

## СЕНСОРЫ ДАВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА ОСНОВЕ СУСПЕНЗИИ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

*Р.Р. Абдрахимов, С.Б. Сапожников, В.В. Сеницин*

Разработан и опробован технологический процесс создания функционального нанокompозита на основе эпоксидной смолы и многостенных углеродных нанотрубок (УНТ) типа «Таунит-МД». Разработана методика изготовления малогабаритных сенсоров на основе упорядоченных структур нанокompозита с различной массовой долей УНТ. Представлены результаты испытаний изготовленных образцов при изменении температуры (от 27 до 90 °С) и давления (от атмосферного до 30 бар). Получены коэффициенты термо- и барочувствительности для сенсоров с различной ориентацией углеродных нанотрубок, при массовом содержании 1, 2 и 3 %. Данные проведенного исследования показывают перспективность использования УНТ в качестве токопроводящих частиц в высокочувствительных сенсорах давления и температуры.

*Ключевые слова: углеродные нанотрубки, электрическое сопротивление, эпоксидная смола, сенсор, температура, давление.*

### **Введение**

Существующие тензодатчики давления и температуры основаны на принципе преобразования внешнего воздействия в деформацию мембраны при измерении давления и пьезоэлектрический эффект для температуры, что требует дополнительных преобразующих приспособлений. Также часто используются устройства, усиливающие сигнал, из-за недостатка чувствительности. Такое устройство датчиков усложняет конструкцию сенсора, и ограничивает минимальные габаритные размеры.

Использование углеродных нанотрубок (УНТ) в качестве токопроводящих элементов в полимерном композите позволяет использовать непосредственное воздействие давления и температуры на проводимость датчика. Сенсоры на основе УНТ могут обладать широким диапазоном габаритных размеров (от нескольких микрон до нескольких сантиметров), высокой чувствительностью, а также возможностью использовать один тип сенсора для измерения температуры, давления и деформаций без применения дополнительных устройств. Такие сенсоры найдут применение во многих областях, например для измерения давления и температуры в трубопроводе, при этом сам датчик может находиться внутри трубы и не препятствовать движению жидкости благодаря малым размерам. В настоящее время разработано несколько типов сенсоров на основе УНТ [1, 2], разработаны сенсоры давления и деформации типа «искусственная кожа» на основе гибких пленок из углеродных нанотрубок [3].

На данный момент важной проблемой изготовления сенсоров на основе УНТ является ориентирование нанотрубок, от которой зависят электрические свойства будущего сенсора. Для получения стабильных свойств готового сенсора необходимо также обратить внимание на качество диспергирования, ранее эта проблема была подробно рассмотрена [4].

Ориентирование нанотрубок в упорядоченные структуры представляет собой довольно непростую задачу. В первую очередь это связано с нанометровыми размерами УНТ. Для решения этой задачи используются различные методы: механическое вытягивание [5], использование центрифугирования [6], экструзия [7], ориентирование в магнитном поле [8], однако данные способы трудоемки, либо требуют дорогого оборудования. Поэтому для создания упорядоченной укладки УНТ был использован сдвиговый метод как простой и эффективный способ ориентирования вытянутых структур в тонкой пленке.

В связи с этим, работа посвящена решению рассмотренных проблем, разработке методики изготовления малогабаритных и чувствительных сенсоров на основе ориентированных нанотрубок в эпоксидной смоле, реагирующих на изменение температуры и давления.

### Исследуемый материал

В данной работе для исследования был выбран углеродный наноматериал (УНМ) Таунит-МД производства ООО «НаноТех-Центр». УНМ представляет собой нитевидные образования поликристаллического графита в виде сыпучего порошка из агломератов черного цвета. Агломераты микрометрических размеров имеют структуру спутанных пучков многостенных трубок. «Таунит-МД» представляет собой модифицированный материал, обладающий улучшенными морфологическими и физико-механическими характеристиками [9].

Контроль параметров Таунита-МД проведен с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEOL-JEM 2100 (рис. 1).



