

Міністерство освіти і науки України
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Міністерство освіти і науки України
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису
НАЙДЬОНОВ АРСЕНІЙ ОЛЕКСАНДРОВИЧ

УДК 538.9, 539.2, 539.3, 620.3

ДИСЕРТАЦІЯ
**ГНУЧКІ СЕНСОРИ НА ОСНОВІ НАНОЦЕЛЮЛОЗИ ТА ЇЇ КОМПОЗИТИВ
ДЛЯ БІОМЕДИЧНИХ ЗАСТОСУВАНЬ**

Спеціальність 153 – Мікро- та наносистемна техніка
Галузь знань 15 – Автоматизація та приладобудування

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання чужих
ідей, результатів і текстів мають посилання на відповідне джерело

Науковий керівник Коваль Вікторія Михайлівна, кандидат технічних наук,
доцент

Київ – 2025

АНОТАЦІЯ

Найдьонов А. О. Гнучкі сенсори на основі наноцелюлози та її композитів для біомедичних застосувань. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 153 – Мікро- та наносистемна техніка (галузь знань 15 – Автоматизація та приладобудування). – Національний технічний університет України “Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського”, Київ, 2025.

Робота присвячена дослідженню сенсорів вигину на основі наноцелюлози та її композитів для біомедичних застосувань.

Науково-прикладні дослідження, висвітлені в дисертаційній роботі, зосереджені на практичному дослідженні гнучких сенсорів на основі наноцелюлози та її композитів для біомедичних застосувань.

У дисертації досліджено сучасні підходи до створення сенсорних пристроїв на базі наноцелюлози та розроблено нові композити для підвищення ефективності таких сенсорів.

У сучасних дослідженнях зростає інтерес до гнучких сенсорів вигину, які демонструють унікальні механічні властивості, такі як здатність точно вимірювати деформацію та кут вигину різних поверхонь. Ці сенсори знаходять широке застосування в таких сферах, як робототехніка, медицина, спортивні тренажери та носима електроніка. Вони можуть повторювати форму поверхні, до якої прикріплені, і забезпечувати точні дані у режимі реального часу. Особливу увагу сенсори вигину привертають у розробках систем моніторингу рухів людини, пристроях для реабілітації та спортивних тренажерах, де потрібно контролювати рухи та положення тіла. Більшість сучасних сенсорів виготовляється із синтетичних полімерів, які забруднюють довкілля та потребують утилізації після завершення терміну експлуатації. Це актуалізує пошук екологічно безпечних матеріалів як альтернативи. Одним із перспективних рішень є наноцелюлоза, що характеризується високою міцністю, гнучкістю та екологічною безпечністю.

Завдяки своїм властивостям, nanoцелюлоза дозволяє створювати сенсори, що поєднують високу точність вимірювань із біорозкладністю, мінімізуючи негативний вплив на довкілля. Такі сенсори можуть використовуватись у медичних приладах, спортивних моніторах і навіть інтерактивних текстильних виробках. Застосування nanoцелюлозних сенсорів особливо важливе для носимої електроніки, яка повинна бути комфортною та екологічною.

У наукових дослідженнях nanoцелюлоза вже використовується як підкладка або тензочутливий шар. Також створюються гідрогелі та аерогелі на основі nanoцелюлози, які виконують обидві функції одночасно. Проте такі рішення часто мають недоліки — недостатню чутливість, низьку розтяжність або громіздку конструкцію, що робить їх незручними для носіння на тілі. У даній роботі пропонується створення планарних гнучких сенсорів збільшеної розтяжності на основі композитів nanoцелюлози. В цьому випадку nanoцелюлоза виступає не як підкладка чи чутливий елемент, а як зміцнювальна складова композиту. Такий підхід забезпечує високу гнучкість і чутливість сенсорів, зберігаючи екологічну безпечність і простоту виробництва. Це інноваційне рішення відповідає потребам сучасної носимої електроніки та біомедичних систем, де важлива поєднання точності, комфорту та екологічності.

У першому розділі проведено детальний аналіз існуючих розробок сенсорів на основі nanoцелюлози, що відкриває нові можливості для створення сенсорних пристроїв, здатних вимірювати різноманітні фізичні та хімічні параметри. Серед них — сенсори вигину, вологості, подиху, фізіологічних рідин, а також сенсори для виявлення важких металів та вибухових речовин. Nanoцелюлоза в таких системах демонструє значні переваги завдяки своїм унікальним властивостям: великій площі поверхні, гнучкості, гідрофільності, біорозкладності та можливості хімічної модифікації, що підвищує її функціональні можливості.

У другому розділі проведено моделювання для дослідження впливу різних матеріалів та конфігурацій чутливих елементів на електричний опір сенсорів. Встановлено, що опір нікелевих плівок змінюється залежно від типу підкладки (PI, PVA, NC, NC-PVA) та наявності мікротріщин на поверхні композитів на основі NC,

що підвищує тензочутливість. Досліджено вплив геометричної конфігурації резисторів (U, П, 2U, 2П) на величину опору та виявлено, що збільшення довжини і складності конфігурації призводить до зростання опору. Вивчено вплив концентрації графіту в композитах NC-PVA-C та показано, що досягнення перколяційного порогу забезпечує перехід композиту з діелектричного стану в провідний. Окрім того, встановлено, що зі збільшенням концентрації заліза в композиті NC-PVA-Fe зменшується електричний опір, що підвищує ефективність сенсорів для реєстрації рухів різної амплітуди.

У третьому розділі синтезовано біополімерні підкладки на основі наноцелюлози та композитів NC-PVA, досліджено їхні механічні, електричні та біорозкладні характеристики. Виготовлені сенсори вигину демонструють коефіцієнт тензочутливості вище світових аналогів, високу пластичність та біорозкладність, що перевищує світові аналоги. Додавання PVA до композитів значно покращило їхню міцність на розрив та подовження при розтягуванні. Дослідження біорозкладності показало, що дані композити розкладаються в ґрунті. Разом із тим використання нікелевих плівок обмежує біорозкладність сенсорів, а також вимагає складного вакуумного обладнання, що спонукало до пошуку нових підходів, зокрема шляхом надання провідних властивостей самим біополімерним підкладам.

У четвертому розділі розроблено новий біорозкладний композит на основі наноцелюлози з вуглецевими наповнювачами. Встановлено оптимальний вміст графіту в композиті NC-PVA-C з точки зору механічних та електричних властивостей. Сенсори з такого композиту придатні для моніторингу м'язової активності обличчя та кінцівок, а також для розпізнавання звукових сигналів та написання літер. Запропонована технологія виготовлення планарних сенсорів є простою та не потребує дорогого обладнання, а також сприяє повній біорозкладності пристроїв.

У п'ятому розділі розроблено провідний композитний матеріал на основі наноцелюлози, PVA та заліза, орієнтованого магнітним полем. Визначено оптимальний вміст заліза в композиті для забезпечення високої механічної

міцності та низького опору. Тестування таких сенсорів продемонструвало їхню ефективність для реєстрації рухів різної амплітуди, зокрема згинання пальців, ліктя та ходьби. Використання розроблених композитів у сенсорах забезпечує низький опір, високу чутливість та повну біорозкладність, що робить їх перспективними для застосування у носимій та одноразовій електроніці для медичних та спортивних потреб.

Робота демонструє перспективність використання nanoцелюлози та її композитів для створення екологічно безпечних, біорозкладних і ефективних сенсорів, що відповідають вимогам сучасної носимої електроніки та біомедичних застосувань.

Ключові слова: nanoцелюлоза, гнучкий сенсор вигину, тензорезистивний ефект, тонка пластинка, іонна імплантація, позиційно-чутлива матриця, сенсор, цифрова обробка сигналів, магнетронне рзпилення, нанокомпозит, магнітне поле, залізо, графіт, тонкі плівки, нікель.

ABSTRACT

Naidonov A. O. Flexible Sensors Based on Nanocellulose and Its Composites for Biomedical Applications. Qualification Scientific Work in Manuscript Form.

Dissertation for the Degree of Doctor of Philosophy in Specialty 153 – Micro- and Nanosystem Engineering (Field of Knowledge 15 – Automation and Instrumentation). National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute,” Kyiv, 2025.

This research focuses on the study of bend sensors based on nanocellulose and its composites for biomedical applications. The practical and applied aspects of the work center on developing flexible sensors using nanocellulose and its composites, aiming to enhance their performance in various biomedical applications.

The dissertation investigates modern approaches to sensor device development using nanocellulose and proposes new composites to improve sensor efficiency. There is growing interest in flexible bend sensors due to their unique mechanical properties, such as their ability to accurately measure deformation and bending angles across different surfaces. These sensors are widely used in fields such as robotics, medicine, sports equipment, and wearable electronics. Their capability to conform to surface shapes and provide real-time measurement data makes them particularly valuable in motion monitoring systems, rehabilitation devices, and sports trainers for tracking body movements and positions.

Most existing sensors rely on synthetic polymers, which cause environmental pollution and require disposal after use, underscoring the need for eco-friendly alternatives. Nanocellulose presents a promising solution with its high strength, flexibility, and environmental safety. These properties enable the creation of sensors that offer both high measurement precision and biodegradability, minimizing their environmental impact. Nanocellulose-based sensors are applicable in medical devices, sports monitors, and interactive textiles. Their use is particularly crucial in wearable electronics, where comfort and sustainability are essential.

In current research, nanocellulose is already utilized as either a substrate or a strain-sensitive layer, with hydrogels and aerogels also developed to serve both functions simultaneously. However, these solutions often exhibit limitations such as low sensitivity, limited stretchability, or bulky designs, making them inconvenient for wearable applications. This study proposes the development of planar, highly stretchable sensors based on nanocellulose composites, where nanocellulose acts as a reinforcing component rather than merely a substrate or sensing element. This approach ensures high flexibility, sensitivity, and environmental safety, while also simplifying production. The innovative solution meets the requirements of modern wearable electronics and biomedical systems, combining precision, comfort, and eco-friendliness.

The first chapter provides a detailed analysis of existing nanocellulose-based sensors, highlighting new possibilities for creating devices capable of measuring various physical and chemical parameters, including bend sensors, humidity sensors, breath sensors, and sensors for detecting physiological fluids, heavy metals, and explosives. The unique properties of nanocellulose — such as high surface area, flexibility, hydrophilicity, biodegradability, and chemical modifiability — enhance the functional potential of these sensors.

The second chapter presents simulations examining the impact of different materials and configurations of sensitive elements on the electrical resistance of the sensors. It was found that the resistance of nickel films varies depending on the substrate type (PI, PVA, NC, NC-PVA) and the presence of microcracks on the surface of NC-based composites, which increases strain sensitivity. The effect of resistor geometries (U, Π , 2U, 2 Π) on resistance was studied, revealing that increasing length and complexity raises resistance. Additionally, graphite concentration in NC-PVA-C composites was explored, showing that reaching the percolation threshold transitions the composite from an insulating to a conductive state. Moreover, increasing iron concentration in NC-PVA-Fe composites decreases electrical resistance, improving the sensor's performance for capturing movements of varying amplitudes.

The third chapter focuses on the synthesis of biopolymer substrates based on nanocellulose and NC-PVA composites, analyzing their mechanical, electrical, and

biodegradable properties. The produced bend sensors exhibit strain sensitivity coefficients exceeding global standards, along with high plasticity and superior biodegradability. The addition of PVA improved tensile strength and elongation. Decomposition studies demonstrated that NC-based composites degrade in soil. However, the use of nickel films limits biodegradability and requires complex vacuum equipment, prompting the search for new approaches, including the development of conductive biopolymer substrates.

In the fourth chapter, a new biodegradable composite based on nanocellulose with carbon fillers was developed. The optimal carbon content in the NC-PVA-C composite was determined to balance mechanical and electrical properties. Sensors made from this composite are suitable for monitoring facial and limb muscle activity, recognizing sound signals, and writing letters. The proposed planar sensor manufacturing method is straightforward and requires no expensive equipment, ensuring complete biodegradability of the devices.

The fifth chapter presents the development of a conductive composite material based on nanocellulose, PVA, and magnetically oriented iron. The optimal iron content was identified to provide high mechanical strength and low resistance. Testing showed that these sensors effectively capture a range of movements, such as finger bends, elbow motions, and walking. The use of these composites ensures low resistance, high sensitivity, and full biodegradability, making them promising for wearable and disposable electronics in medical, sports, and household applications. This research demonstrates the potential of nanocellulose and its composites for creating eco-friendly, biodegradable, and efficient sensors that meet the requirements of modern wearable electronics and biomedical applications.

Key words: nanocellulose, flexible bend sensor, piezoresistive effect, thin plate, ion implantation, position sensitive matrix, sensor, digital signal processing, magnetron sputtering, nanocomposite, magnetic field, iron, graphite, thin films, nickel.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

Праці, в яких опубліковано основні результати дисертації:

[1] А.О. Найдъонов, М.Г. Душейко, В.М. Коваль, і В.А. Барбаш, “Одноразові носимі сенсори на основі наноцелюлози для біомедичних застосувань,” *Мікросистеми, Електроніка та Акустика*, Т. 27, №. 3, С. 264043–1, Груд. 2022, doi: 10.20535/2523-4455.me.264043.

[2] А.О. Найдъонов, М.Г. Душейко, В.М. Коваль, і В.А. Барбаш, “Сенсори вигину на основі наноцелюлози з модифікованою гідрофобною поверхнею,” *Перспективні технології та прилади*, Т. 21, С. 76–83, Груд. 2022, doi: 10.36910/6775-2313-5352-2022-21-11.

[3] А.О. Найдъонов, М.Г. Душейко, В.М. Коваль, і В.А. Барбаш, “Вплив матеріалу підкладки на характеристики сенсорів вигину для носимої електроніки,” *Перспективні технології та прилади*, Т. 22, С. 101–107, Серп. 2023, doi: 10.36910/6775-2313-5352-2023-22-15.

[4] А.О. Найдъонов, М.Г. Душейко, В.М. Коваль, і В.А. Барбаш, Я.О. Ліневич. “Аналіз формування тонких металевих плівок на поверхні біо- та штучних полімерів для сенсорів вигину,” *Перспективні технології та прилади*, Т. 24, С. 76–84, Квіт. 2024, doi: 10.36910/6775-2313-5352-2024-24-12.

[5] А.О. Найдъонов, М.Г. Душейко, В.М. Коваль, і В.А. Барбаш, О. В. Ященко, “Сенсори вигину на основі наноцелюлозовмісних композитів: вплив конфігурації тензорезистора,” *Вісті вищих навчальних закладів. Радіоелектроніка*, Т. 66, С. 621–628, жовт. 2024, doi: 10.20535/S0021347023090042.

[6] Naidonov A., Dusheiko M., Koval V., Barbash V., Yaschenko O., “Bend sensors based on nanocellulose and polyvinyl alcohol bionanocomposites for wearable electronics,” *Science and Innovation*, vol. 20, p. 71–82, May. 2024, doi: 10.15407/scine20.05.071.

[7] A. Naidonov, V. Koval, V. Barbash, M. Dusheiko, “Conductive nanocellulose-polyvinyl alcohol-graphite composite for human muscular activity monitoring.”

Праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

[1] A. Naidonov, V. Koval, V. Barbash, M. Dusheiko V. Lapshuda, O. Yashchenko, Nickel-based Piezoresistive Sensors Obtained on Flexible Nanocellulose Substrate, *IEEE International Conference on "Nanomaterials: Applications & Properties" (NAP-2021)*. Conference Proceedings, 5-11 September, 2021. – Odesa, Ukraine. – pp. 1-5 DOI:10.1109/NAP51885.2021.9568610

[2] A. Naidonov, V. Koval, V. Barbash, M. Dusheiko, O. Yashchenko and O. Yakymenko, "Nanocellulose-Based Biodegradable Bend Sensors," *2022 IEEE 41st International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO)*, Kyiv, Ukraine, 2022, pp. 292-297, DOI: 10.1109/ELNANO54667.2022.9927070.

[3] A. Naidonov, V. Koval, V. Barbash, M. Dusheiko, O. Yashchenko and O. Yakymenko, "Disposable Bend Sensors Based on Nanocellulose Composites for Muscle Activity Monitoring," *2024 IEEE 42st International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO)*, Kyiv, Ukraine, 2024, pp. 270-275, DOI: 10.1109/ELNANO63394.2024.10756892.

Праці, які додатково відображають результати дисертації:

[1] А. О. Найдьонов, В. М. Коваль, “Сенсори на основі наноцелюлози для біорозкладної, гнучкої, одноразової і носимої електроніки”, *Наукові вісті КІП*, № 4, 2022. DOI: 10.20535/KPISN.2022.1-2.262072

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ СКОРОЧЕНЬ	14
Розділ 1. ОГЛЯД СЕНСОРІВ НА ОСНОВІ НАНОЦЕЛЮЛОЗИ ТА ЇЇ КОМПОЗИТІВ ДЛЯ АНАЛІЗУ МЕХАНІЧНИХ ПОЛІВ, ГАЗОВОГО ОБМІНУ І ХІМІЧНИХ РЕЧОВИН	20
1.1 Сенсори механічних полів.	27
1.2 Сенсори вологості.	35
1.3 Сенсори фізіологічних рідин.	38
1.4 Сенсори вибухових та шкідливих речовин	42
Висновки до розділу 1	46
Розділ 2. МОДЕЛЮВАННЯ СЕНСОРІВ ВИГІНУ НА ОСНОВІ НАНОЦЕЛЮЛОЗИ ТА ЇЇ КОМПОЗИТІВ	47
2.1 Моделювання електричних властивостей металевої плівки на поверхні композитів з наноцелюлози і полівінілового спирту	47
2.2 Моделювання електричних властивостей композитів з наноцелюлози, полівінілового спирту і графіту	62
2.3 Моделювання електричних властивостей композитів з наноцелюлози, полівінілового спирту та заліза, орієнтованого магнітним полем.....	71
Висновки до розділу 2	75
Розділ 3. СЕНСОРИ ВИГІНУ НА ОСНОВІ МЕТАЛЕВОЇ ПЛІВКИ НА ПОВЕРХНІ КОМПОЗИТІВ З НАНОЦЕЛЮЛОЗИ І ПОЛІВІНІЛОВОГО СПИРТУ	76
3.1 Технологія синтезу та методика проведення вимірювань	76
3.2 Фізичні властивості металевої плівки на поверхні композитів з наноцелюлози і полівінілового спирту	85
3.3 Електричні характеристики сенсорів вигину на основі металевої плівки на поверхні композитів з наноцелюлози і полівінілового спирту	97
3.4 Застосування сенсорів вигину на основі металевої плівки на поверхні композитів з наноцелюлози і полівінілового спирту для моніторингу рухової активності людини	110

3.5 Зносостійкість сенсорів вигину на основі металевої плівки на поверхні композитів з наноцелюлози і полівінілового спирту	118
3.6 Біорозкладність сенсорів вигину на основі металевої плівки на поверхні композитів з наноцелюлози і полівінілового спирту	120
Висновки до розділу 3	124
Розділ 4. СЕНСОРИ ВИГИНУ НА ОСНОВІ КОМПОЗИТІВ З НАНОЦЕЛЮЛОЗИ, ПОЛІВІНІЛОВОГО СПИРТУ І ГРАФІТУ	126
4.1 Технологія синтезу композитів з наноцелюлози, полівінілового спирту і графіту	128
4.2 Фізичні властивості композитів з наноцелюлози, полівінілового спирту і графіту	129
4.3 Електричні характеристики сенсорів вигину на основі композитів з наноцелюлози, полівінілового спирту і графіту	132
4.4 Застосування сенсорів вигину на основі композитів з наноцелюлози, полівінілового спирту і графіту для моніторингу рухової активності людини	134
4.5 Зносостійкість сенсорів вигину на основі композитів з наноцелюлози, полівінілового спирту і графіту	139
4.6 Біорозкладність сенсорів вигину на основі композитів з наноцелюлози, полівінілового спирту і графіту	143
Висновки до розділу 4	144
Розділ 5. СЕНСОРИ ВИГИНУ НА ОСНОВІ КОМПОЗИТІВ З НАНОЦЕЛЮЛОЗИ, ПОЛІВІНІЛОВОГО СПИРТУ ТА ЗАЛІЗА, ОРІЄНТОВАНОГО МАГНІТНИМ ПОЛЕМ.....	146
5.1 Технологія синтезу композитів з наноцелюлози, полівінілового спирту та заліза, орієнтованого магнітним полем	147
5.2 Фізичні властивості композитів з наноцелюлози, полівінілового спирту та заліза, орієнтованого магнітним полем	148

5.3 Електричні характеристики сенсорів вигину на основі композитів з наноцелюлози, полівінілового спирту та заліза, орієнтованого магнітним полем	150
5.4 Застосування сенсорів вигину на основі композитів з наноцелюлози, полівінілового спирту та заліза, орієнтованого магнітним полем для моніторингу рухової активності людини	153
5.5 Зносостійкість сенсорів вигину на основі композитів з наноцелюлози, полівінілового спирту та заліза, орієнтованого магнітним полем.....	157
5.6 Біорозкладність сенсорів вигину на основі композитів з наноцелюлози, полівінілового спирту та заліза, орієнтованого магнітним полем.....	161
Висновки до розділу 5	163
ОСНОВНІ НАУКОВІ ТА ПРАКТИЧНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ.	164
СПИСОК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ	166
ДОДАТОК А Список публікацій здобувача за темою дисертації.....	180
ДОДАТОК Б Таблиці параметрів досліджених сенсорів	185

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ СКОРОЧЕНЬ

- АСМ – атомно-силова мікроскопія
- НЦ – наноцелюлоза
- НЧ – наночастинки
- ПВС – полівініловий спирт
- СЕМ – скануюча електронна мікроскопія
- с.к.з. – середньо-квадратичне значення
- ТЕМПО – 2,2,6,6-тетраметилпіперидин-1-оксиу
- 1D – 1 dimensional (одновимірний)
- АА – ascorbine acid (аскорбінова кислота)
- Ag NCs – Ag nanocubes (срібні нанокуби)
- AgNPs – Ag nanoparticles (наночастки Ag)
- AgNWs – Ag nanowires (нанонитки Ag)
- AuNRs – Au nanorods (нанострижні золота)
- BNC – bacterial nanocellulose (бактеріальна наноцелюлоза)
- NCC – nanocrystalline cellulose (нанокристалічна целюлоза)
- NCF – nanofibered cellulose (нанофібрильована целюлоза)
- DA – dopamine (дофамін)
- NCP – nanocrystallised paper (нанокристалічний папір)
- PA – paracetamol (парацетамол)
- PATP – p-амінобензентіолом
- PDMS – полідексометилсилоксан
- PI – polyimide (поліімід)
- PVA – polyvinyl alcohol (полівініловий спирт)

ВСТУП

Актуальність. В останні роки зростає суспільний інтерес до сенсорів вигину, які мають унікальні механічні властивості, а саме: здатність точно вимірювати деформацію та кут вигину різних поверхонь. Завдяки цим властивостям, сенсори вигину можуть бути використані в різних сферах, включаючи робототехніку, медицину, спортивне обладнання та носимі пристрої. Вони здатні повторювати форму поверхні, на якій вони встановлені, і забезпечувати точні вимірювання вигину цих поверхонь. Перспективною сферою застосування сенсорів вигину є системи моніторингу рухів людини, пристрої для реабілітації пацієнтів і спортивні тренажери, що дозволяють відстежувати рухи та положення тіла в режимі реального часу.

Більшість сучасних технологій сенсорів вигину використовують синтетичні полімери, виробництво яких забруднює навколишнє середовище та які потребують утилізації після закінчення терміну служби. Тому постає проблема пошуку екологічно чистого матеріалу, як альтернативи синтетичним полімерам. Одним із перспективних матеріалів для сенсорів вигину є наноцелюлоза, яка має високу механічну міцність, гнучкість та екологічну безпечність. Використання наноцелюлози дозволяє створювати сенсори вигину, які не лише забезпечують точність вимірювань, але й є біорозкладними, що сприяє зменшенню негативного впливу на навколишнє середовище. Наноцелюлоза може бути використана у різних приладах, включаючи медичні сенсори вигину, спортивні датчики та інтерактивні текстильні вироби. Використання сенсорів вигину на основі наноцелюлози є особливо актуальним для розробки носимої електроніки, яка забезпечує комфорт і зручність під час використання, а також має низький негативний вплив на навколишнє середовище.

