

Физическое материаловедение

Научная статья

УДК 537.9

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.18306>

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИБКИХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С РАЗЛИЧНЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

Д. Н. Тонков¹ □, М. И. Кобыляцкая¹, Е. С. Васильева¹,
В. Э. Гасумянц^{1,2}, О. В. Толочко^{1,3}

¹ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Россия

² Российский государственный педагогический университет
им. А. И. Герцена, Санкт-Петербург, Россия

³ Санкт-Петербургский государственный морской технический университет,
Санкт-Петербург, Россия
□ wtk_dima@mail.ru

Аннотация. Исследованы проводящие и механические свойства полимерных композитов на основе бутадиен-стирольного каучука и трех различных углеродных наполнителей: графита, графена и углеродных нанотрубок (УНТ). На основании анализа концентрационных зависимостей удельного сопротивления определены значения порогов переколяции. Исследована чувствительность сопротивления композитов к степени их одноосного растяжения и обнаружено, что наибольшие значения коэффициента тензочувствительности наблюдаются в композитах с графеном. Показано, что в случае наполнителя из УНТ деформации, возникающие под действием приложенных напряжений, имеют упругий характер, а после снятия напряжения эти композиты полностью релаксируют к своему исходному размеру. В композитах с графитом и графеном возникают пластические деформации даже при минимальных напряжениях, а их полной релаксации не происходит.

Ключевые слова: полимерный композиционный материал, бутадиен-стирольный каучук, углеродный наполнитель, электропроводность, коэффициент тензочувствительности

Для цитирования: Тонков Д. Н., Кобыляцкая М. И., Васильева Е. С., Гасумянц В. Э., Толочко О. В. Электрические и механические свойства гибких полимерных композиционных материалов с различными углеродными наполнителями // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2025. Т. 18. № 3. С. 68–81. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.18306>

Статья открытого доступа, распространяемая по лицензии CC BY-NC 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Original article

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.18306>

ELECTRICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF FLEXIBLE POLYMER COMPOSITE MATERIALS WITH VARIOUS CARBON FILLERS

D. N. Tonkov¹ □, M. I. Kobylatskaya¹, E. S. Vasileva¹,
V. E. Gasumyan^{1,2}, O. V. Tolochko^{1,3}

¹ Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russia



² Herzen State Pedagogical University of Russia, St. Petersburg, Russia

³ State Marine Technical University, St. Petersburg, Russia

□ wtk_dima@mail.ru

Abstract. We studied the conductive and mechanical properties of polymer composites based on styrene butadiene rubber as a matrix and three different carbon fillers, namely graphite, graphene and carbon nanotubes. Based on the analysis of the resistivity dependences on the concentrations of various fillers, the values of percolation thresholds were determined. The sensitivity of the resistivity of all synthesized composites to the degree of their uniaxial stretching was investigated. The maximum values of the gauge factor were observed in composites with graphene filler. It was also found that in composites with carbon nanotubes as a filler, the deformations arising under applied stresses have an elastic character. After removing the tensile stresses, these composites completely relaxed to their initial size. Contrary to this, in composites with graphite and graphene, even minimal stresses caused the appearance of plastic deformations, and their complete relaxation did not occur after stress was removed.

Keywords: polymer composite, styrene-butadiene rubber, carbon, resistivity, percolation threshold, gauge factor, deformation

For citation: Tonkov D. N., Kobylyatskaya M. I., Vasilyeva E. S., Gasumyants V. E., Tolochko O. V., Electrical and mechanical properties of flexible polymer composite materials with various carbon fillers, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 18 (3) (2025) 68–81. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.18306>

This is an open access article under the CC BY-NC 4.0 license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Введение

Полимерные нанокомпозиционные пленочные материалы являются перспективной основой для создания сенсорных устройств для носящей электроники. Для них характерно большое разнообразие структур, что позволяет достичь необходимых свойств, таких как легкость, гибкость, износостойкость, устойчивость к коррозии, а также получать изделия самых разнообразных форм. Устройства, созданные на основе полимерных нанокомпозитов, – миниатюрны, и их постоянный контакт с телом пользователя не должен быть для него заметным. Поэтому применение и разработка новых сенсорных материалов может способствовать стремительному прогрессу во многих сферах применения, например, в медицине для контроля здоровья человека [1], в спорте для отслеживания состояния спортсмена [2], в опасных условиях работы профессионала для мониторинга его состояния, в игровой индустрии и моде для большего правдоподобия игровых ситуаций и создания «умных» тканей, реагирующих на внешние воздействия [3].

Одним из перспективных применений полимерных нанокомпозитов является создание на их основе гибких растягивающихся датчиков деформации [4, 5]. Для этого в полимерную матрицу необходимо вводить проводящий наполнитель. Его частицы образуют проводящую сеть, которая при деформации частично разрушается, что приводит к увеличению сопротивления материала. Композиты, содержащие металлические наполнители, характеризуются низкой гибкостью и эластичностью, а также обладают чувствительностью к растяжениям только в ограниченном диапазоне [6], в то время как полимерные композиты на основе углеродных наполнителей обладают существенно лучшими параметрами.

В связи с этим в последние годы активно ведутся исследования свойств композитов на основе различных полимеров с использованием в качестве наполнителя графита [7], графена [8] или углеродных нанотрубок (УНТ, CNT) [9]. При этом свойства получаемых материалов существенно зависят от используемой технологии синтеза, типа полимерной матрицы и процентного содержания в ней частиц наполнителя.

Нами была разработана технология синтеза полимерных композитов на основе бутадиен-стирольного каучука (Styrene-Butadiene Rubber (SBR)) в качестве матрицы, а также графита, графена и УНТ в качестве наполнителей.

В данной работе представлены результаты сравнительного исследования влияния концентрации различных углеродных наполнителей на проводящие, пьезорезистивные и механические свойства синтезированных композитов на основе SBR.

Материалы и методики

Синтез объектов исследования. В качестве непроводящей полимерной матрицы нами использовался бутадиен-стирольный каучук Sigma-Aldrich, а в качестве наполнителей – порошок графита Super P Conductive Carbon Black, порошок графена и одностенные углеродные нанотрубки TUBALL.