Рис. 1. УНТ Таунит-МД в просвечивающем электронном микроскопе JEOL ( $\times 31\,500$ )

Общая характеристика УНМ Таунит-МД [9]

Таблица 1

Параметры	Таунит-МД
Наружный диаметр, нм	8–15
Внутренний диаметр, нм	4–8
Длина, мкм	2 и более
Общий объем примесей, % (после очистки)	до 5(до 1)
Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	0,03–0,05
Удельная геометрическая поверхность, м <sup>2</sup> /г	300–320 и более
Термостабильность, °С	до 600

По данным электронной микроскопии величина наружного диаметра УНТ составляет от 10 до 50 нм, внутреннего диаметра от 3 до 8 нм, длина более 2 мкм.

### Изготовление сенсоров

Полимерная матрица сенсора была изготовлена на основе эпоксидно-диановой смолы ЭД-20 [10] и полиэтиленполиаминового отвердителя. Массовая доля УНТ в суспензии составляет 1, 2 и 3 %. Перкаляционный порог для УНТ находится на уровне 1 % [11], поэтому меньшее содержание для исследования проводимости сенсоров не используется.

Первоначально в качестве подложки для сенсора используется стекло, в дальнейшем планируется исследовать другие варианты (бумага, ткань и т. п.).

Для диспергирования углеродных нанотрубок в вязкой среде был использован разработанный нами диспергатор с вертикальным расположением ротора и статора [4], находящийся в процессе патентования. В процессе работы устройства в зазоре между цилиндрическим ротором и статором в виде стакана достигается необходимый уровень сдвиговых напряжений (больше 1 МПа, достаточных для разрушения агломерата УНТ, по данным исследования [12]) за счет вращательного движения ротора в вязкой среде, что способствует механическому разделению и измельчению ассоциированных частиц (агломератов).

Для проверки качества диспергирования был использован стереомикроскоп Nikon SMZ-745T (Япония), при увеличении  $\times 50$  (рис. 2).

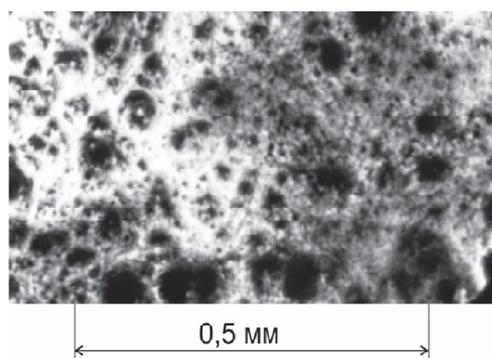


Рис. 2. Вид суспензии после диспергации

На представленной фотографии заметно, что твердые частицы после диспергации собираются в агломераты, пока суспензия находится в неотвержденном состоянии. Размер агломератов УНТ составляет от 1 до 50 мкм. До диспергирования размер агломератов достигал 0,5 мм и более.

Полученная суспензия была нанесена на стекло, с нанесенной по краям бумагой, для создания зазора 0,1 мм. С помощью шпателя сдвиговыми усилиями нанотрубкам придавалась ориентированная укладка (рис. 3). Из полученной заготовки были вырезаны пленки с поперечной и продольной ориентацией трубок, из которых затем был изготовлен сенсор для исследования. Готовый сенсор представлен на рис. 4, на котором обозначено 1 – стеклянная пластина, 2 – полимерная углеродная композитная пленка, 3 – токопроводящий клей «Контактол», 4 – серебряные проводники, 5 – медные проводники.



Рис. 3. Стекло с нанесенной суспензией после сдвига

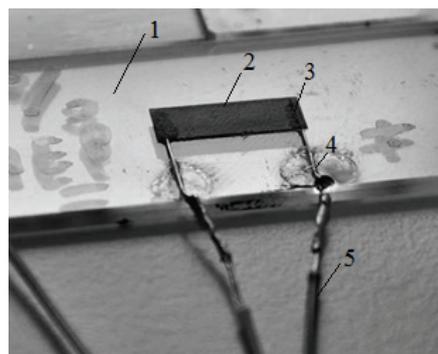


Рис. 4. Готовый сенсор

Результаты измерения сопротивления образцов представлены в табл. 2.