Актуальність та новизна тематики дисертаційного дослідження обумовлена потребою у вирішенні проблеми утилізації відпрацьованих сенсорів

вигину в спорті, медицині та реабілітації. Розробка одноразових біорозкладних сенсорів є одним із нових підходів для вирішення цієї проблеми.

Стан розробки даної тематики у вітчизняній та зарубіжній науці.

Створення гнучких, одноразових, біорозкладних сенсорів є нагальною потребою для носимої електроніки та біомедичних застосувань. Існуючі розробки сенсорів вигину використовують nanoцелюлозу як гнучку підкладку, зверху на яку наносять тензочутливий шар, а також гідро- або аерогелі з nanoцелюлози у якості тензочутливого шару і підкладки одночасно. Однак такі сенсори або мають низьку чутливість та недостатню розтяжність, або є непланарними, тобто громіздкими для носіння на тілі. Дана розробка полягає в створенні планарних сенсорів збільшеної розтяжності на основі композитів з nanoцелюлози, яка виконує роль зміцнювальної складової, а не підкладки або чутливого елемента. Таким чином, ми пропонуємо інноваційний підхід до створення екологічно безпечних сенсорів, що відповідають сучасним вимогам носимої електроніки та біомедичних застосувань.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконана на кафедрі мікроелектроніки в рамках наступних НДР: №0120U102056 “Екологічно безпечні технології перероблення недеревної рослинної сировини у nanoцелюлозні композиційні матеріали для органічного пакування і зеленої гнучкої електроніки” (№ 2301/2-п, 2020-2022 рр); № 0123U105274 “Органічно-неорганічні гібридні структури для електронних сенсорів” (2023-2025 р).

Мета та завдання дослідження.

Мета: Дослідження впливу характеристик синтезованих плівок nanoцелюлози та її композитів на параметри сенсорів вигину на їх основі.

Для успішного досягнення поставленої мети роботи були розв'язані такі **завдання:**

- 1) Отримати гнучкі сенсори вигину на основі композитів з nanoцелюлози та полівінілового спирту в ролі підкладки та металевих плівок в якості чутливого елемента, встановити вплив морфології поверхні та хімічного

складу композиту, а також конфігурації чутливого елемента на параметри сенсорів вигину.

- 2) Отримати гнучкі сенсори вигину на основі провідних композитів з наноцелюлози, полівінілового спирту та графіту в ролі підкладки і чутливого елемента, встановити вплив морфології та хімічного складу на параметри сенсорів вигину.
- 3) Отримати гнучкі сенсори вигину на основі провідних композитів з наноцелюлози, полівінілового спирту та заліза в якості підкладки і чутливого елемента, встановити вплив морфології та хімічного складу на параметри сенсорів вигину.

Об'єкт дослідження: сенсори вигину на основі наноцелюлози та її композитів.

Предмет дослідження: вплив морфології та хімічного складу композитів на основі наноцелюлози на електричні характеристики сенсорів, виготовлених з них.

Методи дослідження: тензометрія, оптична спектроскопія, оптична мікроскопія, скануюча електронна мікроскопія, енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія, рентгенівська фотоелектронна спектроскопія, атомно-силова мікроскопія.

Наукова новизна отриманих результатів.

- 1) В роботі вперше розроблено сенсори вигину на основі композитів наноцелюлози та полівінілового спирту в ролі підкладки та металевих плівок в ролі чутливого елемента з коефіцієнтом тензочутливості на рівні 16, що є кращим за світові аналоги, які відрізняються підвищеною пластичністю та біорозкладністю.
- 2) Вперше створено провідний композит на основі наноцелюлози, полівінілового спирту і графіту в ролі підкладки і чутливого елемента одночасно з коефіцієнтом тензочутливості на рівні 0.05. Це дозволило зменшити кількість технологічних операцій виготовлення гнучких сенсорів та забезпечити повну біорозкладність таким приладам.

- 3) Вперше створено провідний композит на основі наноцелюлози, полівінілового спирту і заліза в ролі підкладки і чутливого елементу одночасно та гнучкі сенсори на їх основі з коефіцієнтом тензочутливості на рівні 3.7, що є на рівні зі світовими аналогами. Це дозволило зменшити кількість технологічних операцій виготовлення гнучких сенсорів та забезпечити повну біорозкладність таким приладам.

Практичне значення отриманих результатів.

Практичне значення отриманих результатів полягає у розробці спрощеної технології створення біорозкладних сенсорів вигину. Результати досліджень дозволяють створити сенсори для аналізу м'язової та рухової активності людини. Отримані сенсори можуть бути у подальшому використані в медичній діагностиці, спорті, віртуальній реальності, робототехніці, тощо.

Особистий внесок здобувача.

У співпраці з науковим керівником визначено напрямок, об'єкт і предмет дослідження, сформульовано мету та завдання роботи, а також обговорено результати, отримані в процесі дослідження. Здобувач розробив елементи технології гнучкої електроніки, синтезував нові матеріали для створення гнучких сенсорів вигину на основі плівок наноцелюлози (NC) та її композитів. Також ним виконано дослідження поверхневої морфології, оптичної прозорості та механічних характеристик плівок NC та її композитів. Було проведено комплексні дослідження електричних характеристик отриманих сенсорів вигину, а також проведено тестування даних сенсорів для аналізу м'язової та рухової активності людини.

Апробація результатів дисертації.

Результати, отримані в ході роботи над дисертацією, були представлені на 3 наукових і науково-практичних конференціях і семінарах:

IEEE 11th International Conference on “Nanomaterials: Applications & Properties” (NAP-2021), 5-11 September 2021, Odesa, Ukraine.

IEEE 41st International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO-2022), 10-14 October, 2022, Kyiv, Ukraine.

IEEE 42nd International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO-2024), 13-16 May, 2024, Kyiv, Ukraine.

Публікації.

За результатами досліджень опубліковано 11 наукових праць, з них:

- 5 статті в наукових виданнях категорії Б,
- 3 у періодичних наукових виданнях, проіндексованих у базах WoS / Scopus,
- 3 доповіді на наукових конференціях.

Структура та обсяг дисертації.

Дисертація складається із вступу, 5 розділів із висновками, загальних висновків, списку використаних літературних джерел із 104 найменувань та 2 додатків. Загальний обсяг дисертації складає 197 сторінки, з яких основний зміст викладений на 165 сторінках, містить 89 рисунків, 16 таблиць.

Розділ 1. ОГЛЯД СЕНСОРІВ НА ОСНОВІ НАНОЦЕЛЮЛОЗИ ТА ЇЇ КОМПОЗИТИВ ДЛЯ АНАЛІЗУ МЕХАНІЧНИХ ПОЛІВ, ГАЗОВОГО ОБМІНУ І ХІМІЧНИХ РЕЧОВИН

Різке зростання темпів технічного прогресу зумовило скорочення терміну служби побутової електроніки. В середньому, мобільні телефони використовуються близько 18 місяців, а комп'ютери - до трьох років, перш ніж їх замінюють на новіші моделі. Щодня лише в США на сміттєзвалища потрапляє понад 426 000 мобільних телефонів і 112 000 комп'ютерів [1]. Введення зеленої гнучкої електроніки, яка здатна біологічно розкладатися, може запобігти екологічній кризі. Нині все більше застосовуються органічні матеріали замість неорганічних, що дозволяє переходити від твердих, багаторазових сенсорів до гнучких, одноразових, придатних для носіння на тілі або одязі, які самостійно розкладаються після використання.

Наноцелюлоза є одним з перспективних органічних матеріалів, що відповідає сучасним трендам у розвитку електроніки – біорозкладності, гнучкості, одноразовості та носимості.

Біорозкладний матеріал (biodegradable material) – це матеріал, який здатен розкладатися під дією ферментативної активності мікроорганізмів (грибів, дріжджів та бактерій) без забруднення довкілля. Використання таких матеріалів у виробництві електронних приладів може значно спростити процес їх утилізації та зменшити кількість токсичних відходів, що не розкладаються природним шляхом [2]. Наноцелюлоза як матеріал для підкладок біорозкладних сенсорів має перевагу у швидкому розкладанні: вона втрачає від 40% до 90% своєї маси за 75 діб під впливом зовнішніх факторів, тоді як штучним полімерам на це потрібно сотні і навіть тисячі років [3].

Гнучкий сенсор (flexible sensors) – це прилад, який може змінювати свою форму на величину, що перевищує його лінійне температурне розширення, без втрати властивостей та руйнування. Останні десятиліття демонструють зростання

інтересу до гнучкої електроніки, яка має унікальні механічні властивості: здатність до деформації, скручування, повного згинання та розтягування. Такі пристрої можуть набувати різних форм, повторюючи поверхню, на яку їх монтують. Перспективні сфери застосування гнучкої електроніки включають портативні пристрої для моніторингу здоров'я людини, системи віддаленого спостереження за пацієнтами та діагностики захворювань [3]. Матеріалами для виготовлення гнучкої електроніки є неорганічні, синтетичні полімери та природні органічні полімери. До неорганічних гнучких підкладок належить ультратонкий кремній, але він є крихким, технологія виготовлення якого містить складні методи, такі як іонна імплантація, дифузія. Синтетичні полімерні плівки (поліімід, полівінілхлорид, полістирол) є найпоширенішими для виготовлення гнучких сенсорів, але вони потребують спеціальної утилізації. Природні полімери (папір, наноцелюлоза, хітин) можуть розкладатися природним шляхом, не забруднюючи довкілля [3].

Одноразові сенсори (*disposable sensors*) — це пристрої, призначені для одноразового використання однією людиною. Сучасна тенденція до зростання популярності таких сенсорів обумовлена підвищеною увагою до гігієни та необхідністю запобігання поширенню вірусних захворювань, таких як COVID-19. Зазвичай для виробництва одноразової електроніки використовуються синтетичні полімери, які не розкладаються в природі, що створює проблеми з їх утилізацією. Наноцелюлоза, навпаки, є ідеальним матеріалом для одноразових сенсорів завдяки своїй здатності повністю розкладатися в природному середовищі та низькій вартості.

Носимі сенсори (*wearable sensors*) — це пристрої, які кріпляться безпосередньо на тіло людини або інтегруються в одяг. Вони відкривають нові можливості для моніторингу стану здоров'я в реальному часі, наприклад, для відстеження пульсу, температури тіла, вологості шкіри, рівня цукру в крові та вмісту солей у поті. Також носимі сенсори можуть здійснювати моніторинг положення кінцівок, якщо розміщені на суглобах. На сьогодні для носимих сенсорів використовуються синтетичні підкладки, такі як поліімід і полівінілхлорид. Проте, наноцелюлоза, як природний матеріал, є безпечною для

шкіри людини, що дозволяє використовувати її як підкладку для носимих сенсорів або як модифікатор для інших тканин.

Наноцелюлоза – це наноструктурований біополімер, отриманий з целюлози, яка є основним структурним компонентом рослинних клітинних стінок. Вона має унікальні властивості, такі як висока міцність, легкість, гнучкість та біорозкладність, що робить її перспективним матеріалом для використання в різних галузях, включаючи виробництво гнучкої електроніки, біорозкладних сенсорів та медичних імплантатів [4][5].

Залежно від методу отримання та внутрішньої будови, наноцелюлоза поділяється на три основні типи: нанокристалічна целюлоза (NCC), нанофібрильована (або волокниста) целюлоза (NCF) та бактеріальна целюлоза (BNC)[6-8]. Кристалічна наноцелюлоза (NCC) є однією з найбільш досліджуваних форм наноцелюлози завдяки її унікальним фізико-хімічним властивостям та широкому спектру можливих застосувань. NCC отримується шляхом кислотного гідролізу целюлози, під час якого видаляються аморфні ділянки і залишаються кристалічні фрагменти. Внаслідок цього процесу утворюються стрижнеподібні або голкоподібні нанокристали з високою міцністю та жорсткістю довжиною зазвичай від кількох мікрометрів до декількох сотень мікрометрів і діаметр: від кількох до десятків нанометрів [6]. NCC характеризується високою кристалічністю, що робить її дуже міцною та стабільною. Завдяки своїй нанорозмірній структурі, NCC має велику питому поверхню, що сприяє утворенню міцних зв'язків у композитних матеріалах. Висока жорсткість і міцність на розрив роблять NCC ідеальною для використання в армуванні полімерних матриць. Крім того, NCC має високу термостійкість і хімічну стійкість, що дозволяє використовувати її у різних екстремальних умовах [7].

Cellulose nanofibers (волокниста наноцелюлоза) складається з довгих і тонких фібрил, які мають діаметр від кількох нанометрів до кількох десятків нанометрів та довжину до кількох мікрометрів. NCF має високу гнучкість та високу питому поверхню, що робить її ідеальною для композитних матеріалів [8]. Окремо слід зазначити, що волокниста NC має модуль пружності, що забезпечує матеріалу

міцність на рівні з багатьма металами при значно меншій вазі. Це відкриває можливості для використання NCF в легких конструкціях. Оптична прозорість NCF, залежно від методів обробки, може варіюватися від прозорої до напівпрозорої, що дозволяє їх використання в оптичних застосуваннях. Висока гнучкість NCF забезпечує їхню здатність до згинання без руйнування, що є важливим для розробки гнучких електронних пристроїв [9].

Бактеріальна наноцелюлоза (Bacterial Nanocellulose, BNC) є унікальним біоматеріалом, який виробляється деякими видами бактерій, найвідомішою з яких є *Acetobacter xylinum* (також відома як *Gluconacetobacter xylinus*). BNC має вражаючі властивості, які роблять її привабливою для використання у різних галузях, включаючи медицину, біотехнології, харчову промисловість та матеріалознавство. BNC синтезується бактеріями через біосинтетичний процес, що відбувається в аеробних умовах. Бактерії виробляють целюлозу у вигляді нановолокон, які формують тривимірну мережу з діаметром нановолокон близько 20-100 нанометрів [10]. Цей процес починається з конверсії глюкози в глюкозо-6-фосфат, який потім перетворюється в целюлозу шляхом послідовних ферментативних реакцій. Виробництво BNC може здійснюватися як у статичній культурі, так і у рухомій культурі. У статичній культурі BNC утворює гелеподібний плівковий шар на поверхні рідини, тоді як у рухомій культурі вона утворює невеликі гранули або пелети. Однією з основних переваг BNC є можливість контролювати її властивості шляхом зміни умов вирощування. Наприклад, можна варіювати склад поживного середовища, температуру, рН та аерацію для отримання BNC з бажаними характеристиками: з різною товщиною, пористістю, міцністю та іншими властивостями. BNC володіє рядом унікальних властивостей, які відрізняють її від інших форм наноцелюлози. BNC не містить лігніну, геміцелюлози або інших домішок, характерних для рослинної целюлози. Це робить її особливо цінною для медичних та біотехнологічних застосувань. BNC має високу кристалічність (близько 80-90%), що забезпечує її високу міцність та стабільність. Завдяки своїй нановолокнистій структурі, BNC має високу механічну міцність і жорсткість, що робить її придатною для використання у різних механічних

застосуваннях. BNC може утримувати велику кількість води, що робить її ідеальною для використання у медицині, наприклад, для створення ранових покриттів. BNC є біосумісним та біорозкладним матеріалом, що робить її безпечною для використання у біомедичних застосуваннях [10].

Для виготовлення наноцелюлози перших двох видів використовують деревну і недеревну сировину. Деревина є традиційним джерелом целюлози, і відповідно, наноцелюлози. На першому етапі деревина подрібнюється до дрібних частинок або волокон, що полегшує подальші хімічні обробки. Для видалення лігніну, геміцелюлоз та інших нецелюлозних компонентів використовуються різні методи, такі як крафт-процес або кислотне гідролізування. Це дозволяє отримати майже чисту целюлозу. Останній етап включає перетворення очищеної целюлози на наноцелюлозу за допомогою механічних (гомогенізація, ультразвукова обробка) або хімічних (оксидація TEMPO) методів. Синтез наноцелюлози з деревної сировини є добре дослідженим і застосовується у промисловості. Основні переваги включають доступність сировини та розвиненість технологій переробки. Однак, для забезпечення сталого виробництва важливо враховувати екологічні аспекти, такі як зменшення вирубки лісів та зниження використання хімічних реагентів[10].

Недеревна сировина, така як стебла рослин (очерет, міскантус, кенаф тощо) та відходи сільського господарства (солома пшениці, лушпиння кукурудзи, рисове лушпиння, бананові шкірки та інші аграрні залишки) є цінним джерелом для виробництва наноцелюлози [11]. Використання аграрних відходів є екологічно безпечним, оскільки вони є біорозкладними та поновлюваними ресурсами. Це сприяє зниженню викидів парникових газів та зменшенню кількості відходів [12]. Аграрні залишки є дешевою та доступною сировиною, що значно знижує витрати на виробництво наноцелюлози. Використання відходів сприяє сталому розвитку, зменшуючи потребу в вирубці лісів та сприяючи раціональному використанню природних ресурсів [13].

Методи виготовлення NC поділяються на механічні, хімічні і біотехнологічні. До механічних методів синтезу наноцелюлози відносяться процеси, що передбачають фізичне подрібнення целюлозних волокон до

нанорозмірів. Одним з найпоширеніших механічних методів є високошвидкісний гомогенізаційний процес, де целюлозні суспензії проходять через вузькі сопла під високим тиском, що призводить до розпаду волокон на нанорозмірні елементи. Цей метод характеризується високою продуктивністю та відносною простотою, однак потребує значних енергетичних затрат. Іншим механічним методом є ультразвукова обробка, де використовується ультразвукова енергія для руйнування волокон. Цей метод також є ефективним, але обмежений через складність масштабування та можливість деградації целюлози під впливом ультразвукових хвиль[13].

Хімічні методи синтезу наноцелюлози базуються на хімічних реакціях, що призводять до руйнування волокнистої структури целюлози та формування наноцелюлозних елементів. Один з найпоширеніших хімічних методів — кислотний гідроліз, при якому целюлозу обробляють концентрованими кислотами, такими як сірчана або соляна кислоти, що призводить до руйнування аморфних ділянок целюлози та утворення наноцелюлози. Цей метод дозволяє отримувати наноцелюлозу з високою кристалічністю, однак вимагає ретельного контролю умов реакції та значних об'ємів кислот, що створює екологічні проблеми.

Іншим хімічним методом є оксидація з використанням таких агентів, як TEMPO — 2,2,6,6-тетраметилпіперидин-1-оксил, що забезпечує селективне руйнування целюлозних волокон та формування целюлози. Цей метод дозволяє отримувати наноцелюлозу з високим ступенем дисперсії та стабільністю, однак вимагає складного контролю процесу та використання дорогих реагентів.

Біологічні методи синтезу наноцелюлози базуються на використанні мікроорганізмів або ферментів для розщеплення целюлозних волокон. Наприклад, використання ферментів целюлази дозволяє досягти контрольованого розпаду целюлози до нанорозмірних елементів. Цей метод є екологічно безпечним і дозволяє отримувати наноцелюлозу з високою специфічністю, але обмежений через високу вартість ферментів та складність контролю біохімічних процесів[13].

Комбіновані методи синтезу наноцелюлози включають поєднання механічних, хімічних та біологічних підходів для досягнення оптимальних

характеристик матеріалу. Наприклад, поєднання механічного подрібнення з подальшим кислотним гідролізом дозволяє значно знизити енергетичні затрати та отримувати наноцелюлозу з бажаними властивостями. Іншим прикладом є комбінування ультразвукової обробки з оксидацією TEMPO, що забезпечує високу ефективність синтезу та якість отриманого матеріалу[13].

На сьогоднішній день датчики на основі наноцелюлози (NC) були розроблені у трьох конфігураціях: у першій конфігурації NC використовується як підкладка (плівкові сенсори), а в другій — як сенсорний елемент (гелеві сенсори), в третій — як сенсорний елемент (композитні сенсори) (рис.1.1).

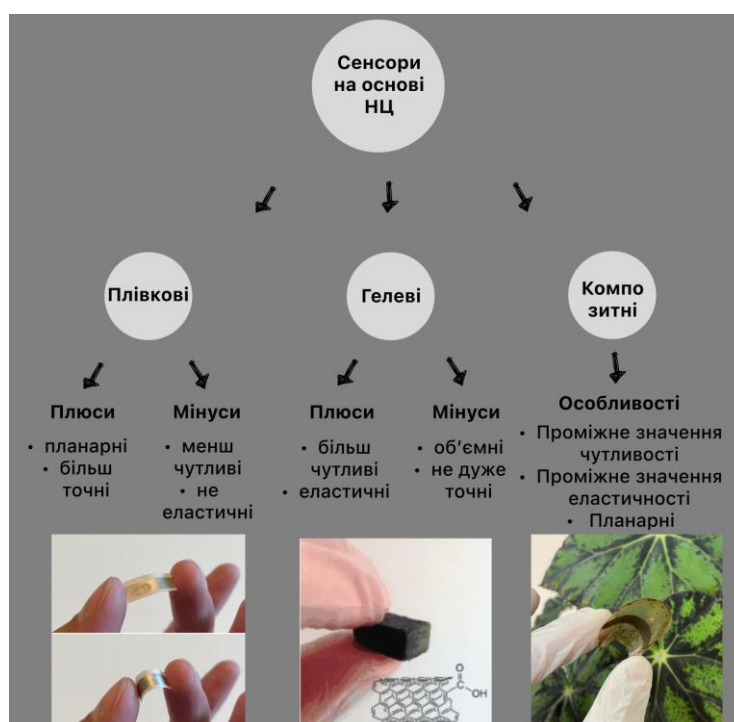


Рисунок 1.1 – Класифікація існуючих розробок сенсорів на основі NC

У першій конструкції наноцелюлоза використовується як підкладка, на її поверхню наносять провідні шари металу [14] [15]. У другій конструкції для цього використовуються гідро- та аерогелі на основі наноцелюлози, які одночасно служать як і чутливий шар, і підкладка [16]. У першому випадку принцип роботи полягає в зміні опору металевій плівці на поверхні наноцелюлози під час згину [17]. У другому випадку принцип роботи полягає в зміні опору гідро- або аерогелю на основі наноцелюлози під час згину [18].

Обидві конструкції пристроїв мають свої переваги і недоліки, які можуть визначати їх застосування. Плівковий дизайн кращий з точки зору планарної структури, зручності для носіння на тілі та більш точних вимірювань, але менше чутливий до згину (коефіцієнт чутливості до деформації становить 1-2) і недостатньо еластичний. Гелеподібний дизайн кращий завдяки тому, що гідро- та аерогелі на основі наноцелюлози мають значно вищу чутливість до згину (коефіцієнт чутливості до деформації становить 100-200 [19]) і є високоеластичними, але вони досить габаритні та менше точні. Для біомедичних застосувань краще використовувати планарну конструкцію, але її еластичність потребує вдосконалення[19].

На сьогоднішній день наноцелюлоза та її композити застосовуються у різних сенсорних пристроях: датчиках фізичних параметрів навколишнього середовища (температури [20], вологості [21], концентрації важких токсичних металів у стічних водах [22], газових забруднювачів повітря [23]), біосенсорах для рідин, включаючи фізіологічні рідини та харчові продукти (для виявлення глюкози [24], гуаніну та аденіну [24], нейтрофілів еластази, диклофенаку натрію [24], іонів металів [24], біомаркерів, свіжості їжі тощо) та у інтерактивній сенсорній електроніці, зручній для користувача, включаючи електронні шкірні пристрої (датчики деформації та вібрації) [25, 26]. Водночас, для різних типів сенсорів існують свої специфічні вимоги, яким повинна відповідати наноцелюлоза, а також експлуатаційні обмеження. Крім того, при роботі з біополімерами у стандартній інтегральній технології виникають певні технічні проблеми, пов'язані з використанням високих температур, водних та кислотних розчинів тощо. Тому огляд наявних розробок сенсорних приладів на основі наноцелюлози є надзвичайно важливим завданням.

1.1 Сенсори механічних полів.

Використання сенсорів механічних полів стає все більш актуальним щороку. Їх застосування охоплює широкий спектр галузей: від космонавтики до медицини, від будівництва до мікроелектроніки. Вони використовуються для моніторингу

стану та навантаження на металоконструкціях, у транспортних засобах, у вузлах механізмів для вимірювання механічного напруження в друкованих платах та маси товарів на вагах, для моніторингу м'язової активності людини та тестування рухів у робототехніці та інших областях. Основою таких сенсорів є тензодатчик, який призначений для вимірювання механічного навантаження чи деформації [27]. Тензорезистор змінює свій опір залежно від прикладеного механічного поля [27].

