоренный ежегодный рост количества публикаций и новых разработок в этой области. Однако российских патентов и разработок на эту тему значительно меньше.

Высокоэффективные проводящие материалы формируются путем введения электропроводящих наполнителей в полимерную матрицу. Эффект перколяции наблюдается в зависимости проводимости от содержания наполнителя и проявляется в резком увеличении проводимости на несколько порядков в довольно узком диапазоне концентраций наполнителя вокруг так называемого порога просачивания. В целом, эффект просачивания является хорошо известным явлением, наблюдаемым в системах наполнитель – матрица как резкое экстремальное изменение определенных физических свойств в довольно узком диапазоне концентраций гетерогенности [54, 55]. Эффект объясняется появлением проводящих дорожек через матрицу таким образом, что проводящие частицы находятся в тесном контакте при концентрации наполнителя, соответствующей порогу просачивания. Было обнаружено, что формирование внутренней сети наполнителя внутри матрицы оказывает значительное влияние на другие свойства композитов, такие как теплопроводность [56], вязкоупругость [57] или некоторые механические свойства [58].

Эластичные матрицы для электропроводящих полимерных композитов

Обратимые деформации растяжения полимерных пленок, листов или волокон, достигающие нескольких сотен процентов удлинения, которые могут многократно повторяться без разрушения, характерны для пространственно сшитых высокомолекулярных соединений – реактопластов, находящихся в высокоэластическом состоянии. Известны термопластичные

высокомолекулярные соединения, относящиеся к группе мягких эластомеров, которые также легко деформируются при незначительном механическом воздействии, т.е. имеют малый начальный модуль и монотонно возрастающее напряжение при растяжении до относительного удлинения 10, 50, 100...200%. Эти материалы, как правило, изотропны и несжимаемы, не утрачивают монолитность и не изменяют свою плотность при растяжении.

В конце 20 века методом экструзии расплава кристаллизующихся термопластов с большой степенью фильерной вытяжки и последующим ее изометрическим отжигом (при фиксированной длине) были получены анизотропные волокна и пленки с аномальными деформационными свойствами, которые получили название жестких эластиков [59 – 62]. Аномалия механических свойств жестких эластиков заключается в высоком модуле упругости при начале растяжения и ничтожно малом увеличении напряжения при последующем растяжении до определенного предела удлинения, который может составлять больше сотни процентов. Анизотропные материалы из жестких эластиков при растяжении вдоль направления преимущественной ориентации обратимо деформируются до значительных величин удлинения без образования шейки. Эластичность термопластичных материалов достигается при наличии определенных особенностей структуры макромолекул, обуславливающих высокую степень кристалличности, и выполнении следующих условий производства пленок методом щелевой экструзии расплава [63]:

- быстрое течение экструдата сквозь щелевую фильеру;
- способность полимера кристаллизоваться с образованием системы параллельных ламелей;
- однонаправленная ориентация ламеллярной структуры;
- контактное равномерное охлаждение пленки после фильерной вытяжки на металлическом термостатируемом цилиндре.

Изотактический полипропилен соответствует этим требованиям. Именно из полипропилена были впервые получены и всесторонне исследованы

жесткоэластические («пружинные») пленки. Установлено, что при экструзии расплава с ускоренной фильерной вытяжкой кристаллы полипропилена располагаются вдоль направления ориентации, а кристаллиты растут перпендикулярно этому направлению. Надмолекулярная структура эластичной («пружинной») пленки имеет центральный стержень, который образован предельно вытянутыми фибриллярными элементами, на которых перпендикулярно направлению вытяжки формируются параллельно расположенные складчатые ламели [60].

При растяжении пленок ламели перемещаются вдоль направления действия механического напряжения, и пространство между ними может быть заполнено жидким веществом, контактирующим с поверхностью под действием атмосферного давления и сил смачивания. Формируется новый пористый композиционный материал с развитой межфазной поверхностью, стабилизированной адсорбционно-активной жидкостью [61]. Свойства жидкого вещества, раствора или дисперсии, контактирующей с поверхностью деформированной эластичной пленки, определяют свойства поверхности композиционного материала. Если жидкость или дисперсия является электропроводящей, то дублированный композиционный материал будет электропроводящим.

В настоящее время наряду с совершенствованием и разработкой получения полимерных материалов проводятся интенсивные исследования по волокнистым материалам. Они обладают целым рядом уникальных качеств: эластичностью, легкостью и другими ценными характеристиками, которые свойственны текстильным материалам [64]. К числу самых широких областей применения электропроводящих волокон относится изготовление электропроводящих и антистатических тканей. Электропроводящие ткани обладают рядом ценных свойств: высокой прочностью и однородностью, стойкостью к трению и истиранию, хорошей воздухопроницаемостью, размерной стабильностью, гибкостью, способностью к восстановлению после относительно высоких

напряжений, а также легким весом. В тканях могут быть созданы необходимые сложные переплетения, которые можно использовать в качестве электрических цепей. Такие переплетения могут содержать многочисленные как электрические, так и неэлектрические компоненты. Изучение различных литературных источников и патентных данных показывает, что одним из перспективных направлений расширения ассортимента текстильных материалов являются разработки, связанные с получением электропроводящих текстильных материалов. Это обусловлено тем, что электропроводящий текстиль, обладая целым рядом уникальных свойств, создает потенциальную возможность разработки «интеллектуальных» тканых текстильных материалов [65]. Такие материалы могут регулировать давление, температуру и электрические заряды на теле человека. Для получения электропроводящих тканей в настоящее время в основном используются углеродные и металлизированные волокна. К требованиям, предъявляемым к электропроводящим текстильным материалам, относятся малая плотность, высокие удельные физико-механические характеристики, возможность широкого варьирования электрофизических характеристик, стойкость к агрессивным средам, малый термический коэффициент линейного расширения, высокая адгезия к связующим и технологичность переработки в изделия. В качестве исходных материалов для получения металлизированных волокон используются натуральные, синтетические, искусственные волокнистые материалы, а также стеклянные, углеродные и металлические нити различного размера. В настоящее время широко применяются в электротехнике, радиотехнике и смежных отраслях такие металлы, как золото, серебро, никель, хром, вольфрам и их сплавы, являющиеся весьма дефицитными и дорогостоящими материалами [66]. Способом химического восстановления металла из раствора солей наносят медные, никелевые и серебряные покрытия. Одним из способов получения металлизированных волокон является электрическое осаждение металла [67]. В качестве электропроводной подложки используются волокна с проводящим

подслоем, нанесенным по классическому способу химической металлизации диэлектриков, или волокна с электропроводящими наполнителями (мелкодисперсными порошками сажи, графита и металлов). В некоторых случаях на волокно наносится оболочка из электропроводящего наполнителя. Известно также нанесение многослойного покрытия. Все большее распространение в промышленности находит способ вакуумного напыления металлов и их окислов на различные виды тканей. Для придания пряже «металлических» свойств ее подвергают металлизации методом напыления. Пряжу наматывают на катушки наподобие основы на ткацком навое. Напыление слоя металла проводится специальным металлизационным автоматом при перемотке пряжи с одной катушки на другую. Для получения электропроводящих нитей с хорошей проводимостью из нейлона используют наполнитель, включающий углеродную сажу. Отмечается, что данные нити имеют высокую электропроводность, слабо зависящую от условий, в которых они используются. Формование нитей проводится с использованием фильеры, оснащенной охлаждающей (нагревательной) камерой. Полученные нити сохраняют удельное сопротивление практически неизменным независимо от изменений относительной влажности окружающей среды. Это означает, что они обладают стабильной электропроводностью [68]. Металлизация текстильных материалов может также проводиться методом магнетронного распыления, получившим широкое применение в микроэлектронике. Метод основан на использовании аномального тлеющего разряда в инертном газе с наложением на него кольцеобразной зоны скрещенных неоднородных электрического и магнитного полей, локализирующих и стабилизирующих газоразрядную плазму в прикатодной области. Положительные ионы, образующиеся в разряде, ускоряются в направлении катода, бомбардируют его поверхность в зоне эрозии, выбивая частицы материала. Покидающие поверхность мишени частицы осаждаются в виде пленки на подложке (ткани). Высокая кинетическая энергия частиц обеспечивает хороший уровень адгезии образующейся пленки к подложке [69]. Метод

магнетронного распыления реализуется в достаточно глубоком вакууме и позволяет наносить на ткани тонкие пленки меди, алюминия, титана, латуни, серебра, нержавеющей стали, бронзы и их сплавов. Способ позволяет наносить на текстильные материалы также соединения некоторых металлов с кислородом или азотом. Спектр применения электропроводящих текстильных материалов достаточно широк, что делает их весьма востребованным товаром. Именно поэтому поиск эффективных и экономичных способов их получения в настоящее время приобретает наибольшую актуальность.

Электропроводящие наполнители полимерных композитов

Углеродная сажа – это элементарный углерод в форме, отличной от алмаза, древесного угля и графита. Он состоит из сферических частиц, связанных друг с другом в виде агрегатов, и получается путем неполного сгорания тяжелого ароматического сырья в горячем пламени (предварительно нагретого) воздуха и природного газа [70].

Такая сажа не обладает электропроводностью и обычно используется в резиновой промышленности для армирования эластомеров из-за ее высокого упрочняющего эффекта. Для получения электропроводящей сажи необходимо провести термическую обработку, которая приводит к заметному улучшению выравнивания и ориентации слоев, благодаря чему достигается высокоупорядоченная капсульная структура графитизированной углеродной сажи. Такая углеродная сажа обладает соответствующей удельной электрической проводимостью порядка 10^4 См/м [71].

Технический углерод (ТУ) является одним из наиболее часто используемых наполнителей для улучшения электропроводности полимеров несмотря на то, что его собственная проводимость намного ниже, чем электропроводность металлов или графита (электропроводность сухого прессованного технического углерода составляет порядка 10^4 См/м) [72 – 79]. ТУ часто используются в качестве нагревателей [80], датчиков химических паров [81], электропроводящих каучуков

[82] и т.д. Основными преимуществами технического углерода являются относительно низкая стоимость, низкая плотность и, особенно, специфическая структура, которая позволяет формировать проводящую сетку внутри матрицы при низкой концентрации наполнителя. На электропроводность композитов, наполненных ТУ, влияют: релаксационные процессы при деформации [83], содержание ТУ в полимерной матрице и пространственное распределение частиц ТУ. Тенденция к образованию сетчатых структур при низкой концентрации наполнителя зависит от реологии полимеров в процессе смешивания и на стадии последующей обработки, смачиваемости частиц полимером, скорости затвердевания после смешивания, морфологии ТУ после обработки [84]. Известно, что технический углерод может сохранять значительную степень агломерации (размером до 10 мкм), и что в системах с высокой электропроводностью агрегаты расположены в соединении случайным образом, а не равномерно, с тенденцией к образованию сетчатых структур по мере увеличения содержания технического углерода. Химический состав поверхности технического углерода также влияет на проводимость. Характеристика поверхности – это сложная область, всесторонне рассмотренная, например, Бансалем и Доннетом [85, 86]. В результате способа производства сажа может быть загрязнена различными количествами кислорода, водорода, хлора, азота и серы. Даже небольшие количества металлов (порядка частей на миллион) также могут быть обнаружены в некоторых сортах технического углерода. Соединения кислорода могут присутствовать в различных структурных формах, таких как лактоны, хиноны, фенольные и карбоновые кислоты. Эти соединения называются «летучими веществами» и могут ухудшать проводимость. В целом, наибольшая электропроводность технического углерода в полимерах обычно обнаруживается у марок с высокой площадью поверхности (включая высокую внутреннюю пористость), высокой структурой и низким содержанием летучих веществ [85, 86]. Впоследствии проводимость может постепенно снижаться на более поздних

стадиях перемешивания по мере разрушения агломератов и увеличения зазора между отдельными заполнителями.

Неорганические волокна с металлическим покрытием часто используются в качестве заменителя металлов [87 – 89]. Преимуществами являются легкая металлизация удобных подложек, высокая проводимость, низкая плотность и более низкие цены по сравнению с металлами. Распространенным применением таких композитов являются материалы, защищающие от электромагнитных помех. Среди наиболее часто металлируемых подложек – стекловолокно, углеродные волокна и слюда. Металлами, обычно используемыми для нанесения покрытий, являются серебро, медь и никель [90]. Серебро является очень удобным материалом для металлизации благодаря своей высокой электрической проводимости, а также потому, что его оксид также является проводящим, и поэтому воздействие влажности существенно не изменяет его проводимость по сравнению с оксидом алюминия или медью [91]. Металлизация может быть осуществлена без электролиза, основанного на окислительно-восстановительной реакции. Толщину слоя можно частично регулировать, и она варьируется в диапазоне от 0,5 до 1 мкм. Плотность слоя зависит от поверхности наполнителя, особенно от его полярности (общая поверхностная свободная энергия). Очевидно, что полярные неорганические поверхности покрываются легче, чем неполярные полимерные наполнители по своей природе. Однако соответствующая обработка поверхности полимерного наполнителя, например, с использованием плазменного разряда, может значительно улучшить полярность этих наполнителей и сделать их пригодными для успешной металлизации. Электропроводность наполнителей, покрытых серебром, находится в диапазоне от 10^3 до 10^4 См/м [92, 93].

Графит является мягкой кристаллической формой углерода. Это одна из трех форм кристаллического углерода; две другие – алмаз и фуллерены. Графит – мягкий минерал с твердостью по Моосу от 1 до 2. В зависимости от чистоты удельная плотность составляет $2,26$ г/см³. Он от серого до черного цвета, непрозрачный и имеет металлический блеск; обладает высокой электрической и

теплопроводностью, высокой тугоплавкостью и химически инертен [94]. Существует два основных типа графита: природный и синтетический. Природный графит встречается в метаморфических породах, таких как мрамор, сланец и гнейс. Графитизация природного органического углерода может быть выполнена при температурах до 300-500°C или до 800-1200°C. Три основных типа графита – кусковой, кристаллический чешуйчатый и аморфный – отличаются физическими характеристиками, которые являются результатом существенных различий в геологическом происхождении и залегании. Графит обладает свойствами металлов и неметаллов, что делает его пригодным для многих промышленных применений. Металлические свойства включают высокую электрическую и теплопроводность, в то время как неметаллические свойства обладают химической и экологической инертностью, высокой термостойкостью и смазывающей способностью. Сочетание электропроводности и смазывающей способности позволяет использовать его в качестве основного материала при изготовлении щеток для электрических двигателей. С термодинамической точки зрения графит является наиболее стабильной формой углерода. Это означает, что любая другая форма углерода может быть преобразована в графит при подходящих условиях (температура, давление, время). Графит кристаллизуется предпочтительно в виде гексагональной решетки. Внутри этих слоев каждый углерод связан с тремя соседними атомами сильными ковалентными силами. В отличие от монокристаллов в синтетически полученном графите монокристаллы в природном графите имеют заметно параллельную ориентацию, что обеспечивает высокий уровень анизотропии в его свойствах. Из-за относительно слабого взаимодействия между соседними графитовыми листами графит отслаивается подобно глинам. Сырьем для производства гибкого графита являются крупные очищенные натуральные хлопья с хорошо упорядоченной кристаллической структурой. Свойства конечного продукта определяются главным образом используемым процессом механической, химической и термической очистки. Смеси сильно окисляющихся кислот, такие как азотная и

серная кислота, используются для получения графитовых промежуточных соединений [95]. Эти соединения могут быть расширены внезапным нагревом до высоких температур. Если бы эти графеновые слои можно было разделить до нанометровой толщины, они образовали бы высокомодульные графитовые нанолитки, которые обладали бы огромной площадью поверхности (до 2630 м²/г) и удовлетворяли бы высокому соотношению сторон (200-1500), а это критерий, необходимый для высокопрочных композитов [96]. Наконец, в идеальном случае частицы графита могут быть диспергированы внутри матрицы в виде отдельных листов [97]. Нанокompозиты полимер/графит вызвали значительный интерес как в научных кругах, так и в промышленности благодаря их потенциальному применению в передовых технологиях, например, в антистатических покрытиях, электрохимических дисплеях, датчиках, катализе, окислительно-восстановительных конденсаторах, электромагнитной защите и во вторичных батареях [98, 99]. Полимерные нанокompозиты, полученные из слоистых графитовых наполнителей с высоким соотношением сторон, могут достигать значительных улучшений в механических, термических, электрических и барьерных свойствах при очень низких концентрациях наполнителя [100] по сравнению с обычными композитами, заполненными графитом. С другой стороны, диспергирование таких нанослоев в полимерной матрице очень сложно и играет решающую роль в улучшении электрических, механических и термических свойств получаемого нанокompозита [85]. Синтез графитовых листов и методы обработки, которые обеспечивают полное отшелушивание и хорошую дисперсию частиц графита в матрице, хорошо описаны в литературе [101]. В принципе нанокompозиты могут быть получены двумя путями: отслаивающийся графит либо смешивают с мономером, который затем полимеризуется, либо смешивают с аполимером в расплаве [102]. Было обнаружено, что присутствие вспученного графита по сравнению с обычным графитом значительно снижает концентрацию просачивания (сообщалось, что композиты, содержащие около 2 масс. % вспученного графита, обладают электропроводностью), что отражается

в изменениях электропроводности, барьерных свойствах, а также на термической стабильности [95]. Большинство подходов, описанных в литературе, основаны на полимеризации мономеров в присутствии вспученного графита [96]. Меньше внимания уделяется термопластам, наполненным вспученным графитом, из-за проблемного отслаивания графитовых листов при смешивании в расплавленном полимере [103].

Графен был впервые получен совсем недавно и сразу привлек к себе внимание. Состоящий из одноплоскостных слоев шестиугольно расположенных sp^2 углеродов (его можно рассматривать как отдельную атомную плоскость, извлеченную из графита, как развернутую одностенную углеродную нанотрубку или как гигантскую плоскую молекулу фуллерена), он в настоящее время является самой захватывающей структурой на основе углерода. Соединение слоев возможно благодаря слабым силам Ван-дер-Ваальса между ними. Структуры, содержащие до 10 слоев графена, известны как малослойные графены, в то время как структуры с более чем 10 и менее чем 100 слоями рассматриваются как тонкие пленки графита. Количество слоев очень важно, и его необходимо контролировать, поскольку от этого могут зависеть свойства и эксплуатационные характеристики графитового материала. Одиночный графен был впервые получен Новоселовым из трехмерного графита с использованием метода, называемого микромеханическим расщеплением [104]. Графен обладает рядом экзотических физических свойств, ранее не наблюдавшихся на наноуровне. Наблюдение за его большой механической прочностью 130 ГПа, высоким модулем Юнга 1 ТПа, высокой адсорбцией водорода и CO_2 , квантовым эффектом Холла при комнатной температуре, сверхвысокой подвижностью электронов и баллистическим переносом, длинными свободными пробегами электронов, нулевой электронной запрещенной зоной, превосходной теплопроводностью и замечательной гибкостью дает представление поразительных свойствах графена [105]. Необычные электронные свойства этого нового материала делают его многообещающим кандидатом для будущих устройств. Хотя эти приложения

находятся в центре дальнейших исследований, есть некоторые области, где графен можно использовать напрямую. Графен привлекает все большее внимание к его использованию в оптоэлектронных устройствах, суперконденсаторах, газодатчиках, датчиках рН, химических датчиках, тензодатчиках, биосенсорах, прозрачных пленках для жидкокристаллических устройств, биоустройствах, ДНК-транзисторах и нанокompозитных приложениях. Вышеупомянутый метод механического отслаивания графита позволил получить небольшое количество высококачественных образцов для фундаментальных исследований. Впоследствии было разработано несколько других методов, которые были использованы для получения графеновых листов. Описанные способы включают химическое восстановление жидкой суспензии [106], жидкофазное отслоение графита [107], конверсию наноалмаза [108], эпитаксиальный рост путем термической десорбции атомов Si с поверхности SiC, эпитаксиальный рост путем химического осаждения из паровой фазы на переходные металлы, сольвотермический синтез и распаковку углерода нанотрубки. Несмотря на множество методов его синтеза, готовый графен сам по себе нерастворим и, следовательно, не может быть диспергирован в воде или каком-либо органическом растворителе. Следовательно, гидрофильное и органофильное сродство к графеновым нанолентам должно быть достижимо путем химической функционализации. Несмотря на недавний прогресс в производстве графена, синтез однородного и достаточно большого количества однослойного графена по-прежнему остается актуальной задачей. Многие исследователи в настоящее время сосредоточены на производных графита, который является недорогим и доступен в больших количествах.

Углеродные нанотрубки (УНТ). В настоящее время УНТ рассматриваются как перспективный и важный наполнитель для создания электропроводящих композитов, поэтому этой теме в научной литературе уделяется наибольшее внимание. Углеродные нанотрубки, открытые в середине прошлого века [109], представляют собой сложные структуры для формирования электропроводящих

полимерных нанокомпозитов. Они обладают многими интересными свойствами, такими как высокая механическая прочность, модуль Юнга и деформация до разрушения, а также замечательная электронная структура. Это делает их электропроводными и теплопроводящими [110]. Различные типы УНТ могут быть получены разными способами. Наиболее распространенными методами являются: дуговой разряд, лазерная абляция, химическое осаждение из паровой фазы и пламенный синтез. УНТ состоят из относительно большого количества примесей, таких как остатки катализатора и т.д. По этой причине они должны быть очищены с использованием следующих технологий: окисление, кислотная обработка, отжиг, обработка ультразвуком и фильтрация [111, 112]. УНТ бывают в двух основных формах: одностенные нанотрубки (ОУНТ), которые состоят из листа графена, свернутого в цилиндр, и многостенные нанотрубки (МУНТ), которые состоят из множества концентрических равноосных графеновых цилиндров. По сравнению с многостенными нанотрубками, одностенные нанотрубки представляют больший интерес из-за их ожидаемых новых электронных, механических и газоадсорбционных свойств. Электронные свойства ОУНТ являются наиболее важной характеристикой этого материала. ОУНТ может быть металлическим полупроводником в зависимости от диаметра и хиральности. Хиральность нанотрубок определяется расположением графеновых листов, которое математически представлено вектором хиральности/свертывания. Различия в проводимости могут быть легко выведены из свойств графеновых листов [113]. Металлические и полуметаллические НТ имеют векторы свертывания, такие что $n-m=3q$ (где q – любое целое число или ноль), а полупроводниковые НТ имеют $n-m \neq 3q, 0$. Нанокомпозиты на основе полимеров, заполненных НТ, имеют ряд потенциальных применений [114, 115, 116]. Углеродные нанотрубки обладают уникальной атомной структурой, очень высоким соотношением сторон и исключительными механическими свойствами (прочностью и гибкостью). Эти свойства, по крайней мере теоретически, делают их идеальными армирующими волокнами в нанокомпозитах [117]. Композиты,

армированные УНТ, были исследованы на огнестойкость [118], улучшенную электропроводность и характеристики электростатического заряда, в устройствах оптического излучения [119, 120] в легких высокопрочных композитах [118]. Однако коллоидные материалы, такие как углеродные нанотрубки, не суспендируются самопроизвольно в полимерах, поэтому химия и физика диспергирования наполнителя являются технической проблемой при наполнении полимера. Благодаря сильному взаимодействию притяжения нанотрубки агрегируются, образуя пучки или «веревки», которые очень трудно разорвать [121]. В случае одиночных нанотрубок их диаметр составляет всего 1–3 нм; однако поскольку они собираются в пучки, которые состоят из множества нанотрубок, они, скорее всего, имеют диаметр 10–200 нм. При высоком сдвиге эти канаты можно распутать, но их чрезвычайно трудно дополнительно размотать на уровне одной трубы. Из-за низкой энтропии смешивания жесткие молекулы с высокой молекулярной массой требуют сильных притягивающих взаимодействий для диспергирования. Поскольку связность и жесткость макромолекул резко сокращают количество конфигураций, доступных в дисперсном состоянии, смешивание становится проблемой. В случае жестких наполнителей, диспергированных в жесткие полимеры, проблема усугубляется тем, что ни один из видов не набирает энтропию при диспергировании. Это указывает на то, что термодинамика УНТ, диспергированных в растворе или внутри полимера, играет значительную роль в эффективном использовании превосходных свойств чистого УНТ в композитах. Несколько факторов усложняют диспергирование УНТ. В этих факторах доминирует сильное притяжение между видами углерода как энтальпического, так и энтропийного происхождения. Кроме того, низкая размерность УНТ приводит к усилению этих сил притяжения. Благодаря расширенной неэлектронной системе эти системы обладают высокой поляризацией и, следовательно, подвержены большому притягивающим ван-дер-ваальсовым силам. Эти силы ответственны за вторичное сцепление, которое удерживает графитовые слои вместе. В случае углеродных нанотрубок эти силы

приводят к образованию так называемых «веревочек». Протяженные структуры формируются путем последовательного объединения нанотрубок в канаты. Когда УНТ суспендированы в полимере, сила притяжения между волокнами увеличивается за счет чистых энтропийных факторов [121]. Это эффективное притяжение присуще коллоидам, диспергированным в полимерах.

1.2 Продольно-поперечный перенос массы при деформации полимерных материалов

Любое воздействие на полимерное тело (например, одноосное растяжение или сжатие, сдвиг, кручение, нагревание или приложение гидростатического давления) может приводить к изменению его формы, при увеличении или уменьшении площади поверхности полимерного тела происходят процессы массопереноса макромолекул вещества из объема в поверхностный слой. Комплекс явлений, происходящих на межфазных границах полимера и окружающей среды, имеет важное прикладное значение для технологии переработки полимеров и формирования изделий из них. Увеличение площади межфазной поверхности требует энергетических затрат, а обратный процесс происходит самопроизвольно под действием теплового движения макромолекул. В частности, явления, происходящие на межфазных границах полимеров, определяют такие свойства композитов, как адгезия наполнителя и адгезионная прочность покрытий, смачивание поверхности и однородность полимерных смесей и т.д. [122, 123].

Под деформацией полимера принято понимать изменение его размеров, объема и формы под влиянием внешнего механического воздействия, температуры, или внутренних сил. Как правило, деформация сопровождается изменением структуры полимеров и их свойств (рисунок 1). При этом, чем больше деформация (ϵ), тем значительнее изменение структуры и свойств.

Величина ε оценивается относительной деформацией, равной отношению абсолютной деформации тела ΔX к размеру образца X до деформации:

$$\varepsilon = \frac{\Delta X}{X}. \quad (1)$$

Величина деформирующих сил характеризуется напряжением, т.е. силой, приходящейся на единицу площади поперечного сечения тела:

$$\sigma = \frac{P}{S}, \quad (2)$$

где P – деформирующая сила, МПа, S – площадь поперечного сечения образца. Деформационные и прочностные свойства полимеров обычно оцениваются по кривым напряжение-деформация, полученным в режиме постоянной скорости растяжения образца.

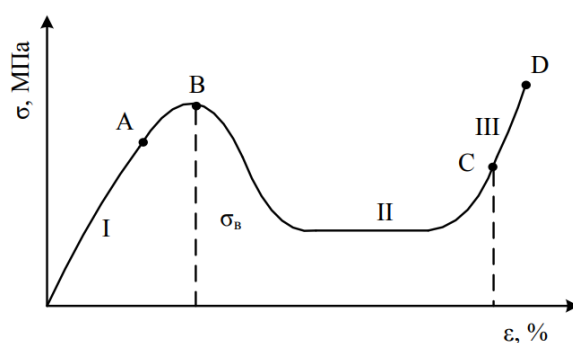


Рисунок 1 – Деформационная кривая стеклообразного полимера [122, 123]

Начальный участок условной диаграммы растяжения аморфного стеклообразного полимера почти прямолинеен. На этом участке (до точки А) полимер деформируется упруго, и, следовательно, здесь применим закон Гука, т.е. $\sigma \sim \varepsilon$. Форма образца полимера при этом практически не изменяется. В точке В начинается стадия II, которая характеризуется увеличением длины образца полимера при незначительном снижении напряжения, деформацию полимера на этом участке называют «холодным течением». В точке В образец утончается, в образце возникает «шейка» и дальнейшее растяжение образца происходит именно за счет удлинения его «шейки». Длина «шейки» растет до тех пор, пока она не распространится на всю растягивающуюся часть образца. Толщина «шейки» на стадии II остается постоянной. В точке С весь образец переходит в «шейку» и

начинается стадия III – растяжение с упрочнением. Нередко в точке D образец разрушается, при этом напряжение возрастает, и оно пропорционально величине деформации. Таким образом, для стадий I и III имеет место небольшая обратимая упругая деформация. Деформация, достигнутая на стадии II, сохраняется после снятия нагрузки, но она не является истинно пластической. Так, если образец с «шейкой» нагреть или подвергнуть набуханию в жидкости, то «шейка» исчезнет и образец примет первоначальную форму. Это свидетельствует о том, что ε на стадии II высокоэластическая.

Однако в отличие от обычной высокоэластической деформации, деформация проявляющаяся при $T > T_c$, называется вынужденной высокоэластичностью, а напряжение, при котором начинает проявляться деформация, называется пределом вынужденной высокоэластичности – σ_v . Упругое деформирование образца полимера сопровождается увеличением свободного объема. В полимере существуют слабые и более прочные участки. При нагружении образца полимера дефекты структуры его являются концентратами напряжений, поэтому в полимере происходят локальные микроразрывы цепей, приводящие к образованию микротрещин и микропустот размером около $2 \div 20$ нм, которые в совокупности способствуют увеличению свободного объема [122, 123]. В свою очередь, рост свободного объема обуславливает возможность изменения конформации макромолекул под действием напряжения и переход в ориентированное состояние. Таким образом, полимер в зоне T_c (температуры стеклования) проявляет способность к высокоэластической деформации (ВЭД). Высокие значения напряжения в дефектном участке релаксируют и распределяются на другие участки. К тому же релаксации напряжения способствуют и микропустоты. Итак, релаксационными явлениями можно объяснить некоторое снижение напряжения в точке A (рисунок 1). Однако нельзя не учитывать и изменение активационного барьера вращения атомов и их групп вокруг одинарных связей при наложении напряжения. В этом случае приложенное напряжение уменьшает потенциальный барьер, ограничивающий сегментальную

подвижность, увеличивает вероятность течения. Уменьшение потенциального барьера влечет за собой и ускорение релаксации. После перехода полимера в ориентационное состояние (III участок) в системе значительно возрастает уровень межмолекулярного взаимодействия, т.е. растет плотность физической сетки за счет сближения полимерных цепей. Предел вынужденной эластичности (σ_B) снижается с ростом температуры или с уменьшением скорости деформирования, а величина деформации растет. При определенной температуре σ_B достигает значения, при котором происходит хрупкое разрушение полимера, т.е. $\sigma_B = \sigma_{хр}$. Эту температуру называют температурой хрупкости. Как уже упоминалось ранее, свойства полимеров существенно зависят от их структуры. В этой связи целесообразно рассмотреть поведение кристаллического полимера в силовом поле. На рисунке 2 показана типичная диаграмма растяжения кристаллического полимера.

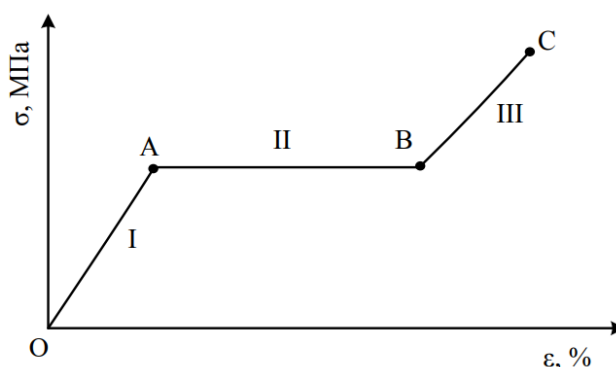


Рисунок 2 – Кривая растяжения σ – ϵ кристаллического полимера [123, 124]

Как видно, на участке OA полимер деформируется как единое целое без заметной перестройки структуры. Величина деформации может достигать к концу участка I до 15%. При дальнейшем увеличении напряжения наступает момент, когда на образце возникает «шейка». С ростом деформации образца «шейка» постепенно распространяется на всю длину образца, причем напряжение в образце не изменяется (участок II). На второй стадии в образце происходит изменение структуры полимера, связанное с развитием процесса рекристаллизации (дробление одних кристаллов и создание других, ориентированных в направлении

растяжения), т.е. происходит превращение кристаллической структуры. Установлено, что материал «шейки» обнаруживает существенную анизотропию свойств. Это означает, что при растяжении образца, вырезанного из «шейки» в направлении предшествовавшего растяжения, обнаруживаются небольшие деформации. Кроме того, при растяжении в перпендикулярном направлении образец проявляет способность к очень большим деформациям, и эти деформации будут следовать тем же правилам, что и первоначальный образец. Третья стадия соответствует деформации полностью ориентированного кристаллического полимера. Положение точки разрыва S существенно зависит от молекулярной массы полимера. Эта точка смещается по кривой деформации вниз. Способность кристаллического полимера к рекристаллизации при вытяжке широко используется в технологическом процессе изготовления волокон из этих материалов. Температурная область эксплуатации кристаллического волокна лежит ниже температуры плавления, а технологическая область вытяжки – в интервале, ограниченном температурой плавления. Предварительно вытянутый ориентированный полимер ведет себя иначе, чем невытянутый. При любых температурах ниже температуры плавления он остается высокопрочным материалом, а при его растяжении «шейка» не образуется. Прочность волокон определяется, главным образом, молекулярной ориентацией, т.к. волокна кристаллического и некристаллического строения в ориентированном состоянии имеют одну и ту же прочность. Следует иметь в виду, что у кристаллических и аморфных полимеров наблюдается два вида разрушения – хрупкий и пластический. При этом хрупким называется такой вид разрыва, при котором разрушение происходит без каких-либо заметных остаточных деформаций, связанных с вязким (для аморфных) или пластическим (для кристаллических полимеров) течением вещества. Пластическим принято называть такой вид разрыва, при котором разрушение образца наступает после существенных пластических деформаций, и, в частности, после образования «шейки». Пластическая деформация наблюдается в том случае, когда предел текучести

твёрдого тела ниже предела его «хрупкой» прочности. Один и тот же полимерный материал в зависимости от температуры обнаруживает как хрупкое, так и пластическое разрушение. Хрупкое разрушение происходит в результате отрыва небольших участков полимера либо в результате их скалывания. При этом вид разрушения определяется природой твёрдого тела, а также характером напряженного состояния. При растяжении разрушение происходит по механизму, характерному для твёрдых ориентированных тел с малодефектной структурой. Разрушение аморфно-кристаллических полимеров происходит по аморфной части по механизму, определяемому условиями процесса, такими как температура и скорость [123, 124].

1.3 Деформационные свойства полимеров в высокоэластическом состоянии

Высокоэластичное (ВЭ) состояние эластичных полимеров считается равновесным [122–124], однако для установления равновесия требуется определенное время. Из-за этого деформация полимерных пленок и волокон в реальных условиях является неравновесной. Деформационные свойства ВЭ-полимеров в статических режимах испытания называют упруго-релаксационными, а при динамических – упруго-гистерезисными.