Результаты измерения сопротивления сенсоров

Таблица 2

Массовое содержание УНТ, %	Направление сдвига	№ образца	Сопротивление, кОм	Удельное сопротивление, Ом·м
1	Вдоль	1	102	3,64
		2	117	3,23
	Поперек	1	281	9,32
		2	373	17,7
2	Вдоль	1	130	3,03
		2	147	2,69
	Поперек	1	590	15,7
		2	513	12,8
3	Вдоль	1	1,72	0,126
		2	2,23	0,135
	Поперек	1	6,77	0,371
		2	7,20	0,435

Как видно из табл. 2, образцы с поперечной ориентацией УНТ имеют большее сопротивление, чем образцы с продольной укладкой в 3 и более раз, что говорит о некоторой ориентации нанотрубок.

#### Испытания сенсоров при изменении давления

Испытание было проведено на машине Instron 5942, нагрузка передавалась через резиновую прокладку, для равномерного распределения. Нагрузка изменялась от 0 до 500 Н, что соответствует изменению давления от 0 до 30 бар. Типовая зависимость сопротивления сенсора от изменения давления приведена на рис. 5 (массовое содержание УНТ 2 %, и ориентация трубок вдоль образца).

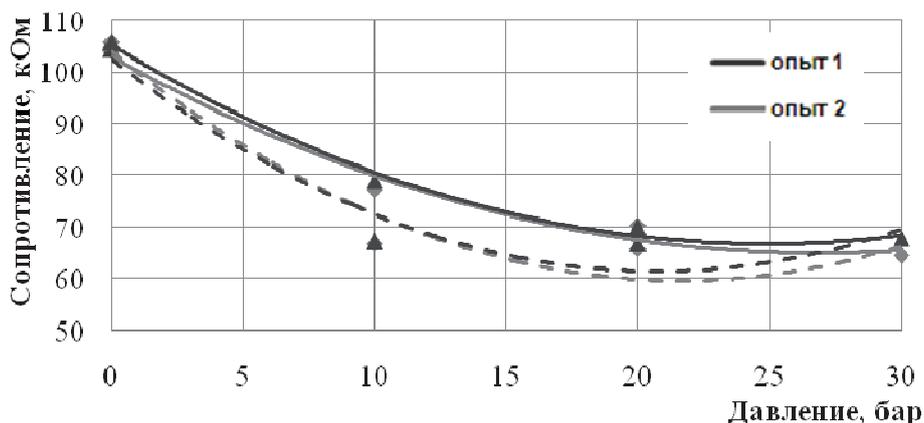


Рис. 5. Зависимость сопротивления сенсоров от изменения давления (пунктиром указана разгрузка)

Как и предполагалось, при увеличении давления у образцов наблюдается уменьшение сопротивления вследствие увеличения и улучшения контактов между углеродными нанотрубками. При этом полученные зависимости ведут себя нелинейно, так как при давлении больше 10 бар не возникает новых контактов между УНТ. Для наиболее чувствительной зоны (до 10 бар) приведены коэффициенты барочувствительности (табл. 3).

Таблица 3

Коэффициенты барочувствительности исследованных сенсоров

Содержание УНТ, %	Коэффициент барочувствительности, Ом/бар			
	Образец 1, вдоль	Образец 2, вдоль	Образец 1, поперек	Образец 2, поперек
1	303	402	–	–
2	397	255	51,5	66,9
3	21,0	7,82	3,84	4,69

Большей чувствительностью обладают сенсоры с меньшим содержанием УНТ.

### Испытания сенсоров при изменении температуры

Испытание было проведено с использованием водяной бани Brookfield TC-502. Образец сенсора был защищен водонепроницаемым пакетом и помещен в водяную баню, температура воды изменялась от 27 до 90 °С.

Типовая зависимость сопротивления сенсора от изменения температуры приведена на рис. 6 (массовое содержание УНТ 2 %, и ориентация трубок вдоль образца).