Простий сенсор вигину складається з гнучкої діелектричної основи, на якій розміщений тензорезистор, виготовлений з металеві фольги. Датчик фіксується на об'єкті за допомогою спеціального клею, такого як ціаноакрилат. Під час деформації об'єкту фольга змінює форму разом з ним, що призводить до зміни її електричного опору. Наразі в якості матеріалу основи використовують такі речовини, як поліімід, полівінілхлорид, полістирол та поліуретан [28]. Проте більшість з них не відповідають вимогам екологічності та біорозкладності. Наноцелюлоза розглядається як екологічно чистий матеріал для заміни синтетичних полімерів у сенсорах механічних полів [29].

Датчики механічних полів зазвичай класифікуються на гнучкі (еластичні) з коефіцієнтом деформації 1-10% та високоеластичні з коефіцієнтом деформації 10-100% [30]. Гнучкі сенсори застосовуються для вимірювання деформацій у сенсорах сили, тиску, переміщення, вібрації та прискорення. Вони також використовуються для моніторингу стану різних елементів кузовів автомобілів, літаків, ракет тощо. Високоеластичні датчики підходять для нанесення на м'які поверхні неправильної форми, такі як шкіра людини або текстильні тканини, що відкриває можливості для використання у таких галузях, як розумні татуювання, штучна шкіра та м'яка робототехніка [31]. Наноцелюлоза може використовуватися в обох типах сенсорів механічних полів.

1.1.1. Сенсори вигину (*bending sensors*). Наноцелюлоза використовується як підкладка для плівкових сенсорів вигину. В роботі [32] Було створено тришаровий паперовий датчик тиску, де використано наноструктурований папір (NCP) з гладкою поверхнею як гнучку основу. На NCP нанесені срібні зустрічно-штирьові електроди методом прямого нанесення. Використано пористий та грубий папір як

сенсорний матеріал, покритий срібними нанодротоми (AgNWs) методом занурення та сушіння. Клейкий NCP використано як верхній інкапсуляційний шар для заміни традиційного полімеру на основі нафти.

На рис. 1.2, а, б наведено СЕМ зображення AgNWs та паперу, вкритого AgNWs. На рис 1.2, в показана зміна електричного опору AgNWs/паперу в залежності від концентрації AgNWs. Зовнішній вигляд готового сенсора в зігнутому стані наведено на рис.1.2, г. Робочі характеристики сенсора, тобто відгук сенсора на тиск при статичному навантаженні та розвантаженні наведено на рис.1.2, д, е.

Під час тестування датчика було виміряно його чутливість, енергоспоживання, робочу напругу та час відгуку. Проведено моніторинг фізіологічних сигналів людини, таких як дотик пальцем, артеріальний пульс та вимова. Датчик було використано для виготовлення недорогої м'якої електронної шкіри. Запропонований паперовий тензорезистивний датчик тиску має чутливість $1,5 \text{ кПа}^{-1}$ у діапазоні тиску $0,03\text{--}30,2 \text{ кПа}$, надзвичайно низьке енергоспоживання $\sim 10^{-8} \text{ Вт}$, робочу напругу $0,1 \text{ В}$ та час відгуку 90 мс . Датчик легко утилізується шляхом спалювання, що знижує вплив електронних відходів на навколишнє середовище.

1.1.2 Високоеластичні сенсори вигину (*high-strain sensors*). Існуючі гнучкі сенсори механічних полів дозволяють вимірювати невеликі деформації до 10%. Проте в сучасних умовах є велика потреба у сенсорах, здатних вимірювати великі розтягнення понад 50%, що важливо для інтерактивної електроніки, орієнтованої на людину. Наприклад, рухи суглобів людини можуть спричиняти деформації до 55%, що значно перевищує можливості стандартних гнучких сенсорів. Прикладами застосування високоеластичних сенсорів є носимі пластирі для моніторингу здоров'я, сенсорна шкіра роботизованих пристроїв та електронні рукавички для телехірургічних операцій. Для високоеластичних сенсорів використовуються нанокompозити на основі наноцелюлози з додаванням еластомерів [33]. Послідовність виготовлення таких сенсорів показана на рис. 1.3.

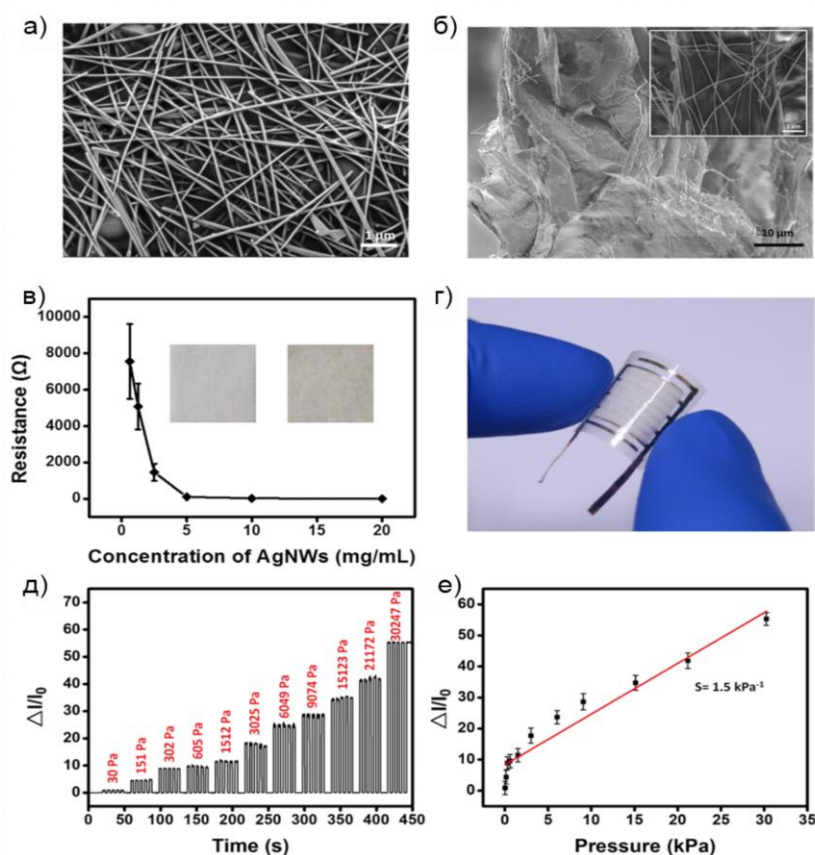


Рисунок 1.2 – СЕМ зображення AgNWs (а) та паперу, вкритого AgNWs (б), зміна електричного опору AgNWs/паперу для різних концентрацій AgNWs (в), цифрова фотографія готового сенсора у стані згинання (г), відгук сенсора на тиск при статичному навантаженні та розвантаженні (д) та відгук сенсора на прикладений тиск (е) [32]

Спочатку синтезують гнучкий нанопapir на основі зім'ятого графену та наноцелюлози, а потім його занурюють у матрицю еластомера для отримання розтягнутого нанопapеру. Наприклад, гнучкий нанопapir може бути просочений поліметилсилоксаном (PDMS). Отриманий нанопapir має значно вищу механічну міцність порівняно з окремим чистим графеном або чистою наноцелюлозою, яка схильна до розтріскування.

В роботі [34] встановлено, що оптимальне співвідношення графену та наноцелюлози в композиті становить 1:1. Порівняння механічних властивостей сенсорів, виготовлених з гнучкого нанопapеру (графен і наноцелюлоза), еластичного нанопapеру (графен, наноцелюлоза і PDMS) та 1D наноматеріалів

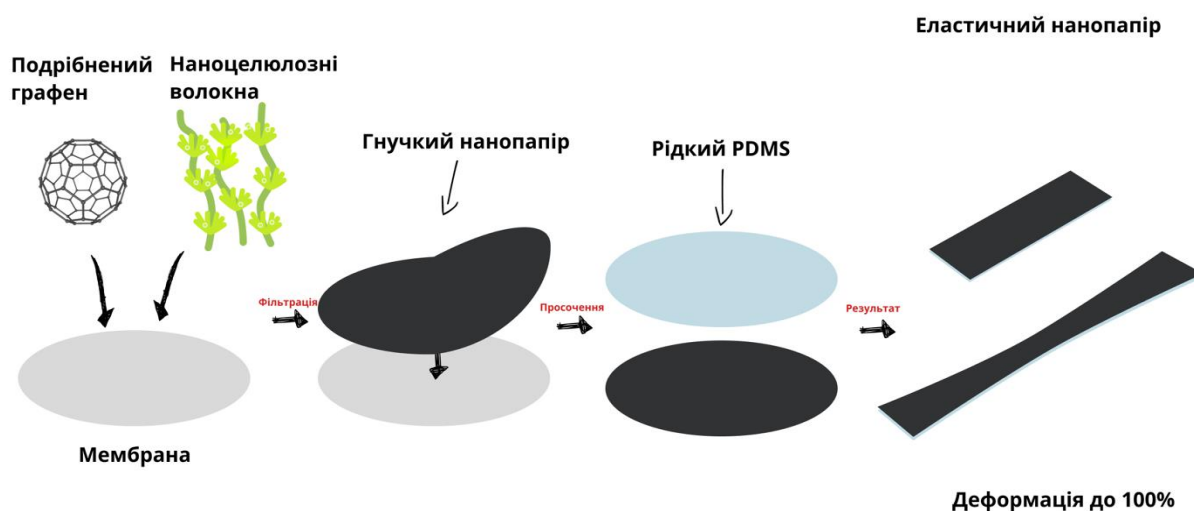


Рисунок 1.3 – Схематична ілюстрація процесу виготовлення високоеластичного графенового нанопаперу.

(вуглецеві нанотрубки), показало, що допустиме відносне видовження гнучкого нанопаперу на основі наноцелюлози і графену становить 6%, тоді як еластичний нанопапір і 1D матеріали можуть розтягуватися до 100%. Якщо порівнювати сенсори за чутливістю (відносна зміна опору при видовженні на 1%), то високоеластичні сенсори на основі композитного матеріалу демонструють зміну опору на рівні 710% при 100%-му видовженні, тоді як 1D матеріали показують лише 60% зміну опору при тому ж 100% видовженні. Таким чином, сенсори механічних полів, виготовлені на основі композиту з наноцелюлозою, мають таку ж еластичність, як 1D матеріали, але значно перевершують їх за чутливістю [34].

Розроблені в роботі [34] високоеластичні датчики деформації на основі наноцелюлози були використані для аналізу руху суглобів пальців руки. Пристрій містив п'ять незалежних датчиків, вбудованих у рукавичку, які виявляють згинання та розгинання пальців (рис. 1.4). Датчики мають U-подібну форму, що полегшує зняття електричних сигналів. Показано, що датчики деформації реагують на неодноразове згинання та розгинання пальців з частотою 1 Гц. Виміряні деформації для п'яти незалежних датчиків під час рухів пальців лежали в діапазоні 35–45% [34].

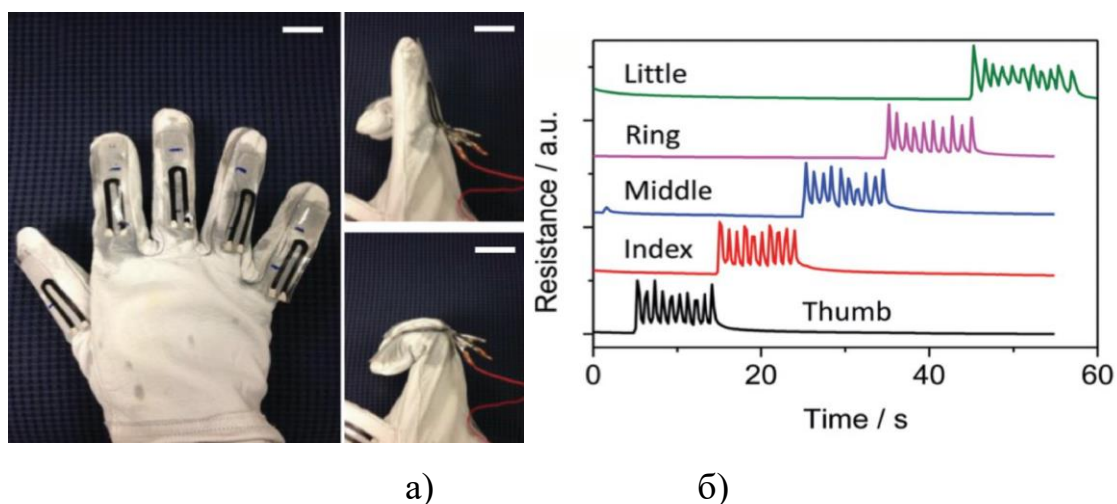


Рисунок 1.4 – Кріплення сенсора з наноцелюлози на пальці [34]

Також існують сенсори які містять у своєму складі чутливий елемент на основі аерогелю наноцелюлози та омичні контакти [35]. Такий сенсор складається з трьох шарів, нанесених у формі "сендвіча": високопровідні електроди з міді або нікелю, чутливий елемент у вигляді аерогелю з NC та гнучкий матеріал підкладки, наприклад, поліетилен-терефталат (PET). Аерогель з NC затиснутий між двома фольговими електродами з міді або нікелю і розташований між плівками з PET (рис.1.5). Принцип роботи тензорезистивного сенсора полягає в тому, що чутливий елемент деформується за рахунок зовнішнього тиску, що призводить до зміни опору з коефіцієнтом тензочутливості $\sim 9,85$. До переваг такого сенсора відносять гнучкість чутливого елемента сенсора та високий коефіцієнт тензочутливості. Ряд показників таких сенсорів, а саме: товщина ~ 2500 мкм, непланарність, загальна громіздкість, роблять їх незручними для використання в носимих діагностичних електронних пристроях.

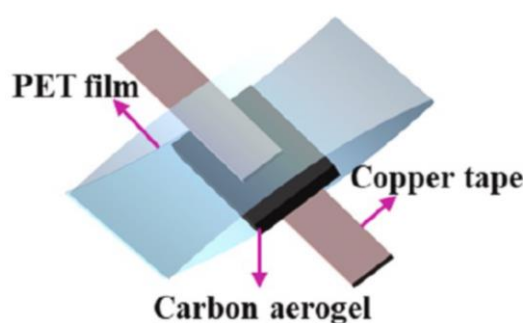


Рисунок 1.5 – Схематична будова сенсора на основі аерогелю наноцелюлози [35]

Незручності пов'язані з кріпленням сенсору до тіла, адже виникає потреба добору місця для розташування сенсору, щоб, з одного боку, сенсор міг сприймати та передавати та/або записувати достовірні дані, а з іншого, щоб він не викликав відчуття фізичного та/або морального дискомфорту через натирання, відпадання від місця кріплення, неестетичного вигляду на відкритих ділянках тіла тощо. Проблематичним є також виготовлення сенсора та його утилізація після використання. Виготовлення аерогеля NC, а також подальше його нанесення на підкладку для формування біорозкладного чутливого елемента – це складні технологічні процеси, що потребують спеціальної апаратури. Для надійної механічної фіксації біорозкладного чутливого елемента з NC в сенсорі застосовують додаткову підкладку з синтетичного матеріалу, що має довгу тривалість біорозкладання.

1.1.3 Сенсори тиску та дотику (*pressure/touch sensors*). Також розроблені сенсори вигину на основі наноцелюлози для моніторингу згинання та розгинання ліктя, зап'ястя, коліна та тиску на стопу (рис. 1.6) [24]. Для створення таких сенсорів використовуються графенові нанопластинки, які вбудовуються в структуру наноцелюлозного паперу. Графеновий шар виступає як чутливий компонент, опір якого змінюється під впливом деформації, тоді як наноцелюлоза служить гнучкою матрицею, що утримує нанопластинки.

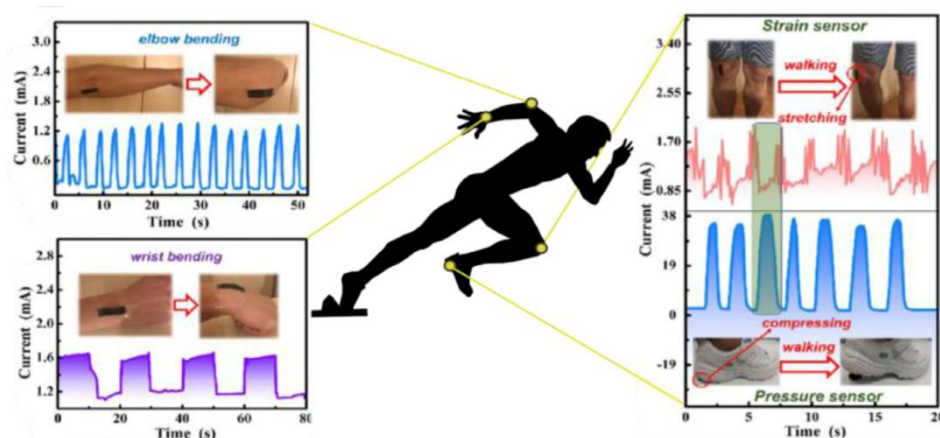


Рисунок 1.6 – Сенсори вигину, прикріплені до пальців для моніторингу кута згину [24]

Існують два основних методи введення графену до наноцелюлозної підкладки [24]: метод занурення [24] та метод вакуумної фільтрації [24].

У методі занурення целюлозний папір завантажують у суміш етанолу та графену на певний час, а потім сушать в печі при 40 °С. При вакуумній фільтрації графен затримується в порах паперу, після чого етанол випаровується, і отриманий матеріал сушиться при тій самій температурі.

Датчики дотику запропоновані в роботі [24, 36] складаються з мідних електродів та наноцелюлозної матриці з графеновими нанопластинками між ними. На рис. 1.7 представлена структура сенсора та його відгук на пульс людини. При дії механічного навантаження, наприклад, натисканням пальцем, целюлоза деформується, зменшуючи відстань між нанопластинками графену, створюючи провідні (перколяційні) шляхи, що призводить до збільшення провідності [24, 36]. Датчики показали високу тензорезистивну ефективність: відносна зміна опору становила 125% та 250% для різних методів нанесення графену (метод занурення та метод вакуумної фільтрації). Також сенсори демонструють швидкий відгук та відновлення (<0,1 с) і відмінні характеристики повторюваності при прикладенні механічного навантаження від 0,05 до 0,62 Н. Таким чином, наноцелюлозний папір, який є недорогим, легким і біосумісним матеріалом, разом з графеном, має великий потенціал для застосування в розумних носимих електронних пристроях [24, 36].

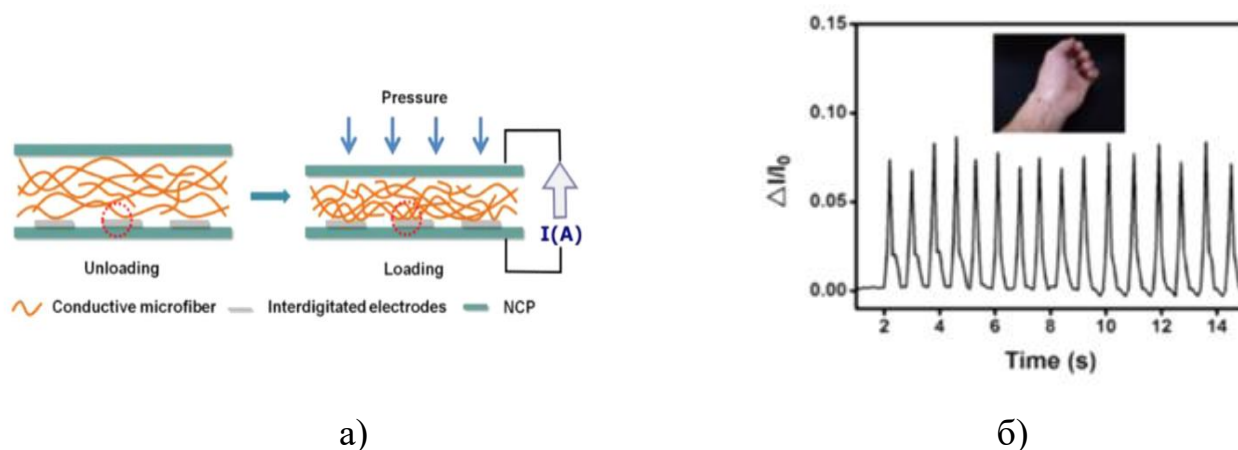


Рисунок 1.7 – Ілюстрація принципу дії сенсора тиску на основі наноцелюлози (а) та реакція сенсора на циклічне навантаження під час вимірювання пульсу (б) [24]

Також в роботі [37] були розроблені датчики тиску на основі двовимірного шаруватого матеріалу MXene ($Ti_3C_2T_x$), в які введено бактеріальну наноцелюлозу у

міжшарові проміжки. Оптимізуючи вміст бактеріальної наноцелюлози та міжшарову відстань в MXene, дослідники отримали сенсор з вражаючими характеристиками: висока механічна міцність (225 МПа), широкий діапазон чутливості з низькою межею виявлення (0,4 Па), висока чутливість (до $95,2 \text{ кПа}^{-1}$), швидкий відгук (95 мс) і значна повторюваність (25,000 циклів), а також низька робоча напруга 0,1 В. Цей сенсор успішно випробовувався в медичній сенсориці для реєстрації навіть найменших тискових впливів, наприклад, під час ковтання, серцебиття та пульсу, а також для моніторингу рухів з великою амплітудою, таких як згинання рук чи колін [37].

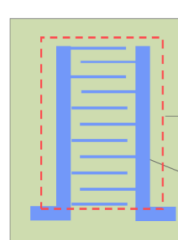
1.2 Сенсори вологості.

Сенсор вологості – це електронний прилад, що вимірює вологість у навколишньому середовищі та перетворює отримані дані на відповідний електричний сигнал. Зазвичай використовується в метеорології, медицині, автомобільній промисловості та системах кондиціонування. Датчики вологості можна зустріти у портативних пристроях, таких як смартфони, або вбудовані у складні системи, наприклад, системи моніторингу якості повітря в розумних будинках. Сучасні застосування включають оцінку частоти дихання, безконтактний інтерфейс, безконтактне перемикання та вимірювання вологості шкіри [37].

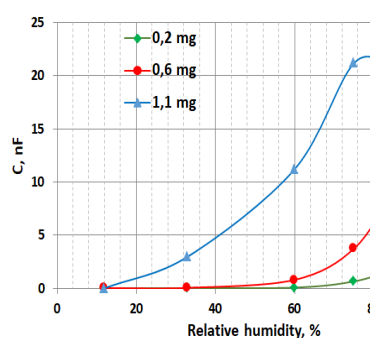
Найпоширенішими типами датчиків відносної вологості є ємнісні та резистивні. Ємнісні датчики вимірюють вологість за допомогою двох електродів, що контролюють ємність тонкого повітряного прошарку або діелектричного матеріалу між ними. Зміна вологості змінює ємність повітря або діелектрика. Резистивні датчики працюють за іншим принципом: опір вологочутливого шару змінюється згідно з протонною теорією провідності, а металеві електроди використовуються для зчитування електричного сигналу. Основні параметри роботи таких сенсорів включають чутливість і відгук, реверсивність та повторюваність, час відгуку та відновлення, а також коротко- та довготривалу стабільність.

1.2.1 Сенсори вологості атмосферного повітря (*humidity sensors*).

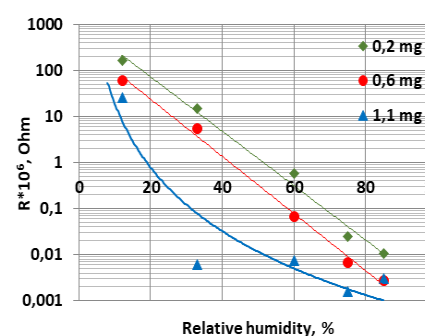
Найчастіше датчики виготовляють на твердій ситаловій або гнучкій підкладці з паперу або штучних полімерів, таких як PET, PI тощо. В якості вологочутливої плівки застосовують металооксидні матеріали, оксид графену або композити на його основі [38]. Наноцелюлоза завдяки своїй гідрофільності також використовується у сенсорах вологості як ємнісного, так і резистивного типу [39], як вологочутливий шар [39], а також гнучка підкладка [40], як в чистому вигляді [41], так і в складі композитів [42].