Для получения композитной пленки навеска порошка наполнителя (графит, графен или УНТ) размешивалась в четыреххлористом углероде (растворитель) с помощью магнитной мешалки; процедуру проводили в закрытой колбе для предотвращения испарения растворителя и попадания в раствор пузырьков воздуха. Далее в эту дисперсионную систему вводили гранулы полимера SBR в концентрации 5,9 масс. % (по отношению к растворителю) и продолжалось замешивание до полного растворения полимера. Полученный раствор выливали в форму из фторопласта и высушивали в течение 1 ч под вытяжкой до полного высыхания. После этого пленку композита удаляли пинцетом из фторопластовой формы.

Для определения порога перколяции и измерения механических и электрических свойств в зависимости от концентрации наполнителя, были синтезированы образцы с содержанием графита и графена от 13 до 33 масс. % и УНТ от 0,25 до 2,5 масс. % (по отношению к готовому композиту). Процентное содержание наполнителя выбиралось с учетом среднего размера и формы его частиц, а также на основании модели, которая применялась для оценки порога перколяции в материале заданной толщины.

Методы измерения. Удельное сопротивление всех пленок, полученных из синтезированных композитов, а также его зависимость от степени растяжения образцов были измерены четырехзондовым методом Ван дер Пау. Последовательность действий была такова: образец пленки закрепляли в измерительной ячейке с подвижной частью, после чего к нему подводились электрические контакты. При пошаговом перемещении подвижной части ячейки образец растягивался на определенную длину; после каждого шага проводилось измерение удельного сопротивления.

Механические свойства композиционных полимерных пленок были исследованы на той же установке, но без подключения контактов. Для измерения прочности и релаксационной способности материала образцы многократно растягивали, с каждым разом увеличивая растяжение с шагом 10 мм. В конечной точке каждого растяжения образец выдерживали 5 с, затем растягивающее напряжение резко снижали и через 25 с измеряли длину образца штангенциркулем. Для измерения времени релаксации образцы растягивали на 400 % от начальной длины, а после снятия нагрузки регистрировалась длина образца через каждые 20 с вплоть до прекращения эффекта релаксации.

Результаты и их обсуждение

Исследование перколяционных свойств. Для анализа изменения проводящих свойств композитов при деформации необходимо учитывать значение порога перколяции для частиц проводящего наполнителя, помещенных в диэлектрическую полимерную матрицу. Структурным параметром композита, характеризующим эти свойства, служит степень перекрытия частиц [10]. При высокой концентрации частиц образуется сплошной проводящий кластер: частицы непосредственно касаются друг друга. С уменьшением концентрации расположение частиц становится более разреженным и механизм проводимости изменяется на прыжковый. Дальнейшее уменьшение концентрации частиц, с учетом их среднего размера в одном или более направлениях, существенно снижает вероятность прыжков носителей заряда, и проводимость композита резко стремится к нулю. Концентрация частиц наполнителя, при которой композит перестает проводить электрический ток, и есть порог перколяции.

Образцы с значениями концентрации наполнителя, при которых преобладает прыжковая проводимость, перспективны для последующего применения в качестве рабочих элементов сенсорных устройств. Вероятность прыжка (а значит, и значение



проводимости) экспоненциально зависит от расстояния между проводящими частицами, поэтому композиты таких составов обладают наибольшей чувствительностью к растяжениям.

По указанной причине для получения образцов с высокой чувствительностью к деформациям необходимо выяснить значение порога перколяции синтезированных композитов для наполнителей с различной структурой и размером частиц. На рис. 1 показаны экспериментально полученные зависимости удельного сопротивления исследованных образцов от массовой доли наполнителей: графена, графита и УНТ (температура комнатная).

Как видно из приведенных данных, при массовой доле около 37 и 30 масс. % происходит резкое возрастание сопротивления для образцов с графитом и графеном, соответственно, что может быть связано с разрушением сплошного кластера и сменой проводимости сплошного кластера на прыжковую проводимость. Для композита с УНТ такое изменение проводящих свойств композита наблюдается при существенно меньших значениях массовых процентов наполнителя (ниже 1 масс. %).

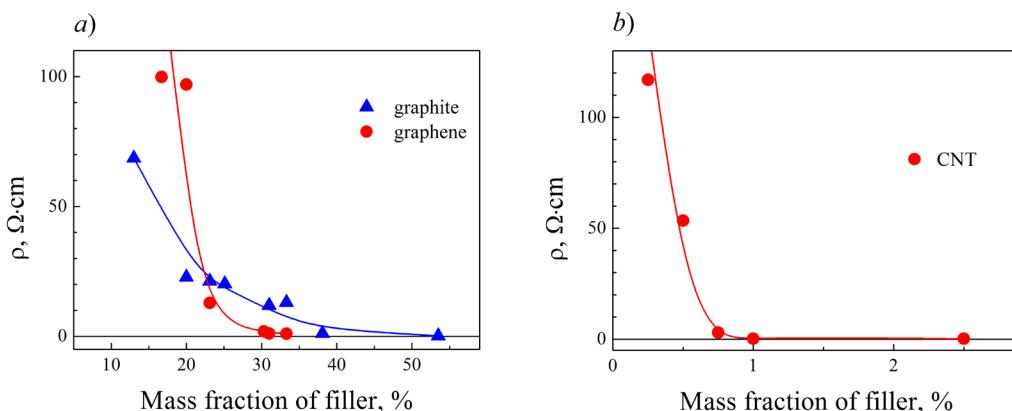


Рис. 1. Зависимости удельного сопротивления композитов, содержащих графен или графит (a) и УНТ (b), от концентрации наполнителя

Для уточнения характера проводимости, на основе полученных данных были построены зависимости $\ln(\rho)$ от $N^{-1/3}$ (N – концентрация частиц). Частицы наполнителя в матрице рассматриваются как набор узлов, окруженных замкнутыми поверхностями одинаковой формы и хаотично распределенных в пространстве. При пересечении поверхностей образуется проводящая цепочка узлов, между которыми происходит туннелирование электронов (модель Миллера – Абрахамса при прыжках по соседним узлам). По наклону зависимости $\ln(\rho)$ от $N^{-1/3}$ (см. рис. 2 для композитов с графитом и графеном) можно определить радиус локализации волновой функции (длину прыжка). В результате расчетов длина прыжка оказалась равной 5.4 Å для композита с графитом, 1.1 Å для композита с графеном и 60 Å для композита с УНТ. Отметим,

что при проведении аналогичного расчета в рамках двумерной задачи (приближение окружностей) значения радиусов локализации волновой функции получились порядка 10^{-11} см, что является физически неразумным.