В начале растяжения деформация аморфно-кристаллических полимеров носит преимущественно упругий характер, так как напряжение в системе соизмеримо с энергией физических связей. По мере удлинения узлы флуктуационной сетки распадаются, макромолекулы легко изменяют конформации и ориентируются в направлении действия силы. Но при ориентации образуются новые узлы, и напряжение растет тем больше, чем больше таких узлов. Если условия деформации равновесные, макромолекулы успевают перестраиваться и напряжение ниже. Если скорость деформирования высока, то система не успевает отреагировать, и состояние равновесия смещается. При $t \rightarrow 0$,

а $V \rightarrow \infty$ полимер становится неспособным к ВЭ-деформации. Отклонение от равновесных условий при этом возрастает. Полимер обычно полидисперсен, для него характерен широкий спектр релаксации. Практически из-за наличия очень больших времен релаксации добиться полной релаксации невозможно.

Деформационные свойства полимеров в высокоэластическом состоянии характеризуются: 1) величиной ВЭ-деформации; 2) условно-равновесным модулем высокоэластичности.

Неравновесный модуль упругости в ВЭС ($E_{\text{вэл}}$) больше, чем в равновесных условиях $E_{\text{вэл}} > E_{\infty}$. Неравновесный модуль бывает начальный, мгновенный и текущий.

$$E_c = \sigma_1 / \varepsilon_1 . \quad (3)$$

Неравновесный характер деформирования полимеров в ВЭ-состоянии определяет явления гистерезиса и размягчения.

Гистерезис — это отставание во времени реакции полимера (деформации) на меняющееся внешнее воздействие (напряжение).

При растяжении свернутые клубки макромолекул ориентируются, но флуктуационная сетка затрудняет достижение равновесия. Реальная деформация меньше равновесной. После снятия нагрузки макромолекулы стремятся перейти в конформацию клубка, но флуктуационная сетка тормозит релаксацию. Реальная деформация при сокращении будет больше равновесной. При равновесном протекании релаксационных процессов кривые сливаются, и полимер не будет иметь остаточной деформации. В цикле растяжение – сокращение необратимо теряется часть работы, затраченной на деформирование (петля гистерезиса). Эту часть работы называют механическими потерями. Чем выше температура и чем ниже скорость деформирования, тем механические потери ниже.

Размягчение полимера (эффект Патрикеева-Маллинза) заключается в снижении напряжения при повторных деформациях [125].

Эффект обусловлен неполным восстановлением. При последующих циклах нагружение – разгружение механические потери и остаточная деформация

снижаются и достигают предельного значения. Причина: в полимере устанавливается флуктуационная структура, способная практически полностью релаксировать за время деформирования. Остаточную деформацию можно снизить нагреванием.

В реальных условиях деформирование всегда сопровождается механическими реакциями, необратимо изменяющими структуру. При этом остаточная деформация складывается из: 1) обратимой задержанной высокоэластической и 2) пластической, связанной с необратимой вязкотекучей деформацией:

$$\varepsilon_{\text{ост}} = \Delta\varepsilon_{\text{вэл}} + \Delta\varepsilon_{\text{пл}} . \quad (4)$$

Доля $\Delta\varepsilon_{\text{пл}}$ особенно велика: 1) при больших циклических деформациях (выше 100 %); 2) в полимерах без пространственной сетки или с редкой сеткой. Любое внешнее воздействие (нагрев, набухание), которое ускоряет релаксацию, снижает только $\Delta\varepsilon_{\text{вэл}}$, а $\Delta\varepsilon_{\text{пл}}$ остается.

Низкие потери и малое теплообразование при эксплуатации в неравновесных условиях многократных деформаций характерны для гибких неполярных полимеров.

1.4 Технологии совмещения веществ вытяжкой пленок в жидкости

Основополагающая идея о связи механического поведения твердых тел с физико-химическими явлениями на их поверхности была впервые сформулирована П.А. Ребиндером в кратком сообщении на VI съезде русских физиков в 1928 году: «Автор задался целью изучить влияние поверхностной энергии кристалла (кальцит, каменная соль, гипс, слюда) на его механические и другие свойства, понижая поверхностное натяжение грани введением в окружающую среду поверхностно-активных веществ, образующих на границе гиббс-ленгмюровские слои» [126]. Такая постановка задачи была принципиально новой: впервые прочность и твердость трактовались как поверхностные свойства,

контролируемые взаимодействием твердого тела с внешней средой. Предложенное Ребиндером качественное объяснение наблюдавшегося в экспериментах сильного понижения прочности и твердости кристаллов состояло в «...ослаблении связей между поверхностными элементами решетки благодаря адсорбции поверхностно-активных молекул». Общеизвестно, что адсорбционно-активные компоненты среды, принимая непосредственное участие в элементарных актах разрыва и/или перестройки межатомных связей в нагруженном твердом теле, могут существенным образом влиять на его механическое поведение [127].

В адсорбционно-активной жидкости возникновение и развитие новой поверхности наблюдается не только при разрушении, а значительно раньше – еще в процессе деформации полимера, которая сопровождается ориентацией макромолекул. Вместо монолитной прозрачной шейки в полимере образуется уникальная фибриллярно-пористая структура, которая состоит из нитеобразных агрегатов макромолекул (фибрилл), разделенных микропустотами (крейзами). В этом случае взаимная ориентация макромолекул достигается не в монолитной шейке, а внутри фибрилл. Поскольку фибриллы разобщены в пространстве, такая структура содержит огромное количество микропустот, которые интенсивно рассеивают свет и придают полимеру молочно-белый цвет. Поры заполняются жидкостью, поэтому гетерогенное строение сохраняется и после снятия деформирующего напряжения. Фибриллярно-пористая структура возникает в особых зонах и по мере деформирования полимера захватывает все больший объем. Анализ микроскопических изображений позволил установить особенности структурных перестроек в полимере, подвергнутом крейзингу. Крейзы растут через все сечение растягиваемого полимера в направлении нормальном направлению растяжения, сохраняя постоянную и весьма малую (~1 мкм) ширину. В этом смысле они подобны истинным трещинам разрушения. Но когда крейз «перерезает» все поперечное сечение полимера, образец не распадается на отдельные части, а остается единым целым. Это обусловлено тем, что противоположные края такой своеобразной трещины соединены тончайшими

ниточками ориентированного полимера. Обратный же процесс слияния межфазных поверхностей произойдет самопроизвольно.

С помощью эффекта Ребиндера растяжением полимерной пленки в жидкости на химическом факультете Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова придали полимеру совершенно уникальную структуру с очень высоким уровнем межфазной поверхности [128]. Невыгодный в энергетическом отношении прирост межфазной поверхности полимера не может продолжаться длительное время. Когда фибриллы, соединяющие противоположные стенки крейзов, становятся достаточно длинными и гибкими, начинается процесс их слияния (рисунок 3). Полимер претерпевает своеобразный структурный переход от рыхлой структуры к более компактной, состоящей из плотно упакованных агрегатов фибрилл, которые ориентированы в направлении оси растяжения.

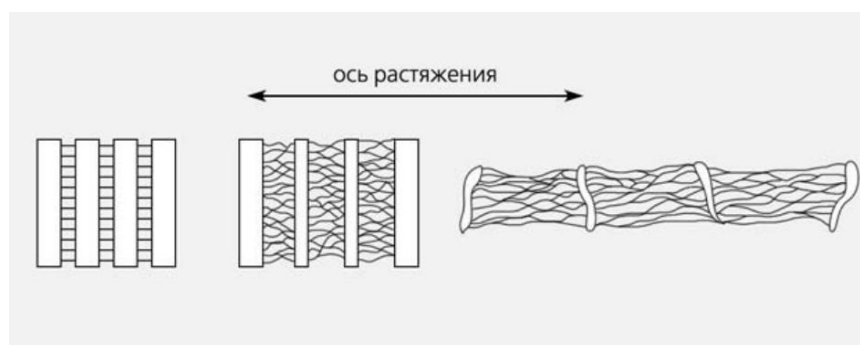


Рисунок 3 – Схема, иллюстрирующая коллапс структуры полимера, происходящий при больших деформациях в адсорбционно-активной жидкости [128]

Явления, которые происходят при деформировании полимера в такой двухкомпонентной среде, например, в растворе органических красителей в адсорбционно-активной жидкости, имеют практическое применение. Схема структурных перестроек, имеющих место в деформируемом полимере в этом случае, представлена на рисунке 4. На первых стадиях растяжения происходит рост крейзов, вследствие чего увеличивается общий объем микропустот,

заполненных раствором красителя (рисунок 4а). Чем сильнее вытягивается полимерная пленка или волокно, тем больше красителя оказывается в порах. По достижении той степени вытяжки, когда начинается коллапс фибриллизованного материала крейзов и переход от рыхлой структуры к компактной, пойдет обратный процесс – растворитель станет выдавливаться из объема крейзов в окружающее пространство через микропоры (рисунок 4б). Расстояния между фибриллами из-за их слипания в процессе вытяжки непрерывно уменьшаются и оказываются соизмеримыми с размерами молекул красителя. В итоге происходит своеобразная ультрафильтрация раствора красителя на молекулярном уровне, в результате которой молекулы красителя захватываются в объеме полимера по чисто геометрическим (стерическим) причинам, а в окружающее пространство отфильтровывается чистый растворитель.

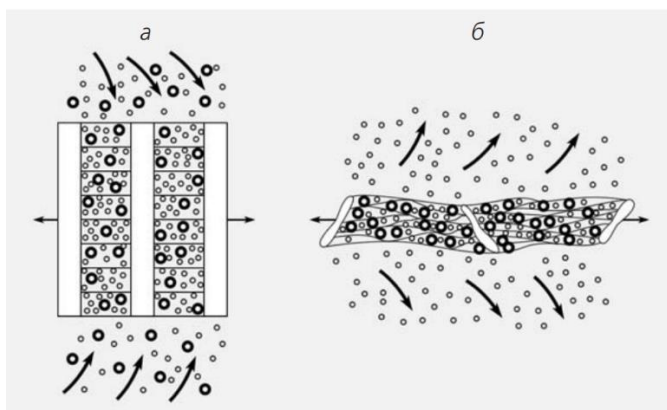


Рисунок 4 – Схема структурных перестроек, при крейзинге полимера в двухкомпонентной жидкости. Стрелками указано направление массопереноса жидкости на различных этапах (а, б) растяжения полимера [128]

Гистерезисные явления. Сегментальная подвижность в полимерных материалах наиболее полно реализуется в высокоэластическом состоянии. Деформации полимеров в этом состоянии являются большими и обратимыми. Обратимость деформации полимерных материалов носит релаксационный характер, то есть сокращение размеров полимерных тел после действия растягивающих сил «опаздывает», и изменение их длины во времени

соответствует экспоненциальному закону [124]. Это приводит к несовпадению кривых нагрузка – удлинение и разгрузка – сокращение, образуется петля гистерезиса (рисунок 5) [129, 130].

Если скорость деформации полимера больше скорости конформационной перестройки структуры под действием растягивающего усилия, то деформация не успевает полностью развиться за время действия деформирующего усилия. Величина деформации образца будет ниже равновесной, так как скорость перестройки формы макромолекул меньше скорости прилагаемого напряжения. Деформация частично обусловлена изменением расстояний между макромолекулами и их взаимным перемещением. На начальном участке кривой (I) деформация мала и имеет преимущественно упругую природу, на участке II происходит раскручивание макромолекул и преобладает высокоэластический механизм. На участке III деформируются частично выпрямленные макромолекулы, что связано с деформацией валентных углов, вновь преобладает упругая деформация.

При сокращении образца скорость разгрузки больше скорости возвращения макромолекул в недеформированное состояние: образец не успевает полностью сократиться, и значение деформации оказывается в каждый момент времени разгрузки – сокращения больше равновесного.

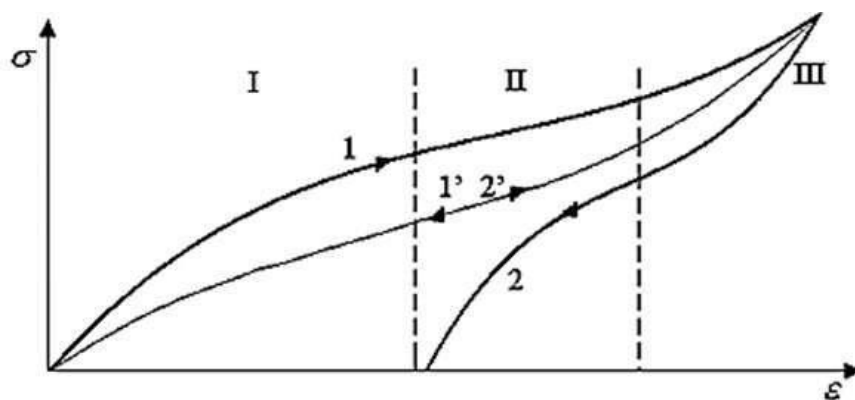


Рисунок 5 – Петля механического гистерезиса [129, 130]

1 – растяжение образца со скоростью, большей, чем скорость перестройки элементов структуры; 2 – сокращение образца со скоростью, большей, чем скорость перестройки элементов структуры; 1', 2' – совпадение кривой растяжения и сокращения при деформировании образца со скоростью меньшей, чем скорость перестройки элементов структуры

Если при деформации не происходило необратимое смещение макромолекул вследствие вязкого течения, то по достижении макромолекулами равновесной свернутой конформации остаточное удлинение образца равно нулю. Если же вязкое течение имело место, то образец никогда уже не примет свою прежнюю форму, и истинная остаточная деформация в нем соответствует величине смещения макромолекул.

Механический и электрический гистерезис электропроводящих композитов количественно оценивается по формуле Симпсона [131]: частное от деления интегралов функций (зависимости) при растяжении и сокращении относительного изменения сопротивления от деформации:

$$\int_a^b \left(\frac{\Delta R}{R} \right) (\varepsilon) d\varepsilon \approx \frac{\Delta \varepsilon}{3} \left[\left(\frac{\Delta R}{R} \right)_0 + 4 \left(\frac{\Delta R}{R} \right)_1 + 2 \left(\frac{\Delta R}{R} \right)_2 + 4 \left(\frac{\Delta R}{R} \right)_3 + \dots + 2 \left(\frac{\Delta R}{R} \right)_{n-2} + 4 \left(\frac{\Delta R}{R} \right)_{n-1} + \left(\frac{\Delta R}{R} \right)_n \right], \quad (5)$$

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 зависимости электросопротивления от деформации;

ε – шаг интегрирования по оси относительной;

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

$$\frac{\int \left(\frac{\Delta R}{R_0}\right) (\varepsilon \downarrow) d\varepsilon - \int \left(\frac{\Delta R}{R_0}\right) (\varepsilon \uparrow) d\varepsilon}{\int \left(\frac{\Delta R}{R_0}\right) (\varepsilon \downarrow) d\varepsilon} \times 100 \% \quad (6)$$

Гистерезис становится важным, когда композиты находятся под динамической нагрузкой. В этом случае композит может быть использован в качестве тензодатчика.

Рассмотрены основные направления развития полимерных материалов и электропроводящих наполнителей, обозначена роль исходных материалов, используемых для изготовления эластичных электропроводящих полимерных композитов. Приведена актуальность использования волокнистых и пленочных полимерных материалов для использования их в качестве армирующего слоя при изготовлении эластичного композита.

Приведено подробное описание электропроводящих наполнителей, применяемых в технологии изготовления электропроводящих композитов, таких как технический углерод, графит, графен, углеродные нанотрубки. Показана технология совмещения веществ вытяжкой пленок в жидкости. Описано проявление гистерезиса при деформации полимеров.

Основными проработанными литературными источниками являлись обзоры, статьи и патенты как зарубежных, так и российских авторов. Большое количество работ посвящено исследованиям, направленным на изготовление

электропроводящих полимерных композитов. Авторами также отмечено, что для улучшения совместимости веществ необходимо использовать различные подходы, связанные с химической, физико-химической и структурной модификацией как исходных компонентов, так и при их совмещении, на основе которых изготавливают электропроводящие полимерные композиты.

Все рассматриваемые вопросы в главе 1 необходимы для достижения поставленной цели, а также при проведении экспериментальных исследований и подтверждении выдвинутых положений.

1.5 Сравнительный анализ деформационной чувствительности полимерных композитов

В ряде работ вместо деформационной чувствительности используется термин калибровочный коэффициент [149–161]. Это значения деформационной чувствительности с краткой характеристикой технологии получения электропроводящих полимерных композиционных материалов приведены в таблице 1. При этом особое внимание уделяется модулю эластичности полимерной матрицы или подложке при слоистой структуре композиционного материала. Принято считать, что кожа человека способна упруго деформироваться до 15% относительного удлинения, а модуль упругости кожи имеет порядок 0,1 МПа [179]. Поэтому материалы датчиков деформации для человека должны обладать соответствующими механическими характеристиками.

На рисунке 6 показана линейка модулей упругости различных материалов, включая кожу человека.

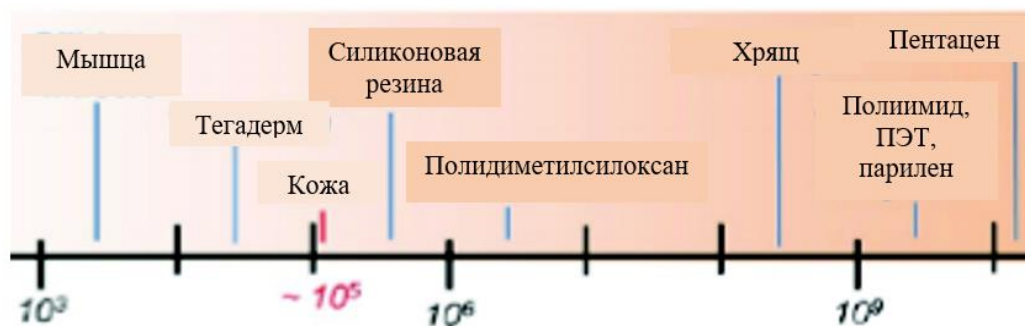


Рисунок 6 — Линейка модулей упругости материалов [179]

Минимальный модуль упругости соответствует упругости мышц человека. Схожими характеристиками обладает медицинский пластырь для кожи (Тегадерм), а полидиметилсилоксан и силиконовая резина имеют незначительно больший модуль упругости, чаще всего используются для изготовления датчиков движения, размещаемых на теле человека.

Таблица 1 – Деформационная чувствительность композитов

Матрица композита	Наполнитель	Концентрация (масс.,%)	Способ смешения и формования	GF
Поливинилхлорид (ПВХ-пластизол) [153]	Технический углерод	1,50	Мешалка	3,2–4,6
Термоэластопласт (ТРЕ) [154]		50	Путем смешивания	20–80
Эпоксидно-виниловый полиэфир ¹⁵⁷	Многостенные углеродные нанотрубки (MWCNT)	0,3	Мешалка и УЗ аппарат	2,6
Поликарбонат [158]		5	Инжекционный формовщик	3,65–6,2
Эпоксидная смола на основе бисфенола- F [159]		1	Планетарный смеситель	23
Полиэтиленоксид [161]		0,9–2,50	Мешалка и УЗ аппарат	3,7
Полиметил-метакрилат) [160]		1	Мешалка и УЗ аппарат	15
Поливинилхлорида (ПВХ) [153]		0,5–30	Мешалка	3,17
Сополимер этилентерефталат/ этиленвинилацетат (РЕТ/ЕVА) [155]	Графен	-	Термопрес-сование	34
Полидиметилсилоксан (PDMS) [152]	Нанопроволока ZnO	-	Смешивание в растворе	120
Полидиметилсилоксан(PDMS)/полистирол [156]	Серебро	36,7	Смешивание в растворе	17–78,6
Трикотаж (хлопок и полиэфир)/ политетра-фторэтилен (PTFE) [149]	Коллоидный графит	20	Напыление аэрозоля	130
Бутадиен-стирольный каучук (SBR)/натуральный каучук (NR) [162]	Графен	-	Смешение	82,5

Применение электропроводящих полимерных композитов в качестве тензодатчиков

Для использования электропроводящих полимерных композитов в качестве индикаторов деформации или тензодатчиков необходимо снизить или ликвидировать зависимость их электропроводности от температуры в диапазоне применения полимерных датчиков $10\div 100^{\circ}\text{C}$. В работах [163, 164] показана возможность изготовления таких композиций из графита полиэтилена и полипропилена с низким порогом перколяции (менее 2%). Из пластичных полимерных композиций, содержащих графит, изготавливают различные конструкции, выделяющие или отводящие тепло, а также датчики, регистрирующие малые деформации изгиба, но они не могут использоваться в качестве материалов для измерения больших и обратимых деформаций. Для производства датчиков сжатия в [165] разработаны упругие композиты, состоящие из пьезоэлектрических полимерных волокон и эластомерного связующего – полидиметилсилоксана. Использование волокон и нитей из синтетических и природных полимеров для получения эластичных композитов и датчиков больших и обратимых деформаций весьма перспективно. В работе [166] показана возможность получения и представлены результаты измерения электросопротивления волокнистых композитов, изготовленных на основе различных волокнистых материалов с покрытием, содержащим три различные коммерчески доступные дисперсии углерода, применяемые в полиграфии для печати антенн RFID-меток трафаретным способом. Существенных различий между электропроводностью волокнистых материалов со слоем дисперсий углерода различных аллотропных форм и торговых марок не установлено, но показана роль структуры волокнистого материала в увеличении электропроводности композита. Интеллектуальные текстильные системы с встроенными тензодатчиками на волокнистой основе используются для мониторинга движения человека [167–169]. В работах [150,170-174] исследовали

ткани высокой растяжимости для так называемой «умной одежды» из волокон с проводящим слоем или из смеси полимерных и металлических нитей. Чувствительность волокнистого композита к деформации во многом зависит от структуры ткани и количества проводящих нитей. В экспериментальном исследовании полимерных композиций, наполненных дисперсиями электропроводящих неорганических веществ [175], показано, что перколяция и количество цепочек контактирующих частиц наполнителя уменьшается при деформации растяжения вследствие роста микротрещин в материале. Электросопротивление растущих микротрещин имеет гораздо более высокие значения, чем сопротивление деформируемого пьезорезистивного материала. Трещины могут раскрываться и закрываться различным образом при деформации изгиба, кручения, растяжения и сжатия [176]. Электропроводность волокон и нитей существенно зависит от преимущественной локализации электропроводящих частиц, их количества на поверхности нитей или в объеме волокон. Расположение электропроводящих цепочек на поверхности или в объеме нитей определяет зависимость электрических свойств композитов от состояния окружающей среды (состав примесей, температура, влажность воздуха) [177].

Основной проблемой технологии электропроводящих полимерных композитов и возможности их практического применения в качестве датчиков является преодоление противоречия между повышением электропроводности за счет размещения большего количества проводящего наполнителя на поверхности и необходимость защиты проводящего компонента от механического разрушения и негативного влияния окружающей среды (влажности).

Выводы по главе 1

1. Рассмотрены механические свойства эластичных полимерных материалов, способы получения электропроводящих композитов, обозначена роль исходных материалов, используемых для изготовления тензочувствительных материалов электропроводящих полимерных композитов. Показана актуальность применения электропроводящих волокнистых и пленочных полимерных материалов в современной технике и медицине.

2. На основании анализа патентных источников информации и научных публикаций в области технологии полимерных композиционных материалов проведен сравнительный анализ деформационной чувствительности полимерных композитов, опубликованных в международных журналах. В публикациях различных авторов имеет место подмена понятий деформационной чувствительности и тензочувствительности. При этом определение тензочувствительности как отношения изменения электрического сопротивления к напряжению встречается крайне редко.

3. Для объективной характеристики изменения напряжения в электропроводящих композитах необходимо введение нового параметра относительной тензочувствительности как отношения изменения электрического сопротивления к изменению напряжения.

4. Сравнение деформационных характеристик общеизвестных пленочных материалов (приложение 1), проведенное по справочным данным и научным публикациям, позволяет выбрать в качестве механической основы графитсодержащих композитов с высокой обратимой растяжимостью и низким модулем эластичности пленки изотактического полипропилена и трикотажные ткани из синтетических волокон.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объекты исследования

Для производства электропроводящих композитов, предназначенных для изготовления датчиков силы и перемещений с механическими характеристиками, близкими к свойствам кожи человека и животных, пригодных для совмещения с оболочками промышленных манипуляторов или антроподобных роботов, а также спецодеждой, выбраны отечественные текстильные материалы для механической основы электропроводящих слоистых композитов:

1. Ткани саржевого переплетения, смесового состава волокон: вискозное волокно 48%, полиэфир 48%, полиуретан 4% (марка Лицей Active280, производитель [132] ООО «Чайковская текстильная компания») Выписка из СТО 50281518-148-2019 с изм.2.

2. Трикотаж кулирного плетения смесового состава волокон: хлопок 65%, полиэфир 35%; применяется для пошива нижнего белья и внутренних слоев специальной одежды (производитель ВФТП «Тривел»).

3. Негорючая хлопчатобумажная ткань с огнестойкой пропиткой, состав ткани – хлопок 100%/.

В процессе обработки на волокне образуются водонерастворимые полимеры огнезащитного препарата, и одновременно формируются прочные химические связи между образовавшимся огнезащитным полимером и волокном, что повышает устойчивость огнезащитной отделки к различным условиям эксплуатации и к мокрым обработкам: в процессе эксплуатации, после стирок и химчисток ткань сохраняет свои огнезащитные свойства [133].

Соответствие стандартам:

– защита от огня и пламени (ГОСТ 11209-2014, СТБ 1387-2003, ГОСТ ISO 11612-2014, ГОСТ Р 12.4.297-2013);

– защита от огня, искр и брызг расплавленного металла (ГОСТ Р ИСО 11611-2011, ГОСТ 12.4.105-82, ГОСТ 12.4.250-2013);

– защита от огня, теплового излучения, конвективного тепла, выплесков расплавленного металла (ГОСТ ISO 11612-2014, ГОСТ 12.4.297-2013).

4. Термоогнестойкая ткань из арамидных волокон (марка Flame Fort W 280), состав – арамид 100%, переплетение атласное (производитель – ООО «Чайковская текстильная компания») [132]. Сертификат соответствия ТС RU С- RU.AB29.B.15989. ТУ 8380-004-50281518-2009 с изм.1.

5. Жесткоэластичная пленка изотактического полипропилена.

Полипропиленовая пленка получена методом плоскощелевой экструзии расплава при температуре 200°C изотактического полипропилена в Московском политехническом университете, в режиме ускоренной пятикратной фильерной вытяжки с охлаждением на термостатированном стальном цилиндре при температуре 95°C. После охлаждения проводился изометрический отжиг пленки в течение 10 часов при температуре 150°C. Выбранная в качестве объекта исследования полипропиленовая пленка служит для измерения больших напряжений выше 20 МПа с высокой чувствительностью к изменению напряжений при циклических деформациях. В качестве механической основы электропроводящих слоистых композитов использовали жесткоэластические пленки изотактического полипропилена, которые обратимо деформируются (более 100%), что приближает их свойства к свойствам эластомеров (рисунок 7, таблица 2).

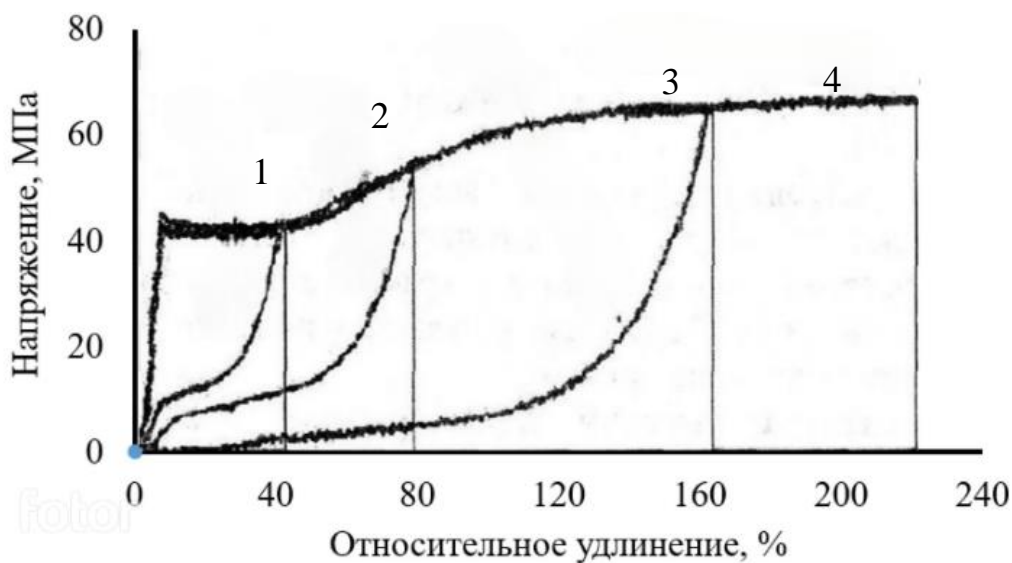


Рисунок 7 – Диаграммы циклической деформации пленки эластичного полипропилена: 1 – растяжение образца до разрыва; 2, 3, 4 – растяжение образцов до 40, 80 и 230% соответственно с последующим восстановлением размеров

Таблица 2. Изменение ширины образцов пленок (лент) из термопластов при деформации растяжения со скоростью 5 мм/мин

Удлинение образца, %	10	25	50	75	100
Полимеры	Ширина пленки, мм				
ПП	10	9±0,1	9±0,1	8±0,1	7,9±0,1
ППЖЭ(10мм)	10	10±0,1	10±0,1	10±0,1	10±0,1
ППЖЭ(19мм)	19	19±0,1	19±0,1	19±0,1	19±0,1
ПЭВП	10	9±0,1	8,5±0,1	7,5±0,1	7±0,1
ПЭНП	10	9,5±0,1	8±0,1	6,5±0,1	6,5±0,1
ПЭТФ	10	8±0,1	7,5±0,1	7,5±0,1	7,5±0,1

Видно, что жесткоэластическая пленка полипропилена не меняет своей ширины при деформации растяжения до 100%, в образце не образуется шейка, а увеличение длины происходит с увеличением объема за счет разрыхления структуры полимера (растрескивания по механизму «сухого крейзинга») [51,181].

В качестве модификаторов электропроводности механической основы композитов путем формирования пластичного проводящего слоя использовали коммерчески доступные дисперсии углерода:

1. Порошок графита марки «Графит порошок». Сорт: А-0,01-1, состав: графит 0,10 мкм. ТУ 113-08-48-63-90.

2. Порошки технического углерода разных марок: Printex XE 2-B, F-200GS и AX-020. Это электропроводящие сажи с экстраординарными свойствами, которые значительно отличаются от свойств обычной сажи.

3. Водную суспензию одностенных нанотрубок марки TUBALL™ COAT фирмы OCSiAl, в состав которых входят металлические примеси $\leq 15\%$. TUBALL™ COAT_E.

4. Суспензию коллоидного графита в пропанол-2 марки GRAFITE 33 плотностью 0,88 г/см³. Суспензия производится и реализуется на рынке в аэрозольной упаковке под маркой GRAPHIT 33/200. Качественный и количественный состав ингредиентов суспензии контролировали с помощью ИК Фурье спектрофотометра FT-801 и дифференциального сканирующего калориметра DSC 204 Phoenix фирмы NETZSCH. Соотношение графита и политетрафторэтилена в сухом остатке суспензии определили методом термогравиметрии на TGA/DSC 3+ (рисунок 8). После термодеструкции и удаления продуктов разложения полимера масса образца уменьшилась на 35% масс. Это изменение массы соответствует доле органических компонентов. Концентрация графита в сухом остатке составила около 65% масс.

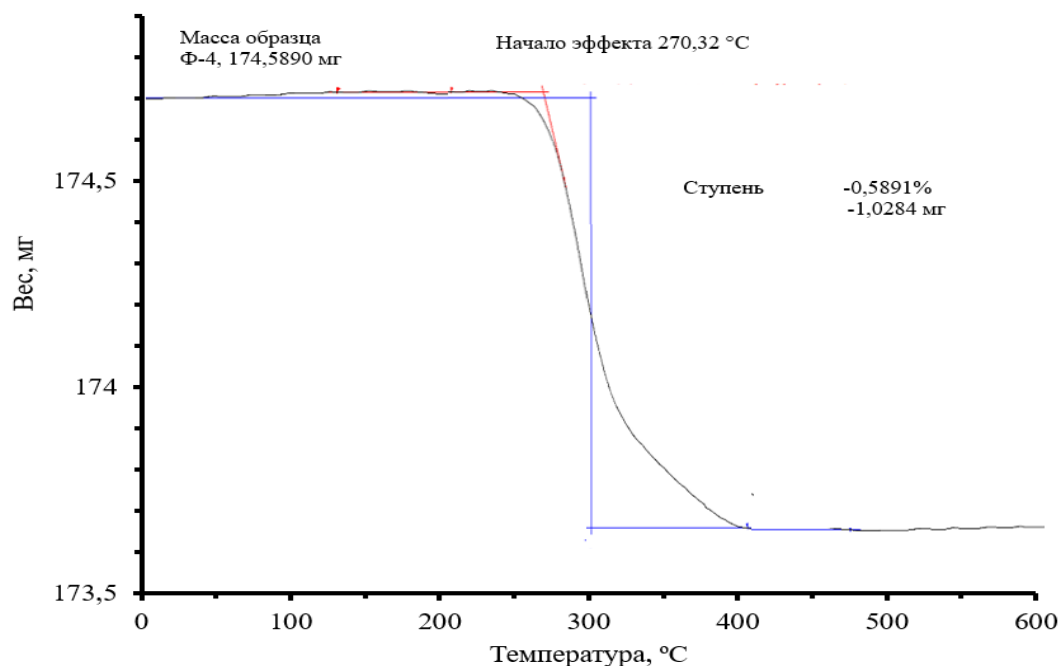


Рисунок 8 – Кривая термогравиметрического анализа суспензии графита

На основе данных ТГА правомерно считать, что содержание компонентов в суспензии составляет: графит (65,52%), фторопласт Ф-4 (фторсодержащий компонент 34,47%).

Для модификации механических свойств тканей и повышения адгезии слоя композиции графита с ПТФЭ к пленке полипропилена использовали полиграфические праймеры в аэрозольной упаковке:

– раствор сополимера этилена с винилацетатом в о-ксилоле промышленного производства марки Tesa 60150 (раствор № 1).

– раствор сополимера стирола, бутадиена и изопрена в стироле промышленного производства марки Krylon 7777-SuperQuickGripSprayAdhesive, USA (раствор № 2).

2.2 Методы исследования

Для определения причины многократного изменения электропроводности композитов при растяжении использовали оптические микроскопы [134] со специальным программным обеспечением. При помощи измерительного микроскопа NiFox с объективом MXB-5040RZ с увеличением до 10 000 крат произвели исследование поверхности трикотажа с построением профиля и трехмерным измерением поверхности (рисунок 9).