а)



б)



в)

Рисунок 1.8 – Структура датчика вологості (а) на основі наноцелюлози (1 – ситалова підкладка; 2 – вологочутлива плівка наноцелюлози; 3 – Ti / Ni зустрічно-штиррова гребінка), та зміна його ємності (б) та опору (в) зі зміною відносної вологості вологості для різної маси вологочутливої плівки NC [43]

Особливий інтерес представляє сенсор вологості на основі чистої наноцелюлози як ємнісного, так і резистивного типу. Такі датчики складаються з ситалової підкладки з зустрічно-штирровою гребінкою з Ti/Ni, на яку нанесений шар наноцелюлози. Структура цього датчика показана на рис. 1.8, а.

Механізм роботи ємнісного датчика вологості на основі наноцелюлози полягає в наступному: гідрофільні функціональні групи на поверхні NC поглинають молекули води, збільшуючи її діелектричну проникність, а отже, і ємність датчика (рис.1.8, б). Оскільки діелектрична проникність води досить велика, ємність датчика помітно змінюється при адсорбції вологи [43]. Крім того, залежність ємності сенсора від відносної вологості апроксимується

експоненційною функцією. Залежно від вихідної рослинної сировини для екстракції НС (очерет, міскантус, солома тощо) та її кількості на чутливій поверхні (0,2 – 1,3 мг), відгук датчика змінювався від 0,61 до 78,3 нФ, а чутливість до вологості – від 0,036 до 0,142 (%RH)⁻¹. Встановлено, що кращою серед досліджених видів наноцелюлози для сенсорів вологості є наноцелюлоза із стебел очерету. Так, максимальна чутливість такого сенсора спостерігалась для НС масою 0,6 мг (0,142 (%RH)⁻¹), що майже вдвічі перевищує чутливість сенсора на основі НС з соломи пшениці.

В основі роботи резистивних сенсорів вологості лежить протонна теорія провідності, яка полягає у зменшенні опору чутливого елемента приладу зі зростанням рівня вологості, внаслідок зменшення енергії активації стрибкового механізму руху носіїв заряду (протонів) (рис.1.8, в). Залежно від виду наноцелюлози (вихідна сировина – очерет, міскантус, солома тощо) та її кількості на чутливій поверхні (0,2 – 1,3 мг), відгук датчика змінюється від 8,61 до 2,11 разів, а чутливість до вологості – від 0,03 до 0,14 (%RH)⁻¹. Найкращі параметри сенсор вологості резистивного типу показав для наноцелюлози, одержаної з соломи пшениці масою 0,6 мг (чутливість 0,14 (%RH)⁻¹).

Також для виготовлення сенсорів вологості використовувались композити на основі наноцелюлози з додаванням оксиду графену чи вуглецевих нанотрубок. Наприклад, був розроблений резистивний сенсор на основі композиту наноцелюлози та вуглецевих нанотрубок, отриманого за допомогою вакуумної фільтрації. Величина відгуку (відносна зміна струму) становила 87%, а час відгуку/відновлення складав 333 с/523 с [44].

Ємнісний сенсор на основі композиту наноцелюлози та оксиду графену продемонстрував рекордну величину відгуку (відносна зміна ємності) 1000% [45]. Варто відзначити, що ємнісний сенсор вологості на основі оксиду графену без додавання наноцелюлози характеризується відгуком на рівні лише 25% [46].

1.2.2 Сенсори подиху (breath sensors). Існують також сенсори вологості на основі композитів з наноцелюлозою, що використовуються для аналізу частоти дихання людини. Структурно такі сенсори складаються з плівки

поліетиленнафталату (PEN-плівка) як підкладки, композитного чорнила, що містить наноцелюлозу (NCF) і графенові нанопластинки (GNP) як вологочутливого шару, та срібних електродів для зняття електричного сигналу. Електроди виготовляють за допомогою трафаретного друку срібної пасти на PEN-плівці з подальшим відпалом. Для синтезу композитного чорнила NCF змішують з різними кількостями GNP та деіонізованою водою. Потім отримане композитне чорнило наносять на електроди за допомогою трафаретного друку з наступним відпалом. У друкованих композитних плівках графенові нанопластинки утворюють провідні канали, тоді як NCF слугує вологопоглинаючою матрицею. Коли вологість у навколишньому середовищі підвищується, NCF набухає, перешкоджаючи провідній мережі GNP і збільшуючи опір композитної плівки. Коли вологість знижується, NCF віддає вологу шляхом десорбції, зменшуючись у розмірі, що відновлює провідні канали GNP та зменшує опір плівки.

Такі сенсори вологості можуть використовуватися в багатьох сферах: для моніторингу частоти дихання людини, для контролю вологості дитячих підгузків, а також вологості пальців рук. Зокрема, моніторинг фізичних показників стану дихання (наприклад, безперервності, частоти) тісно пов'язаний з індивідуальним психологічним стресом, спричиненим серцевою та артеріально-судинною дисфункцією. Крім того, частота дихання є важливим показником здоров'я людини, оскільки зміни в динаміці дихання можуть свідчити про різні захворювання: апное уві сні, астму, зупинку серця та рак легенів [46]. Такі сенсори кріпляться на внутрішню сторону медичної маски або безпосередньо на тілі (наприклад, над верхньою губою). Зміна частоти дихання людини призводить до зміни опору сенсора з такою ж частотою, а зміна глибини дихання – до зміни величини опору (амплітуди сигналу) [47].

1.3 Сенсори фізіологічних рідин.

Фізіологічними рідинами прийнято вважати рідини, які присутні в організмі людини, такі як кров, лімфа, піт, слина, сеча, травний сік, жовч тощо. Сенсори для

вимірювання фізіологічних рідин можуть бути електрохімічного [48], колориметричного [49] або флуоресцентного типу [50]. Найбільш поширеними серед них є електрохімічні сенсори, які працюють за рахунок електрохімічних процесів. Ці сенсори призначені для кількісного та якісного аналізу хімічних сполук у газоподібних та рідких середовищах.

Електрохімічний сенсор складається з індикаторного електрода, який занурюється у досліджуваний розчин, та електрода порівняння, відносно якого вимірюється потенціал індикаторного електрода. Електрохімічні процеси у розчині супроводжуються зміною потенціалу або струму, що проходить через розчин. За принципом дії електрохімічні сенсори поділяються на три основні групи: потенціометричні, амперометричні та кондуктометричні.

1.3.1 Сенсори важких металів у поті людини (sensor of heavy metals in sweat). Цей тип сенсора складається з плівки бактеріальної наноцелюлози (BNC) як підкладки, на поверхні якої розміщені вуглецеві робочий та протиелектроди, а також електричні контакти. BNC вирощували в середовищі дріжджового екстракту, а потім мембрани NC зберігали у дистильованій воді при 5°C. Перед застосуванням мембрани слід незначно розтягнути за допомогою тримачів і просушити у печі. Електроди були виготовлені за допомогою напівавтоматичного трафаретного принтера. Шар вуглецевої пасти наносили на BNC через трафарет, що визначає конфігурацію контактів та електродів [48].

Для виявлення іонів Cd^{2+} і Pb^{2+} у штучному поті використовували криві вольт-амперометрії, а також аналізували залежність анодного пікового струму від концентрації іонів металів, яка описується лінійною апроксимацією. Мінімальна межа виявлення іонів Cd^{2+} і Pb^{2+} при одночасній присутності обох становить 1,01 мкМ та 0,43 мкМ відповідно. Чутливість сенсора до іонів Cd^{2+} і Pb^{2+} складає відповідно 0,07 і 0,3 $\text{A}\cdot\text{M}^{-1}$. Таким чином, наноцелюлоза демонструє свою ефективність для створення сенсорів поту людини, навіть при низькому вмісті важких металів у фізіологічних рідинах ($< 1 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$) [48].

1.3.2 Сенсори речовин у крові та сечі (sensors of blood and urine). Також був розроблений гнучкий носимий вольт-амперометричний біосенсор з

використанням нановолокнистої целюлози (NCF) і наночастинок срібла (AgNPs) для одночасного визначення аскорбінової кислоти (AA), дофаміну (DA) і парацетамолу (PA) в людській сечі та сироватці крові. Виявлення AA, DA та PA в фізіологічних рідинах потрібне для контролю дозування лікарських препаратів. Аскорбінова кислота відіграє важливу роль у водорозчинних вітамінних комплексах, регулюючи функції організму людини. Передозування AA може призвести до негативних наслідків, таких як шлунково-кишкові розлади та головний біль. Парацетамол, у свою чергу, є анальгетиком, що знімає біль і знижує температуру тіла. Його надмірне вживання може викликати серйозні проблеми з печінкою та нирками. Дофамін, як нейромедіатор, грає ключову роль у нервовій системі і має велике значення для психічного здоров'я людини. Недостатність чи надмірне вироблення дофаміну може призвести до розладів, таких як хвороба Паркінсона або шизофренія.

Біосенсор складається з графітового електрода, який модифіковано наноконкомпозитом NCF-AgNPs. Цей наноконкомпозит отримують з використанням гідрогелю целюлози, до якого додають нітрат срібла та піддають ультразвуковій обробці для формування наночастинок срібла. Ці частинки адсорбуються на поверхні NCF, що покращує чутливість та стабільність біосенсора для точного визначення концентрацій AA, DA і PA у фізіологічних рідинах.

Електрокаталітичні властивості використаного датчика Gr/NCF-AgNPs вивчалися шляхом вимірювання вольт-амперметричних характеристик для різних концентрацій речовин AA, DA та PA в буферному розчині. Зростання пікового струму окислення спостерігалось за лінійним законом із збільшенням концентрації AA, DA та PA, що стало додатковою перевагою таких сенсорів. Наноконкомпозитний електрод Gr/NCF-AgNPs проявив високочутливий лінійний відгук із низькими межами визначення 0,029, 0,034 та 0,019 мкмоль/моль для AA, DA і PA відповідно. Чутливість розробленого сенсора до AA, DA та PA склала відповідно 0,7, 0,81 та 0,012 мкА*мкмоль⁻¹см⁻² [49].

У науковій літературі також описано розробку біосенсору на основі наноцелюлози для виявлення глюкози в сечі, що використовується для ранньої

діагностики різних захворювань нирок та ендокринної системи [50]. Цей сенсор працює на принципі колориметричного аналізу і представляє собою тест-смужку з паперу. На поверхню смужки нанесено карбокси-наноцелюлозу, фермент глюкозооксидазу та хромогенні реагенти, такі як пероксидаза хрому та 2,2'-азинобіс(3-етилбензотіазолін-6-сульфонової кислоти) діамонійної солі (рис. 1.9, а).

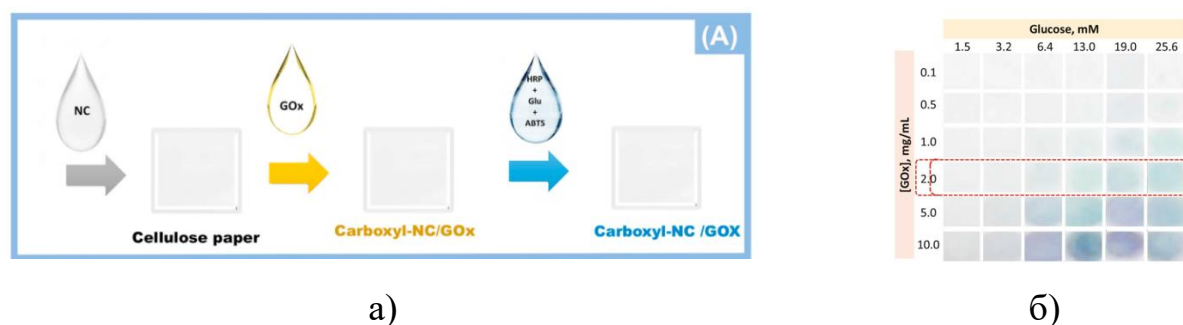


Рисунок 1.9 – Ілюстрація процесу виготовлення колориметричних тест-смужок на основі наноцелюлози (а) та калібрувальні зображення зміни кольору тест-смужок за різної концентрації глюкози (б) [50]

Принцип роботи чутливого елемента полягає у зміні кольору тест-смужки в залежності від концентрації глюкози в сечі. На поверхні карбокси-наноцелюлози іммобілізується фермент, який каталізує окислення глюкози (глюкозооксидаза), утворюючи перекис водню. Це призводить до зміни безбарвної смужки на блакитні відтінки, чия інтенсивність залежить від концентрації глюкози (рис. 1.9, б).

Наноцелюлоза використовується як ефективний матеріал для іммобілізації ферменту завдяки своїй великій поверхні [50]. Тест-смужки з різними концентраціями глюкозооксидази калібрувалися шляхом занурення в розчини з різною кількістю глюкози (рис. 1.9, б). Отримані кольори на різних ділянках тест-смужки аналізувалися за допомогою спеціалізованого програмного забезпечення для обробки зображень. Розроблений сенсор демонструє лінійну залежність відгуку на глюкозу в концентраційному діапазоні від 1,5 до 13,0 мМ [50].

Використання целюлозних матеріалів у створенні такого сенсора має ряд переваг, зокрема біорозкладність, можливість виготовлення одноразових смужок, а також забезпечує однорідність забарвлення зони смужки після реакції на глюкозу.

1.4 Сенсори вибухових та шкідливих речовин

1.4.1 Сенсори тротилу (TNT sensors). Виявлення слідів вибухових речовин є критично важливим для забезпечення безпеки громадських місць і критичних інфраструктурних об'єктів, а також для збереження екологічної безпеки підземних вод і ґрунту. Особливо актуальною є необхідність в розробці сенсорів, які здатні швидко та точно виявляти 2, 4, 6-тринітролуол (тротил) — одну з найнебезпечніших штучних вибухових речовин. На сьогодні існуючі методи аналізу, такі як мас-спектрометрія, рентгенівські та терагерцові методи спектроскопії, часто вимагають дороговартісного обладнання та складних процедур вимірювання.

У новому дослідженні запропоновано використовувати сенсор на основі бактеріальної наноцелюлози, де виявлення тротилу здійснюється за допомогою методу Раманівського розсіяння. Структурно такий сенсор включає підкладку з бактеріальної наноцелюлози, що містить нанострижні золота (AuNRs) та срібні нанокуби (AgNCs). Процес виготовлення починається з приготування наночастинок AuNRs, які покриваються оболонкою AgNCs шляхом центрифугування. Потім плазмонні наночастинки AuNR@AgNCs модифікуються р-амінобензентіолом (PATP), що утворює комплекс Мейзенгеймера між тротилом та поверхнею сенсора. Наночастинки AuNR@AgNCs замочуються у водному розчині модифікатора PATP на протязі ночі, щоб модифікатор хімічно адсорбувався на їх поверхні через зв'язки Ag-S. Остаточний етап виготовлення полягає в зануренні підкладки з наноцелюлози у готовий нанокompatитний розчин AuNR@Ag NCs@PATP, просоченням її цим розчином та просушуванням у вакуумній печі при 50°C протягом 8 год. [51]. На рис. 1.10 наведено структуру вимірювального стенду, до складу якого входить: джерело світла, позиційно-чутлива матриця, лінза, реєстратор сигналу. У даному сенсорі підкладка з наноцелюлози відіграє важливу роль як фізичного носія чутливого шару, так і 3D середовища для оптимального розподілу плазмонних наночастинок з високою

щільністю. Для максимального підсилення Раманівського розсіяння, тобто для збільшення сигналу сенсора, застосовують ефекти як електромагнітного, так і хімічного характеру. Особливо для електромагнітного підсилення Раманівського розсіяння фотонів використовують поверхневий плазмонний резонанс, який спостерігається на наночастинках золота або срібла.

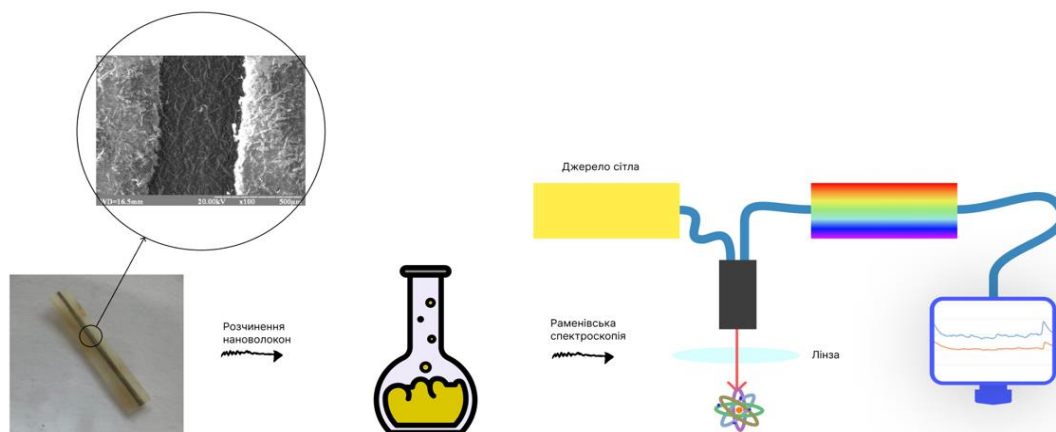


Рисунок 1.10 – Виготовлення композитної підкладки на основі аерогелю бактеріальної nanoцелюлози та виявлення за її допомогою тротилу методом Раманівської спектроскопії

Тенденція до використання біметалевих наночастинок (НЧ), зокрема наночастинок золота, які вкриті оболонкою срібла, дозволяє зміщувати положення максимуму плазмонного резонансу до видимого діапазону. Для хімічного підсилення Раманівського розсіяння використовують модифікатор ПАТР, який сприяє утворенню комплексу Мейзенгеймера між плазмонними наночастинами та тротилом. Це призводить до формування щільної структури модифікованих наночастинок AuNR@AgNCs@PATP в матриці nanoцелюлози, які є чутливими до залишків тротилу і значно підсилюють сигнал сенсора. Розроблений сенсор виявляє сліди тротилу з високою ефективністю, демонструючи мінімальну межу виявлення на рівні 8×10^{-12} г/л і коефіцієнт підсилення $1,87 \times 10^8$. Також спостерігається лінійна залежність між максимальною інтенсивністю Раманівського розсіювання та концентрацією тротилу в діапазоні від $1,25 \times 10^{-11}$ до $2,5 \times 10^{-9}$ г/л [51].

1.4.2 Сенсори металевих наночастинок (sensors of metal NPs). Срібло в металевих наночастинках широко використовується завдяки своїм антимікробним та біоцидним властивостям. Воно присутнє у різних продуктах: від електроприладів і харчових упаковок до медичних виробів і косметики, а також може потрапляти в навколишнє середовище через утилізацію цих виробів [52]. Це створює актуальну необхідність у розробці ефективних сенсорів для визначення вмісту наночастинок металів у різних матеріалах.

Одним із розв'язків даної проблеми є сенсор флуоресцентного типу для виявлення наночастинок срібла на основі наноцелюлози, розроблений авторами у роботі [52]. Наноцелюлоза використовується у таких сенсорах завдяки своїм унікальним структурним та оптичним властивостям, включаючи велику площу питомої поверхні та високу оптичну прозорість. Чутливий елемент сенсора складається з наноцелюлозного гелю, в який введено комплекс поліпіридин-Ru(II) як люмінофор [52]. Введення цього комплексу у тривимірну целюлозну матрицю суттєво підсилює флуоресцентні властивості порівняно з його розчином у воді. Крім того, електростатична взаємодія між катіонними амінними групами люмінофора та карбоксильними аніонами наноцелюлози значно підвищує чутливість композитного гелю до наночастинок срібла.

Дослідження, проведене з використанням цього гелю NC-Ru (II), дозволило встановити лінійне зниження інтенсивності флуоресценції при збільшенні концентрації наночастинок срібла в діапазоні від $1,85 \cdot 10^{-5}$ до $1,48 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Мінімальна межа виявлення наночастинок срібла становила $1,11 \cdot 10^{-5}$ моль/л [52]. Розроблені флуоресцентні гідрогелі на основі наноцелюлози, як сенсорні зонди, успішно випробовані для аналізу вмісту наночастинок срібла в косметичних та текстильних товарах [52].

1.4.3 Сенсори іонів важких металів у воді (sensors of heavy metal ions in water). Активність промислових підприємств металургійної та хімічної галузей призводить до забруднення водних ресурсів іонами важких металів, таких як свинець (Pb^{2+}), кадмій (Cd^{2+}) або ртуть (Hg^{2+}) [52, 53]. Високі концентрації цих речовин у людині можуть спричинити серйозні захворювання, такі як рак, гостру

ниркову недостатність, хвороби серцево-судинної системи і порушення обміну речовин. Виявлення іонів важких металів у промислових стічних водах, природних водоймах і питній воді має велике значення для здоров'я населення та стану навколишнього середовища. Зазвичай для цього використовуються складні та дорогі методи аналізу, такі як рентгенівська флуоресцентна спектроскопія, мас-спектрометрія, атомна абсорбційна або емісійна спектроскопія [53, 54]. Останнім часом активно вивчається застосування наноцелюлози для створення таких сенсорів, завдяки її унікальним властивостям, таким як велика площа поверхні, гідрофільність, гнучкість і біорозкладання, а також здатність до хімічної модифікації. Наприклад, розроблено сенсор на основі наноцелюлози і срібних нанокристалів (Ag-NCs/NCFs), який працює в двох режимах: візуального та кількісного ультрачутливого виявлення іонів ртуті (II) за допомогою колориметричного методу та ефекту Раманівського розсіювання [53].

Плівка Ag-NCs/NCFs отримується шляхом змішування розчину наноцелюлози з розчином срібних нанокристалів і наступною вакуумною фільтрацією. Потім плівка занурюється у розчин 3,3',5,5'-тетраметилбензидину, який використовується як хромогенна речовина для колориметричного методу та як буферний розчин для методу Раманівського розсіювання. У колориметричному режимі зміна кольору 3,3',5,5'-тетраметилбензидину під дією різних концентрацій іонів ртуті вказує на їх присутність. У режимі Раманівського розсіювання плівка AgNCs/NCF використовується як підкладка, а розчин 3,3',5,5'-тетраметилбензидину – як буферний розчин. Наночастинки благородних металів, завдяки поверхневому плазмонному резонансу, викликають піки на спектрах Раманівського розсіювання, але додавання іонів ртуті зменшує інтенсивність цих піків в залежності від концентрації Hg^{2+} . Мінімальна межа виявлення Hg^{2+} за колориметричним методом становить $100 \text{ нМ}^{-1} \text{ мМ}$, а за методом Раманівського розсіювання – 33 нМ [53]. Такі сенсори на основі плівки AgNCs/NCF дають змогу проводити швидке виявлення небезпечних забруднювачів на місці, що особливо важливо для моніторингу стану навколишнього середовища та якості питної води.

Також було розроблено різноманітні сенсори на базі nanoцелюлози для виявлення іонів важких металів: іонів свинцю (нанокристалічна целюлоза, флуоресцентний тип сенсора, діапазон відгуку від 0,15 до 50 мкМ) [54], іонів заліза (бактеріальна nanoцелюлоза, флуоресцентний тип сенсора, діапазон відгуку від 0,5 до 600 мкМ) [55], іонів кадмію (нановолокниста целюлоза, вольт-амперметричний тип сенсора, мінімальна межа виявлення 5 нМ) [56], іонів міді (нановолокниста целюлоза, флуоресцентний тип сенсора, діапазон відгуку від 0,1 до 10 мкМ) [57] та іонів нікелю (нанокристалічна целюлоза, сенсор на основі поверхневого плазмонного резонансу, діапазон відгуку від 0,01 до 0,1 мг/л) [58].

Висновки до розділу 1

Проведено аналіз існуючих розробок сенсорів на базі nanoцелюлози, що відкриває нові можливості для виготовлення та застосування сенсорних пристроїв для вимірювання фізичних та хімічних величин (сенсори вигину, високоеластичні сенсори вигину, сенсори вологості, подиху, фізіологічних рідин, важких металів, вибухових речовин). Nanoцелюлоза демонструє значні переваги у сенсорних системах як підкладка, так і чутливий елемент завдяки своїм унікальним властивостям: велика площа поверхні, гідрофільність, гнучкість, біорозкладність та можливість хімічної модифікації.

Нині існуючі технології сенсорів вигину застосовують nanoцелюлозу як гнучку підкладку, на яку наносять тензочутливий шар, або ж використовують гідро- та аерогелі з nanoцелюлози, що служать одночасно і підкладкою, і тензочутливим шаром. Проте такі сенсори часто характеризуються або низькою чутливістю та недостатньою розтяжністю, або громіздкістю, що робить їх незручними для носіння на тілі. В даній роботі пропонується створення планарних сенсорів підвищеної розтяжності, які базуються на композитах з nanoцелюлози. Цей підхід дозволить розробити екологічно безпечні сенсори, які відповідають сучасним вимогам носимої електроніки та біомедичних застосувань, забезпечуючи високі показники чутливості та комфорту для користувача.