Таким образом, для дальнейшего расчета порога перколяции необходимо брать за основу трехмерную размерность структуры, хотя при расчете свойств композита с графеном методом Монте-Карло в работе [11], частицы графена рассматривались в виде двумерных круглых пластин.

Согласно нашим представлениям, при синтезе композита плоские чешуйки

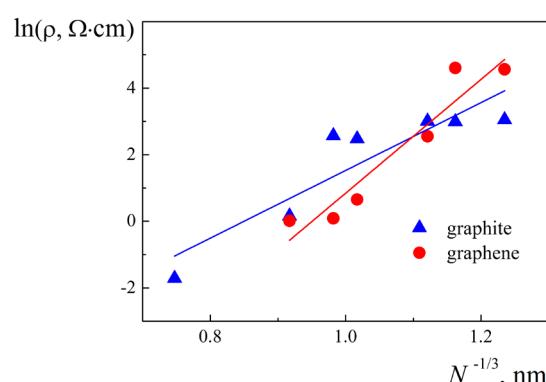


Рис. 2. Зависимости логарифма удельного сопротивления композитов с графитом и графеном от $N^{-1/3}$ (N – концентрация частиц)

графена коагулируют друг с другом, образуя трехмерные сгустки. По этой причине при обсуждении результатов мы использовали модель, предложенную в статье [12] и схематически показанную на рис. 3. Здесь сферы малого радиуса – это сгустки проводящих частиц наполнителя, сферы большого радиуса – непроводящие частицы, которые являются приближением областей, заполненных непроводящей матрицей, окружность на вставке, соединяющая частицы наполнителя, – область туннелирования. Как указано в статье [12], порог протекания зависит от отношения λ размеров проводящих и непроводящих частиц:

$$\lambda = d_c/d_i,$$

где d_c, d_i – размеры проводящих и непроводящих частиц, соответственно.

Чем выше значение λ , тем ниже порог перколяции. Такое представление структуры, образованной в композите, позволяет объяснить обнаруженную в дальнейшем разницу в значениях порога перколяции для композитов с различными наполнителями.

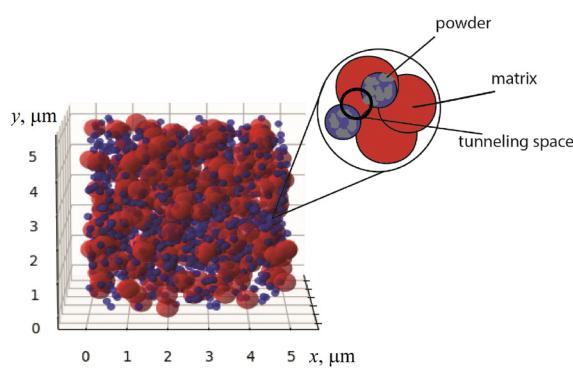


Рис. 3. Модель структуры композитов: сферы малого и большого радиусов – это соответственно сгустки проводящих частиц наполнителя и непроводящие частицы (приближение областей, заполненных непроводящей матрицей (matrix)).

На вставке: область туннелирования (tunneling space) показана окружностью малого радиуса, соединяющей частицы наполнителя (powder)

Для анализа перколяционной модели были синтезированы образцы с разными наполнителями с их тестовыми концентрациями и проанализированы их проводящие свойства при отсутствии деформации.

Порог перколяции был определен графически, методом парных точек по известному выражению для проводимости σ (См):

$$\sigma = \sigma_0 (\phi - \phi_c)^t,$$

где ϕ, ϕ_c – концентрация наполнителя и ее значение, соответствующее порогу перколяции (в массовых долях по отношению к готовому композиту); t – критический индекс проводимости (зависит от размерности структуры); $\sigma_0, \text{См}$, – проводимость наполнителя [13].

При этом для расчета были использованы данные для образцов с концентрациями наполнителей, при которых наблюдается существенное снижение значений проводимости композитов, т.е. когда разрушается сплошной кластер проводящих частиц.

Для определения критического индекса проводимости были построены зависимости $\lg(\sigma/\sigma_0)$ от $\lg(\phi - \phi_c)$ (рис. 4).

По аналогии с исследованием в работе [14], мы провели одновременное варьирование значений ϕ_c и t с целью получения оптимальной линейной зависимости, аппроксимирующей экспериментальные данные (см. рис. 4). За основу был взят изначально известный диапазон возможных значений критического индекса проводимости t .

В результате для каждого из композитов был определен критический индекс проводимости и соответствующий ему порог перколяции. Согласно результатам проведенных расчетов, значения критического индекса проводимости составили $t = 2,38, 2,08$ и $2,37$ для композитов с графитом, графеном и УНТ, соответственно. Эти значения

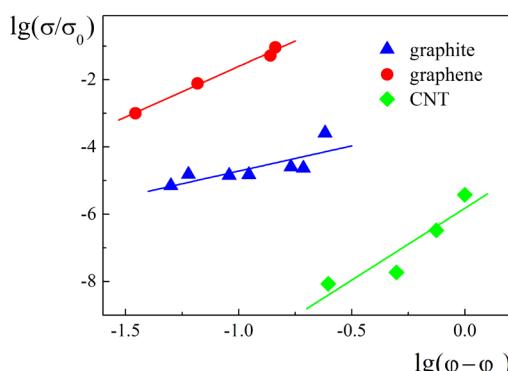


Рис. 4. График логарифмических зависимостей нормализованной проводимости σ/σ_0 композитов с графитом, графеном и УНТ от логарифма разности концентрации наполнителя ϕ и ее значения ϕ_c , соответствующего порогу перколяции



в целом соответствуют задаче сфер, а небольшие отклонения от теоретического значения могут быть связаны с частичным нарушением размерности [13]. Полученным значениям критических индексов проводимости соответствуют определенные значения порогов переколяции, которые для композитов с графитом и графеном составили 12,0 и 16,5 %, соответственно. Небольшую разницу в этих значениях можно объяснить, как указывалось выше, различием в значениях λ для композитов с разными наполнителями в соответствии с моделью работы [12]. Для композита с УНТ порог переколяции составил 0,1 %, т.е. оказался значительно ниже значений, полученных для композитов с графитом и графеном. Отметим, что полученное нами значение хорошо соответствует литературным данным для композитов с УНТ [15, 16]. Столь малое значение порога переколяции очевидно связано со структурными особенностями наполнителя, а именно – очень большим отношением длины УНТ к их поперечному сечению, что приводит к возможности образования сплошного проводящего кластера даже при их малом содержании в композите.