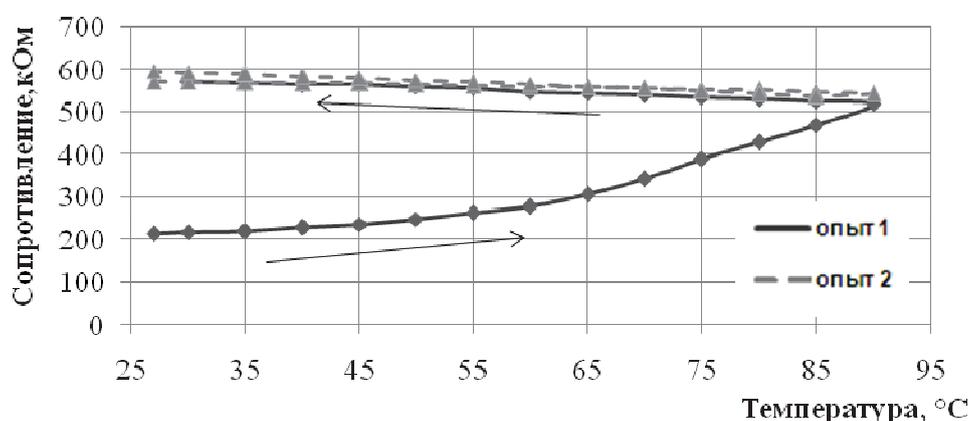


Рис. 6. Зависимость сопротивления сенсора от изменения температуры

При нагревании в первом опыте у всех образцов наблюдается увеличение сопротивления. Это связано с тем, что при нагревании из смолы испаряется влага и при температуре близкой к 100 °С испарение происходит более интенсивно. При достижении температуры 90 °С и начале охлаждения большая часть влаги из образцов испарилась и они ведут себя стабильно.

При увеличении температуры нанотрубки практически не изменяют своих размеров, в отличие от смолы. Таким образом, нанотрубки, расположенные в образце вдоль сдвига, препятствуют увеличению длины образца, но не мешают увеличению поперечных размеров. И так как трубки расположены не строго параллельно, а перепутаны между собой, то увеличение размеров поперечного сечения приводит к усилению контактов и уменьшению сопротивления.

Нанотрубки препятствуют увеличению длины образца при увеличении температуры, это приводит к возникновению напряжения около нанотрубок. При температурах выше 60 °С смола размягчается, что приводит к сдвигу смолы относительно нанотрубок и ухудшению контакта.

Сами нанотрубки при изменении температуры также меняют свое сопротивление, но это изменение незначительно (при изменении температуры на 100 °С сопротивление изменяется менее чем на 1 % по данным исследования [13]).

В табл. 4 приведены коэффициенты термочувствительности испытанных сенсоров.

Таблица 4

Полученные коэффициенты термочувствительности

Содержание УНТ, %	Коэффициент термочувствительности, Ом/°С			
	Образец 1, вдоль	Образец 2, вдоль	Образец 1, поперек	Образец 2, поперек
1	2,42	4	7,59	9,27
2	1,03	1,09	4,8	3,35
3	0,0014	–	0,0134	0,02

Как видно из табл. 4, наибольшим коэффициентом термочувствительности обладают образцы с меньшим содержанием УНТ и ориентацией углеродных нанотрубок поперек образца.

### Выводы

Разработан функциональный композитный наноматериал на основе суспензии из эпоксидной смолы и УНТ. Получены следующие результаты.

1. Разработан и опробован технологический процесс создания функционального нанокompозита на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и УНТ типа «Таунит-МД».

2. Разработан метод изготовления сенсора на основе упорядоченных структур функциональных нанокompозитов с различной массовой долей УНТ; электрические сопротивления сенсоров можно регулировать в диапазоне от нескольких МОм до сотен Ом.

3. Наибольшей чувствительностью обладают сенсоры с меньшим содержанием УНТ, но при этом они являются нестабильными и обладают большим разбросом свойств, так как содержание УНТ находится на грани перколяционного порога.

Данная работа показывает большую перспективность применения нанокompозитного материала на основе эпоксидной смолы и УНТ для изготовления малогабаритных датчиков давления и температуры. В дальнейшем планируется провести дополнительное исследование резистивных свойств нанокompозита при оптимальном содержании УНТ и воздействии деформации; усовершенствовать технологию изготовления сенсоров для получения стабильных показаний.