Розділ 2. МОДЕЛЮВАННЯ СЕНСОРІВ ВИГИНУ НА ОСНОВІ НАНОЦЕЛЮЛОЗИ ТА ЇЇ КОМПОЗИТІВ

2.1 Моделювання електричних властивостей металеві плівки на поверхні композитів з наноцелюлози і полівінілового спирту

2.1.1 Постановка задачі моделювання. Метою даного дослідження є моделювання впливу структурних параметрів на електричні характеристики тензочувливих плівок, нанесених на поверхню різних видів полімерів. Дослідження складається з двох основних напрямків: встановлення впливу структурних дефектів металевих плівок, осаджених на різні типи підкладок зі штучних та біополімерів, на їх електричні характеристики та вивчення впливу конфігурації (форми) металевих плівок на їх електричні характеристики.

Перша частина дослідження спрямована на встановлення впливу мікроефектів на електричні характеристики плівок, нанесених на різні типи полімерних підкладок (наноцелюлоза, PVA, композит NC-PVA, поліімід). Для цього буде досліджено вплив різних типів дефектів, таких як мікротріщини та мікроотвори на електричний опір плівки. Передбачається визначити зміну електричних характеристик плівок залежно від кількості дефектів. Форма та кількість дефектів бралася з трасування даних СЕМ реальних зразків, яке було проведене в програмному забезпеченні Adobe Illustrator та Autodesk AutoCad. Моделювання розподілу струму та напруженості електричного поля в плівці з дефектами дозволить отримати детальні дані про вплив цих дефектів на загальні електричні властивості плівки (густину струму та електричну напругу).

Друга частина дослідження присвячена встановленню впливу конфігурації плівки на її електричні характеристики. Аналізуватиметься вплив різних геометричних конфігурацій плівки, таких як прямокутна конфігурація, U-конфігурація, П-конфігурація, 2U-конфігурація та 2П-конфігурація на їх електричні

характеристики. Особлива увага приділяється вивченню форми плівки на її електричний опір.

Для моделювання електричних характеристик плівок в даній роботі використовувалось програмне забезпечення QuickField, надане для користування компанією Tera Analysis Ltd. (Данія). QuickField – це програмне забезпечення для моделювання фізичних полів, яке широко використовується в науці та інженерії. Воно дозволяє моделювати електромагнітні, теплові та механічні процеси. Зокрема електромагнітне моделювання охоплює статичні електричні поля, постійні магнітні поля, квазістатичні електромагнітні поля та змінні електромагнітні поля.

QuickField використовує метод скінченних елементів як основний метод для розв'язання диференціальних рівнянь, що описують фізичні поля. Цей метод розбиває складні геометрії на простіші елементи (скінченні елементи), де розв'язок знаходиться чисельними методами.

Основні етапи роботи в QuickField включають створення геометрії, визначення фізичних властивостей, розбиття на сітку (мезгування), розрахунок і аналіз результатів. Створення геометрії передбачає побудову або імпорт геометричної моделі об'єкта дослідження. Визначення фізичних властивостей включає задання матеріальних властивостей, граничних умов, джерел полів та інших параметрів. Розбиття на сітку (мезгування) передбачає розбиття геометрії на скінченні елементи. Розрахунок виконується за допомогою методу скінченних елементів. Аналіз результатів включає візуалізацію та інтерпретацію результатів моделювання у вигляді графіків, контурних діаграм та інших форматів.

Однією з важливих областей застосування QuickField є моделювання провідності тонких плівок, які широко використовуються в сучасній електроніці та нанотехнологіях. Моделювання провідності тонких плівок з використанням QuickField дозволяє детально дослідити поведінку електронів в матеріалі, визначити вплив різних факторів на провідність, оптимізувати структуру плівок та передбачити їх поведінку в реальних умовах експлуатації. Програма надає можливість створювати моделі різної складності, від простих однорідних плівок до багатошарових структур з різними матеріалами та геометрією. Для моделювання

провідності тонких плівок важливо враховувати явище поверхневого розсіювання електронів, яке стає значущим при товщині плівок порядку нанометрів. QuickField дозволяє враховувати ці ефекти за допомогою спеціальних граничних умов та налаштувань матеріалів.

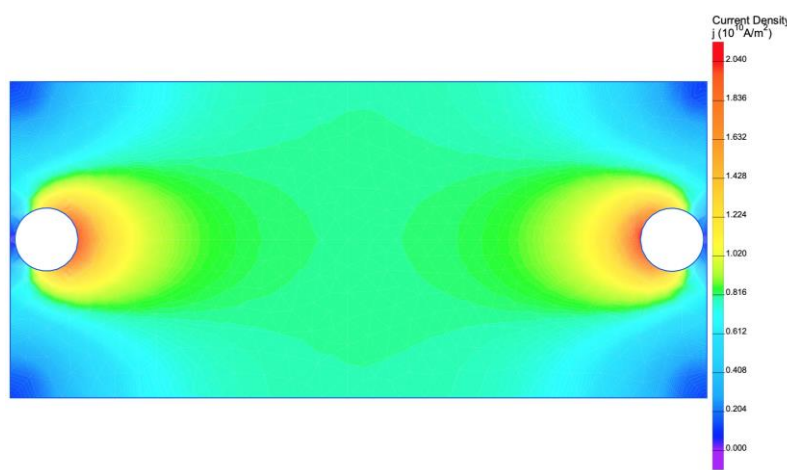
2.1.2 Моделювання впливу структурних дефектів на опір металевих плівок на поверхні полімерів. Для моделювання впливу структурних дефектів було обрано розмір резистора 1x2 мм, що відповідає максимальній площі сканування скануючим електронним мікроскопом. СЕМ-знімки використовувалися для трасування карти дефектів з метою точного визначення їх розташування та кількості. Для моделювання була обрана плівка нікелю, яка використовується для виготовлення тензорезисторів у даній роботі. Проведені дослідження дозволяють оцінити, як структурні дефекти впливають на опір нікелевих плівок, нанесених на різні типи полімерних підкладок (наноцелюлоза, PVA (полівініловий спирт), композит NC-PVA, поліімід). Вхідні параметри моделі зазначені в табл. 2.1.

Таблиця 2.1 – Вхідні параметри моделі

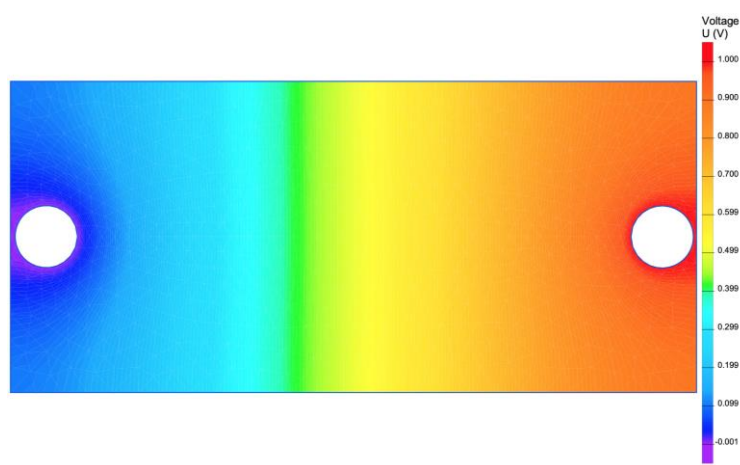
Довжина плівки Ni, мм	Ширина плівки Ni, мм	Товщина плівки Ni, мкм	Прикладна напруга, В	Питома провідність плівки Ni, См	Діаметр контакту, мм
2	1	200	1	$1,73 \times 10^7$	0.2

На рис. 2.1 - 2.5 зображено моделювання розподілу густини струму (а) та напруги (б) по поверхні плівки. Кольоровий розподіл від синього до червоного на малюнках показує розподіл густини струму по поверхні плівки, де синій колір відповідає найнижчій густині струму, а червоний – найвищій. Така візуалізація дозволяє легко ідентифікувати області з різною електричною активністю, що є важливим для розуміння електричних властивостей матеріалу. Результати розрахунків під час моделювання наведені в табл.2.2.

Для початку змодельовано розподіл густини струму і напруги по поверхні плівки нікелю без дефектів для порівняння. Як видно з рис. 2.1, плівка без дефектів демонструє рівномірний розподіл густини струму. В ідеальних умовах, без наявності структурних дефектів, електричний струм рівномірно розподіляється по всій поверхні плівки. Це забезпечує стабільну провідність та однорідні електричні властивості матеріалу. Опір плівки складає 0,619 Ом (табл.2.2).



а)



б)

Рисунок 2.1 – Моделювання розподілу густини струму (а) та напруги (б) по поверхні плівки нікелю без дефектів

Далі здійснюємо моделювання дефектів, характерних для плівок Ni, осаджених на поверхню підкладки з PVA. Для цього на основі знімків СЕМ готуємо карту дефектів для моделювання (рис.2.2). Як видно з СЕМ-знімка (рис. 2.2), плівка містить структурні дефекти у вигляді великої кількості невеликих мікроотворів. Як

видно з рис. 2.3, навколо отворів густина струму є дещо меншою. Це пов'язано з тим, що отвори створюють додатковий опір для проходження струму, що призводить до зниження його густини в цих областях.

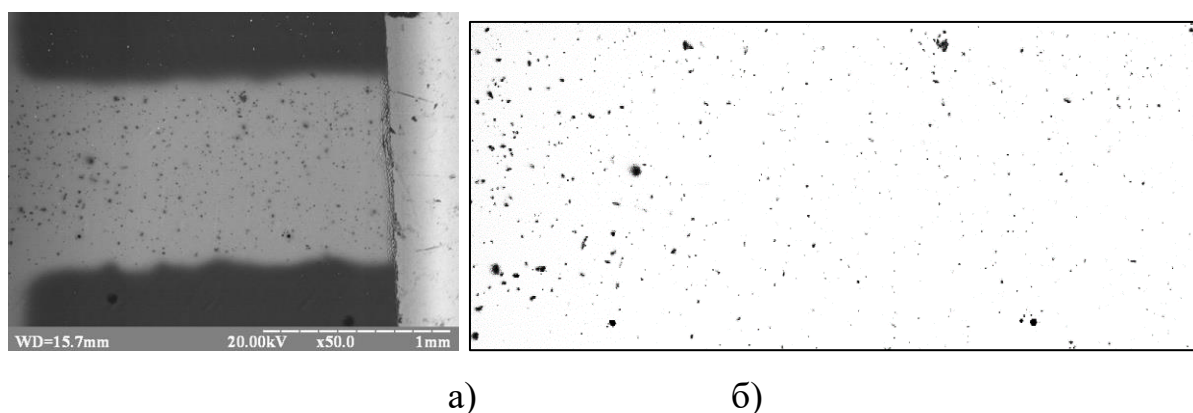


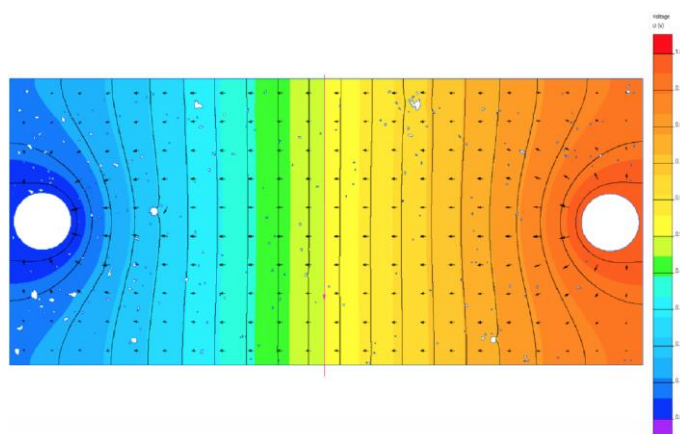
Рисунок 2.2 – СЕМ зображення (а) та трасування дефектів з нього (б) для Ni плівки на поверхні PVA

Проте, оскільки отвори невеликі за розміром, їх вплив на загальну провідність плівки є незначним. Вони не створюють суттєвих перешкод для потоку струму, і загальна провідність плівки залишається майже незмінною. Опір плівки на поверхні PVA складає 0,627 Ом (табл.2.2). Таким чином, невеликі мікроотвори, хоча і впливають на локальний розподіл струму, не спричиняють значних змін у провідності плівки в цілому. Здійснюємо моделювання дефектів, характерних для плівок Ni, осаджених на поверхню підкладки з PI (поліімід) (рис. 2.4). Для цього на основі знімків СЕМ готуємо карту дефектів для моделювання.

Як видно з СЕМ-знімка (рис. 2.4, а), плівка містить структурні дефекти у вигляді великої кількості невеликих отворів та довгих тріщин. Ці дефекти суттєво впливають на розподіл струму та напруги у плівці, створюючи області з різними електричними властивостями. Як видно з рис. 2.5, навколо отворів густина струму є дещо меншою. Це пояснюється тим, що отвори створюють додатковий опір для проходження струму, що призводить до зниження його густини в цих областях. Проте їх вплив є відносно незначним у порівнянні з впливом тріщин. У зонах, обмежених тріщинами, густина струму значно нижча, що ілюструється синіми областями на рисунку. Тріщини створюють значні перешкоди для потоку струму,



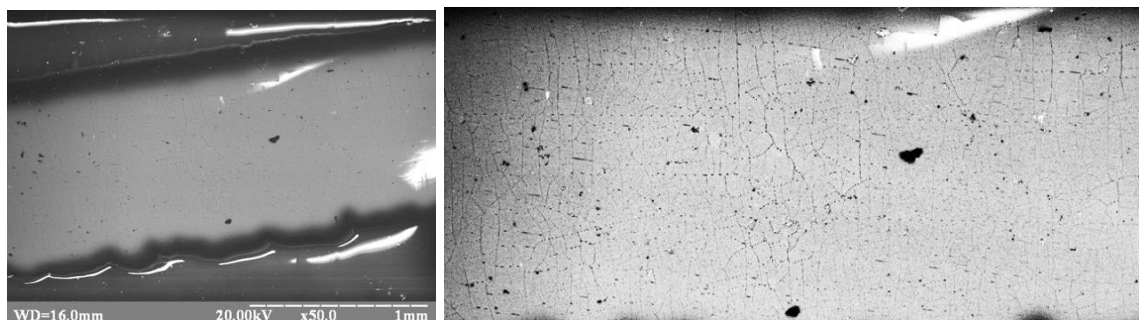
а)



б)

Рисунок 2.3 – Розподіл густини струму (а) та напруги (б) по поверхні Ni плівки на поверхні PVA

оскільки вони порушують цілісність матеріалу, що призводить до суттєвого зниження провідності в цих областях.



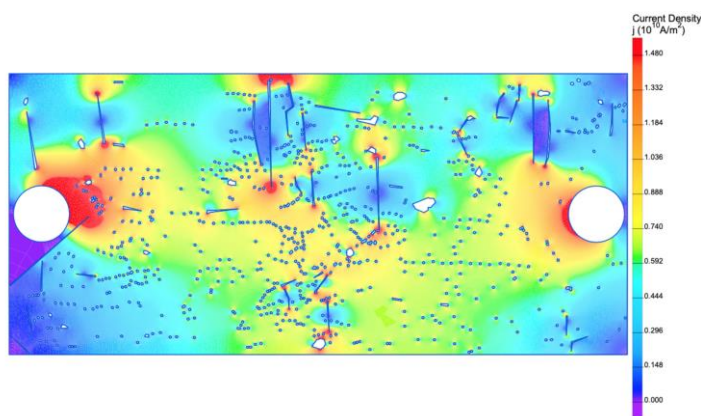
а)

б)

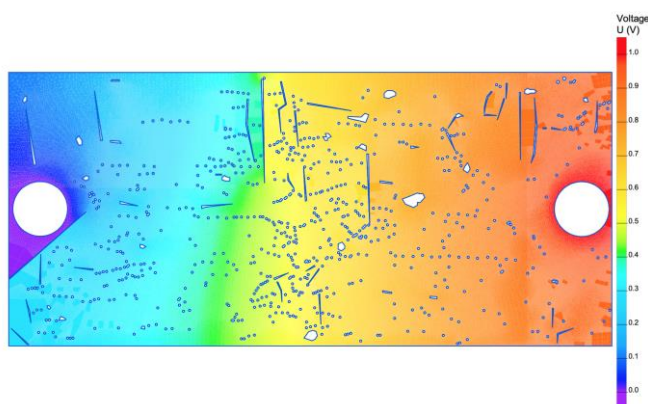
Рисунок 2.4 – СЕМ зображення (а) та трасування дефектів з нього (б) для Ni плівки на поверхні PI

На кінцях тріщин густина струму, навпаки, більша. Це може бути пов'язано з концентруванням електричного поля на кінцях тріщин, що призводить до локального збільшення струму. Таким чином, присутність довгих тріщин у плівці має значний вплив на її електричні властивості, створюючи області з різко зниженою провідністю. Опір плівки нікелю на поверхні полііміду складає 0,859 Ом (табл.2.2).

Здійснюємо моделювання дефектів, характерних для плівок Ni, осаджених на поверхню підкладки з NC-PVA. Для цього на основі знімків СЕМ готуємо карту дефектів для моделювання (рис. 2.6). Як видно з СЕМ-знімка (рис. 2.6, а), плівка містить структурні дефекти у вигляді великих отворів та незначної кількості тріщин. Великі отвори характерні для плівок з вмістом полівінілового спирту (PVA) і можуть виникати внаслідок технологічних процесів виготовлення матеріалу.



а)



б)

Рисунок 2.5 – Розподіл густини струму (а) та напруги (б) по поверхні Ni плівки на поверхні PI

На рис. 2.7 видно, що навколо великих отворів густина струму є дещо меншою. Це пояснюється тим, що великі отвори створюють значні перешкоди для проходження струму, зменшуючи його густину в безпосередній близькості від дефектів. Проте їх вплив є менш критичним у порівнянні з довгими тріщинами. На кінцях тріщин густина струму більша, що також спостерігається в попередніх випадках з тріщинами. Концентрація електричного поля на кінцях тріщин призводить до локального збільшення струму. Таким чином, великі отвори та незначна кількість тріщин у плівці PVA впливають на розподіл струму, знижуючи його густину навколо дефектів та підвищуючи на кінцях тріщин. Опір складає плівки нікелю на поверхні композиту NC-PVA 0,663 Ом.

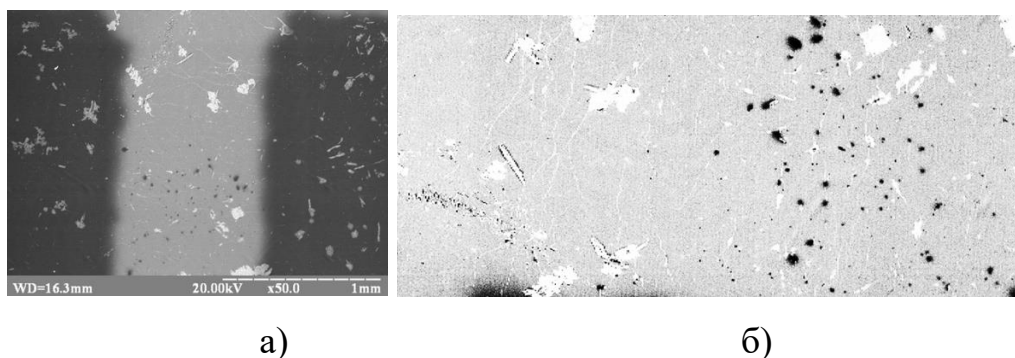
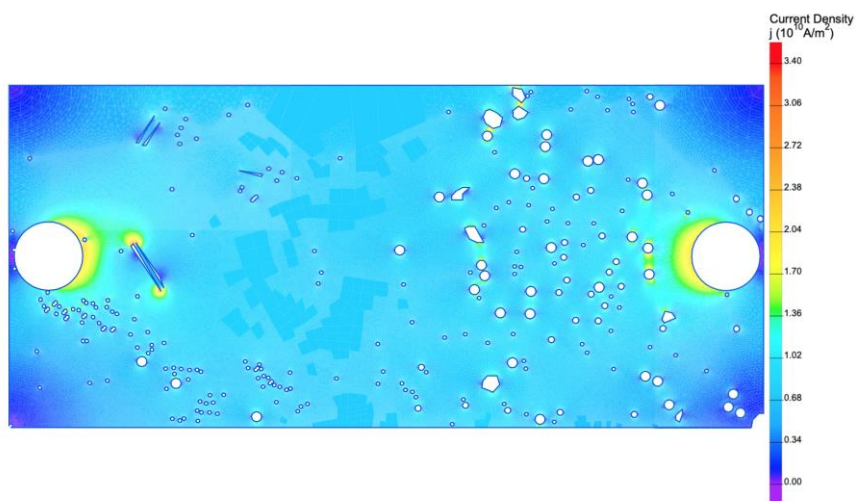
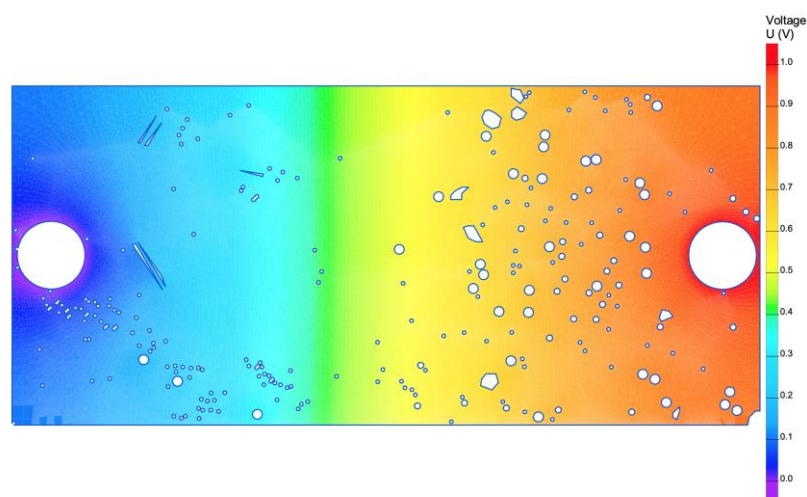


Рисунок 2.6 – СЕМ зображення (а) та трасування дефектів з нього (б) для Ni плівки на поверхні NC-PVA

Здійснюємо моделювання дефектів, характерних для плівок Ni, осаджених на поверхню підкладки з NC. Для цього на основі знімків СЕМ готується карта дефектів для моделювання. Як видно з СЕМ-знімка (рис. 2.8), плівка містить структурні дефекти у вигляді мікроотворів та певної кількості тріщин. Також спостерігаються білі плями, які є структурними неоднорідностями у полімерній підкладці. Такі дефекти характерні для наноцелюлози. На рис. 2.9 видно, що навколо отворів густина струму є дещо меншою. Це зумовлено тим, що отвори створюють перешкоди для проходження струму, зменшуючи його густину в безпосередній близькості від дефектів.



а)



б)

Рисунок 2.7 – Розподіл густини струму (а) та напруги (б) по поверхні Ni плівки на поверхні NC-PVA

На кінцях тріщин густина струму є більшою, що характерно для таких структурних дефектів. Концентрація електричного поля на кінцях тріщин призводить до локального збільшення струму. Такі тріщини створюють зони, в яких густина струму нижча, що видно з синіх областей на рисунку. Таким чином, тріщини суттєво порушують цілісність матеріалу, значно знижуючи провідність у цих зонах. Опір плівки нікелю на поверхні наноцелюлози складає 0,628 Ом.