Изучение зависимости сопротивления образцов от растяжения. Далее было исследовано основное функциональное свойство полученных композитов: чувствительность их электрического сопротивления к степени растяжения. Результаты изменения сопротивления композитов при одноосном растяжении в областях деформаций, в которых они обладают проводимостью, представлены на рис. 5. Здесь по оси абсцисс отложено относительное удлинение образца в процентах: $\delta = \Delta L/L_0 \cdot 100\%$ (L_0 – исходная длина образца, ΔL – изменение его длины при растяжении), а по оси ординат – удельное сопротивление образца ρ , нормированное на его значение ρ_0 при отсутствии приложенного напряжения.

Как и ожидалось, чем меньше концентрация наполнителя в матрице, тем при меньшем относительном удлинении образец начинает изменять свое сопротивление. Значительное увеличение концентрации наполнителя приводит к снижению чувствительности композитов к растяжению: для заметного изменения сопротивления такие образцы приходилось растягивать на гораздо большую длину. Такое влияние концентрации наполнителя на чувствительность к растягивающей деформации можно объяснить увеличением расстояния между его частицами, что оказывается равносильным уменьшению концентрации наполнителя в контексте электрической проводимости.

Кроме того, как указывают авторы статьи [17], растяжение композита приводит к изменению значения критического индекса проводимости t , что свидетельствует об изменении размерности структуры, а следовательно, и значения порога переколяции, поскольку последний зависит и от размерности структуры, и от соотношения размеров проводящих и непроводящих частиц (как было указано выше).

Как видно на рис. 5, при минимальной концентрации введенного наполнителя наиболее чувствительным к растяжению оказался композит с графитом (13 %), который начинает резко изменять свое удельное сопротивление уже при растяжении на 2 – 3 %. Изменение удельного сопротивления композита с графеном при его минимальной концентрации (16 %) происходило при относительном удлинении 12 %, а композита с УНТ (0,25 %) – при удлинении более чем 40 %. Кроме того, для композитов с графитом и графеном увеличение концентрации приводит к расширению диапазона прикладываемых напряжений, в котором композит сохраняет свое удельное сопротивление, в то время как для композитов с УНТ этот эффект выражен слабее, что может быть связано с особенностями образованной структуры, например изогнутостью нанотрубок внутри композита [18].

Для композитов различного состава были рассчитаны значения коэффициента тензочувствительности:

$$GF = (\Delta\rho_{\max}/\rho_0)/(\Delta L_{\max}/L_0),$$

где ρ_0 , L_0 – удельное сопротивление и длина образца до растяжения; $\Delta\rho_{\max}$, ΔL_{\max} – максимальные значения изменений его сопротивления и длины, соответственно.

Данный коэффициент характеризует чувствительность сопротивления композита к его растяжению и может использоваться для сравнения данных, полученных для различных композитов [19].

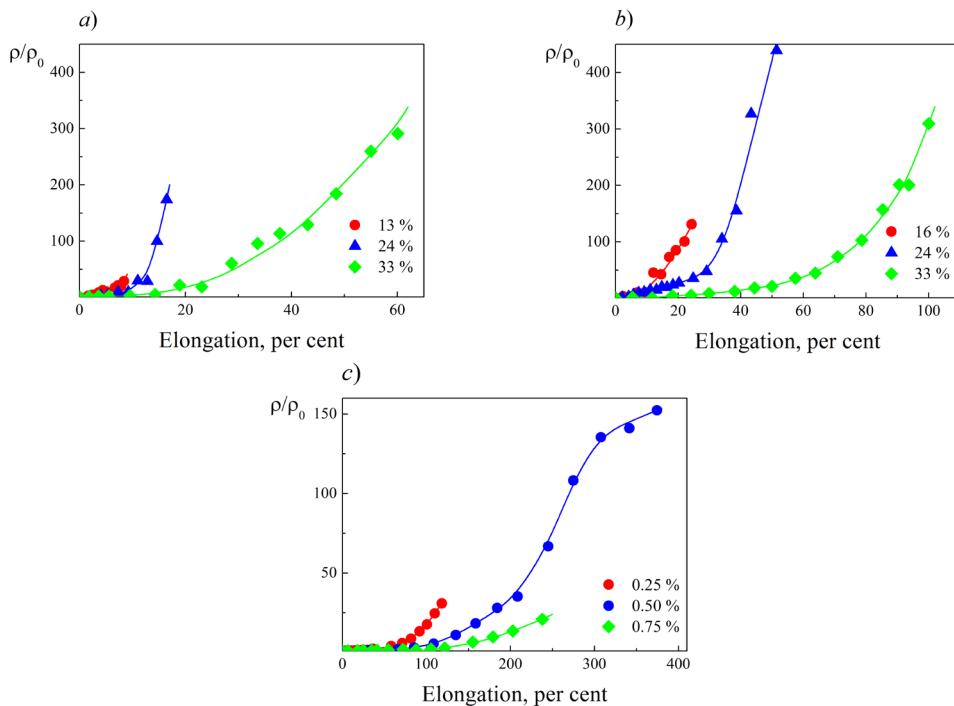


Рис. 5. Изменение нормализованного удельного сопротивления образцов композитов с графитом (а), графеном (б) и УНТ (с) в разной концентрации, при растяжении образцов (удлинение $\delta = \Delta L/L_0$)

Таблица 1

Значения коэффициента тензочувствительности GF для образцов различных композитов, подвергнутых растяжению

Наполнитель	Концентрация, %	Значение GF
Графен	16	534,7
	24	26661,0
	33	340,4
Графит	13	224,3
	24	1005,0
	33	481,9
УНТ	0,25	25,3
	0,50	40,3
	0,75	8,4

ется значение сопротивления композита при отсутствии деформаций (см. рис. 1), что должно приводить к его увеличению. В результате конкуренции этих двух эффектов для каждого типа наполнителя существует оптимальное значение его концентрации, при котором и достигается максимальное значение коэффициента тензочувствительности.