**Литература**

1. *Investigation on Sensitivity of a Polymer Carbon Nanotube Composite Strain Sensor* / N. Hu, Y. Karube, M. Arai et al. // *Carbon*. – 2010. – No. 48. – P. 680–687.
2. *Li, C. Sensors and Actuators Based on Carbon Nanotubes and Their Composites: a Review* / C. Li, E.T. Thostenson, T.-W. Chou // *Composites Science and Technology*. – 2008. – No. 68. – P. 1227–1249.
3. *Skin-like Pressure and Strain Sensors Based on Transparent Elastic Films of Carbon Nanotubes* / J. Darren, M. Vosgueritchian, B. Tee et al. // *Nature Nanotechnology*. – 2011. – No. 6. – P. 788–792.
4. *Абдрахимов, Р.Р. Исследование реологии суспензий для эффективного диспергирования многостенных углеродных нанотрубок в эпоксидной смоле* / Р.Р. Абдрахимов, С.Б. Сапожников, В.В. Сеницин // *Вестн. Юж.-Урал. гос. ун-та. Сер. «Математика. Механика. Физика»*. – 2012. – № 34. – С. 68–75.
5. *Zin, L. Alignment of Carbon Nanotubes in a Polymer Matrix by Mechanical Stretching* / L. Zin, L. Bower, O. Zhou // *Appl. Phys. Lett.* – 1998. – Vol. 73, No. 9. – P. 1197–1199.
6. *Mechanical Properties and Interfacial Characteristics of Carbon Nanotube Reinforced Epoxy Thin Film* / X.J. Xu, M.M. Thwe, C. Shearwood, K. Liao // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – Vol. 81, No. 15. – P. 2833–2835.
7. *Cooper, C.A. Distribution and Alignment of Carbon Nanotubes and Nanofibrils in a Polymer Matrix* / C.A. Cooper, D. Ravich, D. Lips // *Comp Sci Tech*. – 2002. – Vol. 62. – P. 1105–1112.
8. *Kimura, T. Polymer Composites of Carbon Nanotubes Aligned by a Magnetic Field* / T. Kimura, H. Ago, M. Tobita // *Adv. Mater.* – 2002. – Vol. 14. – P. 1380–1383.
9. *Углеродный наноматериал «Таунит МД»*. – [http://nanotc.ru/index.php?option=com\\_content&task=view&id=8&Itemid=3](http://nanotc.ru/index.php?option=com_content&task=view&id=8&Itemid=3) (дата обращения: 15.07.2013).
10. *ГОСТ 10587–84. Смолы эпоксидно-диановые неотвержденные*.
11. *Preparation, Characterization, and Modeling of Carbon Nanofiber/Epoxy Nanocomposites* / L.-H. Sun, Z. Ounaies, X.-L. Gao et al. // *Nanomaterials*. – 2010. – Vol. 2011. – P. 1–8.
12. *Wichmann, M. Electrically Conductive Polymer Nanocomposite Matrix System with Load and Health Monitoring Capabilities: Doctor – Ingenieur genehmigte Dissertation* / M. Wichmann // *TuTech Innovation, Technically scientific publication series*. – 2009. – 202 p.
13. *Electrical Conductivity of Individual Carbon Nanotubes* / T.W. Ebbesen, H.J. Lezec, H. Hiura et al. // *Nature*. – 1996. – No. 382. – P. 54–56.

**Абдрахимов Руслан Рамильевич**, аспирант кафедры прикладной механики, динамики и прочности машин, Южно-Уральский государственный университет (г. Челябинск); ryslan90@gmail.com.

**Сапожников Сергей Борисович**, д-р техн. наук, профессор кафедры прикладной механики, динамики и прочности машин, Южно-Уральский государственный университет (г. Челябинск); ssb@susu.ac.ru.

**Сеницин Владимир Владимирович**, аспирант кафедры информационной измерительной техники, Южно-Уральский государственный университет (г. Челябинск); 160403@land.ru.

## PRESSURE AND TEMPERATURE SENSORS BASIS OF ORDERED STRUCTURES OF CARBON NANOTUBES IN AN EPOXY RESIN

**R.R. Abdrakhimov**, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation,  
ryslan90@gmail.com,

**S.B. Sapozhnikov**, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation,  
ssb@susu.ac.ru,

**V.V. Sinitsin**, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation,  
160403@land.ru

This paper has been developed and tested process of manufacturing functional nanocomposites based on epoxy resin and multi-walled carbon nanotubes (CNT) of the "Taunit-MD". Developed a method of manufacturing small sensors based on ordered structures of nanocomposites with various mass fraction of CNTs. The results of the test sensor manufactured in change the temperature (from 27 to 90 °C) and pressure (from atmospheric to 30 bar). The coefficients of thermal- and bar-sensitivity for sensors with different orientation of the carbon nanotubes and mass content of 1, 2 and 3 %. The findings of this research shows perspective of using CNTs as conductive particles in a highly sensitive sensors of pressure and temperature.