Рисунок 9 – 3D цифровой микроскоп NiFox с объективом MXB-5040R

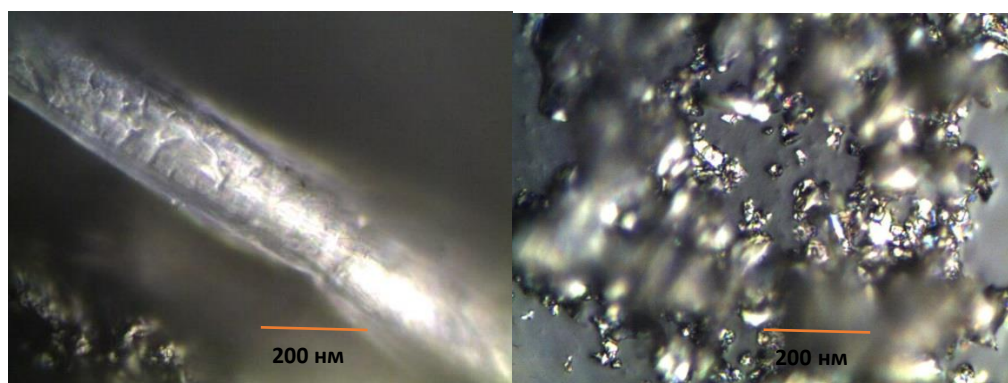
Во время исследования графитсодержащих полимерных композитов был использован универсальный объектив MXB-5040R, который оснащен широким оптическим адаптером крепление которого обеспечивает ее поворот на 360 градусов с возможностью осмотра под разными углами.

Для изучения поверхности трикотажа с покрытием суспензией коллоидного графита и обоснования механизма проводимости в работе использовали модульный микроскоп ZEISS Axio Scope.A1 (рисунок 10).



Рисунок 10 – Микроскоп ZEISS Axio Scope.A1

К микроскопу была прикреплена видеокамера, которая выводит полученное изображение на компьютер. С помощью программы Future Win Joe были получены снимки поверхности трикотажа и пленки с графитом, на которых видно, что проводимость композиционного образца обусловлена контактом частиц графита – эффектом перколяции. Образец композита помещался под микроскоп и растягивался до 50% с фиксацией изменений расположения нитей трикотажа или с графитом (рисунок 11).



а

б

Рисунок 11 – Изображения нити трикотажа (а) и пленки (б), покрытых графитом при увеличении 1000 крат

В работе использовали способ изготовления электропроводящего композита по запатентованному варианту [135], при котором производили циклическую деформацию пленки в воздушной среде. Для изучения изменения поверхности эластичной пленки до и после циклического растяжения использовали атомно-силовой микроскоп Nano Scope III A.

Принцип действия атомного силового микроскопа (АСМ) основан на использовании сил атомных связей, действующих между атомами вещества. На малых расстояниях между двумя атомами действуют силы отталкивания, а на больших – силы притяжения. Совершенно аналогичные силы действуют и между любыми сближающимися телами. В сканирующем атомном силовом микроскопе такими телами служат исследуемая поверхность и скользящее над ней острие. В приборе в качестве зонда используется игла с площадью острия в один или несколько атомов, закрепленная на кантилевере, который плавно скользит над поверхностью образца. Сила, действующая на зонд со стороны поверхности, приводит к изгибу консоли. Появление возвышенностей или впадин под острием приводит к изменению силы, действующей на зонд, а значит, и к изменению величины изгиба кантилевера. Таким образом, регистрируя величину изгиба, можно получить изображение рельефа поверхности [136].

Измерения поверхности проводили в контактном и в полуконтактном режиме работы с использованием зондовых датчиков NSG11. Сканировали квадратные области размером 14x14 мкм.

Методики измерения механических характеристик полимерных слоев композита и адгезии суспензии графита к пленке

Для измерения механических характеристик эластичного полипропилена и тканей с различным смесовым составом использовали электромеханическую разрывную машину INSTRON 5969, разрывную машины РМ50, ГОСТ 14236–81 и ГОСТ 28840–90 [137, 138], а также измерительный машинный комплекс для растяжения низко модульных материалов [180], который представляет собой

систему для механобиологических исследований по определению характеристик эластичных и вязкоупругих свойств материалов, состоящий из: механоэлектронного блока и ПК (рисунок 12).

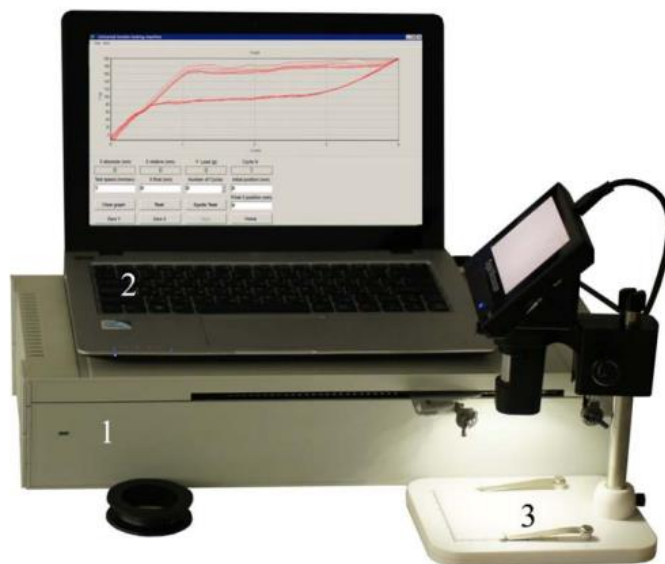


Рисунок 12 – Измерительный машинный комплекс для растяжения низко модульных материалов: 1 – электромеханический блок, 2 – система управления на базе персонального компьютера, 3 – микроскоп для видеоконтроля эксперимента [180]

Характеристики измерительного комплекса: максимальное развиваемое усилие 200 Н, скорость хода траверса (растяжения) 0,01 -10 мм/с, максимальный ход траверса 300 мм, точность позиционирования траверса 3 мкм.

Образец полимерного композита или его основу помещали между зажимами и фиксировали, расстояние между зажимами составляло 50 мм. Затем в программном обеспечении на компьютере выставляли нужные параметры процесса испытания (циклическое растяжение, растяжение на разрыв, вид нагрузки и т.д.) и запускали электропривод. Дополнительный контроль перемещения штанги осуществляли с помощью перемещаемых держателей.

В ходе испытаний на экране компьютера отображаются все измеряемые параметры, строятся кривые нагружения.

После проведения испытания проводится статистическая обработка, и результаты могут быть экспортированы (в табличном и графическом представлении) в другие программы, например, в Excel и MSWord (рисунок 13). [139].

Термокамера позволяет осуществлять с постоянной скоростью нагревание материала потоком воздуха в изометрических условиях и измерять силу натяжения образцов при циклической деформации материала.

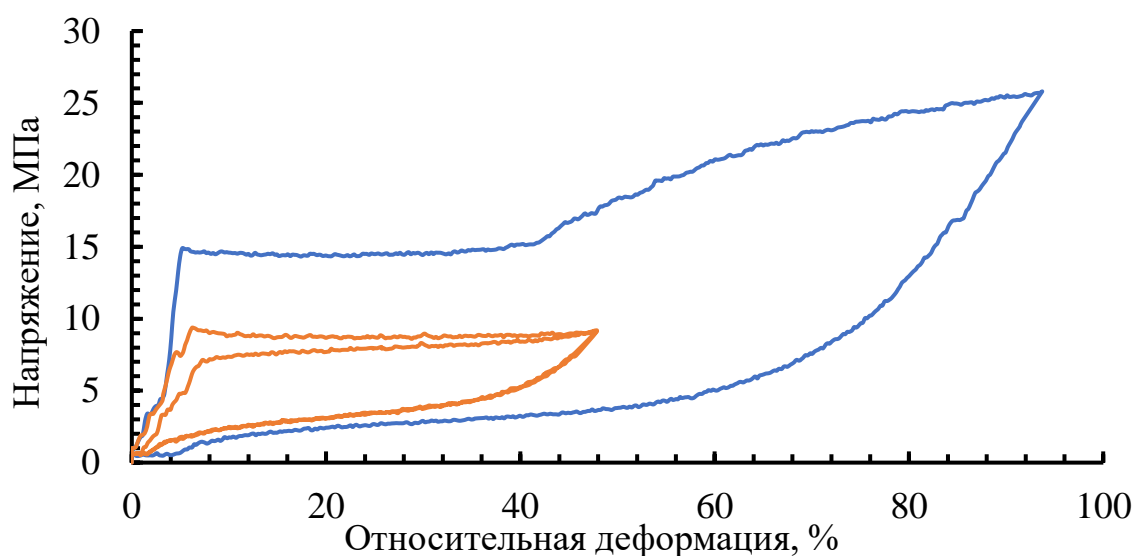


Рисунок 13 – Зависимость напряжения от относительного удлинения при циклической деформации

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) и термогравиметрический анализ (ТГА)

Анализ осуществляли с применением синхронного термоанализатора Thermal Analysis System TGA/DSC 3+ (Швейцария) [140]: в динамическом режиме нагревания от 30°C до 700°C со скоростью 10°C в минуту с подачей газа (N₂) 60 мл/мин.

Термогравиметрический анализ (ТГА) – метод анализа материалов и веществ, основанный на непрерывной регистрации зависимости изменения массы от времени и температуры.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) применяется для определения количества теплоты, выделяющейся или поглощающейся образцом при нагревании, охлаждении или при постоянной температуре.

Прибор позволяет анализировать образцы разных типов в диапазоне температур до 1100°C.

Кроме точного измерения температуры фазовых переходов, например, плавления или кристаллизации, дополнительный датчик теплового потока DSC синхронно измеряет величину относящихся к ним термических эффектов.

Достоверность результатов, полученных на приборе TGA/DSC 3+, обеспечивается применением ультрамикровесов Меттлер Толодо TGA (рисунок 14), разработанных мировым лидером в области весовых технологий.



Рисунок 14 – Внутренние кольцевые калибровочные гири ультрамикровесов Меттлер Толодо [140]

Внутренние кольцевые калибровочные гири обеспечивают непревзойденную точность. Благодаря параллельным направляющим расположение образца не влияет на результат взвешивания. Низкое значение минимальной измеряемой массы позволяет точно взвешивать малые образцы, близкие к нижнему пределу диапазона.

Используя один из нескольких заменяемых датчиков, система TGA/DSC 3+ одновременно измеряет тепловой поток и изменение массы образца.

Прибор ТГА обладает разрешающей способностью в 50 миллионов точек, которая позволяет последовательно регистрировать изменения массы в пятиграммовом образце. Точность не снижается у нижнего предела диапазона взвешивания.

Оценка размеров частиц электропроводящих дисперсий

Для оптимизации процесса напыления и повышения эксплуатационных характеристик получаемых покрытий использовали лазерный анализатор частиц Микросайзер 201 фирмы «ВА ИНСТАЛТ» (Россия) [141]. Диапазоны размеров частиц: для модели 201 С – от 0,2 до 600 мкм.

Характеристики:

1. Детектор – фотодиодная матрица.
2. Количество каналов регистрации – 38.
3. Блок пробоподготовки SP-306.
4. Объем камеры – 100 мл; устройство подачи образца – центробежный насос; частота ультразвукового излучения – 50 кГц; мощность ультразвука – до 200 Вт (регулируемая).
5. Управление – персональный компьютер.

Прибор проводит оценку размера элементов вещества (рисунок 15). Это дает возможность контролировать в образцах отсутствие как крупных, так и мелких частиц, имеющих большие отклонения от среднего значения, что крайне важно для любых абразивных порошков, так как именно они определяют качество процесса шлифовки. Оценка размеров частиц в электропроводящих покрытиях дает точные данные о дисперсном составе.

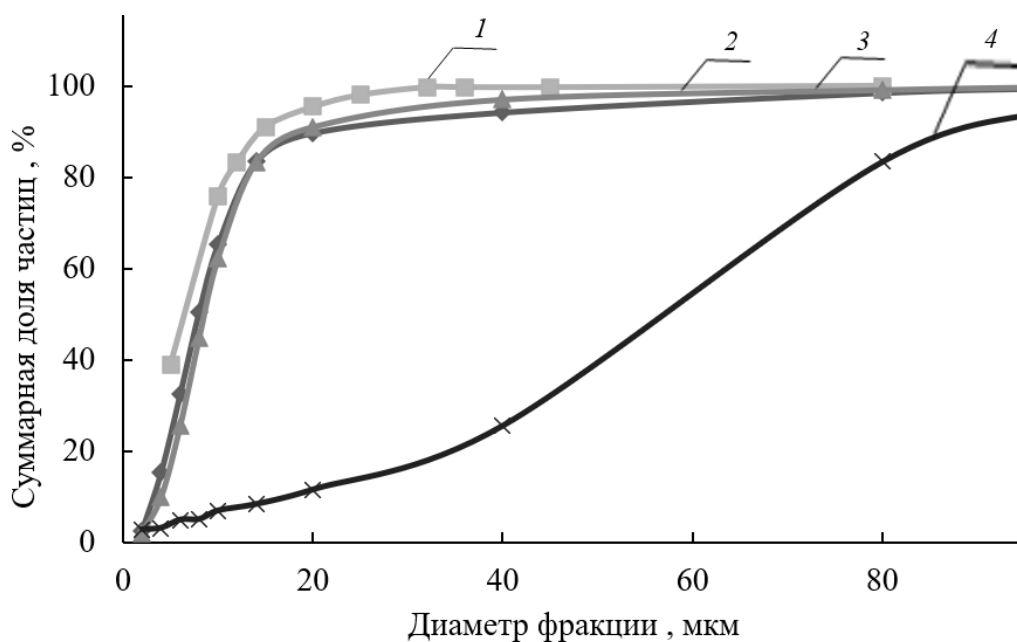


Рисунок 15 – Интегральное распределение частиц углерода в суспензии по размерам: 1 – технический углерод марки Printex XE 2-B; 2 – технический углерод F-200GS; 3 – Graphit 33/200; 4 – нанотрубки TUBALL™(MWCNTs)

Методики измерения электрического сопротивления слоистых композитов

В работе используется метод мостового измерения сопротивления (мост Уитстона, рисунок 16). В отличие от нелинейных схем, имеющих нелинейные шкалы и связанные с этим погрешности измерений, мостовая схема является линейной и довольно точной. Математика описания ее работы основана на простых отношениях и пропорциях. Измерения сопротивления при использовании моста Уитстона составляет $\pm 0,01\%$ [142].

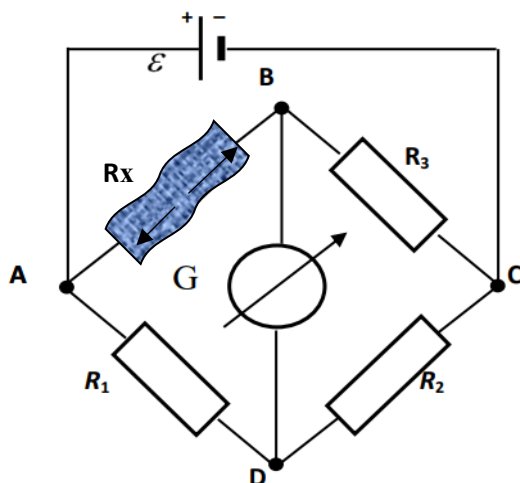


Рисунок 16 – Схема четырехплечевого моста [142]

Специальная платформа для печати на эластичной пленке полипропилена

Для получения композитов на пленке из эластичного полипропилена разработан и изготовлен макет печатной платформы, обеспечивающий однократное или многократное растяжение полимерного запечатываемого материала в воздушной среде перед печатью и однократное растяжение полимерного запечатываемого материала при нанесении на него электропроводящего покрытия в аэрозольном или жидком состоянии. Растяжение до различной степени удлинения пленки может осуществляться на каждой операции двумя способами: путем поворота рукоятки на определенный угол наклона и/или регулироваться путем изменения длин, составляющих плечо рычага. Общий вид сбоку макета платформы в положении, соответствующем растяжению пленки в момент печати, показан на фото и рисунке 17.

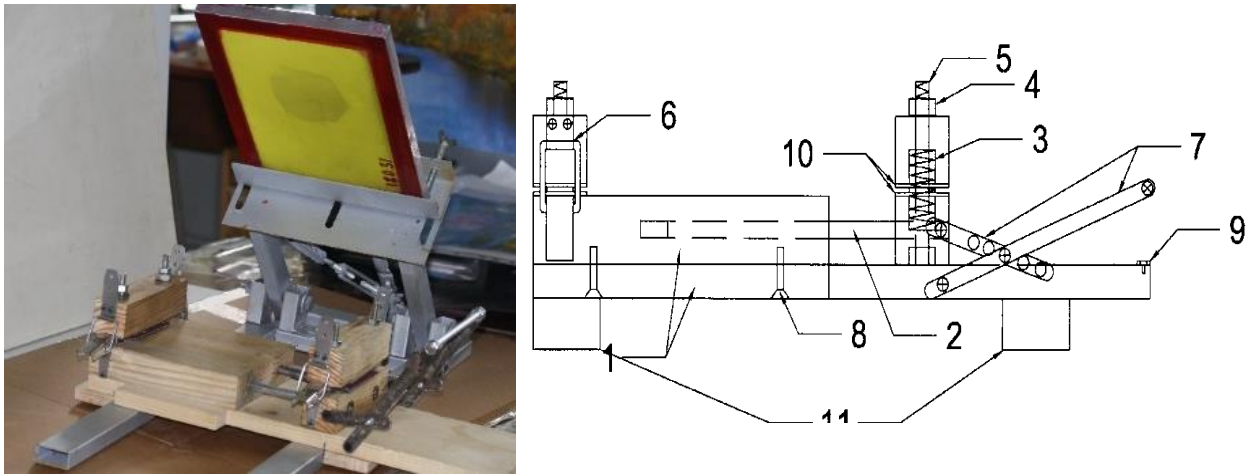


Рисунок 17 – Устройство кривошипно-ползунного механизма печатной платформы:

1 – основание платформы; *2* – направляющие скольжения; *3* – пружина возвратная; *4* – гайка; *5* – болт; *6* – защелка для фиксации зажима пленки; *7* – рычаг; *8* – соединительные болты; *9* – фиксатор положения рычага; *10* – резиноканевое полотно; *11* – опоры платформы

Для программирования циклической деформации пленки на печатной платформе составлена кинематическая схема кривошипно-ползунного механизма, приводящего ее в действие (рисунок 18).

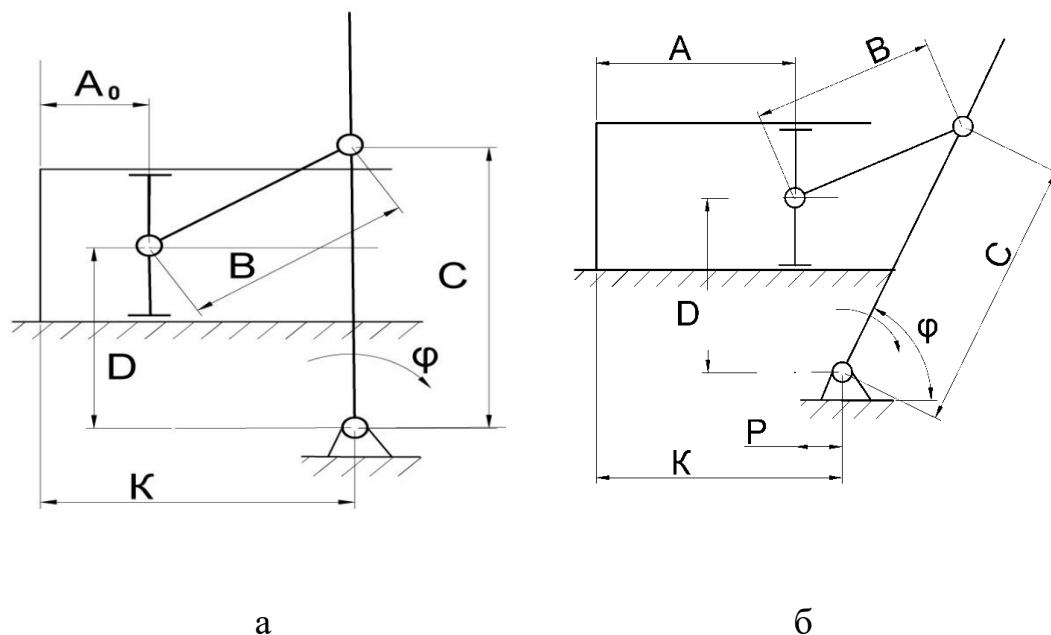


Рисунок 18 – Кинематическая схема кривошипно-ползунного механизма для вычисления цикла деформации пленки на печатной платформе:
 а – до и после нанесения пигмента (печати); б – положение в момент нанесения пигмента (печати) А – длина пленки; В и С плечи рычага; φ – угол поворота плеча С рычага, Р – перемещение ползуна; К и D – расстояние между центрами вращения рычагов и неподвижными частями платформы

Изменение длины ($P = A - A_0$) пленки при его растяжении путем изменения угла наклона (φ) и длины составляющих рычага (С и В) кривошипно-ползунного механизма может быть рассчитано по соотношению (1) (рисунок 18б) и практически измерено на макете для прочих положений рычагов платформы (рисунок 19).

$$P = B * \sqrt{1 - \left(\frac{c * \sin \varphi - D}{B}\right)^2} - c * \cos \varphi, \quad (7)$$

где А – длина пленки, В и С – длина рычагов, D – расстояние до опоры шарнира, φ – угол наклона рычага С. При этом деформация ε равна:

$$\varepsilon = \frac{A - A_0}{A_0}. \quad (8)$$

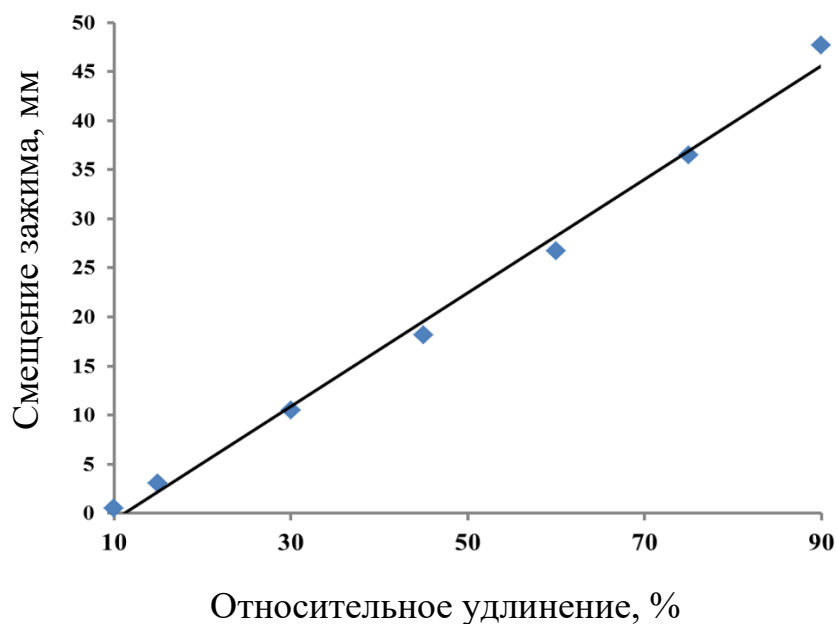


Рисунок 19 – Измерения на макете печатной платформы смещение подвижного зажима листа пленки в зависимости угла наклона рычага (φ) при длине силовых элементов рычага: $C = 45$ мм и $B = 50$ мм

С точки зрения практического использования макета для обеспечения постоянства и точности деформации пленки с одновременным повышением скорости выполнения дополнительных операций способа печати целесообразно при циклическом растяжении и последующем нанесении электропроводящего покрытия точно фиксировать величину угла наклона рычага C . При необходимости увеличения или уменьшения деформации следует изменять длину плеча B_x и C_x путем перестановки шпилек в перфорациях. Для демонстрации этой возможности обозначим узлы рычажной системы платформы дополнительными буквами L , F и построчными символами к буквам K , B и C .

Величину A можно определить следующим образом:

$$A = K_x - P, \quad (9)$$

где K_x — постоянная величина, определяемая конструкцией макета;

B_x — длина рычага, определяемая конструкцией макета;

$$P = EL - AF, \quad (10)$$

$$EL = \sqrt{B_x^2 - BL^2}, \quad (11)$$

где $BL = D_x - BF$; D_x – постоянная величина, определяемая конструкцией макета;

$$BF = C_x \cdot \sin\varphi; AF = C_x \cdot \cos\varphi. \quad (12)$$

Таким образом, перемещая точку В вдоль рычага АК, можно изменять деформацию растяжения пленки в необходимых пределах.

Для печати на платформе был разработан и изготовлен макет металлической рамы для крепления трафаретной формы, позволяющий нанести краску в момент растяжения эластичного полипропилена (рисунок 20).

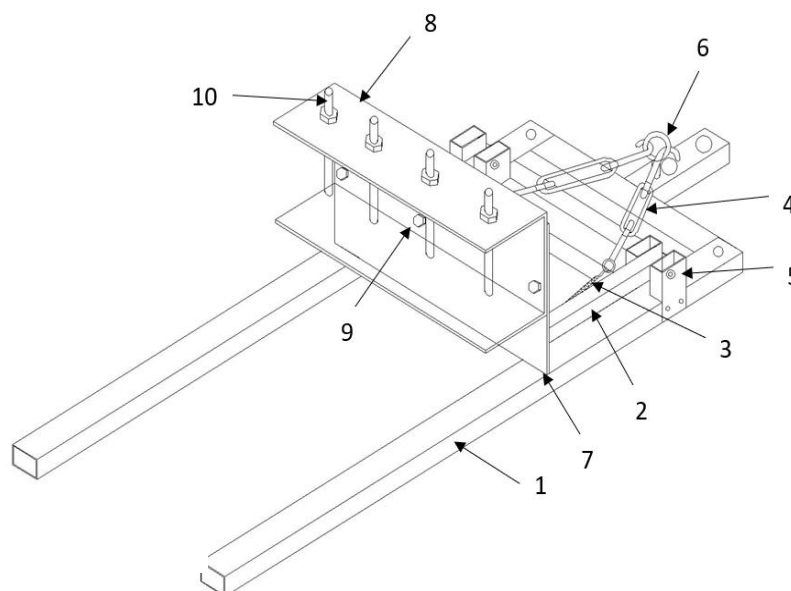


Рисунок 20 – Металлическая рама для крепления трафаретной формы:

- 1 – основание; 2 – направляющие держателя трафаретной формы;
- 3 – пружина натяжения; 4 – фиксаторы натяжения; 5 – крепления направляющих;
- 6 – держатель пружин натяжения; 7 – держатель П-образной рамы; 8 – П-образная рама для фиксации трафаретной формы;
- 9 – соединительные болты; 10 – болты для крепления трафаретной формы

Рама позволяет прочно удерживать трафаретную форму, что необходимо для быстрого нанесения суспензий графита на запечатываемый материал.

Алгоритм изготовления лабораторных образцов эластичных электропроводящих полимерных композитов (варианты)

Лабораторный образец полимерного композита изготавливают из электропроводящего наполнителя (углерода), клея в аэрозольной упаковке (марки Krylon 7777-Super Quick Grip Spray Adhesive, USA) и пленки полимера – изотактического полипропилена (марки 020), с ПТР 3 г/10 мин) аморфно-кристаллической структуры (степень кристалличности 77÷79%), переработанного методом щелевой экструзии расплава с пятикратной фильерной вытяжкой для получения эластичной пленки. Диспергирование электропроводящего наполнителя – порошка графита – проводят в шаровой мельнице и просеивают через сито. Ниже представлены различные варианты изготовления полимерного композита:

Вариант 1. Пленку изотактического полипропилена разрезают на ленты в направлении фильерной вытяжки, закрепляют ленты в зажимах печатной платформы (рисунок 20), растягивают «сухую» пленку, фиксируют длину растянутой пленки, наносят слой жидкого клея, наносят слой дисперсии электропроводящего графита, проводят эластичное сокращение. Далее ленты размещают зеркально и укладывают отрезки друг на друга, т.е. производят дублирование отрезков пленки со слоем клея и электропроводящего наполнителя [135] путем совмещения слоев электропроводящего наполнителя внутри композита (рисунок 21). По концам отрезков между ними укладывают плоский электрод из медной фольги, таким образом проводят соединение слоя графита с электродом и проводом для подключения композита в цепь измерителя сопротивления.

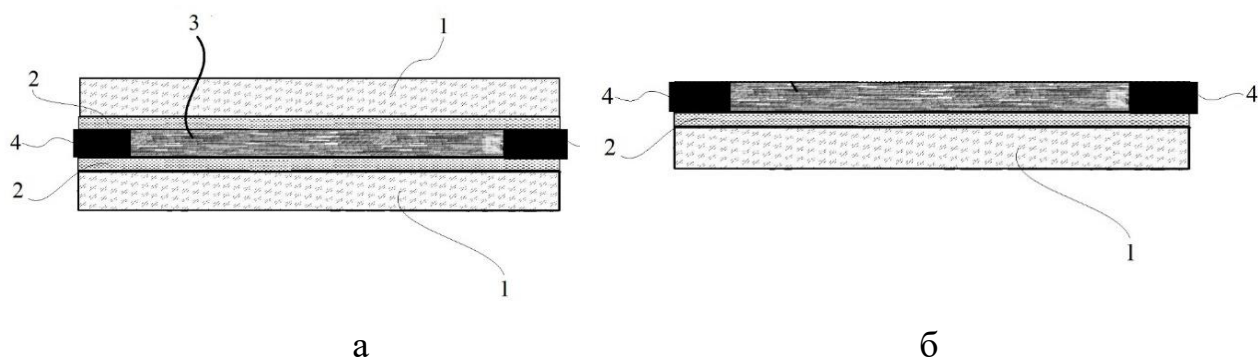


Рисунок 21 – Схема сборки лабораторного образца эластичного полимерного композита: а) двухслойного, б) однослойного

1 – механическая основа композита (пленка); 2 – слой сополимера (клея); 3 – слой дисперсии электропроводящего наполнителя; 4 – электроды (медная фольга)

Далее следуют сборка композита и подключение в цепь измерителя сопротивления.

Вариант 2. Изготавливают лабораторный образец полимерного композита по варианту 1, но растяжение полимерной пленки и нанесение слоев клея и графита проводят в следующем порядке: растягивают «сухую» пленку, проводят эластичное сокращение, повторно растягивают пленку и фиксируют длину растянутой пленки, наносят слой жидкого клея, наносят слой дисперсии электропроводящего графита, проводят эластичное сокращение. Далее следует сборка композита и подключение в цепь измерителя сопротивления.

Вариант 3. Изготавливают лабораторный образец полимерного композита по варианту 1, но растяжение полимерной пленки и нанесение слоев клея и графита проводят в следующем порядке: эластичную пленку изотактического полипропилена циклически деформируют на 100% в воздушной среде для формирования открытых микропор и тиксотропного размягчения структуры, т.е. для реализации эффекта Патрикеева-Маллинза. После многократного повторения циклической деформации на пленку в напряженно-деформированном состоянии

при относительном удлинении 50% наносят слой жидкого клея, слой дисперсии электропроводящего графита, проводят эластичное сокращение и сушку до постоянной массы.

Эластичная пленка изотактического полипропилена аморфно-кристаллической структуры, используемая в предложенном способе, может быть растянута без разрушения до удлинения 300% в чистом «сухом» состоянии (рисунок 22).

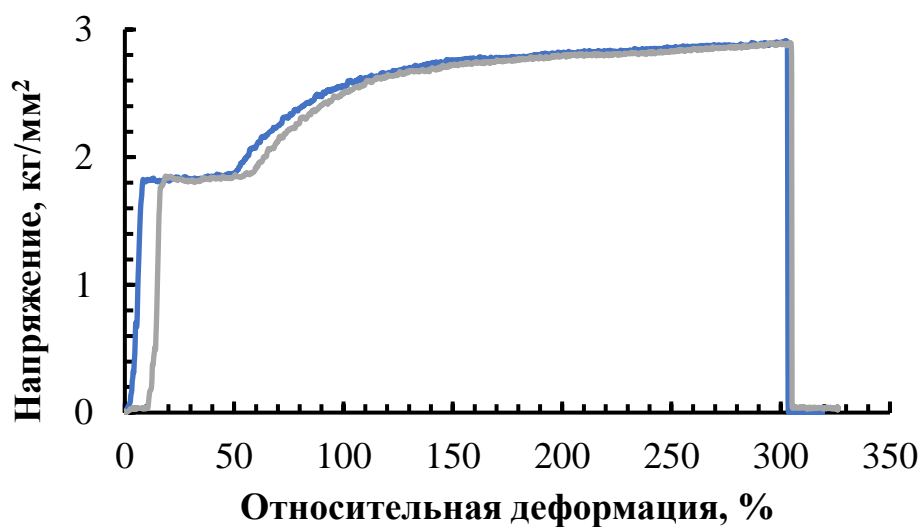


Рисунок 22 – Деформация пленки полипропилена для изготовления полимерного композита

Выводы по главе 2

1. Для получения электропроводящих композитов нанесением суспензии графита на эластичную пленку полипропилена необходимо усовершенствовать платформу трафаретной печати для обеспечения возможности многократной циклической деформации запечатываемого материала в воздушной среде перед печатью.

2. С помощью спектральных методов химического анализа полимеров, методов термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии контролировать качественный и количественный состав используемых в исследованиях пленок, волокон и электропроводящих компонентов композиции промышленного производства.

3. Необходимо проводить кондиционирование тканей и трикотажа в условиях постоянной влажности воздуха перед нанесением полиграфических праймеров, суспензий высокомолекулярных соединений с графитом и проведением измерения электрического сопротивления образцов.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Выбор суспензии углерода и эластичной основы для слоистых электропроводящих композитов

Известны несколько технологий получения электропроводящих композитов из синтетических и природных полимеров. Наибольшее применение имеет создание матричных систем введением суспензии проводящих веществ в расплавы термопластов, напыление металлов на пленки, а также способы совмещения дисперсий электропроводящих частиц с растворами полимеров в различных жидкостях. Чаще всего в качестве дисперсий электропроводящих частиц используются порошки или стабилизированные суспензии металлов и углерода. Для придания электропроводящих свойств композитам в настоящей работе использовались коммерчески доступные дисперсии углерода:

- порошки технического углерода марок: Printex XE 2-B, F-200GS и AX-020;
- водная суспензия одностенных нанотрубок Tuball[®];
- суспензия коллоидного графита в пропаноле-2 Graphite 33/200[®];
- порошок графита.

В таблице 3 представлен средний размер частиц электропроводящих суспензий, который определили с помощью лазерного анализатора частиц Микросайзер 201 фирмы «ВА ИНСТАЛТ».

Для модификации механических свойств тканей и повышения адгезии графита к полипропилену использовали полиграфические праймеры (растворы полимеров):

- раствор сополимера этилена с винилацетатом в о-ксилоле;
- раствор сополимера стирола, бутадиена и изопрена в стироле.

Таблица 3 – Средний размер частиц электропроводящих дисперсий, нанесенных на полимерные пленки и ткани

Дисперсии углерода	Средний размер частиц, мкм
ТУ Printex XE 2-B	12±0,2
ТУ F-200GS	7,5±0,1
ТУ AX-020	9,8±0,1
Порошок графита	6±0,1
Коллоидный графит Graphite 33/200 [®]	6,8±0,1
Одностенные нанотрубки Tuball [®]	58±0,9

Все исследуемые порошки графита формируют на поверхности тканей, покрытых растворами сополимеров, слой одинаковой электропроводности. Для измерения электрического сопротивления и сравнения электропроводности разных дисперсий графита использовали лабораторные образцы композитов на ткани в форме лент шириной 10 мм и длиной 80 мм с электродами из медной фольги (рисунок 21б). Электропроводящий пигмент для красок марки Printex XE 2-B, по-видимому, содержит дополнительные ингредиенты, наличие которых приводит к образованию агломератов и увеличивает электросопротивление слоя на порядок (таблица 4). Добавка политетрафторэтилена входящая в состав спрея марки Graphit 33/200 (приложение 2), выступает в качестве модификатора ткани, придавая композитам эластичность, податливость и способность к большим деформациям, поэтому использование графита в аэрозольной упаковке представляется наиболее перспективным.