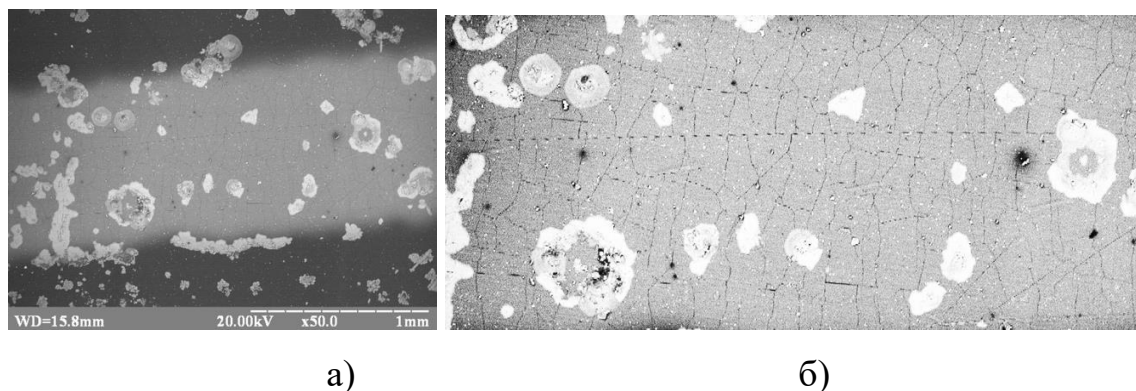
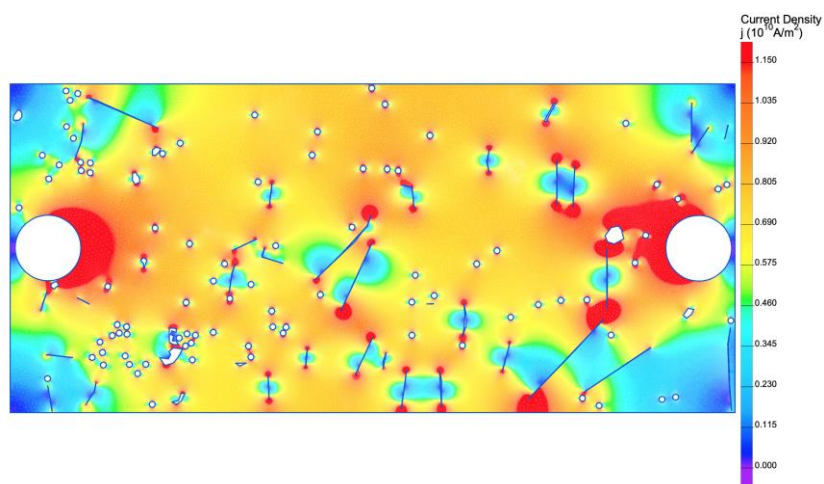


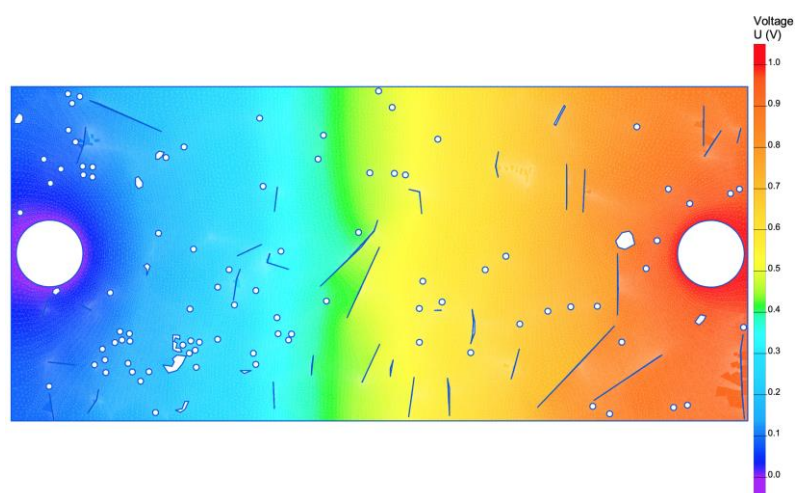
Рисунок 2.8 – СЕМ зображення (а) та трасування дефектів з нього (б) для Ні плівки на поверхні NC

Порівняння опору плівок нікелю на різних підкладках, отриманого експериментальним (R_e) та розрахунковим (R_m) шляхом, наведено у табл. 2.2, звідки можна бачити наступні закономірності. Співвідношення опорів плівок на різних підкладках є подібним як у моделі, так і в експерименті, який описаний в розділі 3. Однак, абсолютні значення опору в експерименті є значно вищими, що свідчить про наявність додаткових факторів впливу на опір в реальних умовах, які не враховані у модельних розрахунках. До таких факторів слід віднести як хімічний склад нікелевого матеріалу (наявність неконтрольованих домішок, наприклад, кисню), так і розмір реального резистора, який значно перевищує зону сканування в СЕМ, для якої здійснювалось моделювання.

За результатами моделювання, було показано, що найнижчий опір спостерігається для плівки Ні на підкладці PVA, який становить 0,627 Ом. Трохи вищий опір виявлено для плівки Ні на підкладці NC-PVA — 0,663 Ом, а також на підкладці NC — 0,628 Ом. Найвищий опір було отримано для плівки Ні на підкладці PI, який склав 0,859 Ом. З точки зору перспективності для застосування в тензорезисторах, підкладки NC і NC-PVA виглядають найбільш привабливими. Їх помірний опір свідчить про хороші провідні властивості, що важливо для стабільної роботи сенсорів. Крім того, дослідження [68] вказує на те, що ці матеріали можуть мати кращі механічні характеристики, сприяючи підвищенню чутливості тензорезисторів при деформації внаслідок наявності тріщин.



а)



б)

Рисунок 2.9 – Розподіл густини струму (а) та напруги (б) по поверхні Ni плівки на поверхні NC

Таблиця 2.2 – Вихідні параметри моделі та результати експерименту

Зразок	U, В	I, А	R _m , Ом	R _e , Ом
Ідеальна плівка Ni	1	1,615	0,619	-
Плівка Ni на підкладці PVA	1	1,593	0,627	14.6
Плівка Ni на підкладці PI	1	1,163	0,859	29.1
Плівка Ni на підкладці NC-PVA	1	1,508	0,663	15.6
Плівка Ni на підкладці NC	1	1,5913	0,628	11.5

2.1.3 Вплив конфігурації металевих плівок на поверхні полімерів на їх опір.

Для моделювання впливу різних конфігурацій чутливого елемента на опір металевій плівці нікелю було обрано площу 160 мм^2 ($8 \times 20 \text{ мм}$). На цій площі були розміщені чотири різні конфігурації: U-конфігурація, П-конфігурація, 2U-конфігурація, 2П-конфігурація. Ширина резистивної доріжки становила 1 мм , а розмір контактної майданчика - $3 \times 5 \text{ мм}$. Для моделювання використовувалися такі параметри: питома провідність нікелю $1,73 \times 10^7 \text{ См}$, прикладена напруга 1 В , товщина плівки нікелю 200 мкм . Розрахунки проводились в програмному забезпеченні QuickField.

На рис. 2.10-2.13 наведено результати моделювання розподілу густини струму (а) та напруги (б) по поверхні плівки. Зміна кольору на малюнках свідчить про зміну густини струму, де синій колір відповідає найменшій густині, а червоний – найбільшій. На всіх рисунках видно, що густина струму на контактних майданчиках є значно меншою (синя зона). Це пояснюється більшою площею контактних майданчиків, що знижує щільність струму в цих зонах. Тому опір сенсора в першу чергу визначатиметься конфігурацією чутливого елемента.

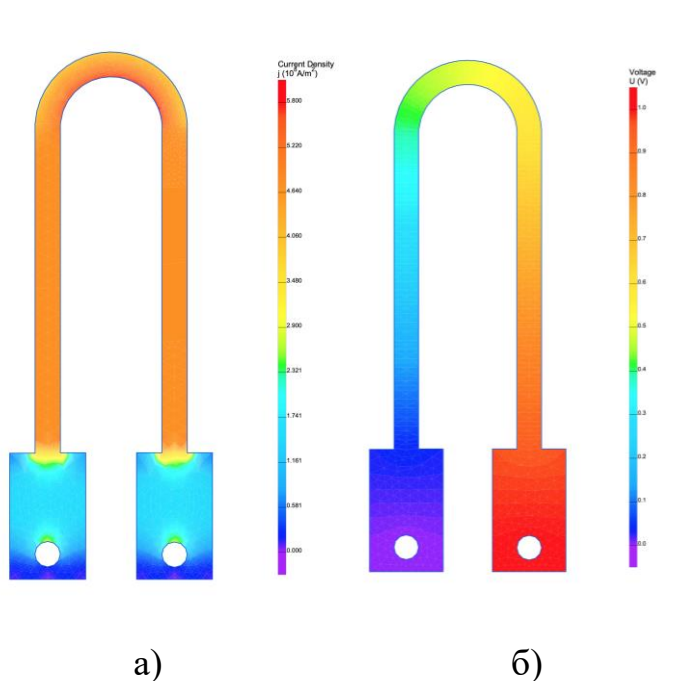


Рисунок 2.10 – Моделювання розподілу густини струму (а) та напруги (б) по поверхні плівки конфігурації U

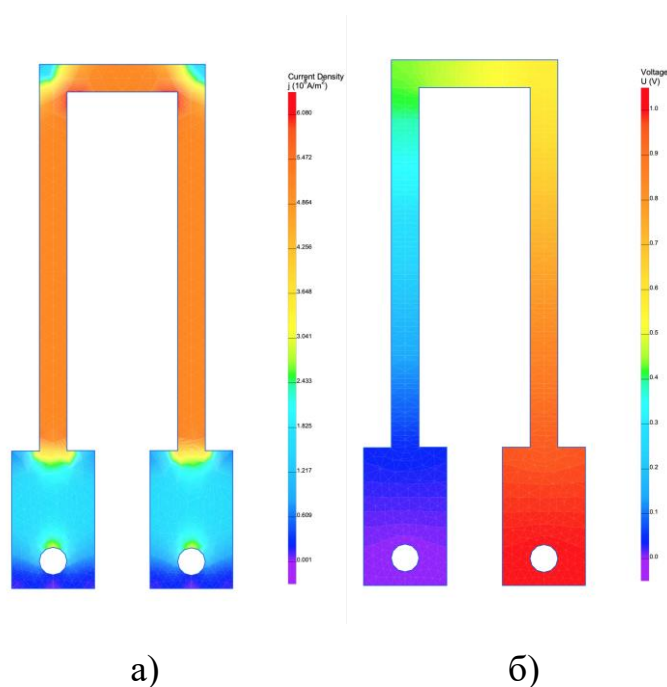


Рисунок 2.11 – Моделювання розподілу густини струму (а) та напруги (б) по поверхні плівки конфігурації П

Як видно з рисунку 2.10, а, струм протікає по U-конфігурації резистора однорідно, що свідчить про рівномірний розподіл струму без значних локальних змін. На рис. 2.11, а видно зменшення густини струму на зовнішніх кутах П-конфігурації резистора. Це зменшення пояснюється протіканням струму по шляху найменшого спротиву. Також присутнє незначне збільшення густини струму на внутрішніх кутах П-конфігурації резистора, що пов'язано з концентрацією електричного поля в цих зонах.

На рис. 2.12 показано, що при розміщенні подвійної конфігурації на площі того самого розміру радіус кривизни поворотів резистора зменшився. Це призводить до утворення зон з меншою густиною струму на зовнішніх частинах поворотів, в той час як на внутрішніх частинах спостерігається незначне зростання густини струму. Зменшення радіусу кривизни може впливати на розподіл струму, оскільки струм має тенденцію зосереджуватися в областях з більшим радіусом кривизни через явище, яке називається ефектом граничного струму. Це пояснює, чому на зовнішніх частинах поворотів густина струму менша, а на внутрішніх частинах — трохи більша.

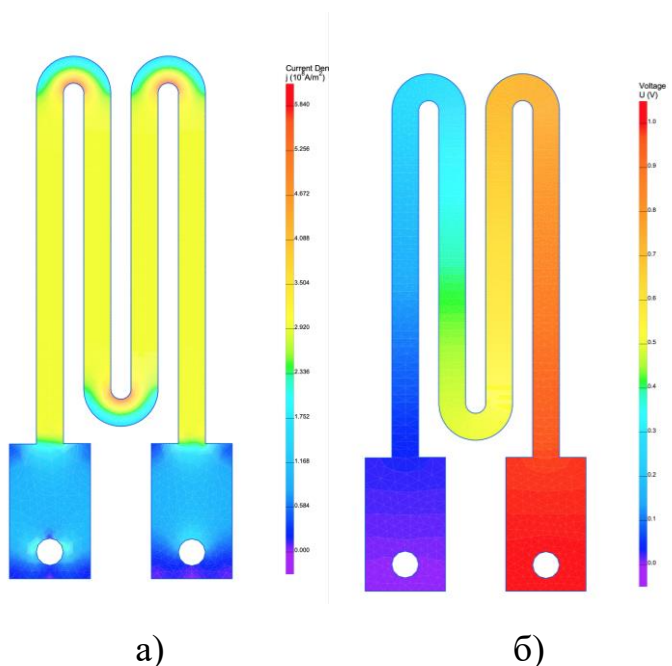


Рисунок 2.12 – Моделювання розподілу густини струму (а) та напруги (б) по поверхні плівки конфігурації 2U

На рисунку 2.13 показано вплив подвійної П-конфігурації резистора на розподіл густини струму в обмеженому просторі. Подвійна конфігурація демонструє різку зміну напрямку, що веде до асиметричного розподілу струму. Через ефект граничного струму струм концентрується в областях з більшим радіусом кривизни, що створює зони з меншою густиною струму на зовнішніх поворотах, і трохи більшу густину на внутрішніх частинах.

Результати моделювання показують, що конфігурація резистора суттєво впливає на розподіл густини струму, що, у свою чергу, впливає на електричний опір плівки (табл.2.3). Виявлено, що в конфігурації з зонами нерівномірної густини струму на кутах і поворотах (П-конфігурації) має місце підвищення опору (10,763 Ом) в порівнянні з U-конфігураціями (10,520 Ом), де струм розподіляється рівномірно завдяки плавним поворотам. Разом з тим, опір подвійних конфігурацій майже вдвічі більший, ніж у одиночних, що можна пояснити більшою довжиною резистора. Подвійна конфігурація (2U) також демонструє зони зниженої щільності струму через менший радіус кривизни поворотів, що робить опір трохи більшим (18,226 Ом), ніж на 2П конфігураціях (17,824 Ом).

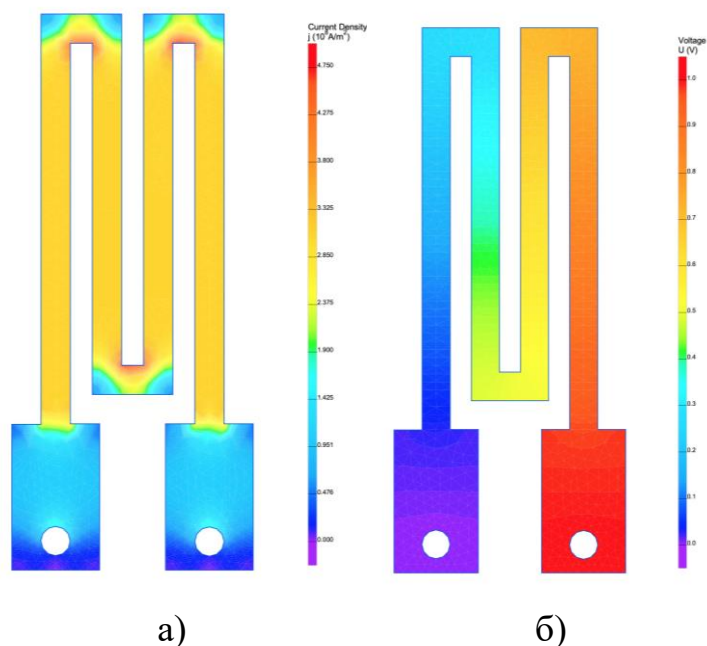


Рисунок 2.13 – Моделювання розподілу густини струму (а) та напруги (б) по поверхні плівки конфігурації 2П

Співставлення експериментальних результатів, наведених в розділі 3, з теоретичними даними показало, що співвідношення опорів для різних конфігурацій залишається таким самим. Різниця в абсолютних значеннях опору може бути зумовлена структурними неоднорідностями або вмістом кисню в плівці, що впливає на питомий опір провідників.

Таблиця 2.3 – Дані моделювання впливу конфігурації резистора на його опір і результати експерименту

Конфігурація плівки Ni	U, В	I, А	R _m , Ом	R _e , Ом
U-конфігурація	1	0,095	10,520	450
П-конфігурація	1	0,092	10,763	550
2U-конфігурація	1	0,054	18,226	900
2П-конфігурація	1	0,0561	17,824	800

2.2 Моделювання електричних властивостей композитів з наноцелюлози, полівінілового спирту і графіту

2.2.1 Постановка задачі моделювання. У цьому дослідженні поставлено задачу визначення перколяційного порогу для композиту, що складається з графітових частинок, розміщених у полімерній матриці з полівінілового спирту та наноцелюлози. Перколяційний поріг є критичним значенням концентрації частинок, за яким у матеріалі починає утворюватися безперервний провідний шлях. Цей процес моделювання є необхідним для встановлення оптимального вмісту графітових частинок у полімерній матриці з метою надання їй провідних властивостей. Це є ключовим для використання таких композитів у планарних сенсорах вигину. Оскільки полімерна матриця має діелектричні властивості, для можливості її застосування в сенсорах без використання металевих плівок потрібно надати електропровідні властивості матеріалу за рахунок введення достатньої кількості провідних частинок.

Моделювання електропровідності композитів базується на перколяційній теорії [60], яка дозволяє описати поведінку матеріалів із різною концентрацією провідних частинок [61]. Для композитів із графітовими частинками перколяційний поріг визначається різними факторами, зокрема формою, розмірами, розташуванням частинок і їхньою взаємодією з полімерною матрицею. Важливу роль відіграють також топологічні та геометричні характеристики структури композиту, які впливають на формування безперервного провідного шляху. Для моделювання провідності композиту було застосовано методи чисельного моделювання з використанням перколяційної теорії, а також сучасних програмних засобів, таких як COMSOL Multiphysics 6.1, що дозволяють проводити детальний аналіз електричних процесів у композитних матеріалах. Моделювання дозволило визначити критичну концентрацію графітових частинок, за якої композит переходить із діелектричного стану у провідний. Для створення 3D моделі композиту використовувався наступний підхід: в одиничному об'ємі полімерної матриці випадковим чином розташовувалася певна кількість

графітових частинок за допомогою функції `math.random`. Об'єм частинки визначався на основі специфікації препарату колоїдно-графітового сухого С-0 (КГП С-0), який використовувався в експериментальній частині роботи. Це дозволяло забезпечити відповідність моделі реальним фізичним характеристикам частинок. У COMSOL Multiphysics для моделювання провідності композитних матеріалів у режимі DC conduction (постійного струму) використовується метод кінцевих елементів (FEM, Finite Element Method). Цей метод розбиває модель на кінцеві елементи (дискретизує її на невеликі частини), а потім обчислює поля (наприклад, електричне поле або струм) для кожного елемента на основі рівнянь, що описують фізику процесу.

2.2.2 Моделювання електропровідності композитів NC-PVA-C. Для моделювання композиту використовувались вхідні параметри, наведені в табл. 2.4. Дані параметри визначались на основі реальних характеристик графітових частинок та об'єму моделі. Об'єм однієї графітової частинки становив 268 nm^3 . Цей об'єм був розрахований на основі специфікації графітового порошку КГП-0. Загальний об'єм полімерної матриці, в якому розташовувалися частинки, становив 503 nm^3 . Концентрація графітових частинок у масових відсотках. Концентрація обиралась з міркувань покриття більшої кількості точок, коли матеріал стає провідним, з кроком 10%. Кількість частинок в заданому об'ємі, яка варіювалася відповідно до заданої концентрації. Наприклад, при 35% концентрації було 20 частинок, а при 95% – 167 частинок в заданому об'ємі моделі. Частинки моделювалися як сфери з однаковим об'ємом 268 nm^3 . Сферична форма була обрана для спрощення моделювання, оскільки вона дозволяє легко контролювати параметри взаємодії частинок та їх розташування в матриці. Об'єм моделі у формі циліндра з висотою 40 нм та радіусом основи 20 нм об'ємом 503 nm^3 був обраний таким чином, щоб забезпечити достатній простір для випадкового розташування графітових частинок при різних концентраціях та при цьому бути доступним для наявних обчислювальних потужностей. Граничні умови моделі передбачали розміщення частинок тільки всередині об'єму моделі. В якості контактних майданчиків були використані мідні контактні майданчики діаметром 40 нм та

товщиною 1 нм. Це забезпечувало рівномірне розподілення частинок і уникнення краєвих ефектів, що могли б вплинути на результати моделювання.

Таблиця 2.4 – Вхідні параметри моделювання композитів NC-PVA-C

C,%	Об'єм частинки графіту, нм ³	Об'єм моделі, нм ³	Кількість часток в об'ємі моделі
35%	268	503	20
45%	268	503	43
55%	268	503	49
65%	268	503	63
75%	268	503	76
85%	268	503	86
95%	268	503	167

На рис. 2.14 — 2.20 представлено схематичне зображення процесів, які відбуваються всередині композиту під час моделювання його електропровідності. На малюнку 2.14 а) – 2.20 а) показано випадкове розташування графітових частинок в об'ємі композиту, де червоні лінії схематично демонструють утворення провідних шляхів. Ці шляхи виникають при досягненні певної концентрації частинок, яка відповідає перколяційному порогу, що забезпечує можливість ефективного переносу електричного струму через матеріал.

На рис. 2.14 б) – 2.20 б) показано розподіл потенціалу всередині композиту. Відтінки кольорів від холодних до теплих на цьому рисунку відображають розподіл потенціалу, що виникає внаслідок прикладання напруги до композиту. Якщо в композиті виникає провідність, то окрім синього та червоного кольорів, що відповідають потенціалу 0 В та 1 В відповідно, з'являються проміжні кольори. Це свідчить про появу провідного каналу, вздовж якого має місце розподіл потенціалу.

На рис. 2.14, а), що відповідає концентрації 35%, та рис.2.15, а), де концентрація становить 45%, провідні канали відсутні, що пояснюється низькою концентрацією провідних частинок у композиті. Кольори на обох рис. (2.14 б) та 2.15 б) відображають прикладений до частинок потенціал, вказуючи на

ізолюваність частинок і відсутність електричного зв'язку між ними. На рис. 2.15 видно два кластери частинок, які не мають контакту між собою, що підтверджує відсутність провідних шляхів на цих рівнях концентрації. На рис. 2.16, який відповідає концентрації 55%, вперше з'являється провідний канал, що свідчить про досягнення критичного рівня концентрації, при якому починають формуватися безперервні провідні шляхи.