Исследование механических свойств. Для первичной оценки механических свойств синтезированных композитов была выполнена оценка предела их прочности, проанализирован характер деформаций, развивающихся в них при одноосном статическом растяжении, а также изучены их релаксационные свойства.

В табл. 1 указаны значения коэффициента тензочувствительности для разных типов и концентрации наполнителей. Как видно из приведенных данных, наибольшей чувствительностью к растяжению характеризуются композиты с графеновым наполнителем. При этом для всех типов наполнителя максимальная чувствительность наблюдается для композитов со средними значениями их концентрации (24 % для графена и графита и 0,50 % для УНТ). Анализ данных табл. 1 позволяет заключить, что с увеличением концентрации наполнителя происходит сначала повышение, а затем снижение коэффициента тензочувствительности. Это можно объяснить тем, что увеличение этой концентрации приводит к двум разным эффектам. С одной стороны, расширяется диапазон деформаций, в котором композит сохраняет проводящие свойства (см. рис. 5), что должно приводить к уменьшению значения GF, а с другой — снижа-



На первом этапе исследований образцы многократно растягивали с шагом 10 мм вплоть до их разрушения. После каждого шага измерялась длина образца L (через 25 с после снятия напряжения). Полученные результаты представлены в табл. 2, а также на рис. 6, где даны зависимости отношения L/L_0 (L_0 – исходная длина образца) от его относительного удлинения при растяжении.

Таблица 2

Результаты исследования механических свойств образцов полимерных композитов при растяжении

Наполнитель	Концентрация	Область сохранения длины	Предел прочности
			%
Графен	16	–	565
	24		542
	33		401
Графит	13	–	485
	24		708
	33		380
УНТ	0,25	150	585
	0,50	250	556
	0,75	440	659

Данные табл. 2 говорят о том, что в случае наполнителя из УНТ максимальный предел прочности наблюдается у образца с наибольшей концентрацией наполнителя, в то время как у образца композита с графеном предел прочности последовательно снижается с увеличением концентрации наполнителя. Для композита с графитом предел прочности с увеличением концентрации наполнителя сначала возрастает, а затем довольно резко снижается.

Увеличение концентрации наполнителя в композите с УНТ приводит к расширению диапазона значений растяжений, при которых образец практически полностью возвращается к своей исходной длине (см. рис. 6, с и табл. 2). Это свидетельствует о том, что деформации в данных диапазонах растяжений имеют чисто упругий характер, причем увеличение содержания УНТ в композите приводит к улучшению его упругих свойств, т. е. чем больше их концентрация, тем меньше дефектов и деформаций накапливает образец при его одноосном растяжении. Причиной такого улучшения могут быть как трехмерность структуры, образованная введением УНТ в полимерную матрицу, так и свойства отдельных частиц самого наполнителя. Именно благодаря этим особенностям композиты с УНТ можно считать наиболее перспективными для создания устройств гибкой сенсорной электроники. Необратимые деформации в них возникают только после достижения некоторого критического значения растяжения, причем это значение последовательно возрастает с увеличением концентрации наполнителя (см. рис. 6, с и данные в табл. 2).

В случае композитов с наполнителями из графита или графена (см. рис. 6, а, б) образцы не сохраняли своей исходной длины даже при приложении к ним минимальных напряжений, что свидетельствует о возникновении в них необратимых пластических деформаций (наряду с упругими). Отметим, что в обоих случаях наклон зависимостей на рис. 6 последовательно возрастает с увеличением концентрации наполнителя, что свидетельствует о повышении доли необратимых деформаций, т.е. возникновении эффекта их накопления при многократном растяжении образца. При этом для различных типов наполнителей в реакции композитов на многократные растяжения наблюдается два различия.

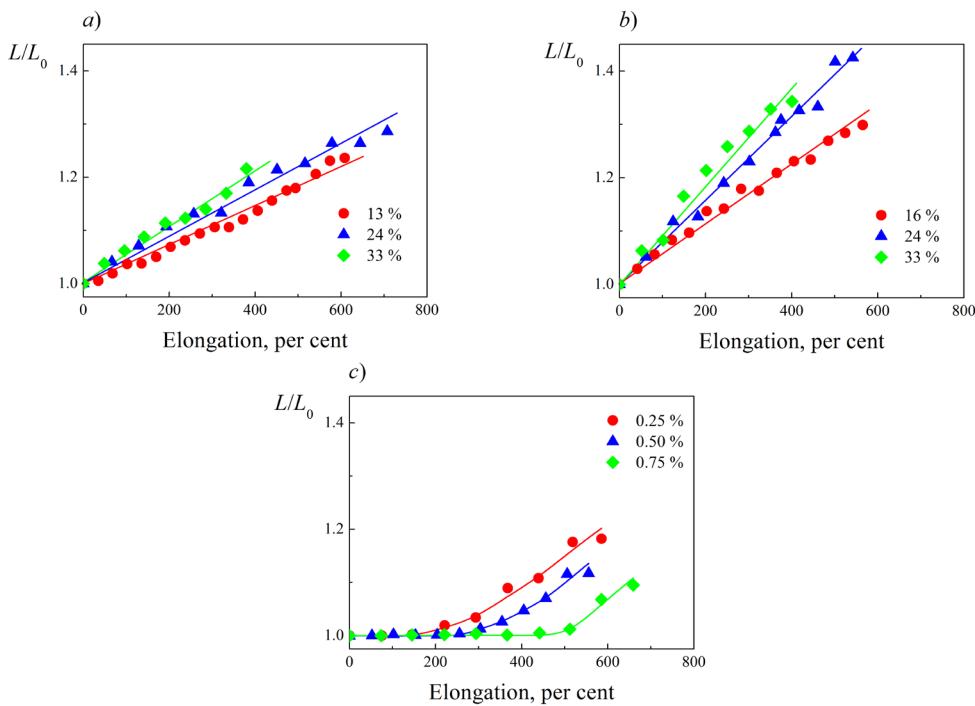


Рис. 6. Зависимости относительного удлинения L/L_0 образцов композитов с графитом (a), графеном (b) и УНТ (c) в разной концентрации, от степени их растяжения $\delta = \Delta L/L_0$ (измерения проводились через 25 с после каждого снятия напряжения)