Таблица 4 – Сопротивление лабораторных образцов (10x80мм) композитов с различным электропроводящим покрытием

Углеродные наполнители	F-200GS	AX-020	TUBALL	Graphit 33/200	Printex XE 2-B
Сопротивление, кОм	10±0,5	12±0,6	12±0,6	90±4,5	450±22

При оценке механических характеристик различных матриц для полимерного композита использовали автоматизированную малогабаритную разрывную машину Instron, которая позволяет получить график зависимости напряжения от относительного удлинения пленки, ткани и композита. Электропроводность полимерных композитов определяли мостовым методом измерения сопротивления в процессе растяжения и сокращения образцов композита с шагом 5% (рисунок 16).

Для определения тензочувствительности композитов имеет значение изменения их электросопротивления при деформации (рисунок 23). Изменения электросопротивления оценивали в относительных величинах:

$$Q = \frac{(R_1 - R_0)}{R_0}, \quad (13)$$

где, R_0 – начальное сопротивление композита шириной 10 и длиной 80 мм, R_1 – сопротивление композита при определенном удлинении.

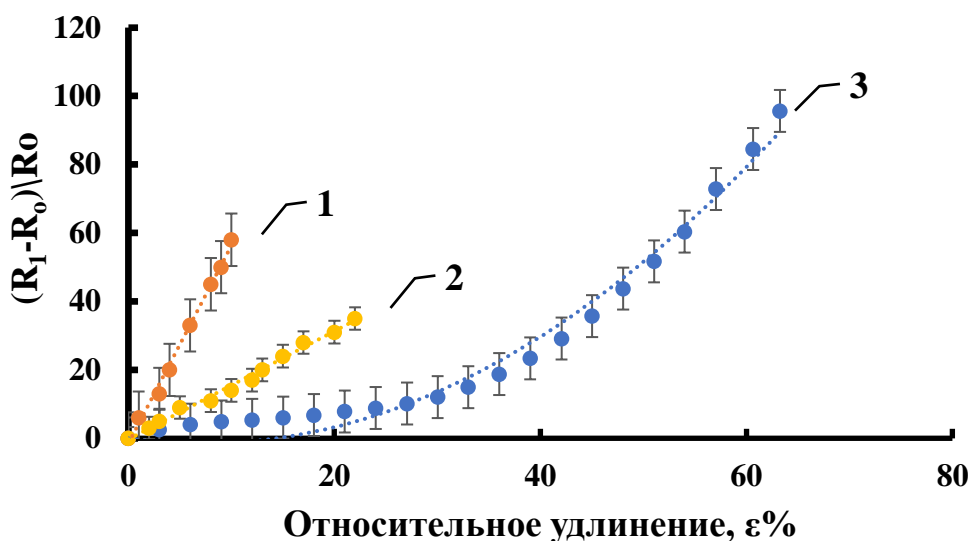


Рисунок 23 – Изменение электрического сопротивления композитов, полученных на различных тканях при растяжении: 1 – ткань из арамидных волокон, 2 – ткань из вискозы и полиэфирных волокон, 3 – трикотаж (хлопок и полиэфир)

По диаграмме $(R_1 - R_0) / R_0$ видно, что ткань из арамидного волокна является самой жесткой, деформирует растяжение не более 10% и значительно меняет свое электрическое сопротивление при растяжении.

Ткань саржевого плетения из эластичных нитей смешового состава способна к деформации на 20 и более % при условии нанесения дисперсии трафаретным методом печати по диагональному расположению нитей (рисунок 29), Электрическое сопротивление образцов увеличивается вдвое при предельных растяжениях.

Электрическое сопротивление композитов на основе трикотажа с проводящим покрытием из графита монотонно увеличивается на 2 десятичных порядка, а обратная деформация без разрушения образцов в форме лент превышает 70%. Такие растяжимость и эластичность обусловлены особенностями переплетения нитей в трикотаже.

С помощью сканирующего 3D цифрового микроскопа Hirox с MXB-5040RZ получены изображения и профилограмма поверхности трикотажа с графитом и построено его сечение вдоль волокон (рисунок 24, приложение 4). По форме

сечения видно, что нити основы изогнуты, поэтому трикотажное полотно легко деформируется до определенного удлинения за счет их распрямления. Внизу извилистая линия показывает профиль внешней поверхности сечения. При распрямлении этой линии можно оценить величину удлинения, которое реализуется в трикотаже, без растяжения нитей, а лишь за счет их распрямления.

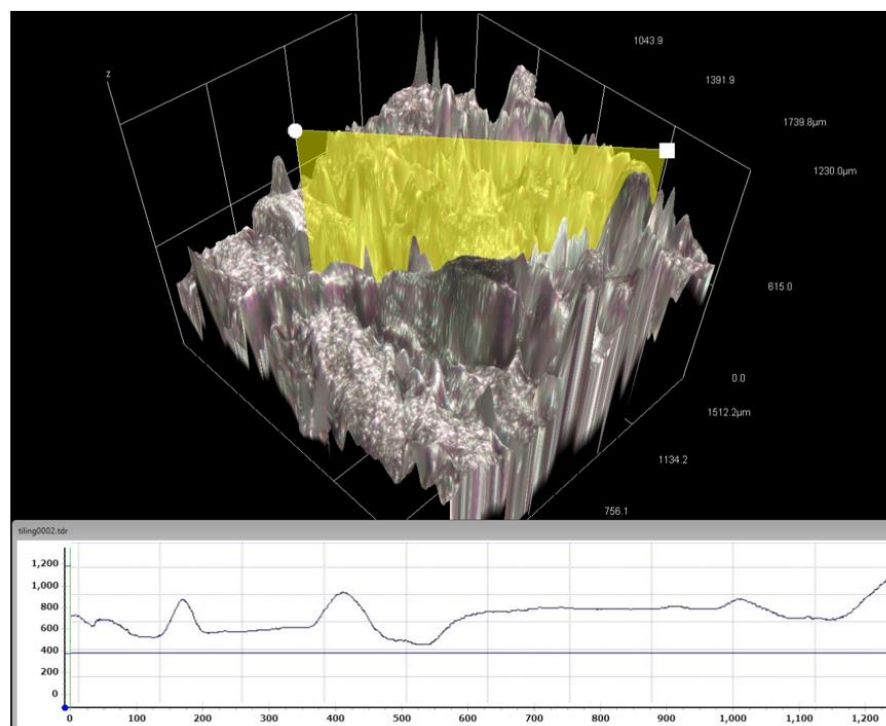


Рисунок 24 – 3D изображение поверхности и профиль сечения трикотажа вдоль нитей основы

Правомерно предположить, что при распрямлении нитей при деформации 15%÷20% монолитность и электропроводность слоя графита на их поверхности не нарушаются.

Сравнение длины извилистой линии профиля с габаритами образца трикотажа подтверждает предположения о том, что при растяжении до 15%÷20% происходит выпрямление нитей, которое незначительно влияет на электропроводность композита. При деформировании трикотажа свыше 15%÷20% электропроводность композита резко возрастает за счет увеличения

длины и площади внешней поверхности нитей, растрескивания электропроводящего слоя на поверхности и нарушения контакта между отдельными частицами графита.

Электропроводимость композита обусловлена эффектом перколяции. Доля графита, нанесенного на трикотаж, составляет 26%. При деформации до увеличения расстояния между частицами и агломератами частиц графита увеличивается вдоль направления растяжения ткани. Электропроводность понижается в результате образования микротрещин и нарушения контактов частицами графита. Одновременно происходит боковое сближение нитей, и образуются новые контакты между нитями в поперечном направлении. Поэтому снижение электропроводности композита не столь существенно на начальном этапе растяжения трикотажа и практически линейно, что имеет важное значение для использования этих композитов в качестве тензодатчиков деформации (рисунок 25).

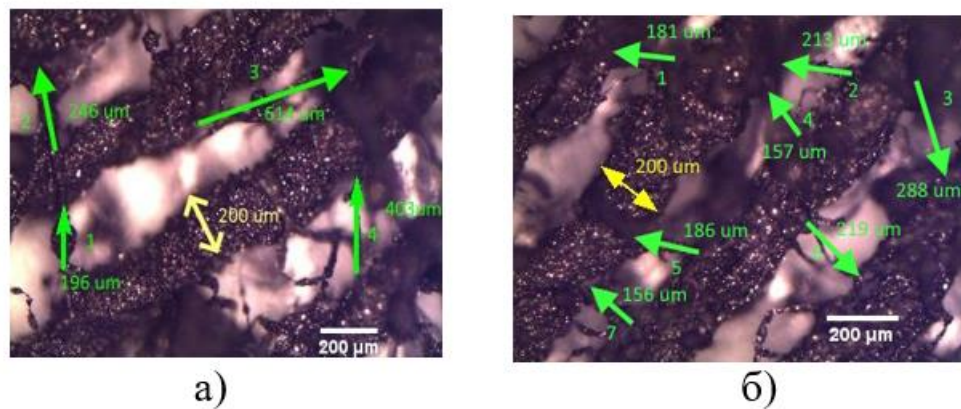


Рисунок 25 – Деформация растяжения трикотажа с графитом:

а – 0%, б – 50%

Для расширения областей применения электропроводящих композитов в качестве механической матрицы композита использовали полимерные пленки, а именно жесткоэластические пленки изотактического полипропилена, которые обладают уникальными механическими свойствами (рисунок 26).

Эластичную пленку изотактического полипропилена выбрали в качестве механической матрицы (основы) композита для получения больших деформаций (рисунок 27) и измерения напряжений с высокой чувствительностью к изменению силы натяжения при циклических деформациях, так как эта пленка обладает способностью к большим обратимым деформациям.

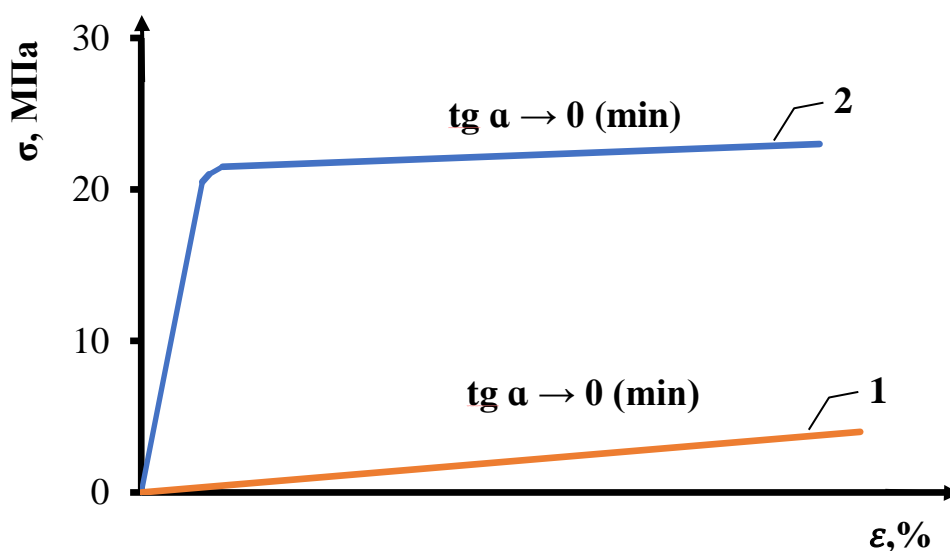


Рисунок 26 – Сравнительные деформационные кривые для ткани и жестко эластической пленки

На рисунке 26 представлены условные схемы деформационных кривых для ткани и эластичной пленки полипропилена. Видно, что механические матрицы одинаково чувствительны к деформациям, но в разных диапазонах напряжений: ткани – в низких до 5 МПа, а пленки – в высоких диапазонах (свыше 20 МПа). Сравнительную оценку матриц для изготовления электропроводящих композитов проводили на образцах в форме лент с покрытием дисперсий коллоидного графита марки Graphite 33/200®.

В работе проведены циклические испытания пленки эластичного полипропилена, деформационные кривые представлены на рисунок 30. Видно, что до удлинения 70% (на циклах $2 \div n$) имеется некое плато, на котором при значительном удлинении происходит незначительное изменение напряжений. Это может быть использовано для создания материалов с высокой тензочувствительностью.

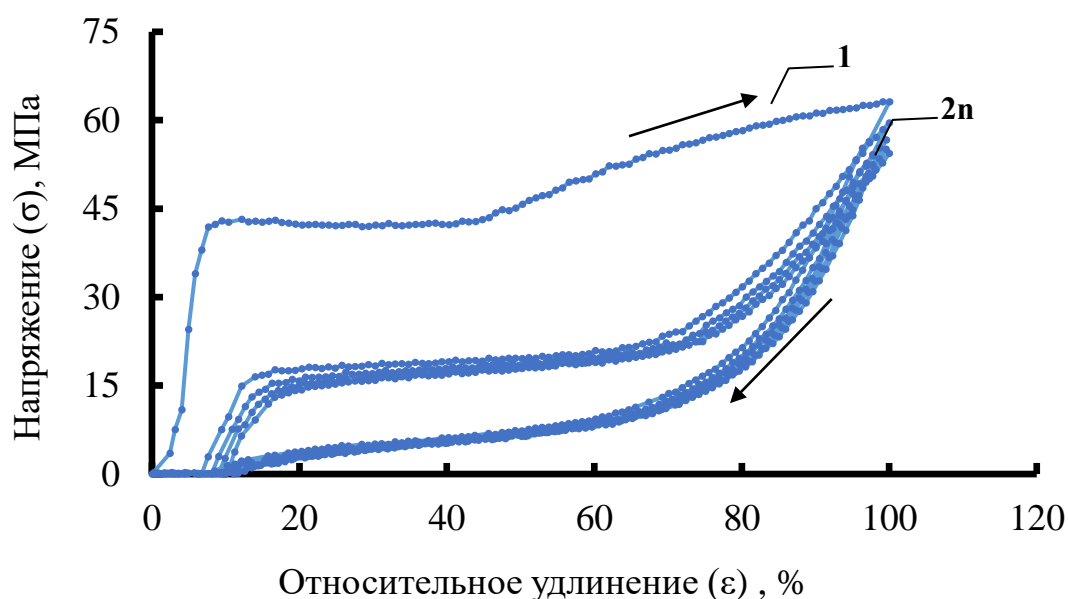


Рисунок 27 – Проявление эффекта Патрикеева-Маллинза при циклических деформациях пленок

При циклических деформациях пленок одновременно проявляется эффект тиксотропного размягчения полимера (эффекта Патрикеева-Маллинза), а обратимость деформации обусловлена перестройкой структуры пленки по механизму крейзинга [125, 146, 147, 148].

Для изучения изменения поверхности эластичной пленки до и после циклического растяжения использовали атомно-силовой микроскоп NanoScope III A.

Профилограмма шероховатости поверхности пленки и ее изменение после циклической деформации растяжения в воздушной среде представлены на рисунке 28. Видно, что размеры «выступов» и «впадин», определяющих величину и шероховатость поверхности пленки, после циклической деформации на порядок больше. Изменение профиля и площади поверхности улучшает адгезию электропроводящего покрытия к пленке.

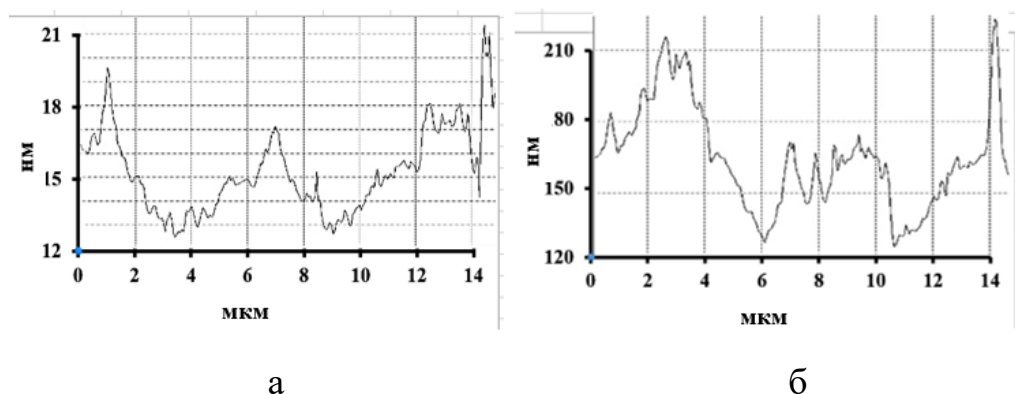


Рисунок 28 – Шероховатость пленки до (а) и после (б) циклической деформации на воздухе

3.2 Технология изготовления и свойства электропроводящих полимерных композитов

Волокнистые полимерные композиты

Для изготовления лабораторных образцов волокнистых электропроводящих композитов в виде тензодатчиков (рисунок 30) использовали х/б трикотажное полотно кулирного переплетения, которое применяют для пошива нижнего белья и изготовления внутренних слоев специальной одежды (производитель ВФТП «Тривел») и ткани саржевого переплетения из арамидных нитей и нитей смесового состава волокон: 48% вискоза, 48% полиэфир, 4% полиуретан (марка Лицей Active280, производитель ООО «Чайковская текстильная компания»).

В качестве электропроводящего покрытия использовали порошки и суспензии технического углерода разных марок и нанотрубки (производство Printex XE 2-B, F-200GS и AX-020), водную суспензию одностенных нанотрубок марки TUBALL™ COAT фирмы OCSiAl и суспензию графита в аэрозольной упаковке в пропанол-2.

Рассмотрено и исследовано влияние направления плетений нитей на механические характеристики волокнистых композитов. Предельное растяжение тканей без покрытия по диагонали существенно больше, и это превышение можно

оценить путем деформации геометрической модели элементарной ячейки ткани. В результате растяжения под углом 45° к нитям основы фрагмент ткани в форме квадрата превращается в ромб, а затем в прямую линию, т.е. происходит искажение структуры ткани и превращение «ячейки» в двойную нить длиной $2a$ (рисунок 29).

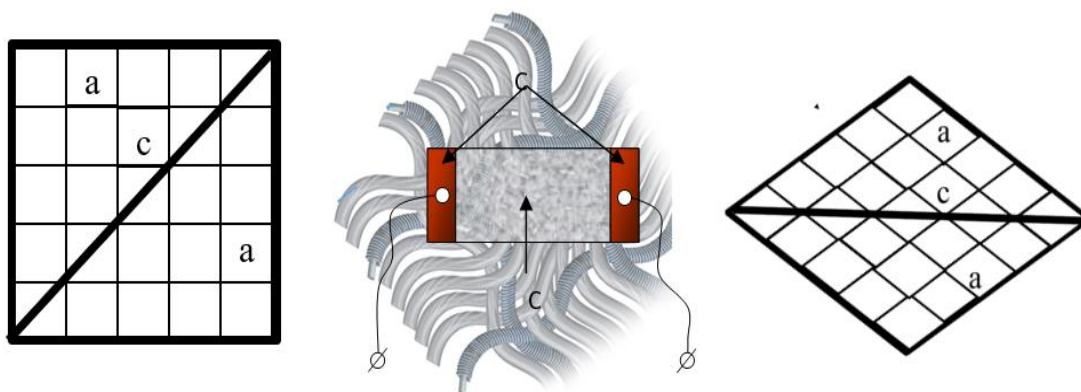


Рисунок 29 – Преобразование структуры ткани
в момент растяжения по диагонали

Длина диагонали квадрата со стороной «а» составляет $1,41a$, и деформация волокнистой подложки без растяжения нитей в ткани, а точка за счет «превращения квадрата в ромб» не может превышать 41%. После нанесения слоя полимерной композиции предел деформации ленты, вырезанной из ткани, по диагонали и являющейся подложкой для электропроводящего слоя композита существенно увеличивается.

Образцы размером 10x80 мм вырезали из трикотажного полотна или ткани саржевого плетения, поверхность которых покрыта раствором ВМС и дисперсиями графита. Слои графита наносились на ткани трафаретной печатью или путем однократного напыления аэрозоля с контролем изменения массы после сушки.

Методика подготовки образцов электропроводящих композитов для испытаний включает следующие стадии:

- 1) предварительное кондиционирование ткани при определенных влажности и температуре;
- 2) нанесение клея на механическую основу перед напылением сухих дисперсий графита;
- 3) напыление графита на механическую основу с расстояния 10 см (со скоростью перемещения сопла вдоль образца 0,07 м/с) в двух различных направлениях относительно плетения нитей;
- 4) сушка образцов композитов с покрытием в лабораторном помещении при влажности 45% и температуре 20⁰С до постоянной массы;
- 5) измерение массы на аналитических весах с точностью 0,0001 г и вычисление среднего значения массовой доли графита;
- б) наклеивание электродов из медной фольги электропроводящим клеем контактол марки Keller;
- 7) кондиционирование в эксикаторе перед проведением механических испытаний и измерения электрического сопротивления при температурах 10, 30 и 70⁰С и влажности 45% и 100% (в эксикаторе с дистиллированной водой).

Рассчитанное по геометрической схеме значение деформации «смятия» ткани по диагонали отличается от значений относительного удлинения образцов с покрытием. Это обусловлено тем, что эластичная композиция первого слоя, содержащая полимер, проникает в структуру ткани и обеспечивает дополнительную связь между нитями по внешней поверхности. Полимерное связующее образует пленку и обеспечивает связь между концами обрезанных волокон, что не позволяет им рассыпаться при растяжении. В результате образуется композиционный материал с механическими свойствами, существенно отличающимися от механических свойств ткани. За счет связи между волокнами и разрезанными нитями значения относительного удлинения достигают 100%, что в 2,2 раза больше, чем у образца ткани без покрытия. Для деформации и разрушения ткани с полимерным покрытием необходимо приложить большее напряжение. Значение прочности для образца с двумя слоями полимерной

композиции, нанесенной напылением аэрозоля, превышает предел прочности ткани на порядок (таблица 5).

Таблица 5 – Механические характеристики композитов на основе тканей (марка «Лицей»)

Параметры	Ткань без покрытия		Ткань с покрытием	
	Относительное удлинение, %	Предел прочности, МПа	Относительное удлинение, %	Предел прочности, МПа
Направление вырубki образцов				
Диагональ 1 (45 °)	41±1,4	2,2±0,4	89,3±4,4	21±3,3
Диагональ 2 (135 °)	42,5±1,3	2,5±0,3	100,3±4,8	23±3,5

Образцы композитов для механических и электрических испытаний с покрытием из графита, подготовленные в качестве составной части тензодатчика, имеют вид, показанный на фотографии (рисунок 30).



Рисунок 30 – Вид образца трикотажного композита с электродами

Для защиты электропроводящего слоя от механического разрушения и предотвращения его осыпания при деформации был разработан и запатентован двухслойный вариант электропроводящего полимерного композита. Лабораторный образец (тензодатчик) собирают следующим образом:

механическую основу с покрытием разрезают на ленты в отрезки длиной 80 мм. Размещают отрезки лент равной длины попарно зеркально и укладывают их друг на друга, т.е. проводят дублирование по методике, описанной в патенте [135]. Между концами отрезков укладывают плоский электрод из медной фольги (рисунок 21) с проводами и таким образом проводят электрическое соединение слоя графита на основе с источником постоянного тока в мостовой схеме для измерения электрического сопротивления.

Таблица 6 – Содержание графита в образцах волокнистого электропроводящего полимерного композита

Направление струи аэрозоля при нанесении суспензии	Электропроводящее покрытие, % масс.	Доля графита, % масс.
Вдоль полотна	32,85±0,9	21,53±0,98
Поперек полотна	30,95±1,4	20,3±1,3
По диагонали	31,45±1,2	20,63±1

Пленочные полимерные композиты

Для нанесения электропроводящего слоя на эластичную пленку изотактического полипропилена в качестве основы композита применили суспензию графита в пропанол-2 в аэрозольной упаковке марки GRAPHIT 33/200, качественный и количественный состав которой контролировали с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии ИК Фурье спектроскопии FT-801. Содержание политетрафторэтилена в аэрозоле подтверждается термограммой суспензии графита (приложение 2).

В качестве адгезива для фиксации электропроводящей дисперсии графита на полимерной пленке использовали полиграфические праймеры: раствор сополимера этилена и винилацетата в о-ксилоле промышленного производства в

аэрозольной упаковке марки Tesa 60150 (раствор № 1) и/или раствор сополимера стирола, бутадиена и изопрена в стироле (раствор № 2) промышленного производства в аэрозольной упаковке марки Krylon 7777-Super (приложение 6).

Для сравнительной оценки свойств и обоснования алгоритма совмещения дисперсии графита с полимерной матрицей были выбраны три варианта изготовления пленочного эластичного композита. Деформирование пленки эластичного полипропилена и последовательное нанесение растворов высокомолекулярных соединений и дисперсий осуществляли в следующем порядке.

Вариант 1. Эластичную пленку изотактического полипропилена первоначально растягивали в воздушной среде до относительного удлинения 50% для формирования открытой пористой структуры с максимальным объемом пор и пустот, а затем на растянутую пленку в напряженно-деформированном состоянии наносят адгезив – раствор № 1 высокомолекулярного соединения в летучем растворителе и электропроводящую дисперсию графита путем распыления из аэрозольной упаковки. Пленка сокращалась до исходного размера и подвергалась сушке до постоянной массы. После сушки на пленку наносили электроды из медной фольги и проводили сборку мостовой схемы для измерения сопротивления композита в качестве тензодатчика в процессе растяжения.

Вариант 2. Второй тип композита получали следующим образом. На эластичную пленку изотактического полипропилена наносили из аэрозольной упаковки адгезива № 2 – раствор высокомолекулярного соединения в летучем растворителе (стироле) и проводили растяжение пленки до относительного удлинения 50%. Поверх слоя высокомолекулярного соединения сразу наносили электропроводящую дисперсию графита в пропанол-2. Пленку полипропилена со слоем жидкой композиции подвергали крейзингу в адсорбционно-активной жидкости [122, 128, 145] затем самопроизвольно сокращалась и подвергалась сушке до постоянной массы.

Вариант 3. Эластичную пленку изотактического полипропилена циклически деформировали на 100% в воздушной среде для формирования открытых микропор и тиксотропного размягчения структуры, т.е. для реализации эффекта Патрикеева-Маллинза [126]. После многократного повторения циклической деформации на пленку в напряженно-деформированном состоянии при относительном удлинении 50% наносили раствор высокомолекулярного соединения в летучем растворителе и электропроводящую дисперсию графита путем распыления из аэрозольной упаковки. Пленка сокращалась до исходного размера и подвергалась сушке до постоянной массы.

Таблица 7 – Схема операций подготовки полимерной пленки и нанесения слоев

№ стадии	1 вариант (сухой крейзинг)	2 вариант (крейзинг в жидкости)	3 вариант (сухой крейзинг)
1			
2			
3			
4			
5			
6			
7			
Интервал растяжения	28% / 52%	33,5% / 55,5%	34,5% / 55,5%

В первом варианте были получены низкая адгезия компонентов и отслаивание графитового слоя при циклических деформациях. Адгезия оценивается по количеству циклов деформирования образцов композита до начала отслаивания графита и потери его электропроводности (таблица 8). Во

втором варианте удастся повысить адгезию слоев, но остаточная деформация. Увеличение остаточной деформации во втором варианте является негативным эффектом и может происходить по двум причинам: вследствие заполнения микротрещин (пустот) в структуре пленки компонентами дисперсных систем (адгезива и суспензии графита) при растяжении в жидкой адсорбционно-активной среде [128] и за счет структурной пластификации полипропилена органическими растворителями [178] ускоряющейся в напряженном состоянии при растяжении пленки.

В третьем варианте достигается высокая адгезия слоев и сохранение эластичности за счет того, что образец обладает повышенной шероховатостью, и деформация происходит без воздействия растворителями из-за формирования открытых микропор в результате микрорастрескивания. Способ изготовления композита по третьему варианту запатентован и использовался в дальнейших исследованиях (таблица 7).

Таблица 8 - Испытание адгезии и механических свойств двуслойных графитсодержащих тензодатчиков на основе пленок ППЖЭ

Показатели	Варианты изготовления образцов		
	1	2	3
Число циклов до начала отслаивания графита	5	170	350
Остаточная деформация композита после растяжения на 50%	2±0,5	24±1,5	1,5±0,4

3.3 Электрические характеристики эластичных полимерных композитов при деформации

В работе используется мостовой метод измерения электрического сопротивления волокнистых композитов с графитом, схема которого обеспечивает линейную шкалу изменяемой величины и высокую точность (0,01%). Точность измерения сопротивления на 3 порядка превышает точность определения доли графита в лабораторных образцах.

Чувствительность полимерных композитов к деформации и напряжению

По данным измерения электрического сопротивления лабораторных образцов композита, соединенных в мостовой схеме с источником постоянного тока, произвели расчет коэффициентов чувствительности композита.

Коэффициент чувствительности композитов к деформации (т.н. калибровочный коэффициент) [142, 143, 144] GF вычисляется по формуле:

$$GF = \frac{\Delta R/R_0}{\Delta l/l_0}, \quad (14)$$

где R_0 – начальное сопротивление, Ом, ΔR – относительное изменение сопротивления при деформации Ом, l_0 – начальная длина композита, м, а Δl – абсолютное удлинение, м.

Тензочувствительность композита к механическому напряжению QF при деформации растяжения вычисляется по формуле:

$$QF = \frac{\Delta R/R_0}{\Delta \sigma}, [\text{Па}^{-1}], \quad (15)$$

где, R_0 – начальное сопротивление, Ом, ΔR – изменение сопротивления при деформации растяжения, $\Delta \sigma$ – увеличение механического напряжения (Па). Параметр QF используется при измерении нагрузки в материалах или изделиях,

находящихся в состоянии покоя без начального механического напряжения, и может быть вычислен по справочным данным при известности калибровочного коэффициента GF как частное от деления деформационной чувствительности на модуль эластичности полимерной матрицы или подложки.

Безразмерный параметр относительной тензочувствительности композита к механическому напряжению (ΘF) по аналогии с чувствительности композита к деформации (GF) при растяжении вычисляется по формуле:

$$\Theta F = \frac{\Delta R / R_0}{\Delta \sigma / \sigma}, \quad (16)$$

где, R_0 – начальное сопротивление, ΔR – изменение сопротивления при деформации, σ – начальное значение напряжения, $\Delta \sigma$ – увеличение напряжения.

Относительную тензочувствительность композитов ΘF предложено вычислять и применять для оценки чувствительности к изменению нагрузки в материалах или изделиях, постоянно находящихся в напряженно-деформационном состоянии.

Тензометрические характеристики волокнистых полимерных композитов

Слоистые композиты могут иметь ряд специфических особенностей деформации, которые определяют их чувствительность и пределы деформируемости, обусловленные структурой и химическим составом волокон. Электропроводность композитов, полученных напылением суспензии графита на ткани, помимо общих закономерностей деформации материалов зависит от расположения и взаимодействия частиц графита в проводящем слое. На электропроводность слоя графита существенное влияние оказывают агломерации

частиц и относительное перемещение агломератов при растяжении волокнистой матрицы.

На рисунке 31 показано изменение электропроводности композитов, полученных напылением технического углерода на поверхность волокнистых матриц с различной структурой, обработанных клеевым составом.

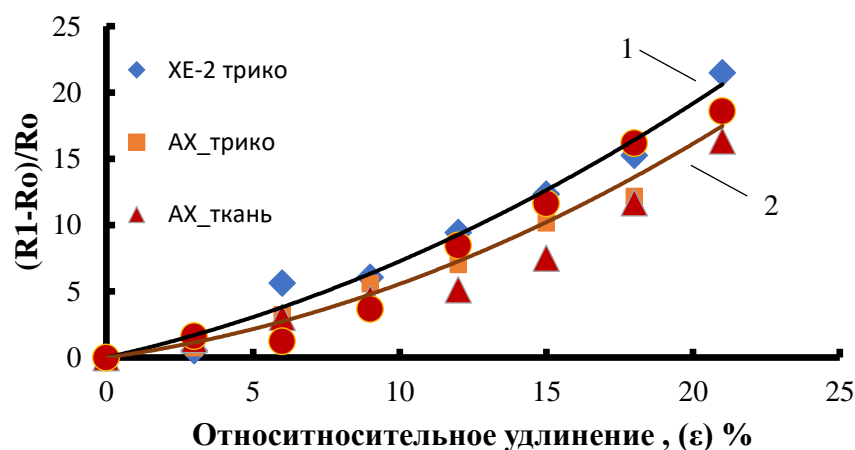


Рисунок 31 – Изменение электросопротивления при растяжении разных композитов, на ткани и трикотаже дисперсий графита: 1 – Printex XE-2B и 2 – AX-020

Различие электрического сопротивления композитов (таблица 9) и сигналов композитов, полученных путем напыления различных порошков графита с использованием ткани и трикотажа, несущественно и укладывается в ошибку измерения электропроводности.

Таблица 9 – Электросопротивление лабораторных образцов волокнистых композитов (лент) длиной 50 мм и шириной 10 мм

Дисперсия графита	AX-020		Printex XE 2-B	
	Трикотаж	Ткань	Трикотаж	Ткань
Подложка				
Электросопротивление, МОм	0,48 ±0,05	0,95 ±0,06	0,45 ±0,05	0,98 ±0,07

Возможность использования волокнистых композитов в качестве резисторов со стабильной электропроводностью подтверждается линейной зависимостью электротока от напряжения (рисунок 32).

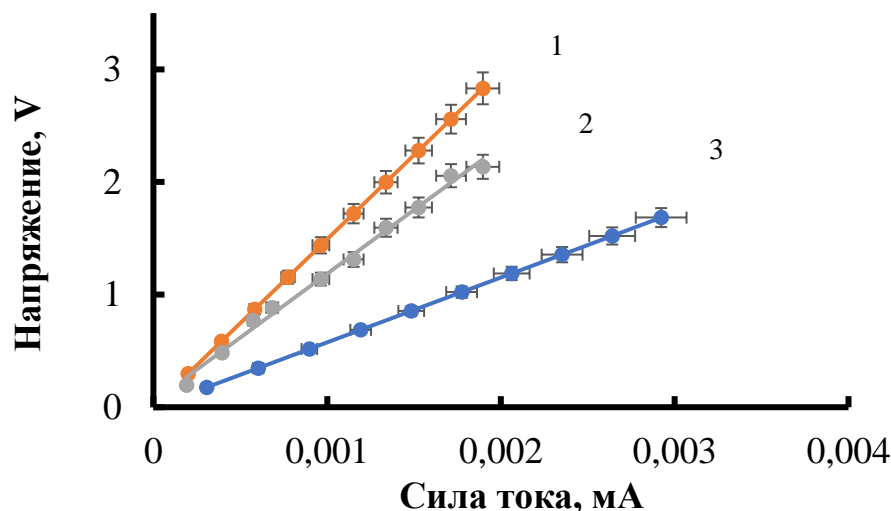


Рисунок 32 – Вольтамперная характеристика эластичной ткани саржевого переплетения с электропроводящим покрытием: 1 – технический углерод, 2 – нанотрубки, 3 – графит

Все экспериментальные зависимости могут быть описаны уравнением прямой линии. Деформационная чувствительность композитов представлена на рисунке 33 и достаточно высока.