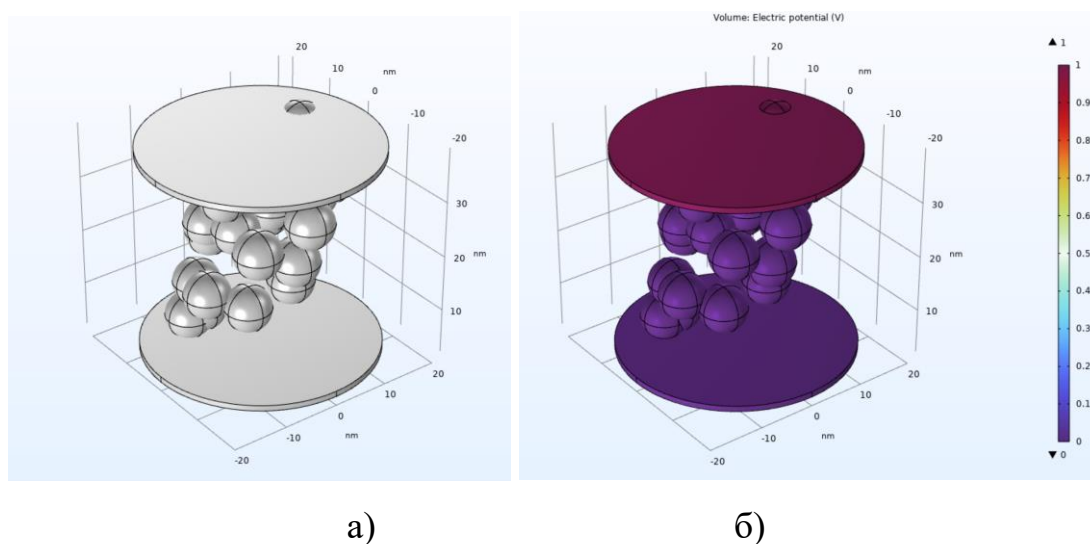


Рисунок 2.14 – Результати моделювання провідності композиту NC-PVA-C з концентрацією графітових частинок 35%: розподіл частинок (а) та розподіл потенціалу (б) в одиничному об'ємі моделі

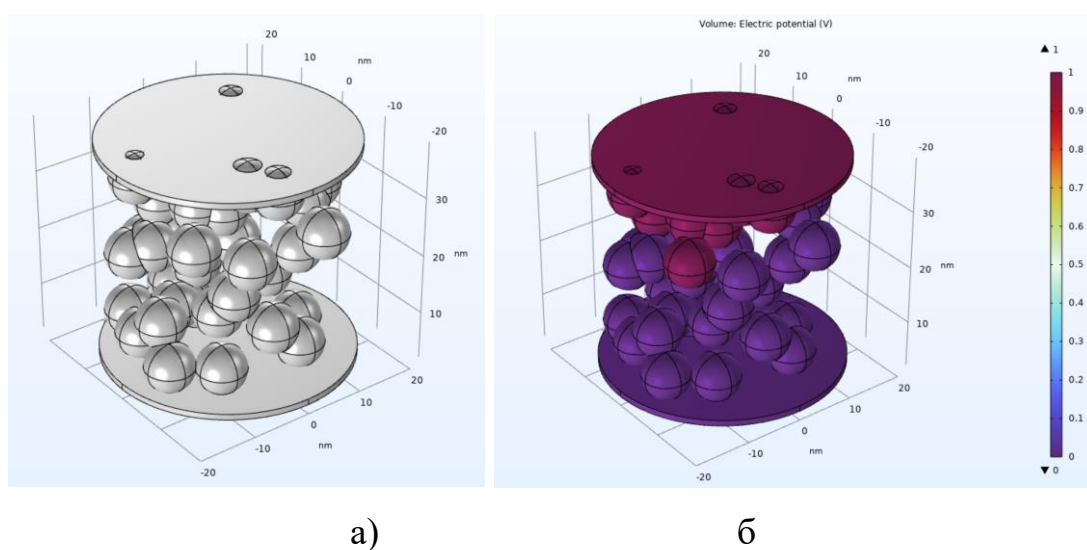


Рисунок 2.15 – Результати моделювання провідності композиту NC-PVA-C з концентрацією графітових частинок 45%: розподіл частинок (а) та розподіл потенціалу (б) в одиничному об'ємі моделі

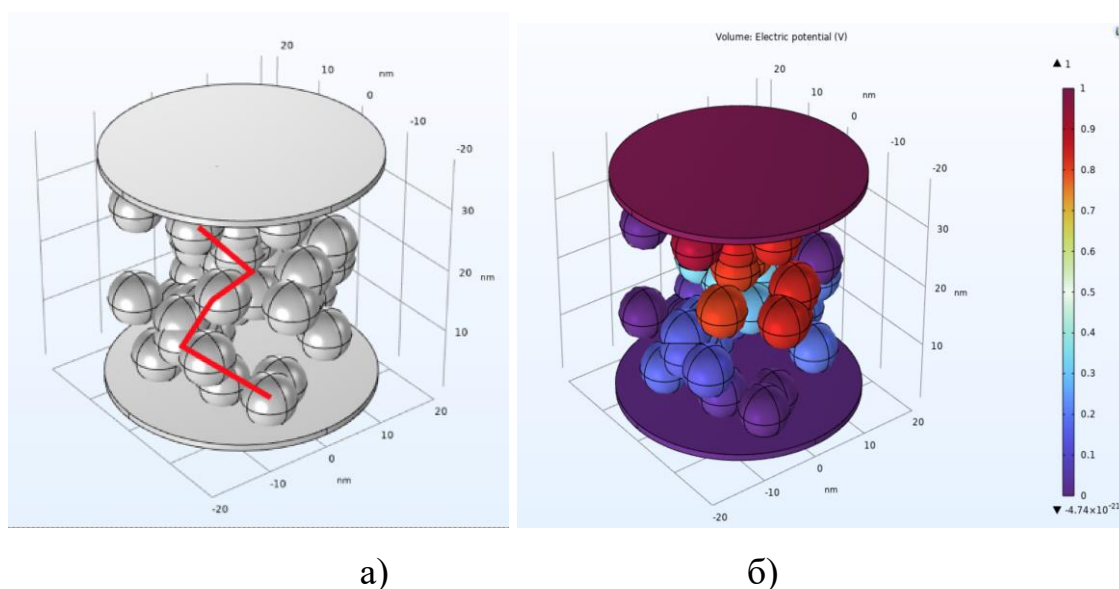


Рисунок 2.16 – Результати моделювання провідності композиту NC-PVA-C з концентрацією графітових частинок 55%: розподіл частинок (а) та розподіл потенціалу (б) в одиничному об'ємі моделі

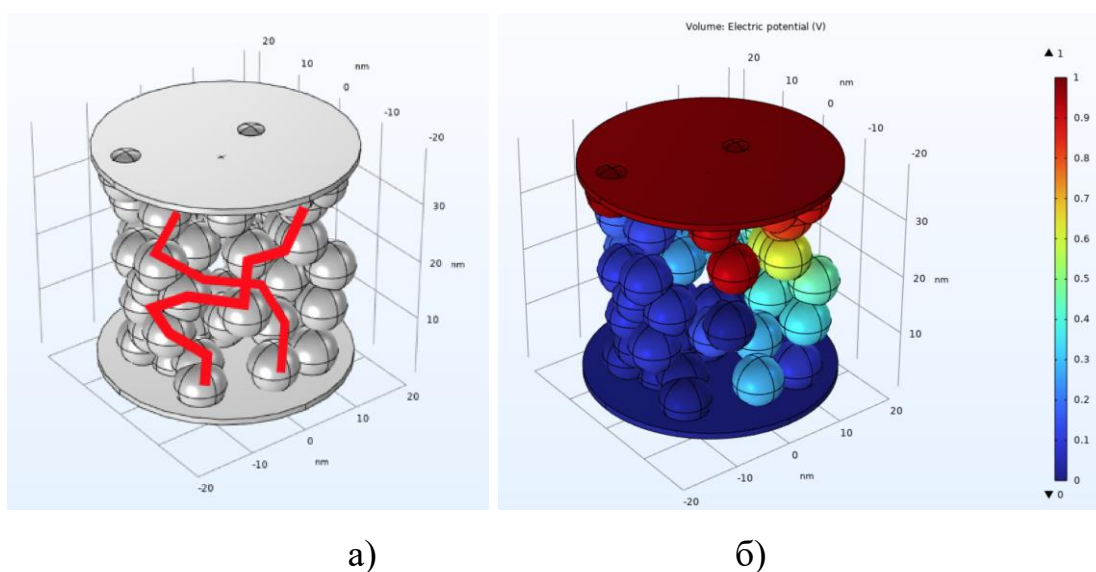


Рисунок 2.17 – Результати моделювання провідності композиту NC-PVA-C з концентрацією графітових частинок 65%: розподіл частинок (а) та розподіл потенціалу (б) в одиничному об'ємі моделі

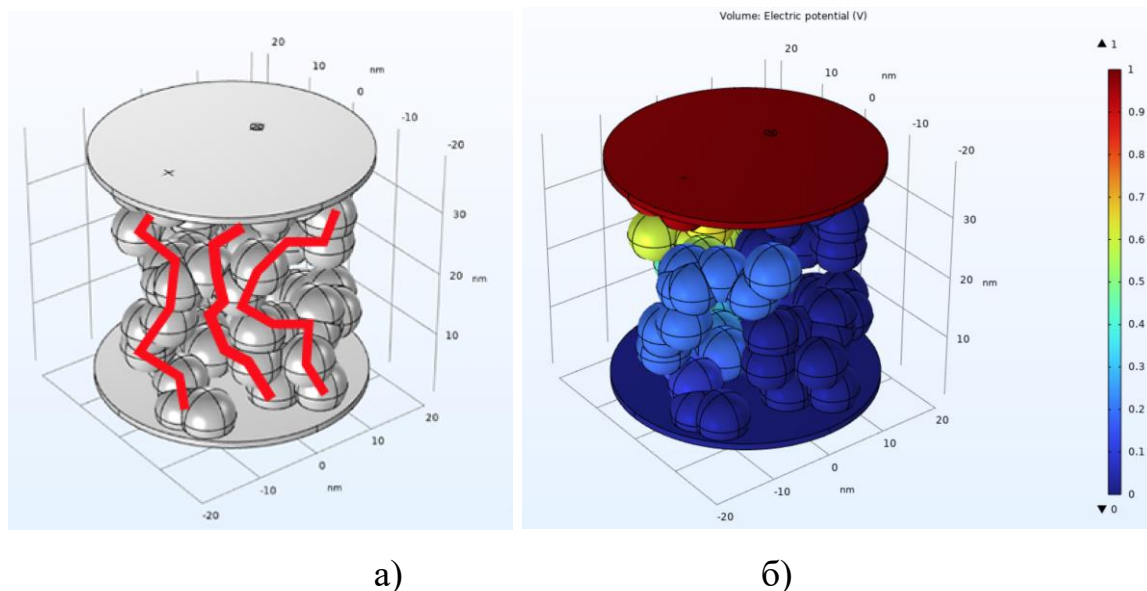


Рисунок 2.18 – Результати моделювання провідності композиту NC-PVA-C з концентрацією графітових частинок 75%: розподіл частинок (а) та розподіл потенціалу (б) в одиничному об'ємі моделі

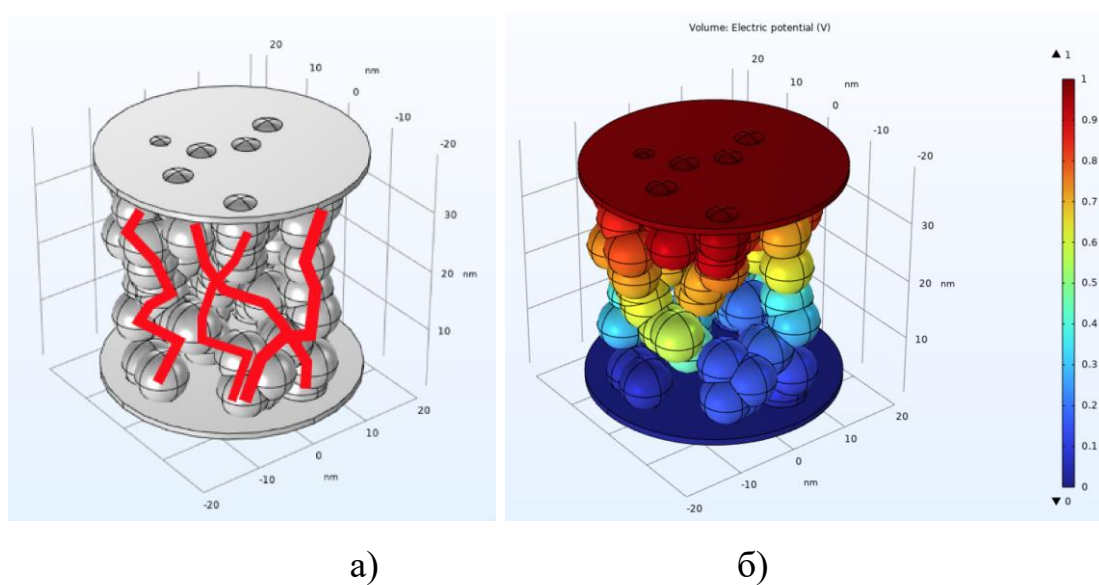


Рисунок 2.19 – Результати моделювання провідності композиту NC-PVA-C з концентрацією графітових частинок 85%: розподіл частинок (а) та розподіл потенціалу (б) в одиничному об'ємі моделі

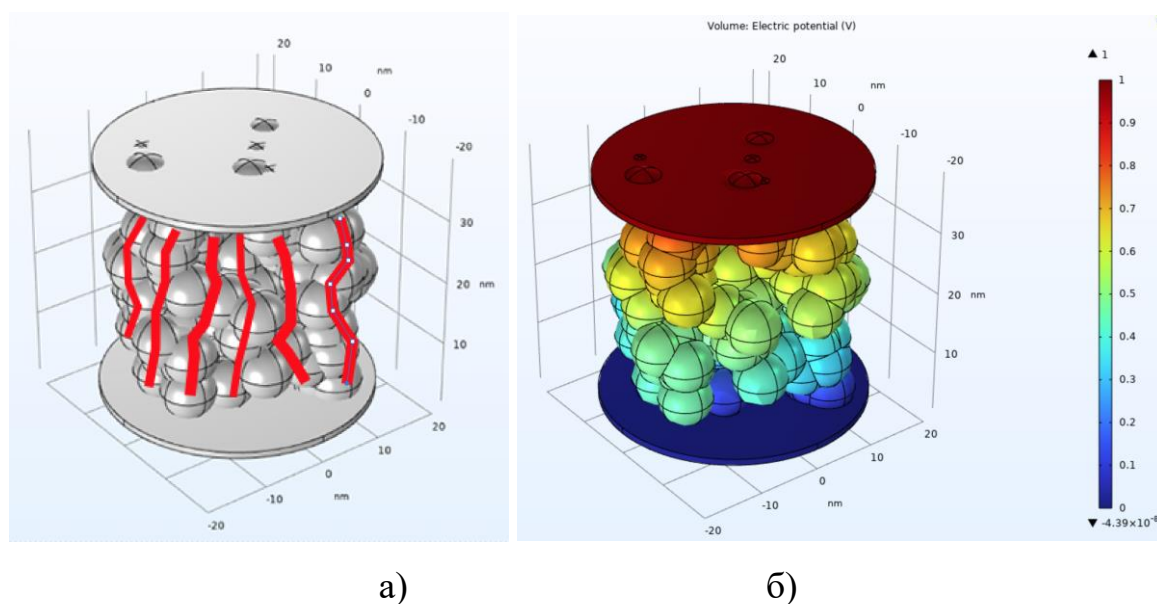


Рисунок 2.20 – Результати моделювання провідності композиту NC-PVA-C з концентрацією графітових частинок 95%: розподіл частинок (а) та розподіл потенціалу (б) в одиничному об'ємі моделі

Кольори на рисунку відображають різні значення потенціалу, включаючи перехідні кольори (окрім синього і червоного), що вказують на протікання струму через частинки і перехід матеріалу до провідного стану.

На рис. 2.17, який відповідає концентрації 65%, спостерігається подальший розвиток провідних шляхів. Кількість провідних каналів збільшується, а кольори на рисунку показують більш складний розподіл потенціалу, що підтверджує зростання провідності матеріалу. На цьому етапі вже спостерігається значне розширення зони провідності в об'ємі композиту.

На рис. 2.18 (концентрація 75%) і рис. 2.19 (концентрація 85%) чітко видно, що кількість провідних шляхів лінійно зростає зі збільшенням концентрації графітових частинок. Це вказує на подальше посилення провідності композиту, де більша частина матеріалу вже залучена до формування провідних каналів.

На рис. 2.20, що відповідає концентрації 95%, весь об'єм композиту стає провідним, що наближає його електричні характеристики до суцільного графітового провідника. Провідні шляхи на цьому рівні концентрації практично повністю покривають матеріал, забезпечуючи стабільну і високу електропровідність.

Табл. 2.5 надає дані про електричний опір композитного матеріалу з різною концентрацією графітових частинок.

Таблиця 2.5 – Вихідні параметри моделі композиту NC-PVA-C

Вміст графіту в композиті, %	U, В	I, А	R _m , Ом
35%	1	$4,53 \cdot 10^{-16}$	$2,2 \cdot 10^{15}$
45%	1	$5,53 \cdot 10^{-15}$	$1,81 \cdot 10^{14}$
55%	1	$1,89 \cdot 10^{-6}$	$5,30 \cdot 10^5$
65%	1	$4,66 \cdot 10^{-6}$	$2,14 \cdot 10^5$
75%	1	$6,33 \cdot 10^{-6}$	$1,58 \cdot 10^5$
85%	1	$1,16 \cdot 10^{-5}$	$8,65 \cdot 10^4$
95%	1	$3,16 \cdot 10^{-5}$	$3,17 \cdot 10^4$

Вміст графіту у відсотках (C) вказує на частку провідних частинок у композиті, що визначає його провідність. Прикладена напруга (U) становить 1 В для всіх вимірювань, що дозволяє отримати дані про струм (I), який протікає через композит. Опір (R) визначається як відношення напруги до струму та є ключовим показником провідності матеріалу.

Аналіз таблиці показує, що зі збільшенням концентрації графітових частинок опір композиту значно зменшується. При концентрації 35 - 45% матеріал демонструє дуже високий опір — $2,2 \cdot 10^{15}$ - $1,81 \cdot 10^{14}$ Ом, оскільки графітові частинки ще не формують достатньо провідних шляхів. Однак при концентрації 55% опір різко знижується до $5,30 \cdot 10^5$ Ом, що вказує на наближення до перколяційного порогу та початок формування стабільних провідних каналів. Досягнення певного порогу концентрації графітового наповнювача поступово знижує опір композиту. Починаючи з концентрації 65%, коли матеріал набуває властивостей провідника, відбувається різке зниження опору — від $2,14 \cdot 10^5$ Ом до $1,58 \cdot 10^5$ Ом при 75%. Це свідчить про утворення більшої кількості провідних каналів і, відповідно, значне підвищення електропровідності. Подальше

збільшення концентрації до 85% знижує опір до $8.65 \cdot 10^4$ Ом, а при 95% опір досягає найнижчого значення — $3.17 \cdot 10^4$ Ом. На цьому етапі композитний матеріал стає майже повністю провідним, наближаючись за характеристиками до суцільного графітового провідника.

Можна відзначити, що результати моделювання корелюють з експериментальними даними, отриманими в даній роботі і описаними в розділі 4 (рис.2.21), щодо характеру залежності електропровідності композиту від концентрації графітових частинок. Це свідчить про те, що модель коректно відображає основні процеси, що відбуваються в композиті під час формування провідних шляхів. Деякі відмінності у числових значеннях опору пояснюються відмінностями в площі поперечного перерізу провідника моделі і експериментального зразка, що обумовлено браком потужного обчислювального обладнання.

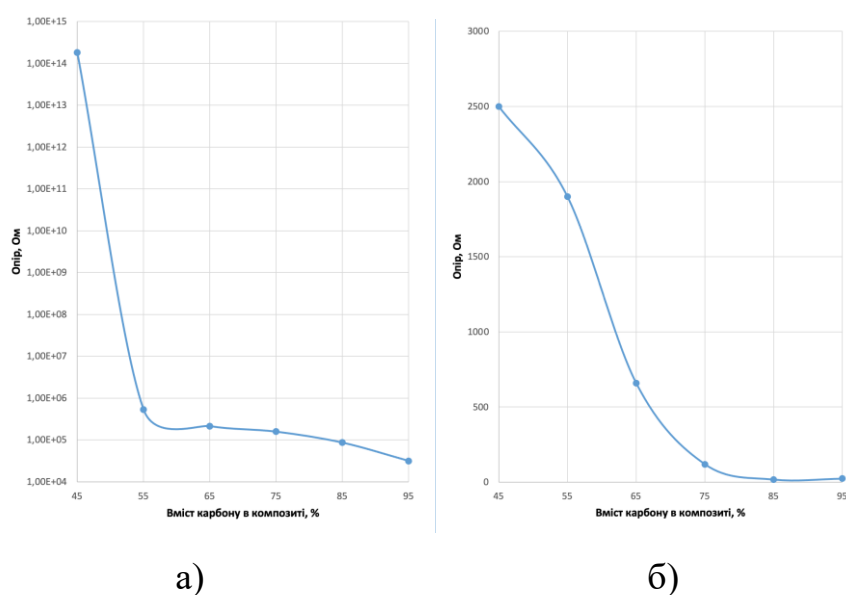


Рисунок 2.21 – Залежність опору композиту NC-PVA-C від концентрації графітового наповнювача: розрахований (а) та експериментально виміряний опір композитів (б)

2.3 Моделювання електричних властивостей композитів з наноцелюлози, полівінілового спирту та заліза, орієнтованого магнітним полем

2.3.1. Постановка завдання моделювання. Одним із основних завдань цього розділу є встановлення впливу вмісту заліза, орієнтованого за допомогою магнітного поля в композиті, на його електричний опір. Дослідження спрямоване на визначення того, як різні концентрації заліза та їх магнітна орієнтація впливають на властивості створеного резистивного матеріалу.

Для реалізації поставленої задачі було обрано програмне середовище COMSOL Multiphysics версії 6.1, в якому аналогічно до моделювання в підрозділі 2.2 було використано режим DC conduction та застосовувався метод кінцевих елементів (FEM, Finite Element Method). Такий підхід дозволив провести детальний аналіз впливу вмісту полікристалічного заліза на провідні властивості композиту, що може бути використано для оптимізації характеристик матеріалів у різних електронних компонентах, таких як резистори або сенсори.

2.3.2. Моделювання електропровідності композитів NC-PVA-Fe. Для дослідження було взято різний вміст заліза: 0,13 г, 0,25 г і 0,5 г. Наважки залізного порошку були обрані з урахуванням провідності резисторів (малі концентрації) та порогу механічної міцності (великі концентрації). Вибір цих концентрацій обумовлений бажанням проаналізувати вплив як малих, так і більших кількостей заліза на загальні електричні характеристики композиту. Вміст заліза впливає на площу поперечного перерізу резистора, що в свою чергу впливає на такі параметри, як електричний опір і механічну міцність. Збільшення вмісту заліза зазвичай призводить до зростання площі поперечного перерізу, що знижує електричний опір, але також змінює механічні властивості резистора. Під час моделювання було розраховано електричні властивості композитів на основі NC-PVA-Fe з заданими геометричними розмірами. Враховуючи магнітну орієнтацію, було запропоновано розглядати модель полікристалічного заліза з розміром часток >200 мкм і питомою провідністю $1,2 \cdot 10^4$ См, що було взято зі специфікації залізного порошку ПЖР, який використовувався в експериментальній частині роботи.

Табл. 2.6 представляє вхідні дані моделі, зокрема вміст заліза в композиті, площу перерізу резистора та його довжину.

Таблиця 2.6 – Вхідні дані моделі композиту NC-PVA-Fe

Вміст заліза, г	S, мм ²	L, мм	σ , См
0,13	2,75	10	$1,2 \cdot 10^4$
0,25	4,87	10	$1,2 \cdot 10^4$
0,50	8	10	$1,2 \cdot 10^4$

Зі збільшенням вмісту заліза від 0,13 г до 0,50 г, площа перерізу резистора також збільшується, що свідчить про більшу кількість матеріалу в композиті, яка бере участь у провідності струму. При цьому довжина резистора залишалася незмінною і дорівнювала 10 мм для всіх трьох випадків. Це обумовлено геометричними розмірами реальних датчиків.

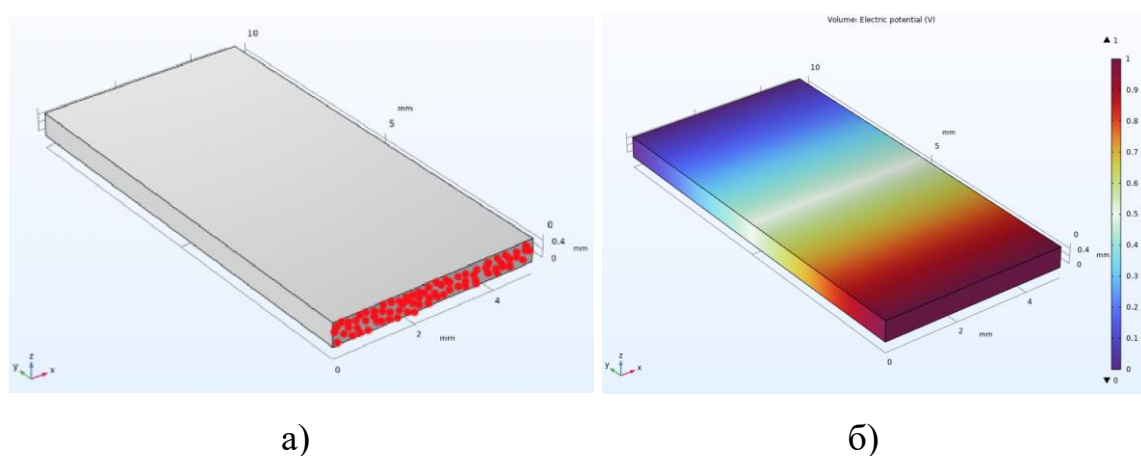


Рисунок 2.22 – Результати моделювання провідності композиту NC-PVA-Fe з масою заліза 0.13 г: розподіл частинок (а) та розподіл потенціалу (б) в резисторі

На рис. 2.22-2.24 а) зображено розподіл частинок заліза всередині резистора, на рис. 2.22-2.24 б) зображено розподіл електричного потенціалу по всій довжині резистора. Як видно з наведених рисунків – зі збільшенням наважки заліза ширина та товщина резистора збільшується, що очевидно впливатиме на площу його поперечного січення, а відтак на опір.