*Keywords: carbon nanotubes, electrical resistance, epoxy resin, sensor, temperature, pressure.*

### References

1. Hu N., Karube Y., Arai M., Watanabe T., Yan C., Li Y., Liu Y., Fukunaga H. Investigation on Sensitivity of a Polymer Carbon Nanotube Composite Strain Sensor. *Carbon*, 2010, no. 48, pp. 680–687.
2. Li C., Thostenson E.T., Chou T.-W. Sensors and Actuators Based on Carbon Nanotubes and Their Composite. *Composites Science and Technology*, 2008, no. 68, pp. 1227–1249.
3. Darren J., Vosgueritchian M., Tee B., Hellstrom S., Lee J., Fox C., Ba Z. Skin-like Pressure and Strain Sensors Based on Transparent Elastic Films of Carbon Nanotubes. *Nature Nanotechnology*, 2011, no. 6, pp. 788–792.
4. Abdrakhimov R.R., Sapozhnikov S.B., Sinitsin V.V. The Study of Rheology of Suspensions for Effective Dispersion of Multi-walled Carbon Nanotubes in an Epoxy Resin [Issledovanie reologii suspensij dlja jeffektivnogo dispergirovaniya mnogostennyh uglerodnyh nanotrubok v jepoksidnoj smole]. *Bulletin of the South Ural State University. Series "Mathematics, Mechanics, Physics"*, 2012, no 34, pp. 68–75. (in Russian)
5. Zin L., Bower L., Zhou O. Alignment of Carbon Nanotubes in a Polymer Matrix by Mechanical Stretching. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, vol. 73, no. 9, pp. 1197–1199.
6. Xu X.J., Thwe M.M., Shearwood C., Liao K. Mechanical Properties and Interfacial Characteristics of Carbon Nanotube Reinforced Epoxy Thin Film. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, vol. 81, no. 15, pp. 2833–2835.
7. Cooper C.A., Ravich D., Lips D. Distribution and Alignment of Carbon Nanotubes and Nanofibrils in a Polymer Matrix. *Comp Sci Tech*, 2002, vol. 62, pp. 1105–1112.
8. Kimura T., Ago H., Tobita M. Polymer Composites of Carbon Nanotubes Aligned by a Magnetic Field. *Adv. Mater.*, 2002, vol. 14, pp. 1380–1383.

9. Uglerodnyj nanomaterial “Taunit MD” [The Carbon Nanomaterial “Taunit MD”], available at [http://nanotc.ru/index.php?option=com\\_content&task=view&id=8&Itemid=3](http://nanotc.ru/index.php?option=com_content&task=view&id=8&Itemid=3) (accessed 15 July 2013).

10. GOST 10587–84. Smoly epoksidno-dianovye neotverzhdennye. [GOST 10587–84. Epoxy-Diane Resins Uncured].

11. Sun L.-H., Ounaies Z., Gao X.-L., Whalen C., Yang Z.-G. Preparation, Characterization, and Modeling of Carbon Nanofiber/Epoxy Nanocomposites. *Nanomaterials*, 2010, vol. 2011, pp. 1–8.

12. Wichmann M. Electrically Conductive Polymer Nanocomposite Matrix System with Load and Health Monitoring Capabilities: Doctor – Ingenieur genehmigte Dissertation [Elektroprovodnost' polimernogo nanokompozita s vozmozhnostyami opredeleniya nagruzki i prochnosti – doktorskaya dissertatsiya]. *TuTech Innovation, Technically scientific publication series*, 2009. 202 p.

13. Ebbesen T.W., Lezec H.J., Hiura H., Bennett J.W., Ghaemi H.F., Thio T. Electrical Conductivity of Individual Carbon Nanotubes. *Nature*, 1996, no. 382, pp. 54–56.

*Поступила в редакцию 19 августа 2013 г.*