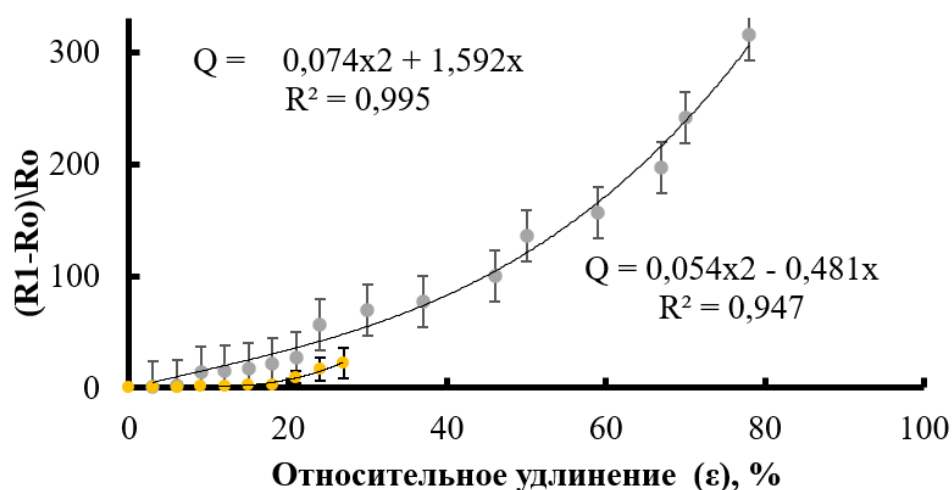


Рисунок 33 – Изменение электросопротивления композитов при растяжении до разрушения проводящего слоя. Композиты на ткани (1) и трикотаже (2) с покрытием – суспензией графита (Graphit 33/200)

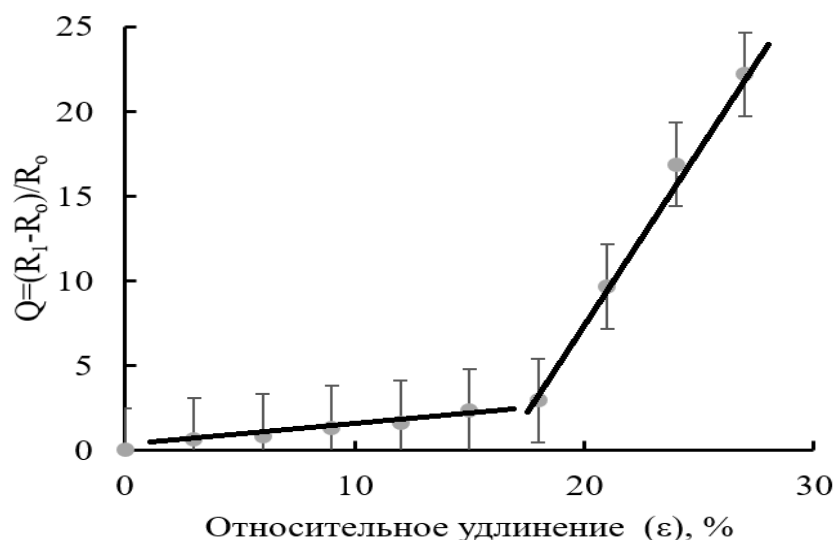


Рисунок 34 – Тензочувствительность волокнистого полимерного композита

Тензочувствительность композитов, изготовленных из тканей и трикотажа в диапазоне малых растяжений, также различается в несколько раз, поэтому для их практического применения в качестве тензодатчиков деформации необходимо вводить поправочные коэффициенты и использовать специализированные программы отображения результатов измерений на мониторе прибора. Сигнала композитов на волокнистой основе становится заметным при нанесении суспензии графита из аэрозоля. При аэрозольном нанесении проводящего слоя отчетливо проявляется влияние структуры волокнистой основы композита. Чувствительность композита на трикотаже существенно выше аналогичных образцов на ткани. Зависимость сигнала композита (Q) от деформации с большой вероятностью описывается полиномом 3 степени.

$$Q = 0,074\varepsilon^2 + 1,592 \varepsilon \quad (R^2 = 0,995) . \quad (17)$$

Предельная деформация композитов, полученных на трикотаже, втрое выше предела растяжения композитов на ткани. Причиной такого различия являются особенности переплетения и структуры хлопчатобумажных нитей трикотажа, обеспечивающие возможность более глубокого проникновения дисперсии графита в объем нитей и их извилистость в структуре волокнистого материала.

Трикотаж пропитывается суспензией коллоидного графита почти полностью за счет объемного переплетения нитей и наличия больших промежутков между ними, что позволяет снизить электросопротивление и увеличить способность к деформации.

Чувствительность композитов к деформации, прямых отрезков (рисунок 36, 37), в интервале $0 \div 15\%$ и в интервале $15 \div 30\%$ (рисунок 35, 38) различается в два раза.

Различие тензочувствительности композитов, изготовленных из тканей и трикотажа в диапазоне малых растяжений, также различается в несколько раз, поэтому для их практического применения необходимо вводить поправочные коэффициенты и использовать специализированные программы отображения результатов измерений на мониторе.

Влияние температуры и влажности воздуха на электромеханические свойства эластичных волокнистых композитов с графитом

Стабильность проводимости волокнистых композитов оценивается путем измерения сопротивления нитей с углеродным покрытием и анализа влияния температуры, относительной влажности на их электросопротивление.

Композиты в форме лент с электродами (рисунок 21) испытаны путем циклической деформации с постоянной скоростью до относительного удлинения 30% с одновременным изменением сопротивления. Результаты статистической обработки полученных значений электросопротивления, нормированных по величине электросопротивления недеформированного трикотажа с покрытием, представлены в [149, 150]. Для повышения точности аппроксимации экспериментальных зависимостей линейными функциями массив результатов измерений электросопротивления трикотажа при малых деформациях растяжения (рисунок 36) ($0 \div 15\%$) и эластичного сокращения представлен на отдельном графике (рисунок 37). Этот диапазон деформации имеет большее практическое значение при применении композитов в качестве измерительных средств

мониторинга малых деформаций (приложение 5), например, при контроле сердцебиения, мимики или дыхания человека в плотно прилегающей одежде. Контакт с кожей человека является причиной нагревания и увлажнения одежды, поэтому исследование влияния паров воды и повышенной температуры на электрические характеристики датчиков деформации имеет первостепенное значение. Оценку достоверности результатов измерения напряжений и деформаций проводили в диапазоне температуры 10–70°C и при повышенной влажности воздуха до 100%.

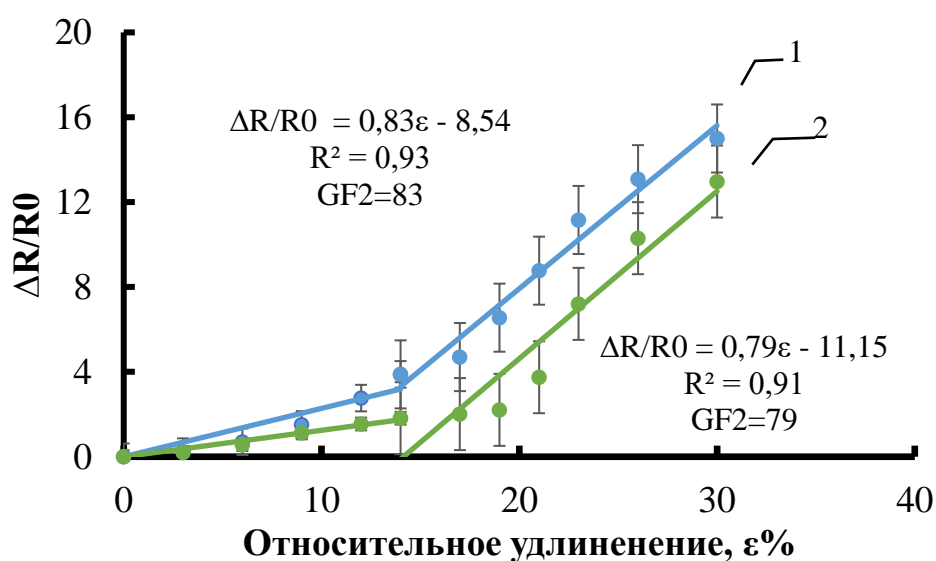


Рисунок 35 – Изменение электросопротивления композитов при растяжении.

Влажность воздуха: 1 – 45%, 2 – 100%

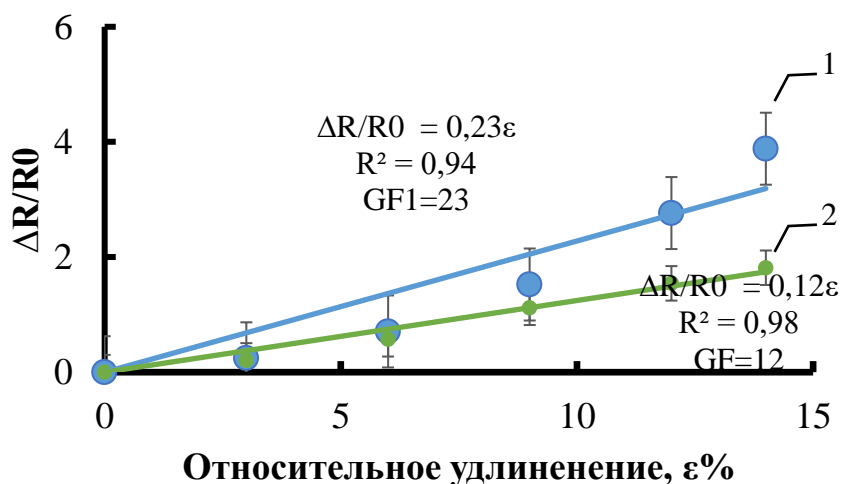


Рисунок 36 –Изменение электросопротивления композитов при растяжении.

Влажность воздуха: 1 – 45%, 2 – 100%

На рисунках 35 и 36 показано относительное изменение сопротивления постоянному току при температуре 30°C эластичных волокнистых композитов с графитом при растяжении после кондиционирования в течение 72 часов в атмосфере с различной влажностью воздуха. Видно, что деформационная чувствительность при растяжении тензодатчиков существенно зависит от относительной влажности воздуха. Калибровочный коэффициент GF при малых деформациях растяжения до 15% и при деформации до 30% различается в 2 раза и снижается при увеличении влажности воздуха до предела насыщения.

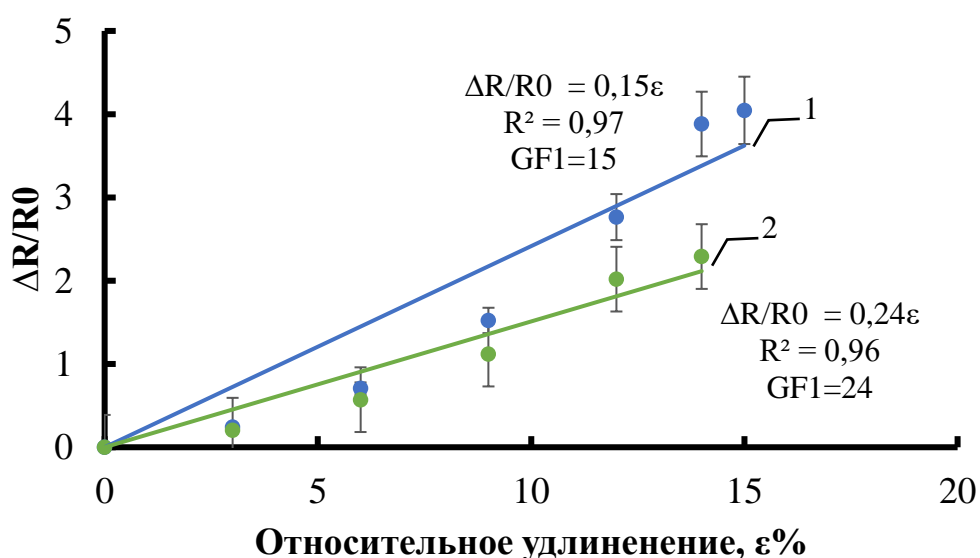


Рисунок 37 – Изменение электросопротивления композитов при сокращении.

Влажность воздуха: 1 – 45%, 2 – 100%

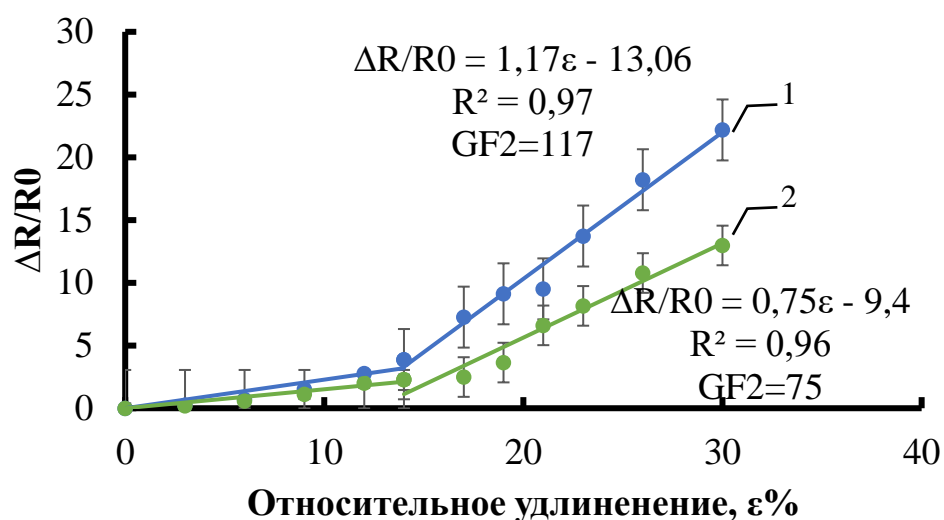


Рисунок 38 – Изменение электросопротивления композитов при сокращении.

Влажность воздуха: 1 – 45%, 2 – 100%

На рисунках 37 и 38 показано, что деформационная чувствительность тензодатчиков при эластичном сокращении от 15% и температуре 30°C после кондиционирования в течение 72 часов в атмосфере с различной влажностью воздуха, при влажности 45% GF выше почти в 2 раза, а при сокращении 30 ÷ 15% сопротивление композита уменьшается в 2 раза с увеличением влажности до предела насыщения.

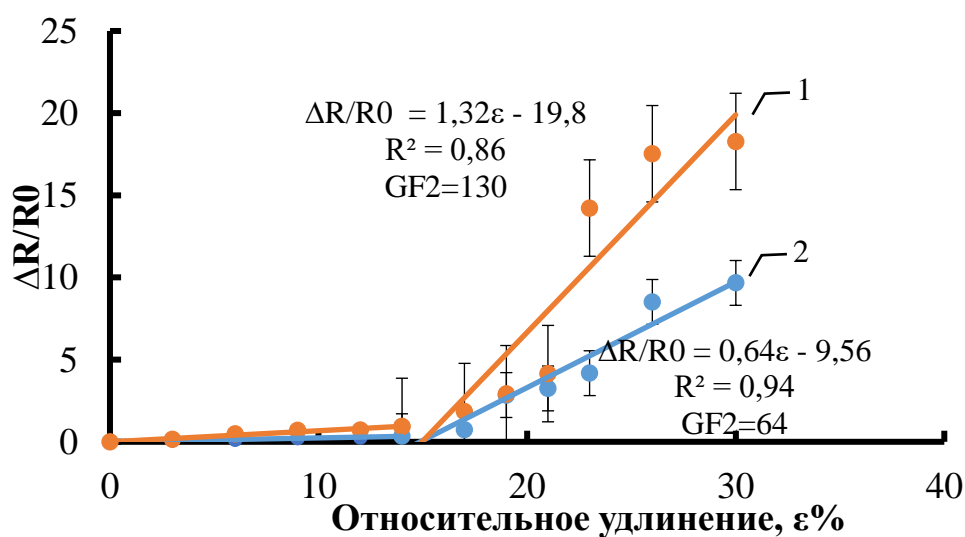


Рисунок 39 – Изменение электросопротивления композитов при растяжении.

Температура воздуха: 1 – 70°C; 2 – 10°C

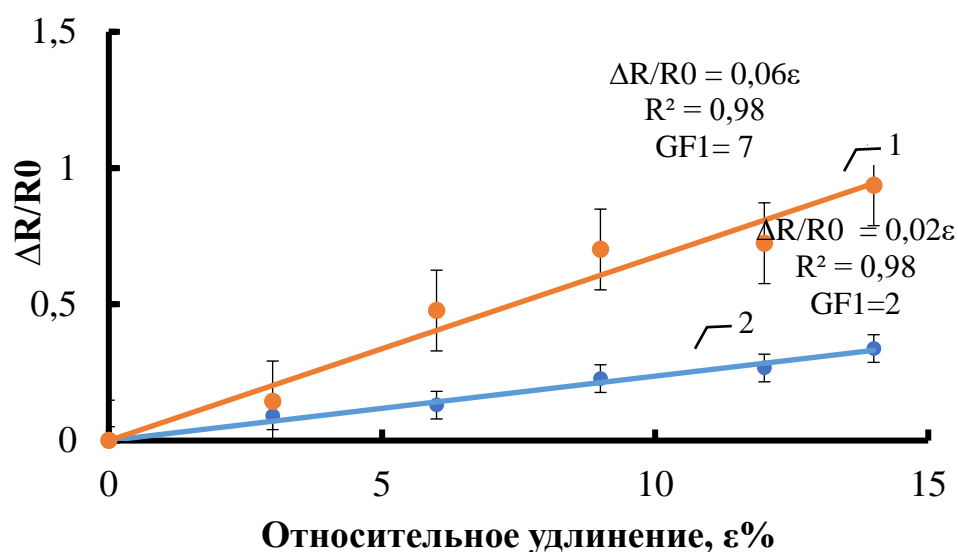


Рисунок 40 – Изменение электросопротивления композитов при растяжении.

Температура воздуха; 1 – 70°C; 2 – 10°C

На рисунках 39 и 40 показана деформационная чувствительность тензодатчиков в условиях нормальной влажности 45% при повышенной (70°C) и пониженной (10°C) температуре воздуха. Видно, что при нагревании до 70°C деформационная чувствительность (GF) при растяжении возрастает в два раза в обоих диапазонах деформирования, но при растяжении 15% ÷ 30% GF выше на порядок.

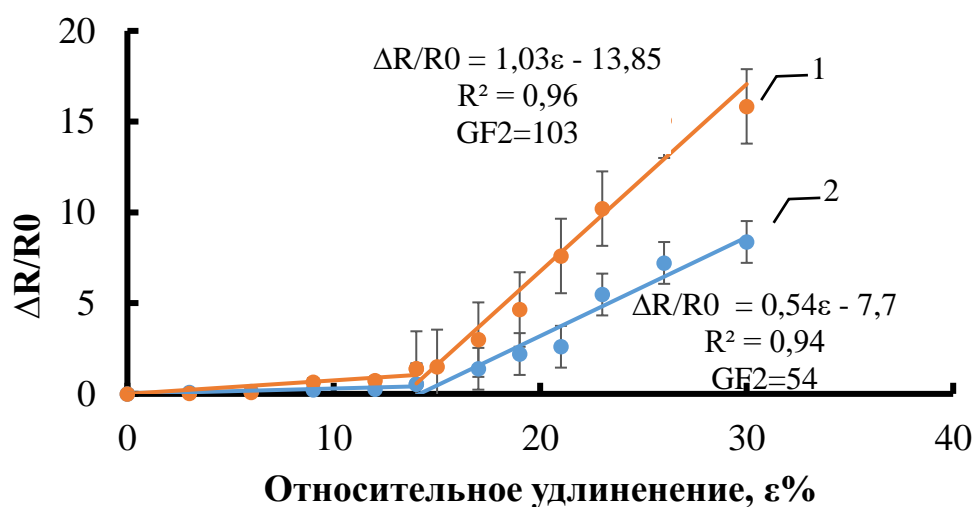


Рисунок 41 – Изменение электросопротивления композитов при сокращении.

Температура воздуха: 1 – 70°C; 2 – 10°C

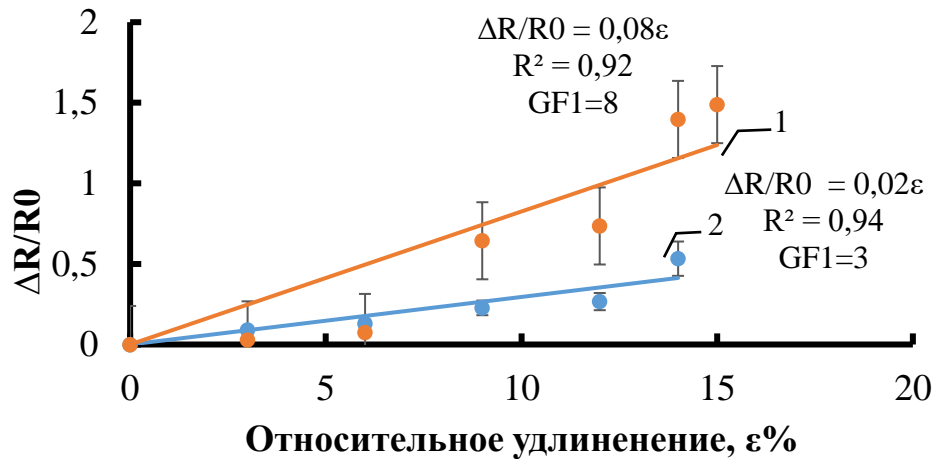


Рисунок 42 – Изменение электросопротивления композитов при сокращении.

Температура воздуха: 1 – 70°C; 2 – 10°C

Повышение температуры воздуха аналогичным образом влияет на деформационную чувствительность композитов при сокращении (рисунок 41, 42).

Из данных изменения электросопротивления при циклических деформациях, представленных на рисунках 35–42, можно заключить, что датчики при растяжении и эластичном сокращении в горячем и сухом воздухе имеют значительно большую деформационную чувствительность. Электрическое сопротивление композитов при повышении температуры до 70°C увеличивается на 13%, а в предельно деформированном состоянии – на 68%. Влияние влажности на не деформированный материал незначительно. Все результаты расчета коэффициента GF сведены в таблицу 10.

Для определения истинной тензочувствительности, т.е. характеристики зависимости сигнала композита от напряжения, необходимо получить сведения о механических свойствах волокнистых композитов и иметь экспериментальные значения механического напряжения материала на стадии растяжения и эластического сокращения. Графики циклического деформирования композитов, разделенные на стадии растяжения и эластичного сокращения с выделением диапазона малых деформаций, приведены на рисунках 43 - 45.

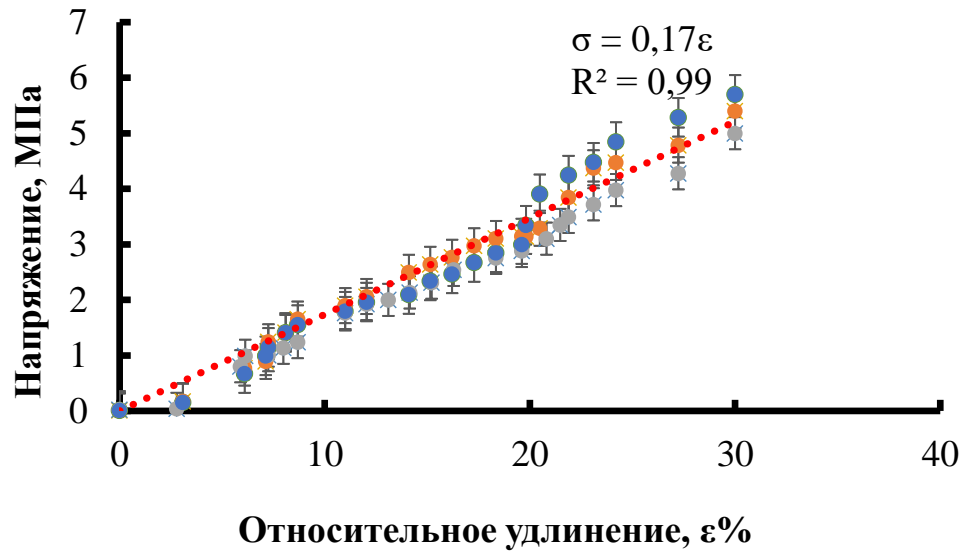


Рисунок 43 – Техническая диаграмма растяжения композитов

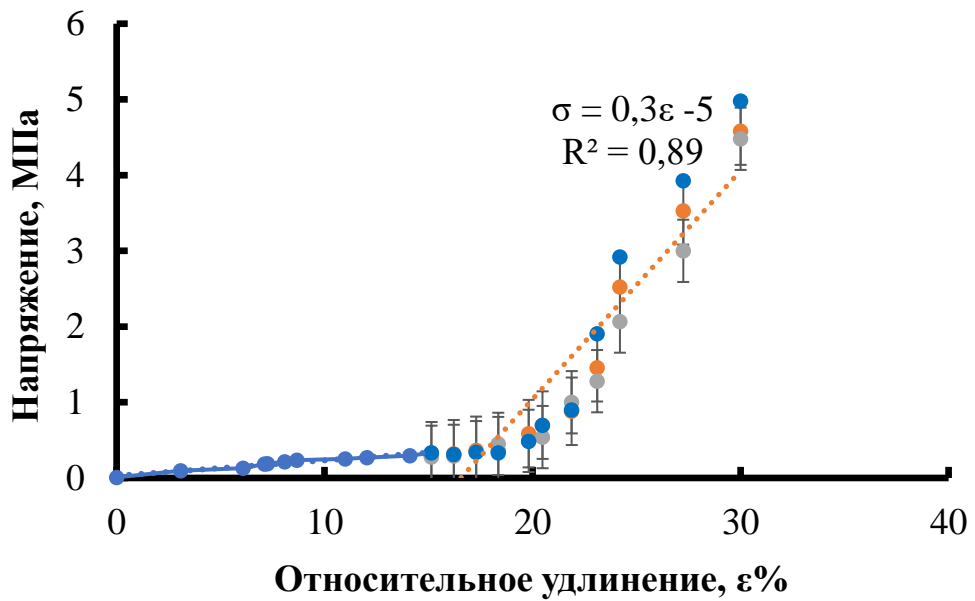


Рисунок 44 – Техническая диаграмма сокращения композитов

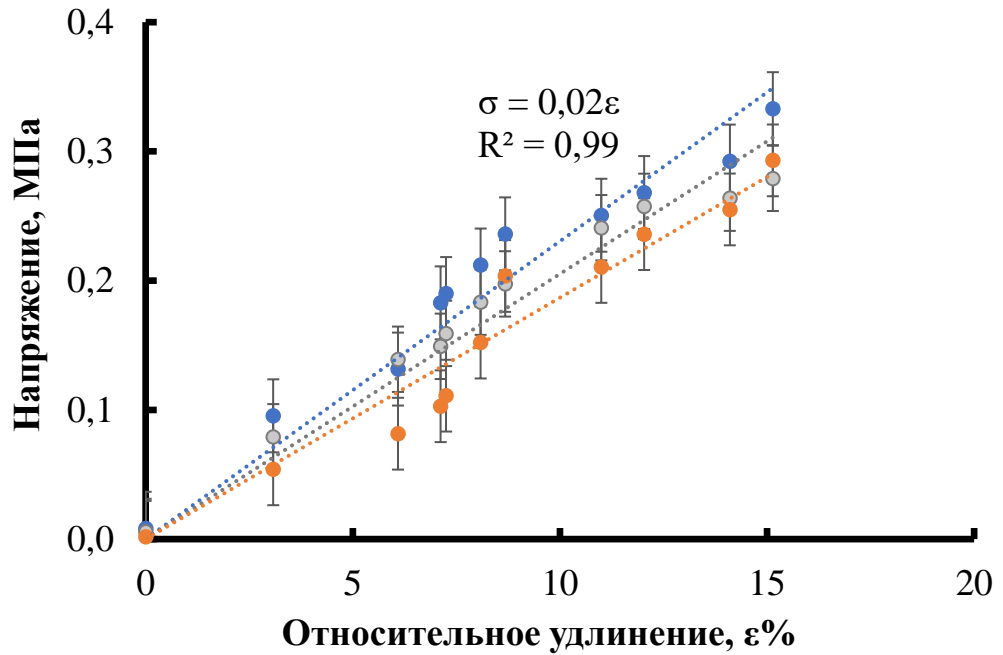


Рисунок 45 – Техническая диаграмма сокращения композитов при малых деформациях

По технической диаграмме растяжения композитов видно, что их механические свойства на стадии удлинения могут быть охарактеризованы величиной условного модуля упругости. Величина модуля – примерно 17 МПа. На стадии сокращения условный модуль упругости композита составляет 2 МПа, при деформации – менее 15%, и 30 МПа – при больших удлинениях.

Тензочувствительность композита к механическому напряжению QF при деформации растяжения вычисляется по формуле 15.

В таблице 9 представлены данные по деформационной тензочувствительности композитов на основе трикотажа.

Таблица 10 – Сводная таблица деформационной чувствительности и тензочувствительности 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

Температура и влажность воздуха влияют на электромеханические свойства эластичных волокнистых композитов с графитом противоположным образом. При растяжении до 15% деформационная чувствительность GF до 15% снижается в 2 раза при 100% влажности, сопротивление композита уменьшается при относительном удлинении до 30%. При сокращении композитов до 0 деформационная чувствительность больше в 2 раза при 45% влажности, а свыше 15% сопротивление композита уменьшается с увеличением влажности до 100%.

Тензометрические характеристики пленочных полимерных композитов

При исследовании оптических свойств и прозрачности пленок эластичного полипропилена установлено разрыхление структуры и образование множества

микропор и пустот. При циклических деформациях растяжения и сокращения пленок пустоты многократно раскрываются и закрываются, при этом проявляется эффект Патрикеева-Малинза, обеспечивается высокая обратимость деформации и существенно изменяется податливость полимера и увеличивается шероховатость поверхности (приложение 4). Раскрытие микропор и микрорастрескивание на поверхности пленок может быть использовано для внедрения в объем полимера веществ из окружающей среды и, в частности, адгезионных композиций для закрепления электропроводящего слоя. Но при воздействии активной смачивающей жидкости на полимер возможно существенное изменение его механических свойств, которое негативно сказывается на их эластичности и снижении обратимой деформации.

Для количественной оценки возможного влияния жидких клеевых композиций на деформационные свойства пленок в настоящей работе исследовали зависимость изменения механических свойств слоистых композитов от деформационной истории пленок и порядка операций нанесения адгезионных растворов высокомолекулярных соединений и жидких композиций, содержащих электропроводящие частицы.

Исследуемые образцы слоистых композитов использовали как полимерные датчики больших деформаций. Они состоят из нескольких тонких слоев полимерных композитов, неразрывно связанных между собой силами адгезии (рисунок 46).

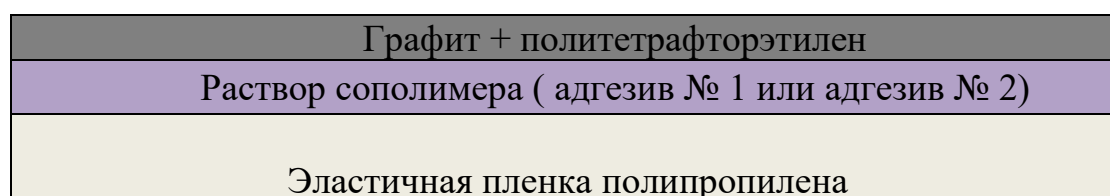
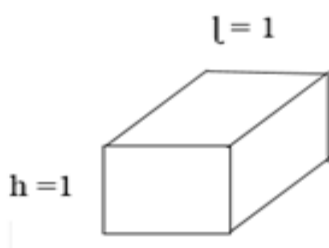


Рисунок 46 – Схема расположения слоев в полимерных композитах больших деформаций

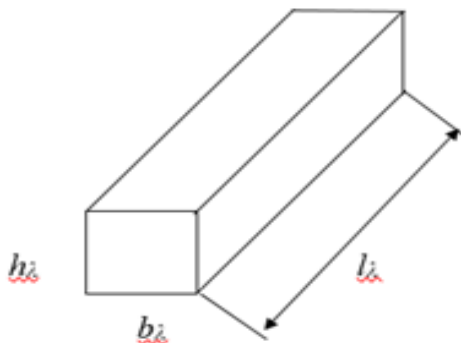
Слой адгезивов и электропроводящей композиции графита являются типичными пластичными материалами с реологией, характерной для вязкой жидкости. Для описания стереометрии пластической деформации слоя электропроводящей композиции, содержащей графит, рассмотрим схему растяжения до степени удлинения λ элементарного объема материала постоянной плотности (несжимаемого и не разрыхляющегося) в форме куба со стороной равной 1.



а)

$$v = \text{const} = 1\text{м}^3 = h \times b \times l = S_0 \times l$$

$$S_0 = 1 \times 1 = 1\text{м}^2$$



б)

$$\lambda = \frac{l_\lambda}{l_0}$$

$$S_\lambda = n_i \times b_i$$

$$l_\lambda = l_0 \times \lambda = \lambda$$

Т.к. электросопротивление проводника R определяется удельной электропроводностью (ρ), длиной (l) и размером поперечного сечения (S_λ), то зависимость электросопротивления слоя от степени удлинения пленочного композита (λ) будет иметь вид :

$$R = \rho \times \frac{1}{S}, \quad (18)$$

$$R_\lambda = \rho \times \frac{\lambda}{1/\lambda} = \rho \lambda^2. \quad (19)$$

Для определения механических характеристик полимерных материалов подложки с эффектом Патрикеева-Маллинза использовали стандартное

испытание эластичной пленки изотактического полипропилена в форме лент на растяжение с постоянной скоростью 200 мм/мин (рисунок 47, приложение 3).

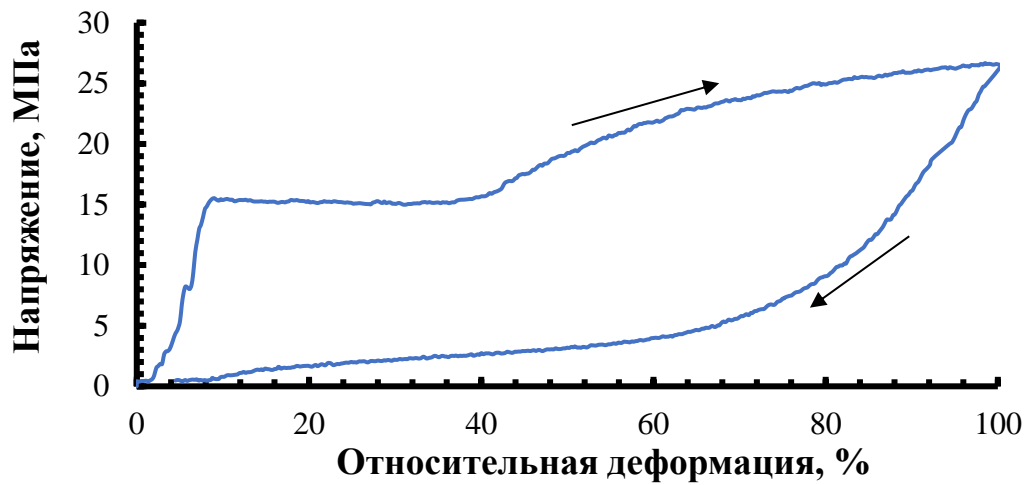


Рисунок 47 – Диаграмма циклической деформации пленки эластичного полипропилена в воздушной среде

На характерных участках растяжения и сокращения получены наиболее адекватные уравнения тренда для математического описания зависимости напряжения от деформации пленок в различных диапазонах (рисунок 48).