Во-первых, при одинаковых (или близких) концентрациях наполнителей наклон криевых на рис. 6, относящихся к композитам с графеном, значительно больше, чем для композитов с графитом. Это свидетельствует о том, что доля необратимых деформаций в первом случае выше, чем во втором. Во-вторых, для композитов с графеном наблюдается более сильное увеличение этого наклона с ростом концентрации наполнителя, т.е. эффект накопления необратимых деформаций в данном типе композитов проявляется сильнее.

Результаты исследования релаксационных свойств синтезированных композитов (для случаев с наполнителями из УНТ и графена) после деформации в 400 % приведены на рис. 7. Видно, что в случае УНТ образцы, которые через 25 с после снятия напряжения не возвращались к своей исходной длине (при концентрации наполнителя 0,25 и 0,50 %), в течение 60 – 80 с практически полностью релаксируют (см. рис. 7, a). В отличие от этого, композиты с графеном не возвращаются к своей исходной длине (см. рис. 7, b) даже спустя 2 – 3 мин после снятия нагрузки. Такой результат может быть связан с образованием при растяжении заторов из плоских частиц наполнителя внутри полимерных матриц. При

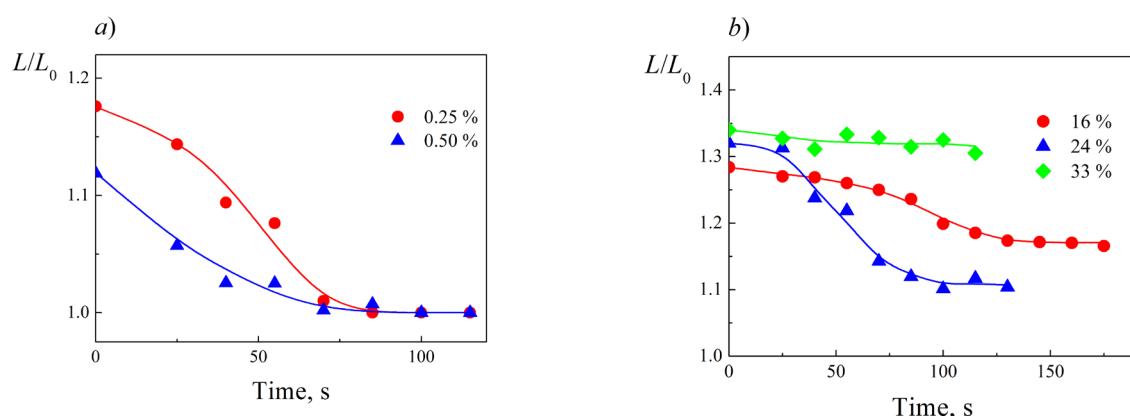


Рис. 7. Временная динамика относительного удлинения образцов композитов с УНТ (a) и графеном (b) в разной концентрации после снятия напряжения



этом образец с 33 %-м содержанием графена практически вообще не релаксирует, образец с концентрацией 16 % релаксирует, но довольно слабо, тогда как образец с 24 %-м содержанием графена проявляет наилучшие релаксационные свойства, как по времени, так и по степени релаксации.

Таким образом, значение концентрации наполнителя 24 % является для данного материала близким к критическому: по его достижении улучшение механических свойств композита сменяется их ухудшением. Отметим, что этот результат косвенно соответствует данным, полученным в работе [20] при анализе свойств композитов на основе поливинилацетата с графеновым наполнителем. Авторы [20] исследовали образцы в более узком, чем у нас, диапазоне концентрации графена (до ее возможного критического значения), но обнаружили, что ее последовательное увеличение сначала приводит к сильному улучшению механических свойств композита, но затем это улучшение замедляется.

Заключение

В данной работе проведено исследование электрических и механических свойств композитов на основе бутадиен-стирольного каучука (SBR) с углеродными наполнителями трех различных типов (графит, графен и углеродные нанотрубки (УНТ)) при варьировании их процентного содержания. На основании анализа зависимостей удельного сопротивления композитов от концентрации наполнителей была определена размерность образовавшихся при синтезе частиц наполнителей, которая во всех случаях оказалась близкой к трехмерной, а также значения порогов переколяции, которые составили 0,1 % для композита с УНТ, 12,0 % для композита с графитом и 16,5 % для композита с графеном.

Обнаружено, что увеличение концентрации всех наполнителей в матрице SBR приводит к расширению диапазона значений приложенного одноосного напряжения, в котором композит незначительно изменяет свое удельное сопротивление, однако в случае композита с УНТ этот эффект выражен слабее, чем для композитов с графитом и графеном. При этом последовательное увеличение концентрации всех наполнителей в матрице SBR приводит сначала к повышению чувствительности сопротивления композитов к растяжению, а затем к ее снижению. В результате наибольшая чувствительность наблюдается у композитов, содержащих около 24 % наполнителя графита либо графена и 0,5 % у композитов с УНТ. Наибольшая чувствительность сопротивления к деформации характерна для композита с 24 % графена в качестве наполнителя; значение коэффициента тензочувствительности GF у него достигает 2661, что связано с довольно высокой проводимостью данного композита в недеформированном состоянии и узким диапазоном напряжений, в котором он сохраняет свое сопротивление.