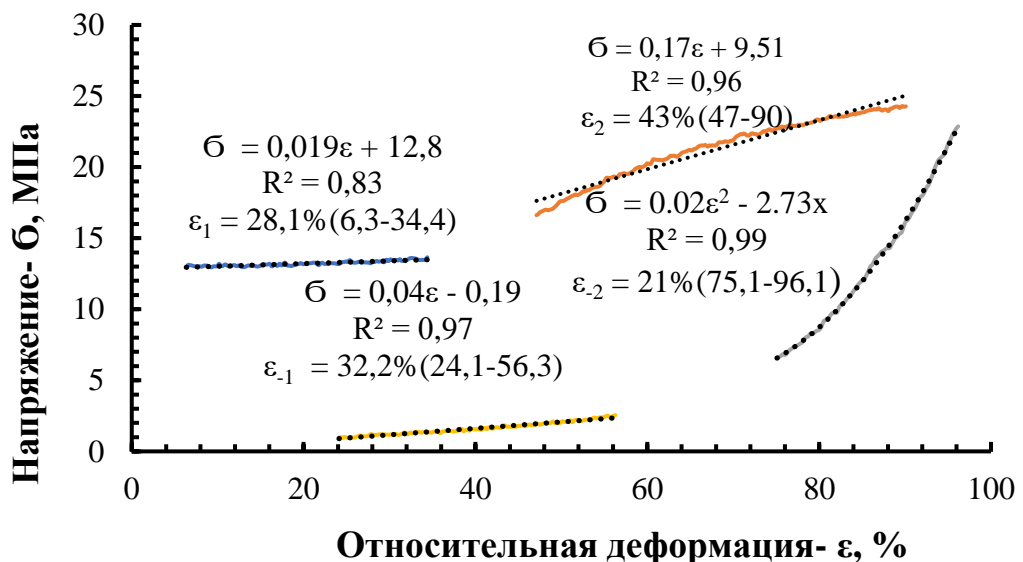


Рисунок 48 – Характерные участки деформации пленки с цифровой обработкой (первый цикл деформации)

Для аппроксимации экспериментальных данных использовали уравнения линий тренда: прямой и «полином» следующего вида:

$$\sigma = k_1 \varepsilon_1 + b_1, \quad (20)$$

$$\sigma = k_2 \varepsilon_2^2 + b_2, \quad (21)$$

где k_1 – модуль эластичности пленки, k_2 , b_1 , b_2 – константы;

где k_1 – модуль эластичности пленки, k_2 , b_1 , b_2 – константы.

Количественные характеристики пленочных композитов, полученных по различным вариантам нанесения слоев высокомолекулярных соединений и дисперсии графита, представлены в таблице 8. В вариантах № 1 и № 3 (таблица 7) со стадией предварительной деформации пленки в воздушной среде эффект Патрикеева-Маллинза реализуется по механизму «сухого крейзинга» кристаллической структуры полимера, а варианте № 2 реализуется по механизму «крейзинга» структуры полимера в контакте с жидкостью. Особенность «крейзинга в контакте с жидкостью» заключается в поглощении пленкой полипропилена раствора высокомолекулярного соединения и локальном размягчении (пластифицировании) фибриллярной структуры полимера растворителем. Пленка полипропилена, подготовленная к испытаниям электропроводности тензорезистора по варианту № 2, имеет модуль эластичности со знаком минус на линейном участке растяжения от 6 до 35% и ее нецелесообразно использовать в качестве подложек тензодатчиков.

Наибольший интерес представляет вариант механической подготовки пленок перед нанесением слоя электропроводящей композиции, в результате которой линейная зависимость напряжения от деформации имеет коэффициент $k > 0$. Например, в вариантах механической модификации структуры пленок № 1 и № 3, включающих стадию предварительного растяжения пленки на воздухе и нанесения раствора сополимера в напряженно-деформированном состоянии, диапазон последующих деформаций составляет около 35% с модулем эластичности пленки 0,0128–0,019.

Для определения удельной электропроводности полимерной композиции, содержащей дисперсию графита (ρ) и необходимой для построения математической модели конкретных тензодатчиков, проводили измерение сопротивления слоя композиции на податливом основании в диапазоне относительного удлинения 0–90% (рис.49).

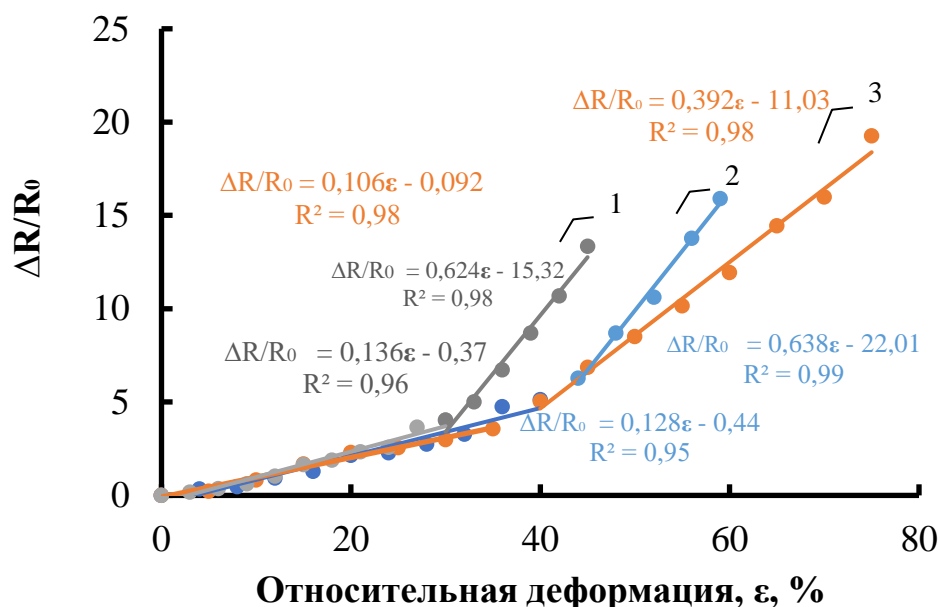


Рисунок 49 – Изменение электросопротивления при деформации композитов с разной поверхностной обработкой пленки: 1 – без поверхностной обработки, 2 – обработка коронным разрядом, 3 – циклическая деформация и обработка коронным разрядом

Предварительная обработка поверхности пленки перед нанесением электропроводящего наполнителя позволит увеличить адгезию проводящего слоя к пленке (таблица 8). Дополнительная циклическая деформация пленки является способом структурирования поверхности, усиливающим эффект от обработки коронным разрядом. Предельное растяжение электропроводящего композита увеличивается с 50 до 80%. (рисунок 49).

На характерных участках растяжения и сокращения получены функции для расчета деформационной и относительной тензочувствительности в зависимости от деформации пленок в различных диапазонах (рисунок 48).

Для вычисления чувствительности к деформации, тензочувствительности и относительной тензочувствительности композитов, изготовленных из композиционного материала на основе эластичной пленки и суспензии графита по формулам 15 и 16 необходимо определение изменения напряжения в пленке и относительной величины этого изменения в определенном интервале напряжения. Исходные данные для таких расчетов изменения напряжения в пленке, полученные на примере эластичной полипропиленовой пленки, подвергнутой нескольким циклам деформации на воздухе и покрытой праймером и суспензией графита представлены в таблице 11. В данном примере для расчетов среднего уровня напряжения и его увеличения по мере растяжения ($\Delta\sigma$) использованы интервалы относительного удлинения до 20 % и от 20 до 60%.

Таблица 11 – Результаты испытания эластичной полипропиленовой пленки с электропроводящим покрытием на растяжения

$\varepsilon, \%$	R, кОм	$\Delta R/R_0$	σ , Мпа	$\Delta\sigma$	$\Delta\sigma/\sigma_{cp}$
3	5	0,04	10,47	0	0,0048
4	6,7	0,34	10,48	0,01	
8	7,3	0,47	10,48	0,01	
12	9,6	0,92	10,49	0,02	
16	11,4	1,28	10,52	0,05	
20	15,7	2,14	10,73	0,26	0,12
24	16,4	2,28	11,12	0,65	
28	18,7	2,74	11,35	0,88	
32	21,4	3,28	11,41	0,94	
36	28,8	4,752	11,51	1,04	
40	30,6	5,12	11,73	1,26	
44	36,4	6,28	11,81	1,34	
48	48,5	8,7	11,92	1,45	
52	58,1	10,62	12,01	1,54	
56	73,9	13,78	12,07	1,60	
59	84,5	15,9	12,1	1,63	

Таблица 12 – Результаты расчета деформационной и тензочувствительности

	Способ получения композита на пленке полипропилена	Диапазон деформации пленки ε (интервал оцифровки А-В)	
		$\varepsilon_1 \rightarrow$	$\varepsilon_2 \rightarrow$
	Порядок операций, состав, история		
1	Растянули плёнку, нанесли суспензию графита, сократили пленку, диапазон ε - 100%, сушка	24% (5÷29)	54% (36÷90)
	Модуль эластичности, МПа	1,9	17
	Деформационная чувствительность (GF)	116	402
	Тензочувствительность, МПа ⁻¹	61,05	23,64
	Относительная тензочувствительность (ӨF)	24166	3350
2	Нанесли суспензию графита, растянули плёнку, сократили пленку, диапазон ε - 100%, сушка	34,5% (6,5 - 41)	40% (47 - 87)
	Модуль эластичности, МПа	1,28	19,1
	Деформационная чувствительность (GF)	106	392
	Тензочувствительность, МПа ⁻¹	82,81	20,52
	Относительная тензочувствительность (ӨF)	22083	3266
3	Растянули пленку, сократили пленку, растянули, нанесли суспензию графита, сократили пленку. диапазон ε - 100%, сушка	20% (12,2-36)	32.1% (46,4 – 78,5)
	Модуль эластичности, МПа	0,7	21,6
	Деформационная чувствительность (GF)	136	624
	Тензочувствительность, МПа ⁻¹	194,28	28,88
	Относительная тензочувствительность (ӨF)	28333	5200

3.4 Математическая модель функционирования полимерного слоистого композита в качестве тензодатчика

Для получения аналитического выражения зависимости сопротивления слоя композита при растяжении ($\Delta R / R_0$) от механического напряжения в подложке тензодатчика, изготовленного из модифицированной эластичной полимерной пленки, рассмотрим зависимости напряжения σ от относительного удлинения ε и изменение (относительное увеличение) электрического сопротивления $\Delta R / R_0$ деформируемого электропроводящего слоя, жестко связанного с деформируемым диэлектриком. 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 $R(\varepsilon)$.

Наиболее важным при этом является установление зависимости $\varepsilon = \varepsilon(R)$, т.к. для обращения функциональной зависимости требуется выполнение определенных условий.

В соответствии с имеющимися экспериментальными данными (рисунок 51) (кривые 2 и 3) зависимость $\sigma(\varepsilon)$ будем предполагать линейной в некотором диапазоне изменения ε .

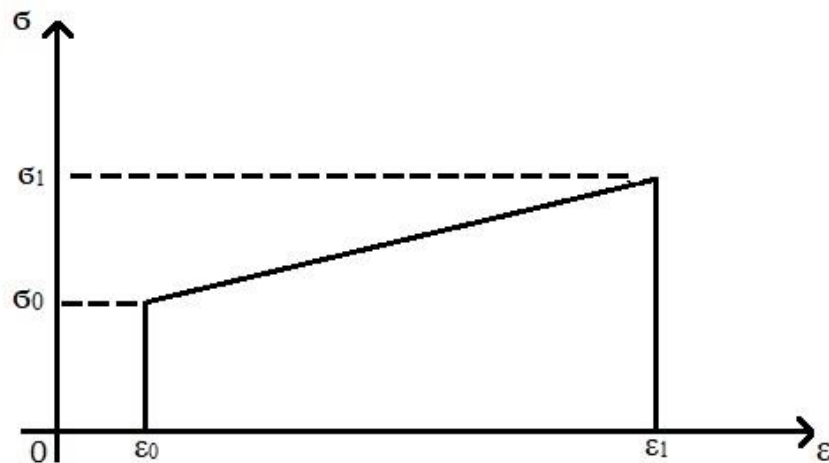


Рисунок 51 – Фрагмент графика зависимости напряжения от относительного удлинения – $\sigma(\varepsilon)$

При этом, очевидно, $\sigma(\varepsilon) = k(\varepsilon - \varepsilon_0) + \sigma_0$, $\sigma(\varepsilon) = k\varepsilon - k\varepsilon_0 + \sigma_0$ и $k = \frac{\sigma_1 - \sigma_0}{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}$ $\varepsilon_0 \leq \varepsilon \leq \varepsilon_1$. Теоретическую зависимость $\Delta R / R_0 = F(\varepsilon)$ (рисунок 52)

аппроксимируем квадратичной функцией на основании вычисления сопротивления элементарного объема проводящего вещества при пластической деформации без изменения его плотности (22).

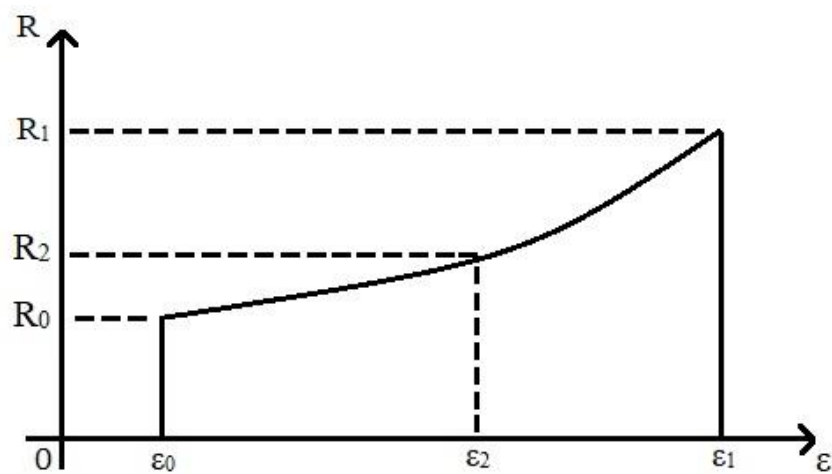


Рисунок 52 – Фрагмент графика зависимости относительного изменения электросопротивления от относительного удлинения $-(\Delta R / R_0)(\varepsilon)$

Предположим, что $R(\varepsilon) = a\varepsilon^2 + b\varepsilon + c$, и найдем коэффициенты a, b, c . На рисунке видно, что

$$\begin{cases} a\varepsilon_0^2 + b\varepsilon_0 + c = R_0, \\ a\varepsilon_1^2 + b\varepsilon_1 + c = R_1, \\ a\varepsilon_2^2 + b\varepsilon_2 + c = R_2. \end{cases}$$

Коэффициенты a, b, c находим как решение этой системы линейных алгебраических уравнений. Например, по формулам Крамера:

$$\Delta = \begin{vmatrix} \varepsilon_0^2 & \varepsilon_0 & 1 \\ \varepsilon_1^2 & \varepsilon_1 & 1 \\ \varepsilon_2^2 & \varepsilon_2 & 1 \end{vmatrix}, \quad a = \frac{1}{\Delta} \cdot \begin{vmatrix} R_0 & \varepsilon_0 & 1 \\ R_1 & \varepsilon_1 & 1 \\ R_2 & \varepsilon_2 & 1 \end{vmatrix}, \quad b = \frac{1}{\Delta} \cdot \begin{vmatrix} \varepsilon_0^2 & R_0 & 1 \\ \varepsilon_1^2 & R_1 & 1 \\ \varepsilon_2^2 & R_2 & 1 \end{vmatrix}, \quad c = \frac{1}{\Delta} \cdot \begin{vmatrix} \varepsilon_0^2 & \varepsilon_0 & R_1 \\ \varepsilon_1^2 & \varepsilon_1 & R_2 \\ \varepsilon_2^2 & \varepsilon_2 & R_3 \end{vmatrix}.$$

Из уравнения

$$a\varepsilon^2 + b\varepsilon + (c - R) = 0$$

получаем зависимость

$$\varepsilon(R) = \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4a(c - R)}}{2a} = -\frac{b}{2a} + \sqrt{\frac{b^2}{4a^2} - \frac{c - R}{a}}. \quad (22)$$

Второй корень квадратного уравнения мы не учитываем, т.к. он приводит к зависимости, лишенной физического смысла, при которой $\varepsilon \rightarrow -\infty$ в случае $R \rightarrow +\infty$.

Используя эмпирически найденные параметры электросопротивления пластичной полимерной композиции, содержащей дисперсию графита и коэффициент квазиупругости пленки полипропилена, подготовленной к испытаниям по варианту № 1 и с помощью вычислительной системы MathCad, строим график теоретической зависимости (рисунок 53) вида:

$$(\Delta R / R_0)(\sigma) \equiv r(\sigma) = 1,0888\sigma^2 - 13,27\sigma + 30,539. \quad (23)$$

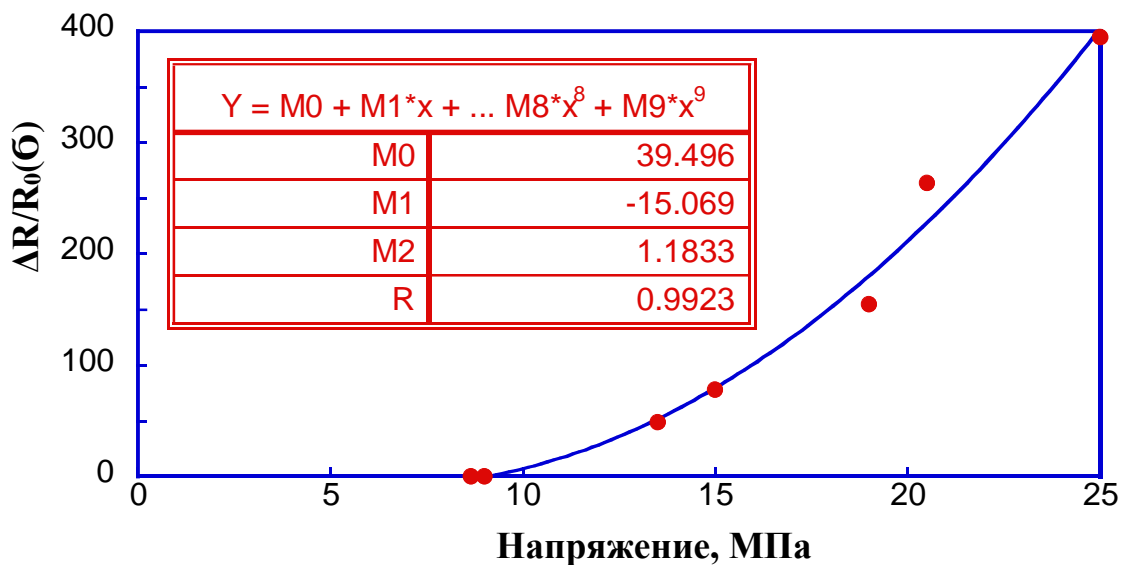


Рисунок 53 – График теоретической зависимости электрического сигнала композита от механического напряжения

На графике зависимости $\Delta R/R_0(\sigma)$ красными точками показаны результаты эмпирической проверки электропроводности лабораторных образцов композитов (макета тензодатчика) (рисунок 53).

Таблица 13 – Измерение сопротивления композита (Y_{data}) в зависимости от напряжения (X_{data})

$$xdata := \begin{pmatrix} 8.66 \\ 9 \\ 13.5 \\ 15 \\ 19 \\ 20.5 \\ 25 \end{pmatrix} \quad ydata := \begin{pmatrix} 0.24 \\ 0.33 \\ 48.44 \\ 77.88 \\ 154.55 \\ 263.44 \\ 394.55 \end{pmatrix}$$

Для вычисления параметра относительной тензочувствительности композита к механическому напряжению в определенном диапазоне при различном удлинении, как указано выше, применим формулу (16):

Так как $\Delta \left(\frac{R}{R_0} \right) \approx \frac{d(R/R_0)}{d\sigma} \cdot \Delta\sigma$, то приходим к

$$\Theta F = \frac{\frac{d(R/R_0)}{d\sigma} \cdot \Delta\sigma}{\Delta\sigma} \cdot \sigma = \sigma \cdot \frac{d(R/R_0)}{d\sigma} = \Theta \cdot \sigma.$$

Поскольку при практически значимом для конкретного варианта конструкции композита в диапазоне напряжений $\sigma=15 \div 25$ МПа тензочувствительность монотонно возрастает от $78/15 = 5,2$ МПа⁻¹ до $378/25 = 15,12$ МПа⁻¹, то для характеристики композита целесообразно использовать среднее значение параметра относительной тензочувствительности композита к механическому напряжению.

Для вариантов исполнения композита 1, 2 и 3 калибровочные коэффициенты приведены в таблице 12 с указанием растяжения и сокращения

пленки, диапазонов циклической деформации, в которых применена приближенная линейная аппроксимация функций $\sigma = f(\varepsilon)$ и $\Delta R / R_0 = F(\varepsilon)$.

Нелинейность зависимости параметра относительной тензочувствительности от напряжения описывается следующим образом:

Так как $\Delta \left(\frac{R}{R_0} \right) \approx \frac{d(R/R_0)}{d\sigma} \cdot \Delta\sigma$, то приходим к

$$\Theta F = \frac{\frac{d(R/R_0)}{d\sigma} \cdot \Delta\sigma}{\Delta\sigma} \cdot \sigma = \sigma \cdot \frac{d(R/R_0)}{d\sigma}.$$

Поскольку $\frac{d(R/R_0)(\sigma)}{d\sigma} = 2,1776 \cdot \sigma - 13,27$, окончательно получаем

$$\Theta F = 2,1776 \cdot \sigma^2 - 13,27\sigma.$$

На примере эластичных пленок изотактического полипропилена, аэрозолей растворов высокомолекулярных соединений в летучих растворителях и дисперсии графита показан новый способ получения пленочных композитов, пригодных для изготовления электрических тензодатчиков/датчиков деформации с высокой чувствительностью к изменению механического напряжения. Чувствительность полимерных композитов к изменению механического напряжения в определенном (6÷35%) диапазоне деформации обусловлена реализацией в эластичных пленках изотактического полипропилена структурных перестроек. Сравнением трех вариантов подготовки эластичных пленок изотактического полипропилена к нанесению адгезионного слоя раствора высокомолекулярных соединений показано преимущество циклической деформации полимера перед растяжением полимера в контакте с жидкостью.

Предложена математическая модель функционирования полимерных композитов в качестве тензодатчиков, позволяющая прогнозировать и вычислять механическое напряжение и/или изменение механического напряжения в пленке по величине изменения сопротивления электропроводящего слоя [151].

Гистерезис электропроводности полимерных композитов при циклических деформациях

При многократном растяжении композита на основе трикотажа проявляется гистерезис изменения электросопротивления (рисунок 54). Видно, что первый цикл деформации имеет значительно большее изменение электросопротивления при деформации до 30%, чем последующие циклы. Это различие имеет место как при растяжении, так и при сокращении. 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 (QF_1 и QF_2) тензочувствительности во всем исследованном диапазоне удлинений.

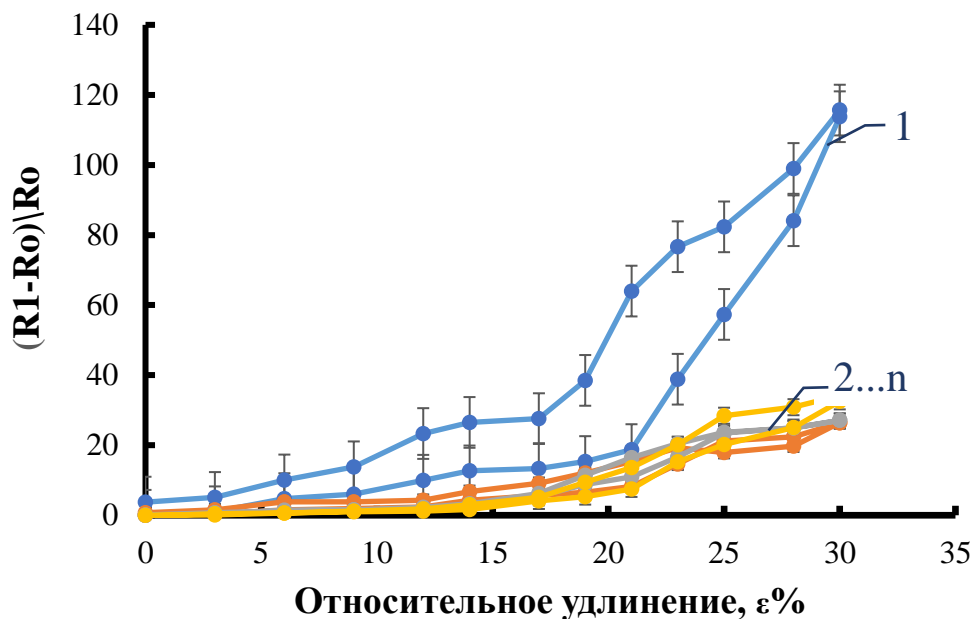


Рисунок 54 – Гистерезис электропроводности композита на основе трикотажа

Различное изменение $(R_1 - R_0)/R_0$ при первом и последующих циклах указывает на последующую стабилизацию. Такое поведение наблюдается во всех резистивных тензодатчиках, в механике композитов и эластомеров. Проявление эффекта Патрикеева-Маллинза при деформации материалов органической и неорганической природы имеет ряд структурных особенностей, усложняющих прогнозирование и использование механических свойств композитов на практике.

Универсальным приемом устранения негативного влияния эффекта Патрикеева-Маллинза на результаты измерений является предварительная деформация эластичного композиционного материала перед его использованием для стабилизации механических свойств.

На рисунке 55 представлена зависимость электросопротивления от удлинения и сокращения композитов на основе пленок. Первый цикл деформации пленочного композита имеет небольшое отличие от последующих.

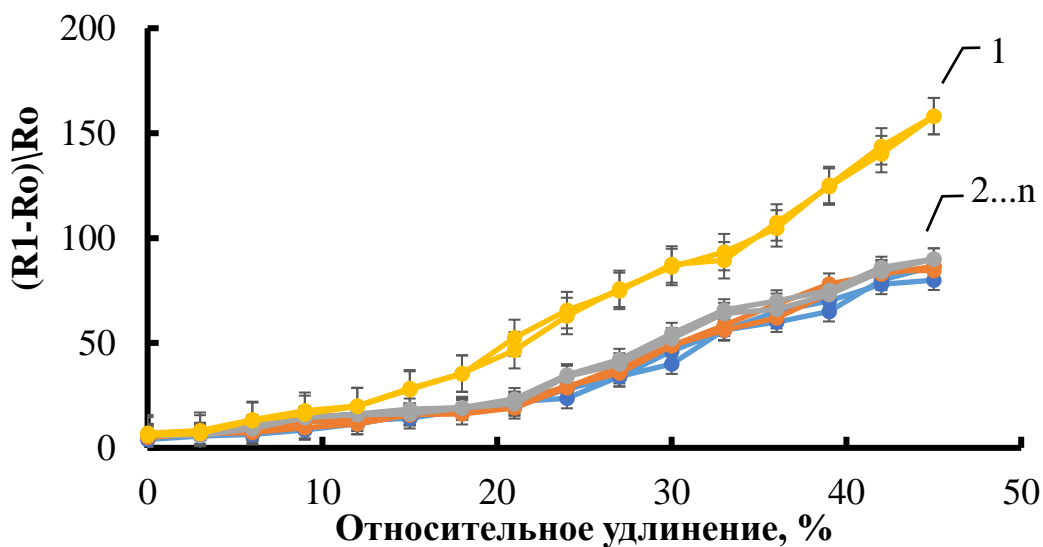


Рисунок 55 – Изменения сопротивления пленочного композита при удлинении и сокращении

В таблице 14 представлены расчеты гистерезиса первого и последующих стабильных циклов эластичной деформации композитов.

Гистерезис рассчитан по формулам (5), (6) Симпсона [131] с вычислением интеграла зависимости относительного изменения сопротивления от деформации:

$$\int_a^b \left(\frac{\Delta R}{R}\right) (\varepsilon) d\varepsilon \approx \frac{\Delta \varepsilon}{3} \left[\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_0 + 4 \left(\frac{\Delta R}{R}\right)_1 + 2 \left(\frac{\Delta R}{R}\right)_2 + 4 \left(\frac{\Delta R}{R}\right)_3 + \dots + 2 \left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{n-2} + 4 \left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{n-1} + \left(\frac{\Delta R}{R}\right)_n \right], \quad (23)$$

где, ε – относительная деформация, $\left(\frac{\Delta R}{R}\right)$ – изменение электросопротивления, а, b – пределы изменения электросопротивления $\left(\frac{\Delta R}{R}\right)$ при деформации; n –

количество интервалов на зависимости электросопротивления от деформации; ε – шаг интегрирования по оси относительной; $\varepsilon \updownarrow$ – направление деформации (растяжение, сжатие).

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

Таблица 14 – Гистерезис электросопротивления при циклических деформациях композитов

Номер Цикла	Гистерезис (%) электрокомпозита на основе:	
	Трикотажа	Эластичной пленки
1	49,5±2	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 композит находится под динамической нагрузкой. В этом случае композит может быть использован в качестве элемента носимой электроники (тензодатчика) для мониторинга движений человека. Потери сигнала композита на гистерезис свыше 10% могут приводить к необратимому снижению чувствительности композита при интенсивной динамической нагрузке. Все лабораторные образцы композитов демонстрируют небольшой гистерезис 3–4% при циклической деформации в диапазоне удлинений в диапазоне до 30% на трикотаже и до 50% для пленок, что лучше, чем в опубликованных вариантах – до 5–6%.

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 изменения электрического сопротивления к изменению 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.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ 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. // 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)

Публикации в прочих научных изданиях

7. 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

8. 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.

9. 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). – P. 092002. DOI:10.1088/1742-6596/2373/9/092002 (Scopus)

10. 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)

11. 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-практической конференции с международным участием. Минобрнауки России, ОмГТУ. – 2018. – С. 94-100.

Патенты на объекты промышленной собственности

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

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

АСМ – атомно-силовой микроскоп

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

ПАВ – поверхностно-активное вещество

ПВС – поливиниловый спирт

ПП – полипропилен

ПЭВП – полиэтилен высокой плотности

ПЭНП – полиэтилен низкой плотности

ППЖЭ – полипропилен жесткоэластический

ИПП – изотактический полипропилен

ПЭТФ – полиэтилентерефталат

ТГА – термогравиметрический анализ

УНТ – углеродные нанотрубки

МУНТ – многостенные углеродные нанотрубки

ОУНТ – одностенные углеродные нанотрубки

ПК – персональный компьютер

ВЭ – высокоэластичный

ВЭД – высокоэластичная деформация

R – электрическое сопротивление постоянному току, Ом

$\Delta R/R$ – изменение электрического сопротивления

GF – калибровочный коэффициент (деформационная чувствительность)

QF – тензочувствительность, Па⁻¹

ΘF – относительная тензочувствительность

ε – относительная деформация, %

λ – степень удлинения

σ – механическое напряжение, Па

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чмутин, И.А. Электропроводящие полимерные композиты: структура, контактные явления, анизотропия / И.А. Чмутин, С.В. Летягин, В.Г. Шевченко, А.Т. Пономаренко // Высокомолекулярные соединения. – 1994. – Т. 36. – № 4. – С. 699–713.
2. Сажин, Б.И. Электрические свойства полимеров / А.М. Лобанов, О.С. Романовская и др., под ред. Б.И. Сажина. // 3-е изд. – Ленинград, 1986. – 224 с.
3. Пат. 102167859, CN. Low-resistivity polymer positive temperature coefficient material and preparation method thereof. Заявители He J., Chen X., Wang X., Sun S., Deng J. et al. 20.01.2011; 31.08.2011. – р. 5.
4. Пат. 2008039575 US. Improved thermal conductive polymeric PTC compositions. Заявитель Мерсх F.P.M. EP 2049586 B1 20180103 (EN) 03.08.2007; 14.02.2008
5. Пат. 101217066 CN. A layered polymer matrix PTC material and preparation method. Заявители Li J., Xu S., Guo S., Wen M. et al. 21.01.2008; 09.07.2008.
6. Пат. 2005064090 JP. Polymer PTC element and its producing processю Заявители Yuichi H., Katsumi S. 08.08.2003; 10.03.2005.
7. Пат. 1528817 CN. Polyolefin/carbon black PTC conductive compositematerial and preparing method thereof. Заявители He Q., Chang A., Xu X. 30.09.2003; 15.09.2004.
8. Пат. 6620343 US. PTC conductive composition containing a low molecular weight polyethylene processing aid. Заявители Blok E.J. West J.A. 19.03.2002; 16.09.2003; 524/495, 496; 338/22 R, 225 D.
9. Schwartz, M.M. Encyclopedia of Smart Materials. Hoboken / Schwartz M.M. // John Wiley & Sons, Inc., –2002. – p.1176.

10. Falconi, C. Systematic design of micro-resistors for temperature control by quasi-simultaneous heating and temperature sensing / Falconi C. // *Sensor. Actuator.* – 2013. – V. 179. – P. 336-346.
11. Пат. 201110000283 CN 102093619A Method for preparing positive temperature coefficient (PTC) conducting material by compounding polyaniline/carbon black/polyethylene. Заявители Shaojin J., Zhen L., Pingkai J., Zhengang D. 2011-01-04; – 2011-06-15.
12. Lukasika, A. Relaxation of stresses in polystyrene-carbon microcomposite resistive layers / A. Lukasika, M. Sibinskib, S. Walczak // *Mater. Sci. Eng. B.* – 2012. – V. 177(15). – P. 1331–1335.
13. Bao, Y. Preparation and properties of carbon black/polymer composites with segregated and double-percolated network structures/ Y. Bao, L. Xu, H. Pang, D.X. Yan, C. Chen, et all. // *J. Mater. Sci.* – 2013. – V. 48(14). – P. 4892–4898.
14. Martinez, F. Polymer-based self-standing flexible strain sensor / F. Martinez, G. Obieta, I. Uribe, T. Sikora, E. Ochoteco // *J. Sensors.* – 2010. – Article ID 659571. – P. 1–5.
15. De Focatiis, D.S.A. Sa'nchez-Valencia A. Roles of prestrain and hysteresis on piezoresistance in conductive elastomers for strain sensor applications / D.S.A. De Focatiis., D. Hull // *Plastics, Rubber and Composites.* – 2012. – V. 41(7). – P. 301–309.
16. Flandin, L. Characterization of the damage in nanocomposite materials by a.c. electrical properties: experiment and simulation / L. Flandin, J. Cavaille, Y. Brechet, R. Dendievel // *J Mater Sci.* – 1999. – V. 34. – P. 1753–1759.
17. Vega, A. Time and temperature dependent piezoresistance of carbon nanofiller/polymer composites under dynamic load / A. Vega, J. Sumfleth, H. Wittich, K. Schulte // *J. Mater. Sci.* – 2012. – V. 47. – P. 2648–2657.
18. Кондратов, А.П. Тензометрические датчики, способные измерять большие циклические деформации, напечатанные на эластичных полимерных

пленках / А.П. Кондратов, В. Якубов, А.А. Волынский // Журнал Международной конфедерации измерений. – 2020, 166, – 1087 с.

19. Guo, L. Textile strain sensors characterization - sensitivity, linearity, stability and hysteresis/ L. Guo, L. Berglin, H. Mattila // Nord. Text. J. – 2010. – V. 2. – P. 51–63.

20. Tognetti, A. De Rossi D. Body segment position reconstruction and posture classification by smart textiles / A. Tognetti, R. Bartalesi, F. Lorussi // Trans. Inst. Meas. Control. – 2007. – V. 29. – P. 215–253.

21. Kalantari, M. A piezoresistive tactile sensor for tissue characterization during catheter-based cardiac surgery / M. Kalantari, M. Ramezanifard, R. Ahmadi, J. Dargahi, J. Kovacs // Int. J. Med. Robot. Comput. Assist. Surg. – 2011. – V. – P. 431–440.

22. Giorgino, T. Quaglini S. Sensor evaluation for wearable strain gauges in neurological rehabilitation / T. Giorgino, P. Tormene, F. Lorussi, D. De Rossi // IEEE Trans. Neural Syst. Rehabil. Eng. – 2009. – V. 17. – P. 409–415.

23. De Rossi, D. Wearable technology for biomechanics: e-textile or micromechanical sensors / D. De Rossi, P.H. Veltink // IEEE Eng. Med. Biol. Mag. – 2010. – V. 29. – P. 37–43.

24. Coyle, S. Smart nanotextiles: a review of materials and applications / S. Coyle, Y.Z. Wu, K.T. Lau, D. De Rossi, G. Wallace, D. Diamond // MRS Bull. – 2007. – V. 32. – P. 434–442.

25. Bartalesi, R. Wearable monitoring of lumbar spine curvature by inertial and e-textile sensory fusion / R. Bartalesi, F. Lorussi, D. De Rossi, M. Tesconi, A. Tognetti // Proc. 32nd Annual Int. Conf. of IEEE Engineering in Medicine and Biology Society, August- September. – 2010, – Buenos Aires. – Argentina, IEEE EMBC. – P. 6373–6376.

26. Hatami, K. Sensor-Enabled Geosynthetics: Use of Conducting Carbon Networks as Geosynthetic Sensors/ K. Hatami, B.P. Grady, M.C. Ulmer // *Geotch. Geoenv. Eng.* – 2009. – V. 135. – P. 863–874.
27. Hatami, K. Numerical Model for Reinforced Soil Segmental Walls under Surcharge Loading / K. Hatami, R.J. Bathurst // *J. Geotch. Geoenv. Eng.* – 2006. – V. 132. – P. 673–684.
28. Пат. 4575620 US Yamamoto S. Flexible heating wire. Заявители Ishii K., Kishimoto Y. 11.05.1984; – 11.03.1986.
29. Пат. 1396/MAS/1997 IN Heating cable. Заявители Janvrin A.K., Osterbout F. 25.06.1997; – 05.08.2005.
30. Park, E.S. Resistivity and Thermal Reproducibility of High-Density Polyethylene Heaters Filled With Carbon Black / E.S. Park // *Macromol. Mater. Eng.* – 2006. – V. 291. – P. 690–696.
31. Wang, J. Structure and Applications of CB/Crystal Fluoride Resin Alloy in Self-Regulated Heating Cables/ J. Wang, W. Guo, S. Cheng, Z. Zhang // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2003. – V. 88. – P. 2664–2669.
32. Jong, Y.S. Effects of Thermal Aging on Morphology, Resistivity, and Thermal Properties of Extruded High-Density Polyethylene/Carbon Black Heating Elements / Y.S. Jong, S.H. Han, E.S. Park // *Polym. Comp.* – 2011. – V. 32(7). – P. 1049–1061.
33. Lee, G.J. Effect of crosslinking on the positive temperature coefficient stability of carbon black-filled HDPE/ethylene-ethylacrylate copolymer blend system / G.J. Lee, M.G. Han, S.Ch. Chung, K.D. Suh, S.S. Im // *Polym. Eng. Sci.* – 2002. – V. 42(8). – P. 1740–1747.
34. Пат. 07296818 JP Polymer solid electrolyte fuel cell electrode and joint of same with polymer solid electrolyte. Заявитель Hiroshi T. 22.04.1994; – 10.11.1995.
35. Пат. 2011215278 US Improved semiconducting composition. Заявитель Easter M.R. 05.05.2010; – 08.09.2011.

36. Tong, X.C. Advanced materials and design for electromagnetic interference shielding. / X.C. Tong // Boca Raton: CRC Press. – 2009. – P. 324.
37. Zhang, W. Carbon based conductive polymer composites / W. Zhang, A.A. Dehghani-Sanij, R.S. Blackburn. // J. Mater. Sci. – 2007. – V. 42. – P. 3408–3418.
38. Fang, Y. Improved stability of volume resistivity in carbon black/ethylene-vinyl acetate copolymer composites by employing multi-walled carbon nanotubes as second filler / Y. Fang, J. Zhao, J.W. Zha, D.R. Wang, Z.M. Dang // Polymer. – 2012. – V. 53(21). – P. 4871–4878.
39. Norman, R.H. Conductive rubbers and plastics. / R.H. Norman // Amsterdam Elsevier Publishing Company Ltd. – 1970. – P. 277.
40. Пат. 101633788 CN Polymer-matrix positive temperature coefficient thermistor composite material and preparation method thereof. Заявители X. Lin, Q. Liu, Q. Gong 22.07.2008; – 27.01.2010.
41. Пат. 2006049385 US PTC material and method for producing same, and circuit protection part using such PTC material and method for manufacturing same. Заявитель Tanaka H., Morimoto K. 25.04.2005; – 09.03.2006.
42. Rahaman, M. Control of the temperature coefficient of the DC resistivity in polymer-based composites / M. Rahaman, T.K. Chaki, D. Khastgir // J. Mater. Sci. – 2013. – V. 48(21). – P. 7466–7475.
43. Пат. 20060108566 Conductive composition exhibiting PTC behavior and over-current protection device using the same. Заявители Y.C. Ma, T.C. Tsai, K.H. Chen 04.11.2005; – 25.05.2006.
44. Пат. 2006089448 US Over-current protection device. Пат. S.C. Wang, E.T. Yang 27.09.2005; – 27.04.2006.
45. Пат. 20050114005 KR Composition materials for current control heating resistor having elasticity and method for manufacturing ptc having elasticity. Заявители Jeong M.W. 31.05.2004; – 05.12.2005.
46. Пат. 7701322 US Surface-mounted over-current protection device. Заявители Wang S.C., Chu F.H. 03.07.2006; – 20.04.2010.

47. Пат. 6228287 US Surface-mounted over-current protection device. Заявители Wang S.C., Chu F.H. 17.09.1999; – 08.05.2001.
48. Donnet, J.B. Carbon Black / J.B. Donnet, R.C. Bansal, and M.J. Wang // Science and Technology, – New York: Marcel Dekker Inc. – 1993. – P. 461.
49. Beaucage, G. Morphology of Polyethylene-Carbon Black Composites / G. Beaucage, S. Rane, D.W. Schaefer, G. Long, D. Fischer // J. Polym. Sci. B. – 1999. – V. 37. – P. 1105–1119.
50. Harun, F.K. Carbon black polymer composite gas sensor for electronic nose / F.K. Harun, A.M. Jumadi, N.H. Mahmood // Int. J. Sci. Eng. Res. – 2011. – V. 2(11). – P. 1–7.
51. Пат. RU G01N 27/40 Электропроводящая композиционная полимерная мембрана. Ельяшевич Г.К., Полоцкая Г.А., Козлов А.Г., Господинова Н.П. Заяв. Ельяшевич Г.К. 01.10.1997. – 20.08.2000.
52. Weerakoon, K.A. A chemical switch for detecting insect infestation / K.A. Weerakoon, B.A. Chin // Pest Manag. Sci. – 2012. – V. 68(6). – P. 906–913.
53. Chen, J. Novel gas sensor from polymer-grafted carbon black: Vapor response of electric resistance of conducting composites prepared from polymer (ethylene-block-ethylene oxide)-grafted carbon black / J. Chen, N. Tsubokawa // J. Appl. Polym. Sci. – 2000. – V. 77(11). – P. 2437–2447.
54. Kondratov, A.P. Recording, storage, and reproduction of information on polyvinyl chloride films using shape memory effects / A.P. Kondratov, E.P Cherkasov, A.A Volinsky // Polymers, – 2021, – 13(11). – P. 1802.
55. Gu, V.E. Structure and Properties of Conducting Polymer Composites / V.E. Gu // VSB BV, Utrecht, – 1996.
56. Bujard, P. Thermal conductivity of a chain of particles in close contact in a matrix of epoxy resin, in Thermal Conductivity /P. Bujard, K. Munk and G. Kuehnlein //Technomic Publishing Co. Inc., Lancaster, – 1994.

57. Lin, J. A novolac epoxy resin modified polyurethane acylates polymer grafted network with enhanced thermal and mechanical properties. / J. Lin, X. Wu, C. Zheng, P. Zhang, Q. Li, W. Wang, Z. Yang // J Polym Res. – 2014. – 21. – P. 435
58. Dong, Q. Studies on the morphology and the thermal properties of high-density polyethylene filled with graphite / Q. Dong, Q. Zheng, & M. Zhang, // J Mater Sci 41, – 2006. – P. 3175–3178.
59. Cannon, S. L., Hard-elastic fibers. A review of a novel state for crystalline polymers / S. L. Cannon, G. B. McKenna, W. O. Statton // J. Polymer Sci. – 1976. – 11. – P. 209.
60. Ren, W. // Colloid Polym. Sci. – 1992. – 270. – P. 943.
61. Zhang, W. Paper-supported WS₂ / F. Riccardo., Q. Zhao., F. Carrascoso. Strain Gauges // Preprints. – 2021. – P. 20210–70021.
62. Leseman, Z.C. Design of the Microscale Optomechanical Load Cell for Micro-Nanostructured Materials Testing Applications // Арабский научный журнал. – 2021. – 10. – P. 13369.
63. Казармщиков, И.Т. Производство металлических конструкционных материалов: Учебное пособие. Оренбург: ГОУ ОГУ, 2004. – 247. – 1324 с.
64. Сборник материалов. Дизайн, технологии и инновации в текстильной и легкой промышленности (ИННОВАЦИИ-2018): Международной научнотехнической конференции. Часть 2. – М.: ФГБОУ ВО «РГУ им. А.Н. Косыгина». – 2018. – 282. – P. 129-130.
65. Абдусаттаров, Ш.Ш. Исследование возможности использования электропроводящей ткани в обогреваемой спецобуви. – URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/issledovanie-vozmozhnosti-ispolzovaniyaelektroprovodyashej-tkani-v-obogrevaemoj-spetsobuvi>. (дата обращения: 12.04.2018. 2)
66. Левит, Р.М. Электропроводящие химические волокна. – М.: Химия, 1986. – 200 с.

67. Замостоцкий, Е.Г., Коган А.Г. Комбинированные электропроводящие нити. Монография. – Витебск.: ВГТУ, 2012. – 169 с.
68. Замостоцкий, Е.Г. Теоретическое определение прочности комбинированной электропроводящей пряжи большой линейной плотности для ковровых изделий / О. Е. Гаврилова // Химические волокна, 2010. – №6. – С. 34–38.
69. Joshi, A. Carbon nanostructure composite for electromagnetic interference shielding. / A. Joshi, S. Datar // *Pramana - J Phys*/ – 2015. – 84, – P. 1099–1116.
70. J.B. Donnet and A. Voet, *Carbon Black: Physics, Chemistry and Elastomer Reinforcement*, Marcel Dekker Inc., New York, 1976.
71. Manson, J.A. / J.A. Manson, L.H. Sperling // *Polymer Blends and Composites*, Plenum Press, NY, – 1976.
72. Zhang, W. Carbon based conductive polymer composites. / W. Zhang, A.A. Dehghani-Sanij, R.S., // *J Mater Sci* 42, –2007.– P. 3408–3418.
73. Kozlowski, M. Electrically conductive structured polymer blends. / M. Kozlowski. // *Polym. Networks Blends*, – 1995. – V. 5, – P. 163–172.
74. Narkis, M., New injection moldable electrostatic dissipative (ESD) composites based on very low carbon black loadings / M. Narkis and A. Vaxman // *J. Appl. Polym. Sci.*, – 1984. – 29, – P. 1639–1652.
75. Xu, C. Morphology and electric conductivity of cross-linked polyethylene–carbon black blends prepared by gelation/ crystallization from solutions. / C. Xu, Y. Bin, Y. Agari, et al // *Colloid Polym Sci.* –1998. – **276**. –P. 669–679.
76. Flandin, L. Interrelationships between electrical and mechanical properties of a carbon black-filled ethylene–octene elastomer/ L. Flandin, A. Hiltner and E. Baer // *Polymer*. – 2001. – 42. –P. 827–838.
77. Omastova, M. Thermal ageing of conducting polymeric composites./ M. Omastova, S. Podhradská, J. Prokes, I. Janigova, J. Stejskal // *Polym. Degrad. Stab.*, – 2003. – 82(2), – P. 251–256.

78. Kassim, E. Prediction of the DC electrical conductivity of carbon black filled polymer composites./ E. Kassim, S.A., Achour, M.E., Costa, L.C. et al. // Polym. Bull. – 2015. – **72**, – P. 2561–2571.
79. Kubat, J. New conductive polymeric systems, / J. Kubat, R. Kuzel., I. Krivka, P. Bengtsson, J. Prokes, O. Stefan O, //Synth. Met. – 1993. – 54, – P.187–194.
80. Марков, В. А. Электропроводящие полимерные композиты с повышенным положительным температурным коэффициентом электрического сопротивления для саморегулирующихся нагревателей: дисс.... канд. тех. наук: 05.17.06 / В. А. Марков. – М., – 2014. – С. 7 -10.
81. Tillman, E.S. N.S. Lewis, //Sensors Actuat: B-Chem., – 2003. – 96(1–2), – P. 329–342.
82. Das, N.C. Effect of processing parameters, applied pressure and temperature on the electrical resistivity of rubber-based conductive composite / N.C. Das, T.K. Chaki and D. Khastgir // Carbon. – 2002. – 40(6). – P. 807–816.
83. Марков, А.В. Влияние релаксационных процессов при деформировании на электрическое сопротивление полипропиленовых композитов с техническим углеродом. / А.В. Марков, К.С. Тарасова, В.А. Марков // Тонкие химические технологии. – 2021. – 16(4). – С. 345 - 351.
84. Pantea, D. Electrical Conductivity of Conductive Carbon Blacks: Influence of Surface Chemistry and Topology / D. Pantea, H. Darmstadt, S. Kaliaguine, Ch. Roy, Electrical // Appl. Surf. Sci., – 2003. – 217(1–4), – P. 181–193.
85. Patrick, J.W. Active carbon : by R. C. Bansal, J.-B. Donnet and F. Stoeckli; published by Marcel Dekker, New York and Basel / J.W. Patrick// The Chemical Engineering Journal. pp. U.S.– 1989. – 40 (3). – P. 196-197.
86. Donnet, J.B. Carbon Black Science and Technology. / J.B. Donnet, R.C. Bansal and M.J. Wang// Marcel Dekker, Inc., New York, 1993. – P. 2-10.
87. Gurrappa, I. Thermal barrier coatings for enhanced efficiency of gas turbine engines / I. Gurrappa, A. Sambasiva // Rao Surf. Coat. Tech. – 2006. – 201(6). – P. 3016-3029.

88. Youngs, I. J. Dielectric Relaxation in Metal-Coated Particles: the Dramatic Role of Nano-Scale Coatings/ I. J. Youngs N. Bowler K. P. Lymer and S. Hussain // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2005. – V. 38 – P. 188-201.
89. Agoudjil, B. Correlation between transport properties of Ethylene Vinyl Acetate/glass, silver-coated glass spheres composites. / B. Agoudjil, L. Ibos. J.C. Majeste, Y. Candau and Ye.P. Mamunya, // *Compos. Part A-Appl S.* – 2008. –39. – P. 342–351.
90. Katz, H. S. Handbook of Fillers for Plastic / H. S. Katz, J. V. Milewski// Van Nostrand Reinhold, New York, – 1987.
91. Kim, H.C. Improvement of the thermal stability of silver metallization/ H.C. Kim and T.L. Alford // *J. Appl. Phys.* – 2003. – 94(8). – P. 5393–5395.
92. Hussainova, I. Electroconductive composite of zirconia and hybrid graphene/alumina nanofibers / I. Hussainova, M. Drozdova, D. Pérez-Coll, F. Rubio-Marcos, J. A. Soares, M. I. A. Rodríguez // *Journal of the European Ceramic Society.* – 2017. – V. 37. – 12. – P. 3713-3719.
93. Cecen, V. Electrical, mechanical and adhesive properties of ethylene-vinylacetate copolymer (EVA) filled with wollastonite fibers coated by silver / V. Cecen, A. Boudenne, L. Ibos, I. Novak, Z. Nogellova, J. Prokes, I. Krupa, // *Eur. Polym. J.* – 2008. – 44. – P. 3827–3834.
94. Wypych, G. Handbook of Fillers / G. Wypych // 2nd Edition, William Andrew. – 1999. – 15. – p. 910.
95. Herold, A. Exfoliation of Graphite Intercalation Compounds: Classification and Discussion of the Processes from New Experimental Data Relative to Graphite Acid Compounds / A. Herold, D. Petitjean, G. Furdin, M. Klatt // *Mater. Sci. Forum.* – 1994. – V.152–153. – P. 281–288.
96. Celzard, A. Modelling of exfoliated graphiteProg. / A. Celzard, J.F. Mareche, G. Furdin, // *Mater. Sci.* – 2005. – 50. – P. 93–179.

97. Технические характеристики SGL Carbon Group. –URL: <https://matweb.com/search/GetMatlsByManufacturer.aspx?manID=330> (дата обращения 20.04.2022).
98. Malinauskas, A. Chemical Deposition of Conducting Polymers. / A. Malinauskas // Polymer. – 2001. – V. 42. – 9. – P. 3957-3972.
99. Skotheim, T.A. Handbook of Conducting Polymers Marcel / T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer and J. R. Reynolds // Dekker. – New York. – 1998.
100. Yeng, M. Polymer Nanocomposites, / M. Yeng. Y.-W. Mai, Z.-Z. Yu (Eds), // CRC Press. – New York. – 2006. – p. 560.
101. Yasmin, A. Processing of Expanded Graphite Reinforced Polymer Nanocomposites. / A.mYasmin, J.J. Luo, M.I. Daniel // Composites Science and Technology. – 2006. – 66. – P. 1179-1186.
102. Chen, G. Preparation of Polystyrene/Graphite Nanosheet / G. Chen, C. Wu, W. Weng, D. Wu and W. Yan // Composite Polymer. – 2003. –44. – P. 1781–1784.
103. Hsu, P. Mechanical properties of graphene nanosheets/polypropylene composites / P. Hsu, S. Chenm, I. Tsai // AIP Conference Proceedings. – 2015. – V.1653. – P. 020045.
104. Марченко, Е.С. Физическая структура конденсированного состояния и фазовый состав покрытия, синтезированного из слоистого материала Ti–Ni–Ti на подложке TiNi. / Марченко Е.С., Ясенчук Ю.Ф., Гюнтер С.В., Байгонакова Г.А., Кокорев О.В., Шишелова А.А., Фатюшина О.А. Российский физический журнал. – 2020. – 62, – P. 1789-1793.
105. Xu, C. Morphology and electric conductivity of cross-linked polyethylene–carbon black blends prepared by gelation/ crystallization from solutions / Bin, Y., Agari, Y. et al. // Colloid and Polymer Science. – 1998. – 276. – P. 669–679.
106. Моногенов, А.Н. Влияние размерного фактора на прочностные и пластические свойства, эффект памяти формы и сверхупругость тонких нитей на основе TiNi / А.Н. Моногенов, В.Е. Гюнтер, С.Г. Аникеев, Е.С. Марченко, В.Н.

Ходоренко, М.Ю. Фатюшин //Российская металлургия. – 2020. – Т. 2020, – 10. – С. 1116 - 1121.

107. Hernandez, Y. High-Yield Production of Graphene by Liquid-Phase Exfoliation of Graphite /Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F.M. Blighe, Z.Y. Sun, S. De, I.T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, et al // Nature Nanotechnology Nat. Nanotechnol. – 2008. – 3(9). – P. 563–568.

108. Andersson, O.E. Structure and electronic properties of graphite nanoparticles/ O.E. Andersson, B.L.V. Prasad, H. Sato, T. Enoki, Y. Hishiyama, Y. Kaburagi, M. Yoshikawa and S. Bandow // Phys. Rev. B, – 1998. – 58. – P. 16387 – 16395.

109. Yazdani, B. Graphene and carbon nanotube (GNT)-reinforced alumina nanocomposites / B. Yazdani, Y. Xia, I. Ahmadr, Y. Zhu. // Journal of the European Ceramic Society. – 2014. – 35. – P. 179-186.

110. Ebbesen, T.W. Carbon Nanotubes: Preparation and Properties. /T.W. Ebbesen // CRC Press, Boca Raton, FL, – 1997. – p. 304.

111. Robert A. Bell First-Principles Conductance Between Carbon Nanotubes / A. Robert // book series Springer Theses. – 2015. – p. 641

112. Беляков, А.В. Углеродные нанотрубки для синтеза керамоматричного композита (очистка, диспергация, модификация поверхности) / Беляков А.В. // Новые огнеупоры. – 2019. – 2. – С. 30-39.

113. Popov, V.N. Carbon Nanotubes: Properties and Application Mat. / V.N. Popov //Sci. Eng.: R: Reports. – 2004. – 43. – 3. – P. 61–102.

114. Shin, D.H. High performance field emission of carbon nanotube film emitters with a triangular shape / D.H. Shin K.N. Yun S.-G. Jeon J.-I. Kim Y. Saito W.I. Milne et al // Carbon. – 2015. vol. – 89. – P. 404-410.

115. Heer, W.A. A Carbon Nanotube Field-Emission Electron Source / W.A. de Heer, A. Chatelain and D. Ugarte// Science. – 1995. –270. – P. 1179–1180,

116. Collins, P.G. Nanotube Nanodevice / P.G. Collins, A. Zettl, H. Bando, A. Thess and R.E. Smalley // Science. – 1997. – 278. – P. 100–103.

117. Wagner, H.D. Stress-induced fragmentation of multiwall carbon nanotubes in a polymer matrix. / H.D. Wagner, O. Lourie, Y. Feldman and R. Tenne, Feldman Y, Tenne R. // *Appl. Phys. Lett.* – 1998. – 72, – P. 188–190 .
118. Krupa, I. Electrically conductive polymer composites and nanocomposites / I. Krupa, Prokes, I. Krivka, Z. Spitalsky. // *P. Systems.* – 2011. – P. 425 – 477.
119. Calvert, P.D. A recipe for strength. / P.D. Calvert // Nature Publishing Group UK. – 1999. – 399. – P. 210–211.
120. Curran, S.A. A Composite from Poly(m-phenylenevinylene-co-2,5-dioctoxy-p-phenylenevinylene) and Carbon Nanotubes: A Novel Material for Molecular Optoelectronics / S.A. Curran, P.M. Ajavan, W.J. Blau, D.L. Carroll, J.N. Coleman, A.B. Dalton, A.P. Davey, A. Drury, B. McCarthy, S. Maier and A. Strevens, // *Adv. Mater.* – 1998. – 10. – P. 1091–1093.
121. Bower, C. Intercalation and partial exfoliation of single-walled carbon nanotubes by nitric acid / C. Bower, A. Kleinhammes, Y. Wu and O. Zhou // *Chem. Phys. Lett.* – 1998. – 288. – P. 481–486.
122. Волинский, А. Л. Залечивание межфазной поверхности в полимерных системах / А. Л. Волинский, Н. Ф. Бакеев // *Высокомолекулярные соединения.* – 2009. – Т. 51, – 10. – С. 1783-1816.
123. В. М. Сутягин, О. С. Кукурина, В. Г. Бондалетов Основные свойства полимеров: учебное пособие / В. М. Сутягин, О. С. Кукурина., В. Г. Бондалетов. // Издательство Томского политехнического университета. – Томск. – 2010.– С.90.
124. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. – М.: Научный мир, 2007. – 142-148 с.
125. Kondratov, A.P. Mullins effect in polymer large deformation strain gauges./ A.P. Kondratov, A.V. Lozitskaya, V.N. Samokhin, A. A. Volinsky // *J Polym Res.* – 2023. – 30, – 36.
126. Ребиндер П.А. О влиянии изменений поверхностной энергии на спайность, твердость и другие свойства кристаллов. // “VI съезд русских физиков”. – М.: ОГИЗ, 1928. – С.29

127. Малкин А.И. Закономерности и механизмы эффекта Ребиндера / Коллоидный журнал. – 2012, – Т. 74, – № 2, – С. 239-256.
128. Волынский А.Л., Эффект Ребиндера в полимерах. //Физика природы. – 2006. – №11. – С. 11-19.
129. I. Mayergoyz, Mathematical models of hysteresis. // IEEE Transactions on Magnetics. – 1986. – 22. – 5. – P. 603 – 608.
130. Ахумов Е. И. Курс химии. В 2 частях. Часть 1. Общетеоретическая Е. И. Ахумов, Г. А. Дмитриев, В. А. Киреев. //Высшая школа. – 1967. – 403 с.
131. Бронштейн И.Н., Семендяев К.А. Справочник по математике для инженеров и учащихся втузов 13-е изд., исправл. — М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1986 + 1964. — 544 с.
132. Полиэфирные ткани саржевого плетения. – URL: <https://textile.ru/products/speccloth/zoz/> (дата обращения 04.10.2018).
133. Термоогнестойкие и огнезащитные ткани. – URL: <https://sp-polimer.com/tkan-dlja-specodezhdi/termoognestojkie-i-ognezashhitnie-tkani/tkan-ognestojkaja---10208R> (дата обращения 15.11.2018).
134. Оптический и цифровой микроскопы. – URL: <https://club-dns--shop.ru.turbopages.org/club.dns-shop.ru> (дата обращения 21.05.2021).
135. Пат. RU (11) 2 762 026(13) С1 Способ изготовления гибкого датчика деформации. Заявители Лозицкая А.В., Кондратов А.П. Заявлено 10.02.2021; Опубликовано 14.12.2021. – Бюл. № 35. – 11 с.
136. Атомно - силовой микроскоп. – URL: <https://www.ntmdt-si.ru/products/atomic-force-microscopes> (дата обращения 18.11.2021).
137. ГОСТ 14236-81 Государственный стандарт союза ССР. Пленки полимерные. Метод испытания на растяжение [Электронный ресурс]: М.: ИПК Издательство стандартов, 1981. –10 с.
138. ГОСТ 28840-90 Межгосударственный стандарт. Машины для испытания материалов на растяжение, сжатие и изгиб [Электронный ресурс]: М.: ИПК Издательство стандартов, 1990. – 8с.

139. Измерительные приборы, разрывная машина. – URL: http://granat-e.ru/pm50_razryv.html (дата обращения 02.09.2018).
140. Синхронные термоанализаторы (TGA/DSC 3+). – URL: http://www.mt.com/ru/ru/home/products/Laboratory_Analytics_Browse/TA_Family_Browse/ta-instruments/thermal-analysis-system-TGA-DSC-3-plus.html (дата обращения 02.09.2018).
141. Анализатор размеров частиц Микросайзер 201. – URL: <https://microsizer.ru> (дата обращения 15.10.2018).
142. Прошкин, С.С. Физика. Измерение сопротивлений при помощи моста Уитстона: Методические указания к лабораторной работе для студентов всех специальностей. / С.С. Прошкин, В.В. Фицак, М.О. Силиванов. // Санкт-Петербургский горный университет. – СПб, 2020. – 23 с.
143. Dong, J. Ultra-stretchable and superhydrophobic textile-based bioelectrodes for robust self-cleaning and personal health monitoring. / J.Dong, D. Wang, Y. Peng, C. Zhang, F. Lai, G. He, P. Ma, W.Dong, Y. Huang, I. P. Parkin, T. Liu // Nano Energy, – 2022, – 97, – P. 107160.
144. Hu, Y. A low-cost, printable, and stretchable strain sensor based on highly conductive elastic composites with tunable sensitivity for human motion monitoring. / Y. Hu, T. Zhao, P. Zhu, Y. Zhang, X. Liang, R. Sun, C.-P.Wong // Nano Res. – 2018, – 11, – P. 1938–1955.
145. Манин, В. Н. Структурное разрыхление аморфно-кристаллических полимеров при деформации в жидкой среде. / В.Н. Манин, А.П. Кондратов, Ю.С. Косарев // Доклады АН СССР. – 1980, – 246, – С.653.
146. Кондратов, А. П. Структурное капсулирование жидкостей в пленках из сополимеров трифторхлорэтилена с винилденфторидом. / А.П. Кондратов, В.Н. Манин А.Н. Громов, Е.М. Клендо // Высокомолекулярные соединения. – 1983, – Т. 25, – № 3, – С. 202.
147. Юров, А. А. Движущие силы процесса развития дефектности кристаллических полимеров при вытяжке в жидкости. / А. А. Юров, А. П.

Кондратов, А.Н. Громов, В.Н. Манин // Доклады АН СССР. – 1988, –Т.302, – №5, – С.1126.

148. Кондратов, А. П. Эффект Патрикеева-Маллинза при трехмерной деформации изделий из латексной резины. / А.П. Кондратов // Каучук и резина. – 2010, – №1, – С.21-25.

149. Лозицкая, А.В, Электропроводящие полимерные композиты на эластичной волокнистой основе / А.В. Лозицкая, А.Н. Утехин, А.П. Кондратов, // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. – 2023, – № 85 (2), – С.252-261.

150. Kondratov, A.P. Electrical conductance of modified carbon-coated fabrics / A.P. Kondratov, A.V. Lozitskaya, V.A. Baranov, V.G. Nazarov // Fibre Chemistry. – 2022. – № 1 (54). – С. 25-29.

151. Лозицкая, А.В. Математическое моделирование деформации слоистых электропроводящих композитов. / А.В. Лозицкая, В.Н. Самохин, А.П. Кондратов // Сборник тезисов XXIX Всероссийской школы-конференции «Математическое моделирование в естественных науках». – 2023. – №1. – С. 210-212.

152. Xu, X. High-Strain Sensors Based on ZnO Nanowire / Polystyrene Hybridized Flexible Films / X. Xu, Y. Longyan, Z. Junwen, D. Tianpeng, L. Yu, C. Zhixiang, R. Yaoguang, H. Hongwei , Z. Jun // J. Adv. Mat. – 2011. –23. 45. – P. 5440-5444.

153. Yazdani, H. Electrical conductivity and mechanical performance of multiwalled CNT-filled polyvinyl chloride composites subjected to tensile load / H. Yazdani, B. E. Smith, K. Hatami // J. Appl. Polym. Sci. – 2016. – 133. – P. 43665.

154. Mattmann, C. Sensor for Measuring Strain in Textile / C. Mattmann, F. Clemens, G. Tröster // Sensors. – 2008. – 8. – P. 3719.

155. Boyko, E. V. The dependence of the graphene electrical resistance on mechanical deformation / E. V. Boyko, I. A. Kostogrud, D. V. Smovzh // J. Phys.: Conf. Ser. – 2020. – P. 1677 012125.

156. Hu, Y. A low-cost, printable, and stretchable strain sensor based on highly conductive elastic composites with tunable sensitivity for human motion monitoring / Y. Hu, P. Zhu, Y. Zhang, X. Liang, R. Sun, C.P. Wong // *J. A Nano Res.* – 2018. – 11. – P. 1938–1955.
157. Ku-Herrera, J. J. Cyclic tension and compression piezoresistivity of carbon nanotube/vinyl ester composites in the elastic and plastic regimes / J. J. Ku-Herrera, F. Aviles // *J. Carbon.* –2012. –50. – P.2592- 2598.
158. Parmar, K. Effect of CNT alignment on the strain sensing capability of carbon nanotube composites / K. Parmar, M. Mahmoodi, C. Park, S. S. Park // *J. Smart Mater. Struct.* –2013. – 22. –P. 075006.
159. Hu, N. Investigation on sensitivity of a polymer/carbon nanotube composite strain sensor / N. Hu, Y. Karube, M. Arai, T. Watanabe, C. Yan, Y. Li, Y. Liu, H. Fukunaga // *J. Carbon.* – 2010. – 48. – P. 680.
160. Pham, G.T. Processing and modeling of conductive thermoplastic/carbon nanotube films for strain sensing / G. T. Pham, Y. B. Park, Z. Liang, C. Zhang, B. Wang // *J. Comp. Part B: Eng.* –2008. – 39. – P. 209-216
161. Park, M. H. Strain-dependent electrical resistance of multi-walled carbon nanotube/polymer composite films / M. Park, H. Kim, J. P. Youngblood // *J. Nanotechnology.* – 2008. – 19. – P. 055705.
162. Yong, L. Highly stretchable and sensitive strain sensor based on graphene elastomer composites with a novel double-interconnected network / L. Shuqi, C. Song, W. Yong, D. Xuchu, L. Lan // *Journal of Materials Chemistry C.* – 2013. – P. 1-3.
163. Huang, J. Effect of mixing on dynamic mechanical properties of ternary blends of carbon black, polypropylene, and ethylene-vinyl acetate copolymers / J. Huang, C. Wu // *International Journal of Polymeric Materials.* – 2002. – 51. – P. 1095-1105.
164. Wang, Y. Electrical properties of graphene nanoplatelets/ultra-high molecular weight polyethylene composites / Y. Wang, J. Yang, S. Zhou // *J Mater Sci: Mater Electron.* –2018. – 29. – P. 91–96.

165. Kim, J., Simple and cost-effective method of highly conductive and elastic carbon nanotube/polydimethylsiloxane composite for wearable electronics / J. Kim, J. Hwang, Y Hwang, // *Sci Rep.* – 2018. – 8. – P. 1375.
166. Lozitskaya, A. V. Application of strain-sensitive graphite layers on fabric / A. V. Lozitskaya, A. P. Kondratov // *Journal of Physics: Conference Series.* –2022. – 2373. –P. 092002.
167. Bashir, T. Stretch sensing properties of conductive knitted structures of PEDOT-coated viscose and polyester yarns / T. Bashir ,M. Ali, N. K. Persson, S. K. Ramamoorthy, M. Skrifvars // *J. Textile Res.* – 2014. – 84. –P. 323.
168. Lee, J. Sustainable direct current powering a triboelectric nanogenerator via a novel asymmetrical design. / J. H. Lee, U. Khan, S. S. Kwak, R. Hinchet, S.-W. Kim // *Energy Environ. Sci.* – 2018. – 11. – P. 2057-2063.
169. Monti, M. Advanced fiber reinforced composites based on nanocomposite matrices / M. Monti, M. Natali, R. Petrucci, J. M. Kenny, L. Torre // *J.Appl. Polym.Sci.* –2011. – 122. – 4. – P. 2829–36.
170. Zieba, J. Electrical and Electronic Textiles Sensors for Breathing Frequency Measurement / J. Zieba, M. Frydrysiak, // *Fibres& Textiles.* – 2006. – 14, – P.43-48.
171. Huang, Y. Prospects and challenges of mini-LED and micro-LED displays / Y. Huang, G. Tan, F. Gou, M. Li // *J. Soc. Inf. Disp.* – 2019. – V. 27. – P. 387-401.
172. Hu, N. Tunneling effect in a polymer/carbon nanotube nanocomposite strain sensor / N. Hu, Y. Karube, C. Yan // *Acta Materialia.* – 2008. – V. 56. – № 13. – P. 2929-2936.
173. Chen, Y. Theoretical estimation on the percolation threshold for polymer matrix composites with hybrid fillers/ Chen Y., Pan F., Wang S., Liu B. // *Composite Structures.* – 2015. – V. 124. – 292-299.
174. Mazaheri, M. Modeling of Effective Electrical Conductivity and Percolation Behavior in Conductive-Polymer Nanocomposites Reinforced with Spherical Carbon Black / M. Mazaheri, J. Payandehpeyman, S. Jamasb // *Appl Compos Mater.* – 2022. – 29. – P. 695-710.