Исследования механических свойств полученных композитов показали, что с увеличением концентрации наполнителя предел прочности у композитов с графеном снижается, у композитов с УНТ возрастает, а у композитов с графитом сначала возрастает, а затем резко снижается. Кроме того, увеличение концентрации УНТ в композите приводит к расширению диапазона степени одноосного растяжения, в котором деформации имеют упругий характер, в то время как в композитах с графеном и графитом при приложении даже минимальных напряжений возникают и пластические деформации, доля которых при многократном растяжении образцов повышается с увеличением концентрации введенных наполнителей, причем в случае графена это повышение более значительное, чем в случае графита. Композиты с графеном демонстрируют максимальные значения коэффициента тензочувствительности, а композиты с УНТ — наилучшие релаксационные свойства.

Таким образом, проведенные исследования и анализ их результатов показывают, что в контексте чувствительности сопротивления к деформации наиболее перспективным материалом для дальнейшей разработки устройств гибкой сенсорной электроники являются композиты с графеном, в то время как в контексте механических свойств наилучшими характеристиками обладают композиты с УНТ. Для одновременной оптимизации по критериям как электрических, так и механических свойств полимерных композитов на основе углеродных наполнителей необходимо проведение дальнейших исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bonato P. Advances in wearable technology and applications in physical medicine and rehabilitation // Journal of NeuroEngineering and Rehabilitation. 2005. Vol. 2. No. 1. P. 2 (4 p.).
2. Aroganam G., Manivannan N., Harrison D. Review on wearable technology sensors used in consumer sport applications // Sensors. 2019. Vol. 19. No. 9. P. 1983.
3. Wilson S., Laing R. Wearable technology: Present and future // Integrating Design with Sustainable Technology: Proceeding of the 91st World Conference of the Textile Institute, Vol. 1. Manchester: Textile Institute Press, 2018. P. 266–280.
4. Ma L., Lu W. Carbon nanotube film based flexible bi-directional strain sensor for large deformation // Materials Letters. 2020. Vol. 260. 1 February. P. 126959.
5. Ren J., Wang C., Zhang X., Carey T., Chen K., Yin Y., Torrisi F. Environmentally-friendly conductive cotton fabric as flexible strain sensor based on hot press reduced graphene oxide // Carbon. 2017. Vol. 111. January. Pp. 622–630.
6. Takei K., Takahashi T., Ho J. C., Ko H., Gillies A. G., Leu P. W., Fearing R. S., Javey A. Nanowire active-matrix circuitry for low-voltage macroscale artificial skin // Nature Materials. 2010. Vol. 9. No. 10. Pp. 821–826.
7. Xia Y., Zhang Q., Wu X. E., Kirk T. V., Chen X. D. Practical and durable flexible strain sensors based on conductive carbon black and silicone blends for large scale motion monitoring applications // Sensors. 2019. Vol. 19. No. 20. P. 4553.
8. Shi G., Zhao Z., Pai J. H., Lee I., Zhang L., Stevenson C., Ishara K., Zhang R., Zhu H., Ma J. Highly sensitive, wearable, durable strain sensors and stretchable conductors using graphene/silicon rubber composites // Advanced Functional Materials. 2016. Vol. 26. No. 42. Pp. 7614–7625.
9. Dalmas F., Dendievel R., Chazeau L., Cavaille J.-Y., Gauthier C. Carbon nanotube-filled polymer composites. Numerical simulation of electrical conductivity in three-dimensional entangled fibrous networks // Acta Materialia. 2006. Vol. 54. No. 11. Pp. 2923–2931.
10. 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. Vol. 48. No. 3. Pp. 680–687.
11. Fang C., Zhang J., Chen X., Wen G. J. Calculating the electrical conductivity of graphene nanoplatelet polymer composites by a Monte Carlo method // Nanomaterials. 2020. Vol. 10. No. 6. P. 1129.
12. He D., Ekere N. N. Effect of particle size ratio on the conducting percolation threshold of granular conductive-insulating composites // Journal of Physics D: Applied Physics. 2004. Vol. 37. No. 13. P. 1848.
13. Mora A., Verma P., Kumar S. Electrical conductivity of CNT/polymer composites: 3D printing, measurements and modeling // Composites. Part B: Engineering. 2020. Vol. 183. 15 February. P. 107600.
14. Kilbride B. E., Coleman J. N., Fraysse J., Fournet P., Cadek M., Drury F., Hatzler S. B., Roth S., Blau W. J. Experimental observation of scaling laws for alternating current and direct current conductivity in polymer-carbon nanotube composite thin films // Journal of Applied Physics. 2022. Vol. 92. No. 7. Pp. 4024–4030.
15. Березкин В. И., Попов В. В. Перколяционный переход в углеродном композите на основе фуллеренов и терморасширенного графита // Физика твердого тела. 2018. Т. 60. № 1. С. 202–206.
16. Spitalsky Z., Tasis D., Papagelis K., Galiotis C. Carbon nanotube–polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties // Progress in Polymer Science. 2010. Vol. 35. No. 3. Pp. 357–401.
17. Chen Y., Li Y., Xu D., Zhai W. Fabrication of stretchable, flexible conductive thermoplastic polyurethane/graphene composites via foaming // RSC Advances. 2015. Vol. 5. No. 100. Pp. 82034–82041.
18. Hu N., Masuda Z., Yan C., Yamamoto G., Fukunaga H., Hashida T. The electrical properties of polymer nanocomposites with carbon nanotube fillers // Nanotechnology. 2008. Vol. 19. No. 21. P. 215701.



19. Yang H., Yao X. F., Zheng Z., Gong L. H., Yuan L., Yuan Y. N., Liu Y. H. Highly sensitive and stretchable graphene-silicone rubber composites for strain sensing // Composite Science and Technology. 2018. Vol. 167. 20 October. Pp. 371–377.

20. Zhao X., Zhang Q., Chen D. Enhanced mechanical properties of graphene-based poly (vinyl alcohol) composites // Macromolecules. 2010. Vol. 43. No. 3. Pp. 2357–2363.

REFERENCES

1. Bonato P., Advances in wearable technology and applications in physical medicine and rehabilitation, *J. NeuroEng. Rehabil.* 2 (1) (2005) 2.
2. Aroganam G., Manivannan N., Harrison D., Review on wearable technology sensors used in consumer sport applications, *Sensors*. 19 (9) (2019) 1983.
3. Wilson S., Laing R., Wearable technology: Present and future, In book: "Integrating Design with Sustainable Technology". Proc. 91st World Conf. of the Textile Institute, Vol. 1. Manchester: Textile Institute Press (2018) 266–280.
4. Ma L., Lu W., Carbon nanotube film based flexible bi-directional strain sensor for large deformation, *Mater. Lett.* 260 (1 Febr) (2020) 126959.
5. Ren J., Wang C., Zhang X., et al., Environmentally-friendly conductive cotton fabric as flexible strain sensor based on hot press reduced graphene oxide, *Carbon*. 111 (Jan) (2017) 622–630.
6. Takei K., Takahashi T., Ho J. C., et al., Nanowire active-matrix circuitry for low-voltage macroscale artificial skin, *Nat. Mater.* 9 (10) (2010) 821–826.
7. Xia Y., Zhang Q., Wu X. E., et al., Practical and durable flexible strain sensors based on conductive carbon black and silicone blends for large scale motion monitoring applications, *Sensors*. 19 (20) (2019) 4553.
8. Shi G., Zhao Z., Pai J. H., et al., Highly sensitive, wearable, durable strain sensors and stretchable conductors using graphene/silicon rubber composites, *Adv. Func. Mater.* 26 (42) (2016) 7614–7625.
9. Dalmas F., Dendievel R., Chazeau L., et al., Carbon nanotube-filled polymer composites. Numerical simulation of electrical conductivity in three-dimensional entangled fibrous networks, *Acta Mater.* 54 (11) (2006) 2923–2931.
10. Hu N., Karube Y., Arai M., et al., Investigation on sensitivity of a polymer/carbon nanotube composite strain sensor, *Carbon*. 48 (3) (2010) 680–687.
11. Fang C., Zhang J., Chen X., Wen G. J., Calculating the electrical conductivity of graphene nanoplatelet polymer composites by a Monte Carlo method, *Nanomaterials*. 10 (6) (2020) 1129.
12. He D., Ekere N. N., Effect of particle size ratio on the conducting percolation threshold of granular conductive-insulating composites, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 37 (13) (2004) 1848.
13. Mora A., Verma P., Kumar S., Electrical conductivity of CNT/polymer composites: 3D printing, measurements and modeling // *Compos. B. Eng.* 183 (15 Febr) (2020) 107600.
14. Kilbride B. E., Coleman J. N., Fraysse J., et al., Experimental observation of scaling laws for alternating current and direct current conductivity in polymer-carbon nanotube composite thin films, *J. Appl. Phys.* 92 (7) (2002) 4024–4030.
15. Berezkin V. I., Popov V. V., Percolation transition in carbon composite on the basis of fullerenes and exfoliated graphite, *Phys. Solid State*. 60 (1) (2018) 207–211.
16. Spitalsky Z., Tasis D., Papagelis K., Galiotis C., Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties, *Prog. Polym. Sci.* 35 (3) (2010) 357–401.
17. Chen Y., Li Y., Xu D., Zhai W., Fabrication of stretchable, flexible conductive thermoplastic polyurethane/graphene composites via foaming, *RSC Adv.* 5 (100) (2015) 82034–82041.
18. Hu N., Masuda Z., Yan C., et al., The electrical properties of polymer nanocomposites with carbon nanotube fillers, *Nanotechnology*. 19 (21) (2008) 215701.
19. Yang H., Yao X., Zheng Z., et al., Highly sensitive and stretchable graphene-silicone rubber composites for strain sensing, *Compos. Sci. Technol.* 167 (20 Oct) (2018) 371–378.
20. Zhao X., Zhang Q., Chen D., Enhanced mechanical properties of graphene-based poly (vinyl alcohol) composites, *Macromolecules*. 43 (3) (2010) 2357–2363.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ТОНКОВ Дмитрий Николаевич – старший преподаватель кафедры физики Института физики и математики Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
wtk_dima@mail.ru
ORCID: 0000-0003-1528-669X

КОБЫЛЯЦКАЯ Мария Игоревна – аспирантка Высшей школы физики и технологий материалов Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
koby-masha@yandex.ru
ORCID: 0009-0004-3109-2830

ВАСИЛЬЕВА Екатерина Сергеевна – кандидат технических наук, доцент Высшей школы физики и технологий материалов Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
vasilyeva_es@spbstu.ru
ORCID: 0009-0008-2967-8487

ГАСУМЯНЦ Виталий Эдуардович – доктор физико-математических наук, профессор Высшей инженерно-физической школы Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого; профессор кафедры физической электроники Российского государственного педагогического университета имени А. И. Герцена, Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
vgasum@yandex.ru
ORCID: 0000-0002-5306-6738

ТОЛОЧКО Олег Викторович – доктор технических наук, профессор Высшей школы физики и технологий материалов Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого; профессор кафедры материаловедения и технологии материалов Санкт-Петербургского государственного морского технического университета, Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
ol_tol@hotmail.com
ORCID: 0000-0001-9623-4001

THE AUTHORS

TONKOV Dmitry N.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politehnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia
wtk_dima@mail.ru
ORCID: 0000-0003-1528-669X

KOBYLYATSKAYA Mariya I.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politehnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia
koby-masha@yandex.ru
ORCID: 0009-0004-3109-2830



VASILYEVA Ekaterina S.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politehnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia
vasilyeva_es@spbstu.ru
ORCID: 0009-0008-2967-8487

GASUMYANTS Vitaliy E.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University;
Herzen State Pedagogical University of Russia
29 Politehnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia
vgasum@yandex.ru
ORCID: 0000-0002-5306-6738

TOLOCHKO Oleg V.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University;
State Marine Technical University
29 Politehnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia
ol_tol@hotmail.com
ORCID: 0000-0001-9623-4001

Статья поступила в редакцию 05.04.2025. Одобрена после рецензирования 14.04.2025.
Принята 14.04.2025.

Received 05.04.2025. Approved after reviewing 14.04.2025. Accepted 14.04.2025.