175. Knite, M. Polyisoprene-carbon black nanocomposites as tensile strain and pressure sensor materials / M. Knite, V. Teteris, A. Kiploka, J. Kaupuzs // *Sensor Actuat A.* – 2004. – V. 110. – № 1-3. – P. 142.

176. Kawabe, H. Nondestructive evaluation of crazes and microcracks on polymers by the elastic-wave transfer function method / H. Kawabe, Y. Natsume, Y. Higo // *Journal of materials science.* – 1993. – V. 28. – P. 3197-3204.

177. Zou, F.Y. Study on the Sensing Property of Carbon-Coated Filaments / F.Y. Zou, Y.H. Xu, H. Chen, L. Ye // *Advanced Materials Research.* – 2011. – V. 287. – P. 2911-2915.

178. Андрианова, Г.П. Технология переработки пластических масс и эластомеров в производстве полимерных пленочных материалов и искусственной кожи. Технология переработки пластических масс и эластомеров / Г. П. Андрианова, К. А. Полякова, Ю. С. Матвеев ; под ред. Г. П. Андриановой. – 3-е изд., перераб. и доп. – Москва: Колос, 2008. – 367 с.

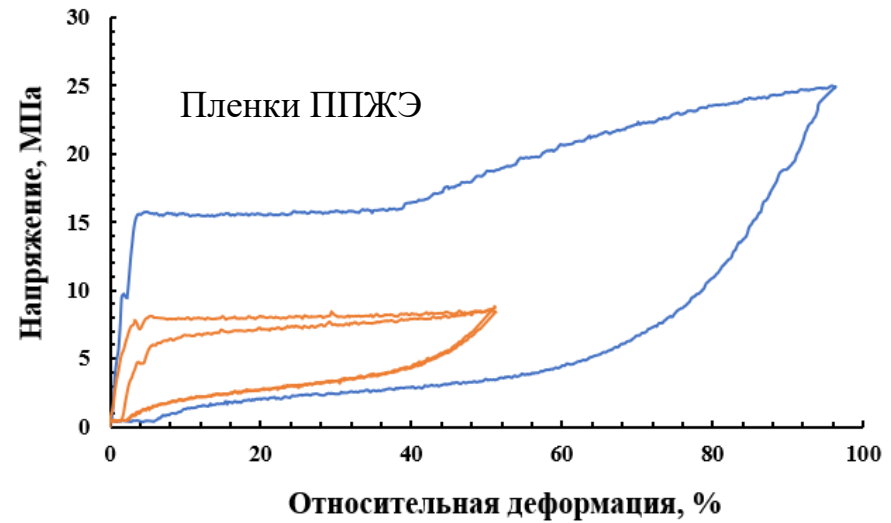
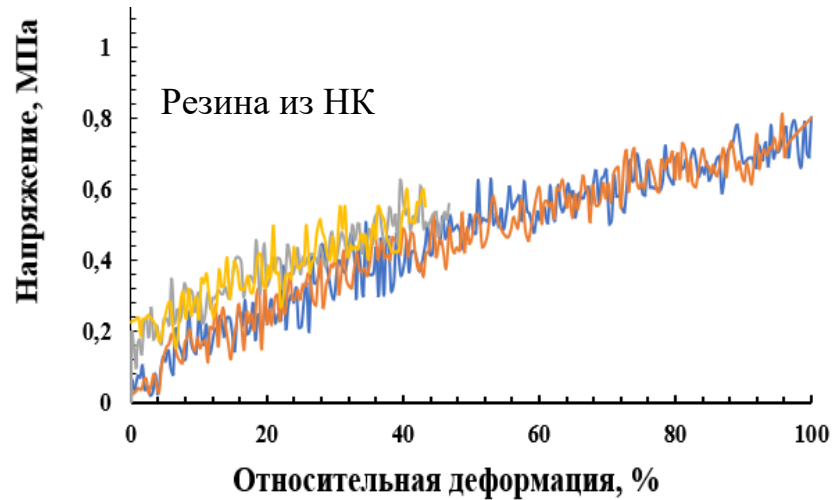
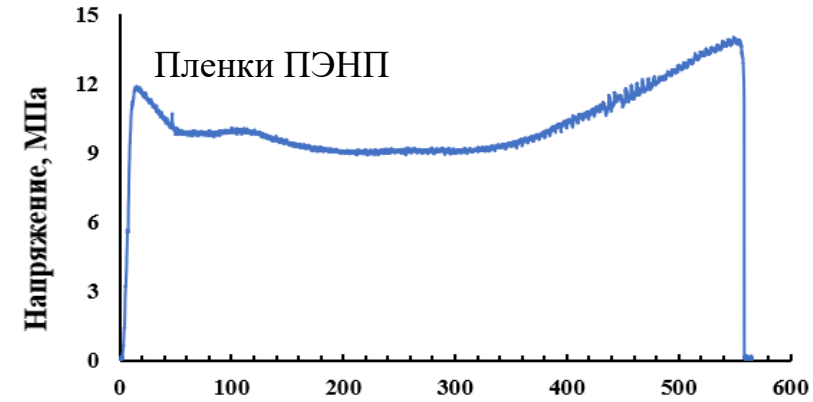
179. Liu, Y. Lab-on-Skin: A Review of Flexible and Stretchable Electronics for Wearable Health Monitoring / Y. Liu, M. Pharr, G.A. Salvatore // *ACS Nano.* – 2017. – V. 11 – № 10. – P. 9614–9635.

180. Gunter, S.V. Portable Universal Tensile Testing Machine for Studying Mechanical Properties of Superelastic Biomaterials / S.V. Gunter, E.S. Marchenko, Y.F. Yasenchuk, G.A. Baigonakova, A.A. Volinsky // *Engineering Research Express.* – 2021. – Vol. 3(4) 045055. – P. 1-8.

181. Ельяшевич, Г. К. Изменение структуры и механических свойств жесткоэластических и пористых пленок полипропилена при отжиге и ориентации / Г.К. Ельяшевич, И.С. Курындин, В.К. Лаврентьев, Е. Н. Попова, V.Вukošek // *Физика твердого тела.* – 2018. – Т. 60 (10). – С. 1975–1981.

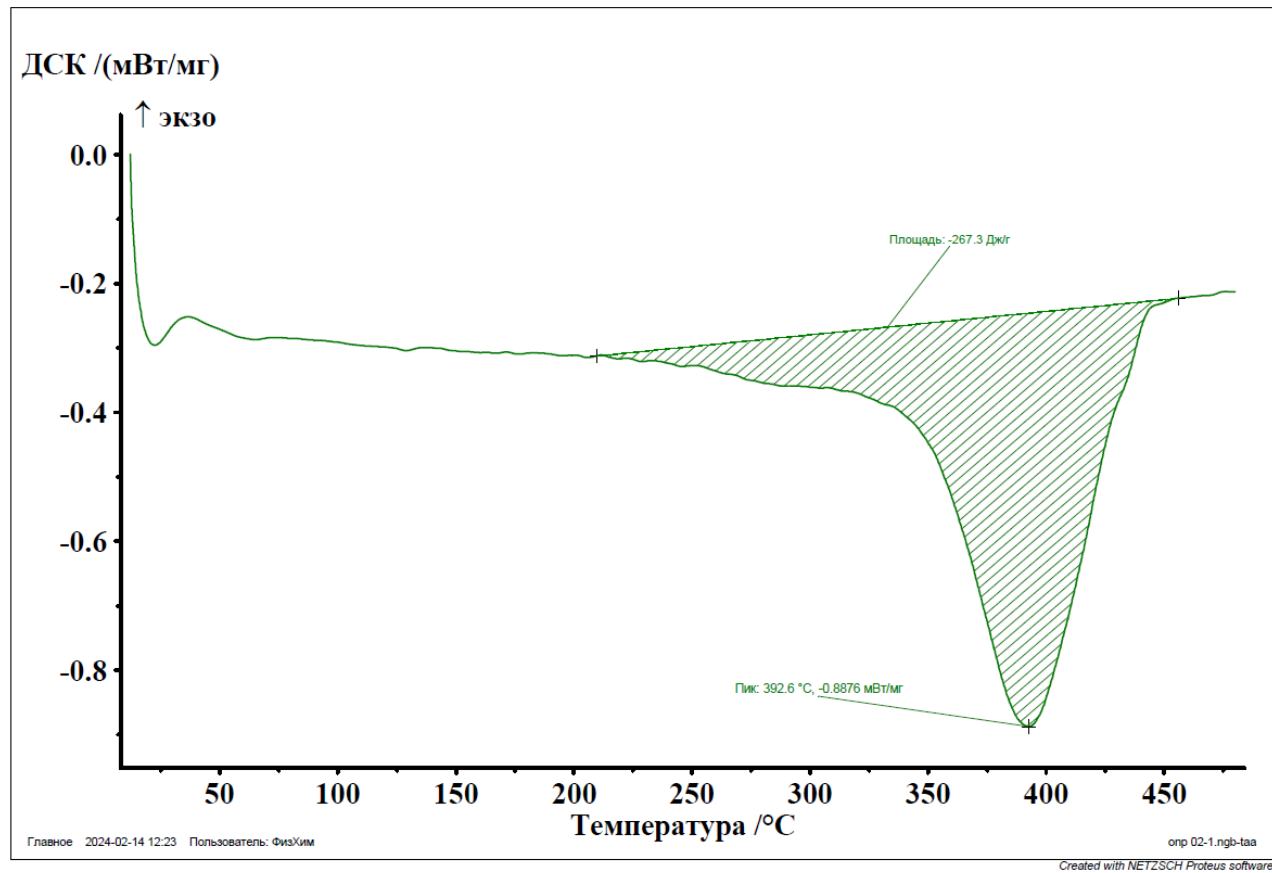
ПРИЛОЖЕНИЯ

Диаграммы растяжения и сокращения пленок и резины на разрывной машине «Inston 5969»



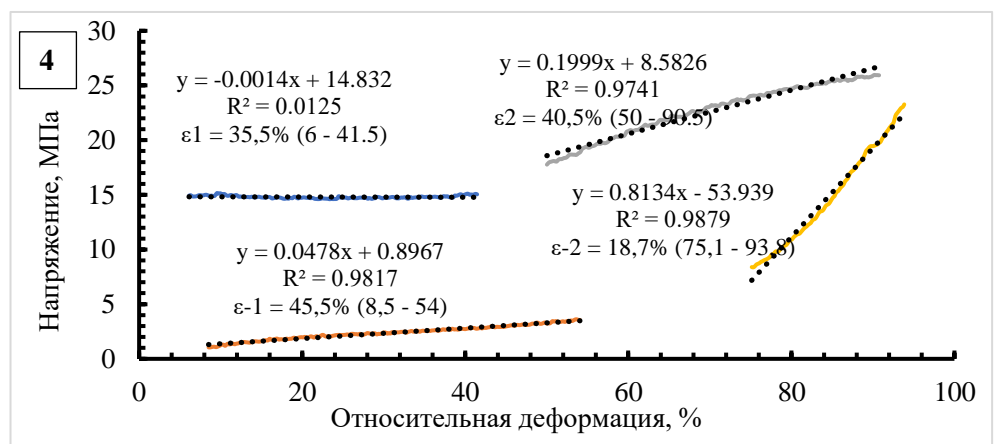
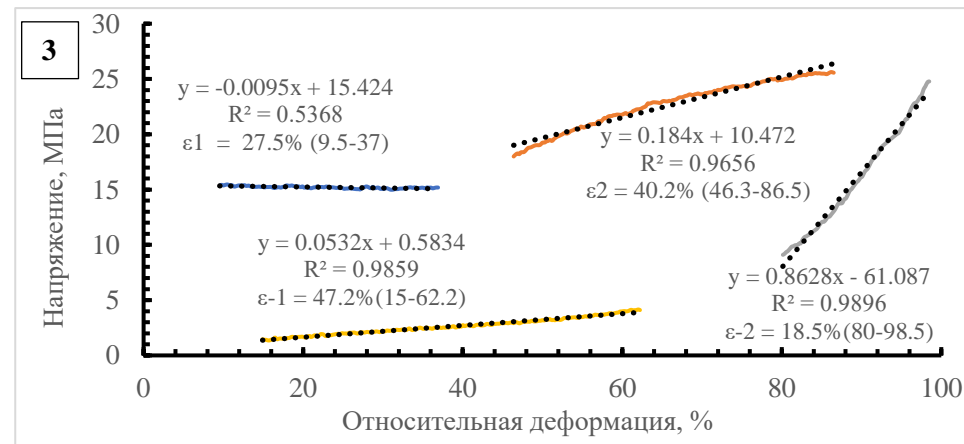
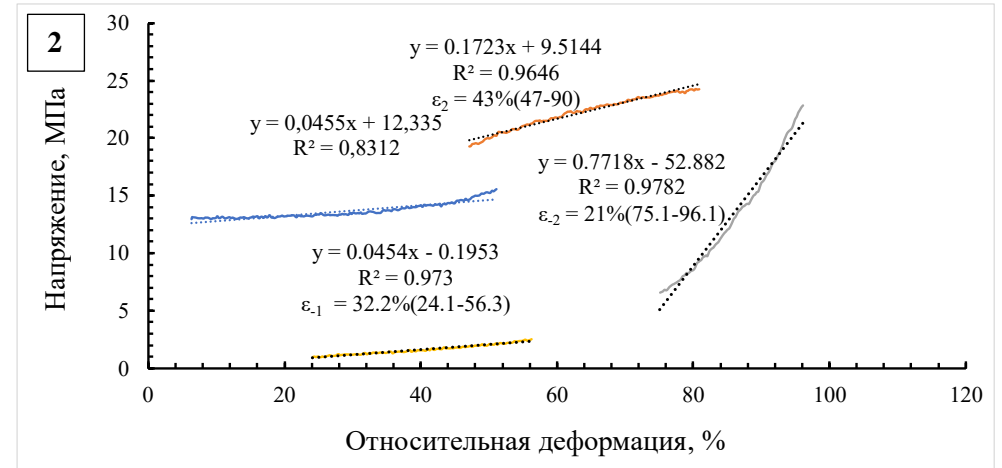
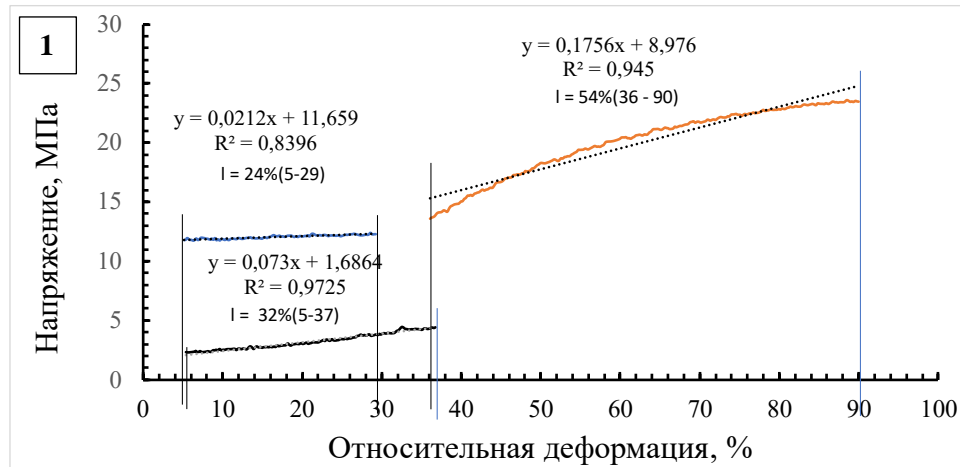
Приложение 2

Диаграмма ДСК анализа суспензии коллоидного графита с политетрафторэтиленом (Graphite 33/200[®])



Приложение 3

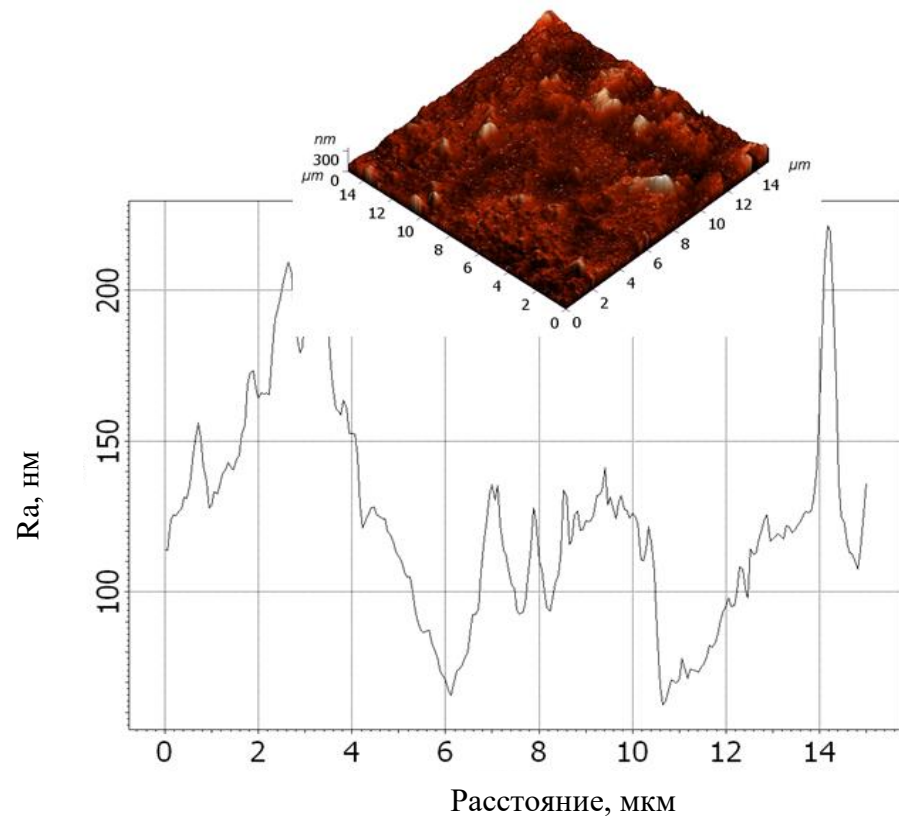
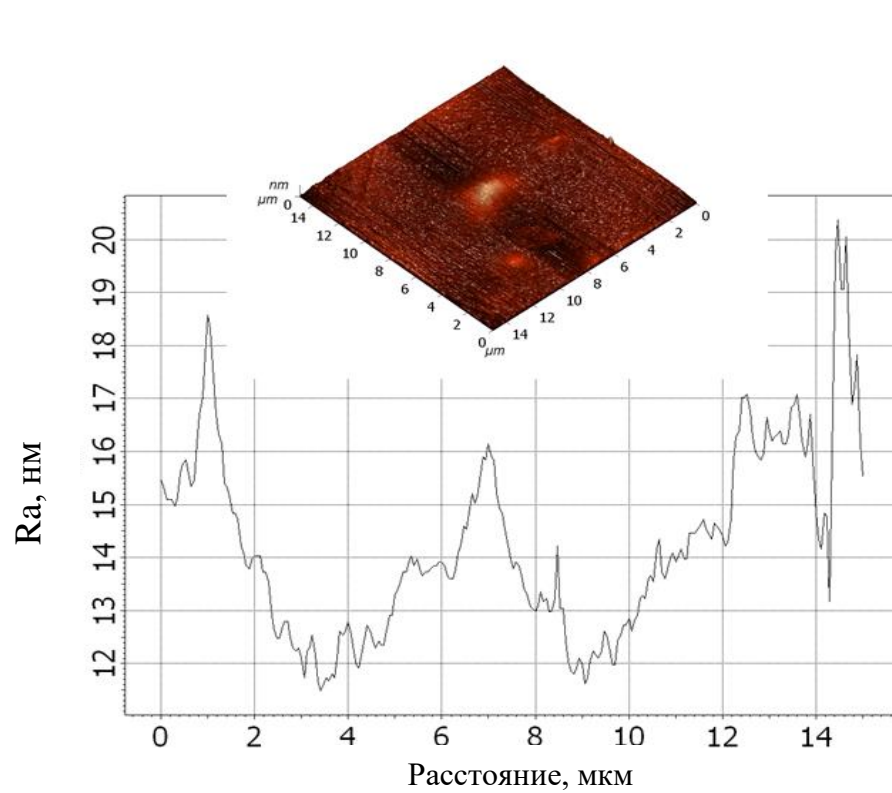
Зависимость напряжения в образцах пленочных композитов от относительной деформации на стадиях растяжения и сокращения с цифровой обработкой функций для оценки модуля эластичности в выделенных диапазонах



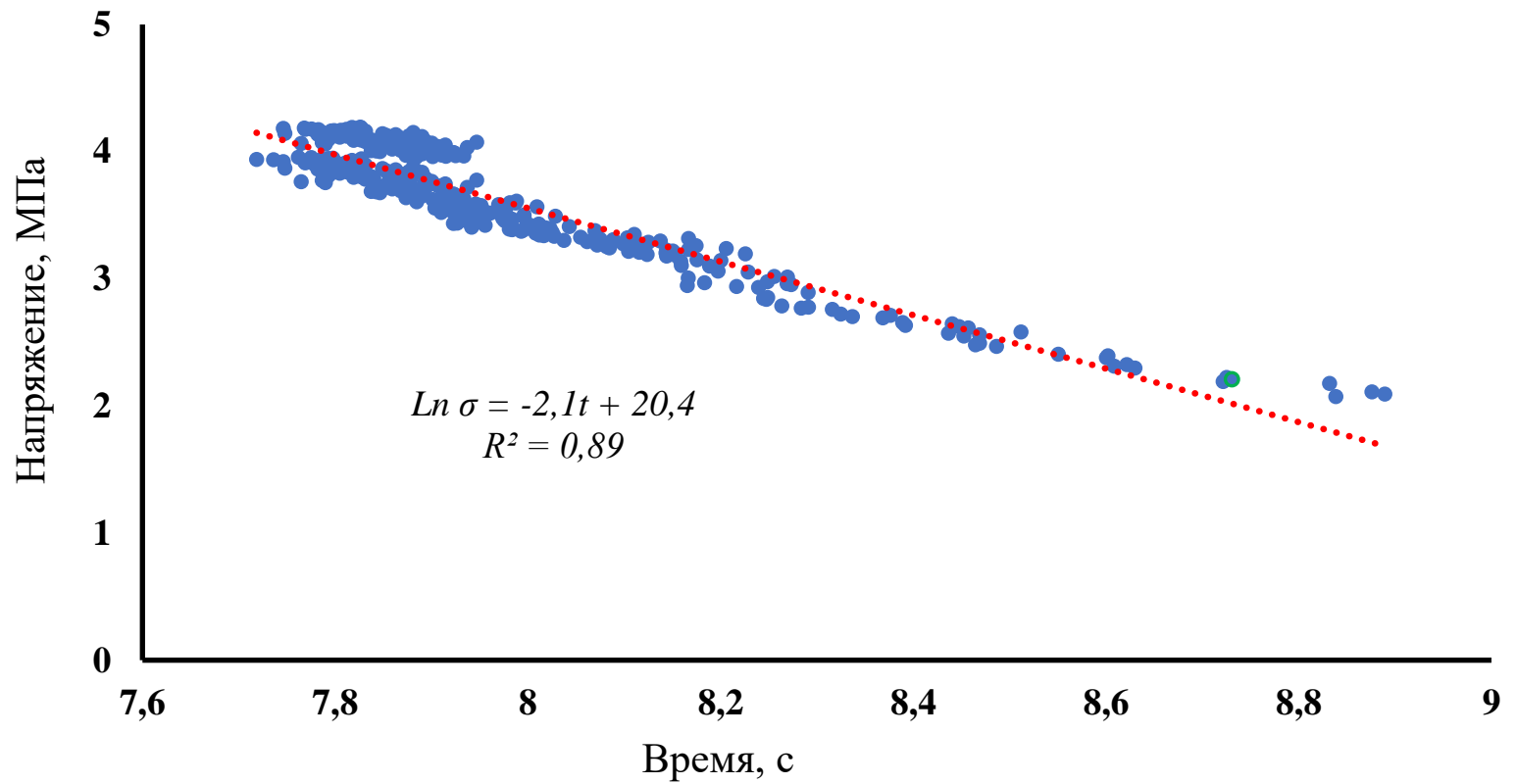
Приложение 4

Рельеф поверхности эластичной пленки до и после циклической деформации в воздушной среде

(Атомно-силовой микроскоп NanoScope III A)

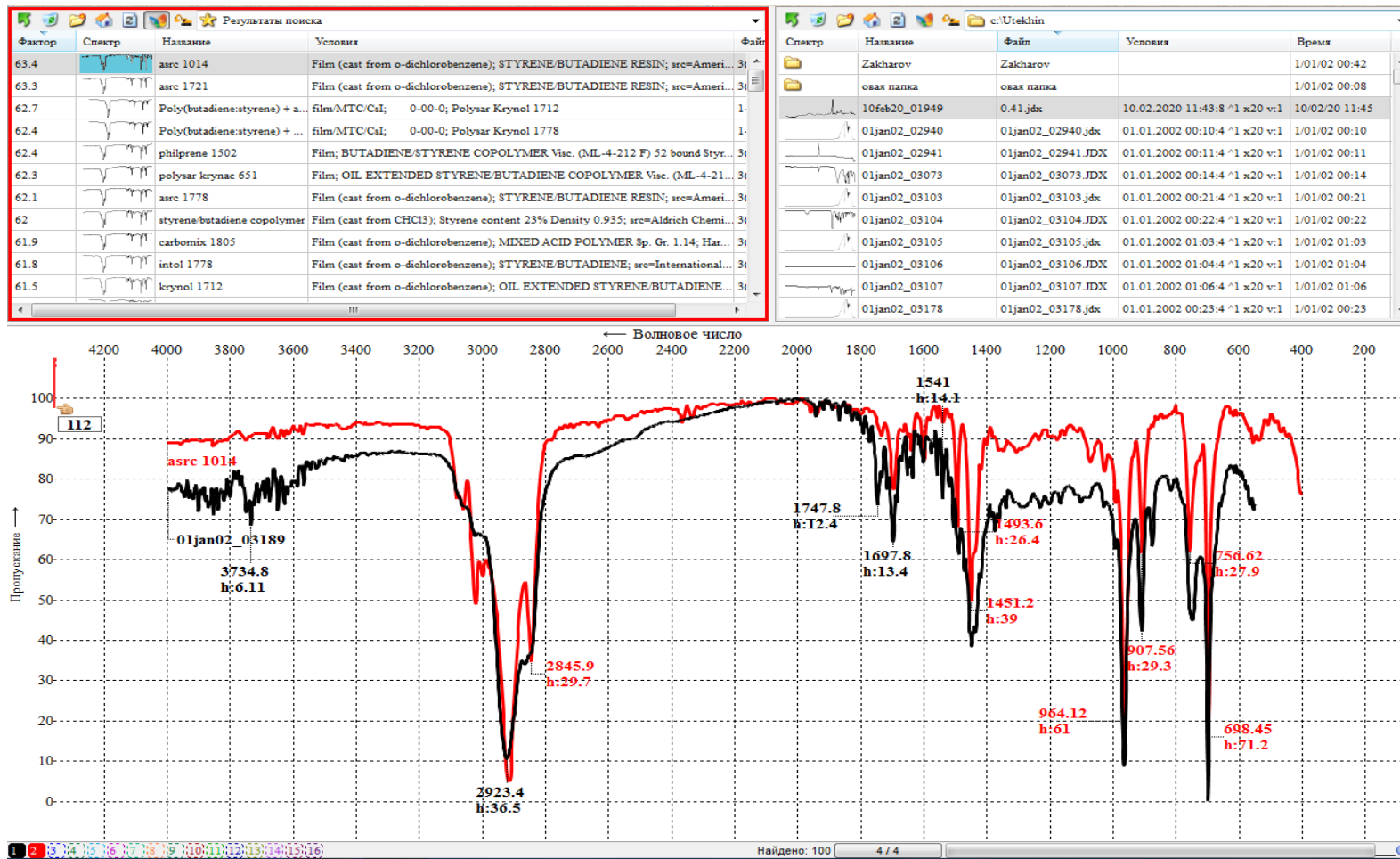


Определение времени релаксации напряжений в композитах на основе трикотажа



Время релаксации напряжения за 10 секунд в композите при растяжения на 50% - 0,5 с

ИК-спектр СПЛ стирола с бутадиеном и изопреном в аэрозоле марки Krylon





**МОСКОВСКИЙ
ПОЛИТЕХ**

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Московский политехнический университет»
(Московский Политех)

Б.Семеновская ул., д.38, Москва, 107023
Тел.+7 495 223 05 23, Факс +7 499 785 62 24
www.mospolytech.ruE-mail: mospolytech@mospolytech.ru
ОКПО 04350607, ОГРН 1167746817810,
ИНН/КПП 7719455553/771901001

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по научной работе
кандидат технических наук
Нагивайко А.Ю.



2023 года

№ _____
на _____ от _____

АКТ

внедрения (использования) результатов кандидатской диссертационной работы в учебный процесс кафедры «Инновационные материалы притмедииндустрии»

Мы, нижеподписавшиеся, заведующий кафедрой, к.ф.-м.н. Рытиков Г.О.; д.т.н., проф. Кондратов А.П.; д.т.н. проф. Назаров В.Г., д.т.н. Дедов А.В.; к.т.н., доцент Комарова Л.Ю.; старший преподаватель Журавлева Г.Н., заведующая лабораторией материаловедения Лозицкая А.В., составили настоящий АКТ внедрения (использования) результатов кандидатской диссертационной работы, выполненной аспирантом Лозицкой А.В. в рамках диссертационного исследования на тему: «Графитсодержащие эластичные полимерные композиты с высокой тензочувствительностью».

Основные результаты работы:

Разработаны лабораторная методика и стенд печатной платформы, обеспечивающий однократное или многократное растяжение полимерного запечатываемого материала в воздушной среде перед печатью и растяжения и мгновенного сокращения пленки после нанесения электропроводящего покрытия в аэрозольном или жидком состоянии.

Составлено описание лабораторных работ, включенных в рабочие программы дисциплин (РПД) «Принципы создания интеллектуальных материалов и конструкций» и «Управление свойствами материалов».

Запатентован способ получения слоистых электропроводящих композитов, используемый в учебном процессе для проведения очных практических занятий по

курсу «Научно-техническая экспертиза и патентование изделий печатной электроники. Часть 2. Патентное дело».

Указанная кандидатская диссертационная работа внедрена (использована) в учебный процесс в 2023–2024 учебном году.

Наименование объекта и предмета внедрения (использования) результатов диссертационной работы: *объект внедрения* – электропроводящие полимерные композиты, *предмет внедрения* – технология изготовления графитсодержащих полимерных композитов.

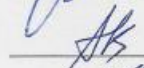
Эффект от внедрения (использования) результатов: научно-технические результаты по проблеме изготовления полимерных композитов с функциональными добавками, а также выбор и модификация полимерных материалов, которые имеют важное значение при создании интеллектуальных материалов и управления их свойствами, что позволяет значительно улучшить качество подготовки магистров 22.04.01 — «Материаловедение и технологии материалов».

Заведующий кафедрой, к.ф.-м.н.



Г.О. Рытиков

Профессор, д.т.н.



А.П. Кондратов

Профессор, д.т.н.



В.Г. Назаров

Профессор, д.т.н.



А.В. Дедов

Доцент, к.т.н.



Л.Ю. Комарова

Старший преподаватель



Г.Н. Журавлева

Зав. лабораторий материаловедения



А.В. Лозицкая

Почтовый адрес:

ФГАОУ ВО «Московский политехнический университет»

107023, г. Москва, ул. Большая Семёновская, д. 38

Тел.: (495) 223-05-23, E-mail: mospolytech@mospolytech.ru



Общество с ограниченной ответственностью

141407, Россия, Московская область, г. Химки, ул. Панфилова 19, с.1
бизнес-центр Green Point, этаж 8
тел.: +7(495) 995-04-90, факс: +7(495) 995-04-91, e-mail: info@hd-rus.ru

«УТВЕРЖДАЮ»

Генеральный директор

ООО «HD RUS»

Хромов Дмитрий Николаевич

«14» февраля 2024 г.

АКТ

**об использовании результатов кандидатской диссертационной работы
Лозицкой Анастасии Валерьевны
в ООО «HD RUS»**

Комиссия в составе: председателя, Немцовой Надежды Владимировны,
Руководителя направления расходные материалы

Члены комиссии:

1. Ямилинец Станислав Юрьевич, технолог-консультант
2. Якубовский Андрей Леонидович, Торговый представитель / технолог
3. Нисенбаум Инна Валерьевна, Специалист по продажам и работе с клиентами

Составили настоящий акт о том, что в период с 01.02.24 по 14.02.24 гг. результаты кандидатской диссертационной работы на соискание ученой степени кандидата технических наук Лозицкой А.В. на тему: «Графитсодержащие эластичные полимерные композиты с высокой тензочувствительностью»,

использованы в тестовом производстве электропроводящих компонентов различного назначения.

Процесс производства графитсодержащих полимерных композитов осуществляли методом трафаретной печати, на полиграфическом оборудовании Gallus со скоростью 8м/мин, сетка Screeny KS 210 предварительно пленку изотактического полипропилена циклически деформировали на 100% в воздушной среде для формирования открытых микропор, далее на пленку в напряженно-деформированном состоянии при относительном удлинении 50% нанесли раствор сополимера стирола, бутадиена и изопрена в стироле промышленного производства и суспензию коллоидного графита в пропанол-2 плотностью 0,88 г/см³.

При производстве электропроводящих композитов на волокнистых основах установлено рациональное соотношение направлений нанесения электропроводящего слоя на волокнистые материалы с учетом расположения и переплетения нитей в тканях.

Наименование объекта и предмета использования результатов диссертационной работы: объект внедрения – графитсодержащие полимерные композиты, предмет внедрения – научные основы технологии допечатной подготовки полимерных подложек и метод трафаретной печати полимерных композитов на полиграфическом оборудовании.

Эффект от использования результатов диссертационной работы: расширение ассортимента электронных компонентов для различных сфер применения в промышленности, возможность производства изделий из «умных материалов» и замена ушедших из российского рынка импортных аналогов.

Председатель комиссии:

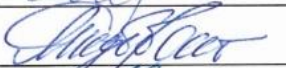


/Немцова Н.В./

Члены комиссии:



/Ямилинец С.Ю./



/Якубовский А.Л./



/Нисенбаум И.В./