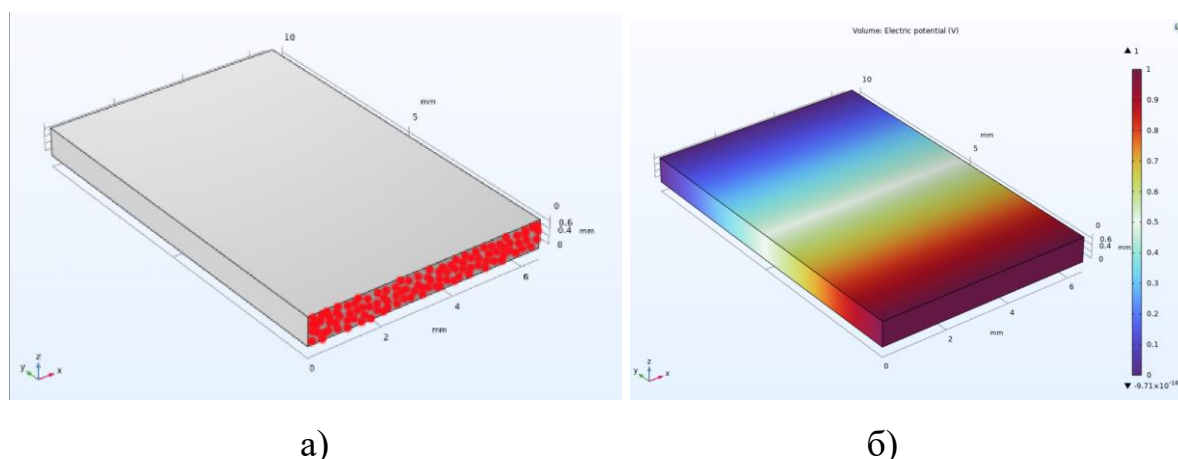


Рисунок 2.23 – Результати моделювання провідності композиту NC-PVA-Fe з масою заліза 0.25 г: розподіл частинок (а) та розподіл потенціалу (б) в резисторі

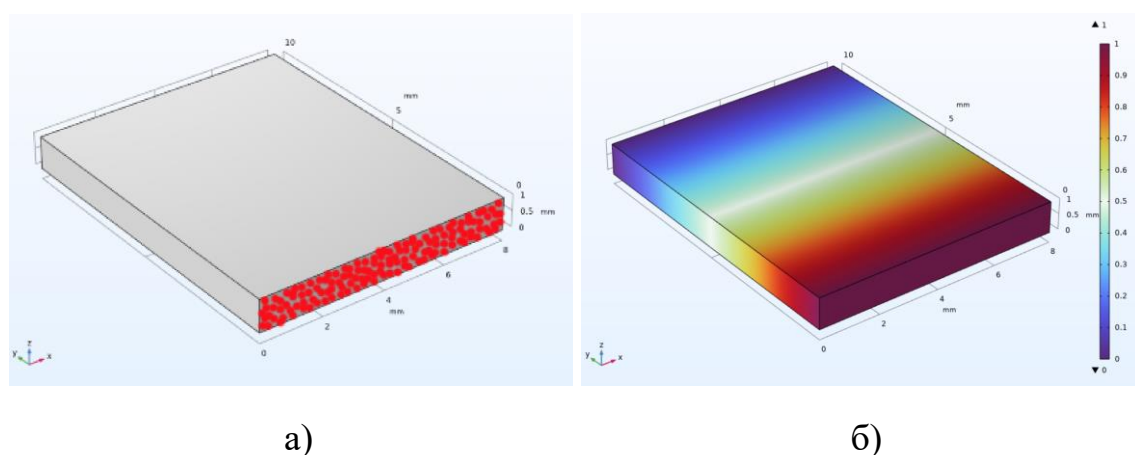


Рисунок 2.24 – Результати моделювання провідності композиту NC-PVA-Fe з масою заліза 0.5 г: розподіл частинок (а) та розподіл потенціалу (б) в резисторі

При цьому відстань між частинками однакова, що визначається величиною прикладеного в процесі компактизації магнітного поля та властивостями композиту. Потенціал розподілений однорідно, що свідчить про правильну роботу моделі і відсутність суттєвих локальних перешкод для потоку струму. Такий однорідний розподіл потенціалу вказує на ефективність перенесення заряду через структуру композиту, де частинки заліза забезпечують провідні шляхи для струму.

Табл. 2.7 представляє результати моделювання (R_m) та експерименту (R_e), який наведений в розділі 5. В усіх випадках значення напруги було зафіксоване на рівні 1 В, що дозволило порівняти зміни опору при різному вмісті заліза. Було

Таблиця 2.7 – Результати моделювання композиту NC-PVA-Fe та результати експерименту

Вміст заліза, г	U, В	I, А	R _m , Ом	R _e , Ом
0,13	1,00	3,3	0,30	8,2
0,25	1,00	5,4	0,18	7,2
0,50	1,00	8,9	0,11	3,9

встановлено, що зі збільшенням вмісту заліза в композиті від 0,13 г до 0,50 г спостерігається значне зниження опору матеріалу. Це очевидно, пов'язано з тим, що більша кількість провідного матеріалу (заліза) змінює площу поперечного сечення резистора. Для вмісту заліза 0,13 г опір композиту становить 0,3 Ом, тоді як для 0,50 г - знижується до 0,11 Ом, що демонструє майже трикратне зменшення опору при збільшенні концентрації заліза. Збільшення концентрації заліза призводить до зменшення опору та збільшення сили струму, що свідчить про підвищення електропровідності матеріалу. Це робить композити з більшим вмістом заліза перспективними для використання в пристроях, де необхідно забезпечити низький опір та високу провідність. Аналіз розрахованих та експериментальних значень опору для різного вмісту заліза показує, що загальна тенденція зменшення опору зі збільшенням концентрації заліза чітко зберігається. При зміні маси наважки заліза від 0,13 г до 0,5 г, розрахований опір змінився від 0,30 до 0,11 Ом, а експериментально виміряний – від 8,2 і до 3,9 Ом. Деяке відхилення між змодельованими та експериментальними значеннями опору може бути обумовлене неоднорідністю структури композиту та контактними ефектами між частинками заліза. Таким чином, результати моделювання показують, що підвищення вмісту заліза в композиті суттєво покращує його провідні властивості, що можна використати для оптимізації конструкцій резисторів та інших електронних компонентів, де необхідний контрольований рівень електричного опору.

Висновки до розділу 2

Загальний висновок за результатами моделювання дозволяє зробити кілька важливих висновків щодо впливу матеріальних і структурних параметрів на електричний опір композитів і плівок на основі наноцелюлози. По-перше, було встановлено, що плівка нікелю на різних підкладках (PI, PVA, NC, NC-PVA) демонструє різний рівень опору, що зростає в наступній послідовності: PVA, NC, NC-PVA, PI. Характерною особливістю плівок Ni на поверхні NC та композитів на її основі є наявність мікротріщин, що очевидно сприятиме збільшенню КТЧ (коефіцієнт тензочутливості) сенсорів вигину. Згідно теорії тріщин, під час згину такого матеріалу різко зростає величина опору, що визначатиме величину тензочутливості. Друге дослідження стосувалося впливу конфігурації резистора (U, П, 2U, 2П) на опір. Виявлено, що чим складніша та довша конфігурація резистора, тим більший його опір. Для П-конфігурацій з гострими кутами струм має тенденцію до збільшення величини на кутах, що призводить до локального підвищення опору. Найбільший опір спостерігається у подвійних конфігураціях (2U) через менший радіус кривизни поворотів і більшу довжину резистора. Таким чином, чим більша довжина конфігурації резистора, тим більший його опір. Третє дослідження було присвячене впливу концентрації графіту на електропровідність композитів на основі нанокристалічної целюлози (NC) та полівінілового спирту (PVA). Зі збільшенням вмісту графіту в композиті, електричний опір значно зменшується, досягаючи мінімуму після проходження перколяційного порогу, що становить 55%. Це свідчить про формування безперервних провідних шляхів, які сприяють переходу композиту від діелектрика до провідника. Така поведінка підтверджує важливість контролю концентрації графітових частинок для оптимізації провідних властивостей композитних матеріалів. Четверте дослідження продемонструвало вплив концентрації заліза на провідність композитів на основі NC-PVA. Моделювання показало, що зі збільшенням вмісту заліза, опір резистора значно зменшується, що сприятиме можливості виготовлення сенсорів вигину на їх основі.

Розділ 3. СЕНСОРИ ВИГИНУ НА ОСНОВІ МЕТАЛЕВОЇ ПЛІВКИ НА ПОВЕРХНІ КОМПОЗИТІВ З НАНОЦЕЛЮЛОЗИ І ПОЛІВІНІЛОВОГО СПИРТУ

3.1 Технологія синтезу та методика проведення вимірювань

3.1.1 Технологія виготовлення сенсорів вигину. Виготовлення сенсора складається з наступних етапів: виготовлення полімерної підкладки, осадження адгезійного шару Ti або Cr, осадження тензочутливої плівки Ni, прикріплення омичних контактів. Сенсор представляє собою полімерну підкладку з нанесеною на неї тензочутливою металевою плівкою (рис. 3.1). Мідні виводи до сенсора кріпляться за допомогою струмопровідного срібного лаку.

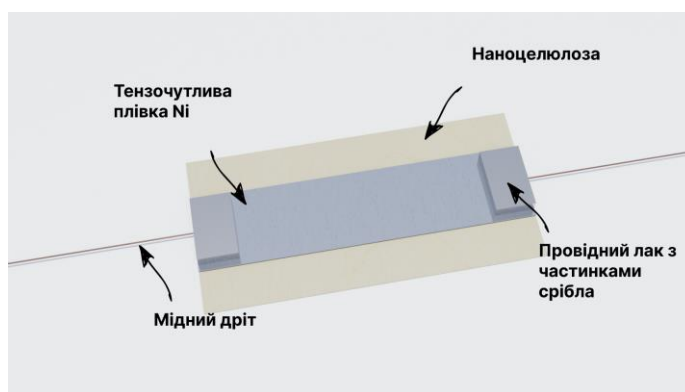


Рисунок 3.1 – Ілюстрація структури сенсора

Виготовлення наноцелюлози. Екстракцію NC [96] проводили на кафедрі екології та технології рослинних полімерів хіміко-технологічного факультету Національного Технічного Університету України “Київського Політехнічного Інституту ім. І. Сікорського”. Сировиною для виробництва наноцелюлози є органосольвна целюлоза з очерету, отримана екологічно чистим методом із застосуванням суміші пероцтової кислоти. Наноцелюлоза була отримана за допомогою реагенту 2,2,6,6-тетраметилпіперидин-1-оксил (TEMPO) в системі TEMPO/NaBr/NaOCl, після чого проводилась ультразвукова обробка. Отриману суспензію наноцелюлози розливали у чашки Петрі та висушували на повітрі за

кімнатній температурі для виробництва наноцелюлозних плівок, які використовували у сенсорах вигину.



а)



б)



в)



г)

Рисунок 3.2 – Зовнішній вигляд композитів PVA (а), NC-PVA 50% (б), NC-PVA 75% (в), NC (г)

Виготовлення композитів на основі наноцелюлози. Синтез композитів на основі наноцелюлози (NC) та полівінілового спирту (PVA) є важливим етапом у розробці нових матеріалів з покращеною пластичністю. У цьому процесі суспензія NC, отримана раніше методом TEMPO з натуральної сировини, додається до розчину PVA, який слугує полімерною матрицею. Процедура синтезу включає розчинення порошку PVA марки 17-99 у співвідношенні 1:10 в деіонізованій воді та вакуумування для видалення повітряних бульбашок. Далі отриманий розчин

змішували у співвідношенні 25%:75%, 50%:50%, 75%:25% за масою з суспензією NC. Потім суспензію перемішують та розливають у чашки Петрі. Плівки композитних матеріалів формувалися шляхом висушування суміші NC-PVA у чашках Петрі при температурі 60 °C протягом 8 год. Зовнішній вигляд отриманих композитів та чистих плівок NC та PVA наведені на рис. 3.2. З наведених фото видно, що прозорість плівок зменшувалось від PVA до чистого NC.

Нанесення тензорезистивної плівки. Нікелева плівка є добре відомим матеріалом, чутливим до деформацій, та використовується для вимірювання змін деформації під час вигину сенсора. Для створення чутливих елементів сенсорів вигину на поверхні біополімерів (наноцелюлозних плівок та композитів) використовували метод реактивного радіочастотного магнетронного розпилення в середовищі аргону. Цей процес включає два ключові етапи: виготовлення адгезійної плівки та нанесення тензорезистивної плівки на підготовлену підкладку через технологічну маску. Спершу осаджується адгезійна плівка, а тоді в одному технологічному циклі поверх неї осаджується тензочутлива плівка нікелю. Адгезійна плівка (Cr або Ti) забезпечує міцне з'єднання між підкладкою та чутливою нікелевою плівкою. Під час процесу розпилення використовували такі технічні умови: напруга 600 В, струм 1 А, тиск у камері 5×10^{-3} мм рт. ст. та температура розпилення 50°C. Час розпилення адгезійної плівки становив 1 хв, а плівки Ni варіювався від 10 до 30 хв, в результаті чого товщина тонкої плівки Ni змінювалася від 0,25 до 0,75 мкм. Для порівняння чутливі плівки наносили на поверхню штучного полімеру (поліімід, поліетилен) за тим же технологічним циклом.

Виготовлення сенсорів з різними конфігураціями чутливого елемента. Для створення різних конфігурацій тензочутливих елементів (U-, П-, UU-, ПП- та смужкового виду) використовували технологічні маски (рис. 3.3 а, в, д), виготовлені з магнітного матеріалу пермалою марки 79-НМ методом фотохімічного травлення з використанням плівкового фоторезисту марки Н-6300. Для надійного кріплення магнітної маски до підкладки у вакуумній камері використовували неодимові магніти. Такий підхід мінімізує технологічні підпили

під час нанесення плівок крізь маску, що дозволяє отримувати чутливі елементи з геометричними параметрами, наближеними до заданих розмірів маски. Загальні розміри отриманих сенсорів та їх технічні характеристики наведено в додатку Б 1.2.

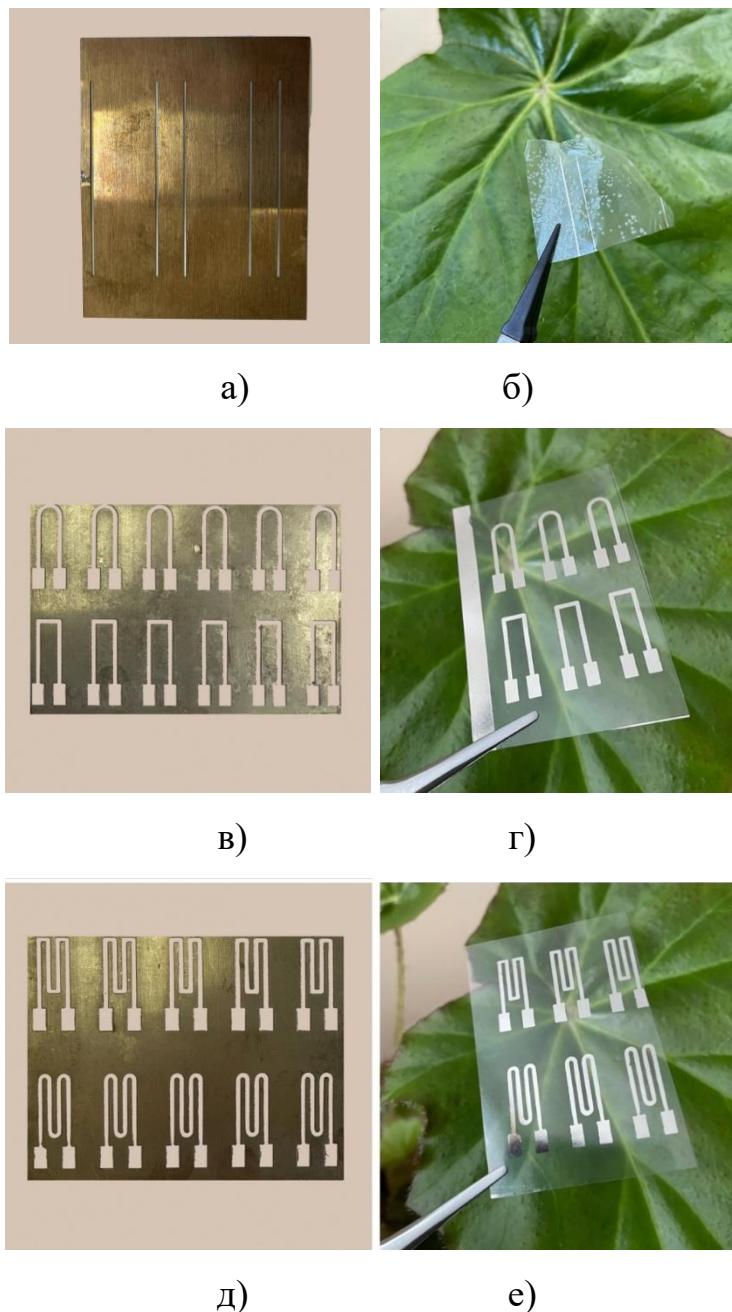


Рисунок 3.3 – Магнітні маски з пермалою (ліворуч) та отримані тензочутливі плівки на підкладках з композитів NC та NC-PVA (праворуч)

Кріплення виводів. Тонкі мідні дроти, покриті провідною пастою, що містить срібні наночастинки, ретельно прикріплюють до чутливої нікелевої плівки, яку

попередньо очищають від забруднень за допомогою ацетону та ізопропілового спирту.

3.1.2 Методика дослідження характеристик сенсорів вигину.
Дослідження поверхневої морфології. Для дослідження поверхневої морфології різних типів підкладок та чутливих плівок на їх поверхні зроблено знімки за допомогою атомно-силового мікроскопа (АСМ) NT-MDT Solver Nano. Дослідження проводили в напівконтактному режимі з використанням зонду типу "Cont-AC" з радіусом кривизни менше 10 нм. Кількісна оцінка структурних параметрів поверхні здійснювалась програмним шляхом за допомогою програми NT-MDT Nova 1.0.2. Площа сканування становила 60х60 мкм, а також 20х20 мкм. В роботі проаналізовано наступні структурні параметри поверхні: середньоквадратичне значення (с.к.з.) шорсткості, середній та максимальний перепад висот по поверхні.

Також для дослідження поверхневої морфології тонких металевих плівок на поверхні біо- та штучних полімерів використовували скануючий електронний мікроскоп РЕМ-106у в режимі вторинних електронів.

Дослідження хімічного складу. Для дослідження хімічного складу зразків був використаний метод енерго-дисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDX) за допомогою електронного мікроскопа РЕМ-106У з обладнанням Oxford Instruments.

Спектри оптичного пропускання. Для оцінки прозорості композитних плівок спектри оптичного пропускання були виміряні за допомогою двопробного спектрофотометра 4802 UV/VIS у діапазоні від 190 до 1100 нм.

Гігроскопічність. У дослідженні було використано три різні методи для оцінки гідрофобних властивостей матеріалів: візуальний огляд, гравіметричний метод та ємнісний метод. Для проведення тестування використовувалися однакові зразки наноцелюлозних плівок розміром 25х25 мм. Метод візуального огляду полягав у зануренні дослідних зразків у воду та спостереженні за їхнім станом після контакту з водою. Гравіметричний метод використовується для визначення кількості води, яку поглинає матеріал за певний період часу. У дослідженні

проводилося вимірювання маси сухого матеріалу перед зволоженням і після нього, тривалістю 10 хв. На основі цих вимірювань була обчислена відносна зміна маси зразків. Вимірювання маси проводилися за допомогою ваг EDIS 50 (50 / 0.001 г). В ємнісному методі вимірюється зміна ємності конденсатора, що виникає внаслідок впливу вологи на досліджувані зразки наноцелюлози з однаковими геометричними параметрами, що використовуються як діелектричний наповнювач. Оскільки відносна діелектрична проникність сухих матеріалів зазвичай становить 2-10, а води – близько 80, зволоження призводить до підвищення діелектричної проникності матеріалу, що, у свою чергу, підвищує ємність конденсатора. Для вимірювання ємності використовувався цифровий вимірювач ємності E8-4. На зразок наносилася одна крапля води, а вимірювання тривало 10 хв з інтервалом 30 с.

Механічні характеристики. В роботі були досліджені механічні характеристики сенсорів на основі NC та композитів, а саме міцність та еластичність. Зокрема вимірювалося розривне зусилля, на основі чого розраховано міцність на розрив сенсорів. Також виміряно розривну довжину і розраховано лінійне видовження сенсора. Механічні характеристики сенсорів досліджено за допомогою вертикальної розривної машини (динамометра) РМБ-30-2М. Довжина сенсора, з врахування припуску для закріплення в затискачах розривної машини була 140...150 мм. Ширина сенсорів у всіх випадках була $15 \pm 0,15$ мм.

Електричні характеристики. Для аналізу електричних властивостей сенсорів було проведено вимірювання їх вольт-амперних характеристик, які вимірювали за допомогою Power Supply HM8143.

Тензометричні вимірювання. Для виявлення зміни опору під час згинання сенсора було розроблено вимірювальний стенд (рис. 3.4). Його механічна частина (рис. 3.4, а) складається з тонкої пластинки, виготовленої з високолегованої сталі, яка згинається за допомогою мікрометричного гвинта. Згинання зразка вимірювали мікрометричним індикатором з роздільною здатністю 0,01 мм. Щоб зігнути зразок, його приклеювали до сталевій пластини за допомогою цианакрилатного клею. Зміна опору лінійно пов'язана з розтягненням вимірюваного зразка. Лінійне

видовження поверхні зразка під час згинання прямо пропорційне зміні радіусу кола, дотичного до зразку. Електрична частина стану включає міст Уїтстона і АЦП ХН711 для цифрової обробки сигналів (рис 3.4, б). Стенд було протестовано з використанням комерційних датчиків згинання, вироблених Групою компаній ВЕДА. Під час проведення тензометричних вимірювань визначались наступні параметри: коефіцієнт тензочутливості (КТЧ), часова стабільність, реверсивність.

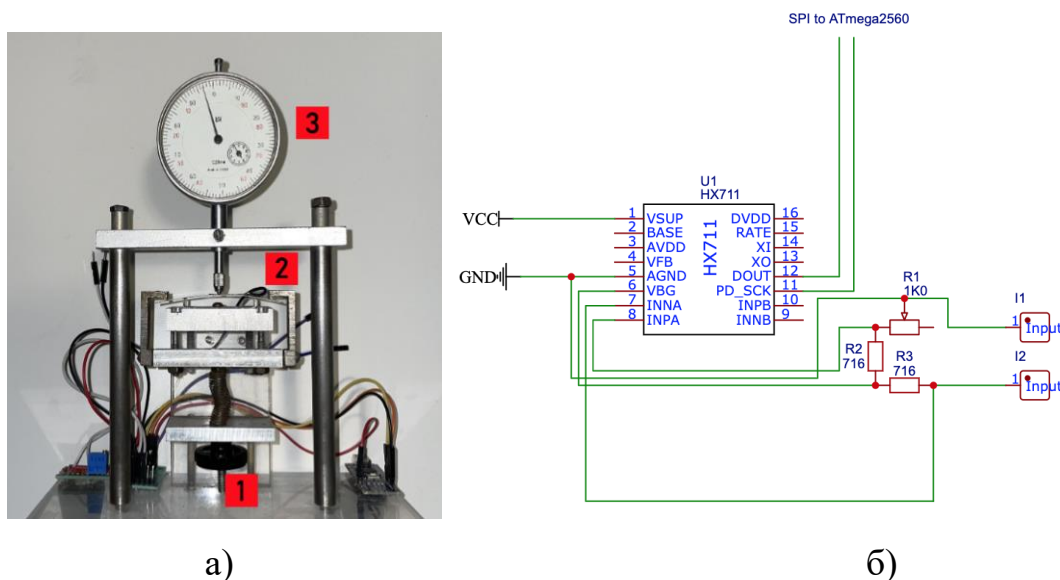
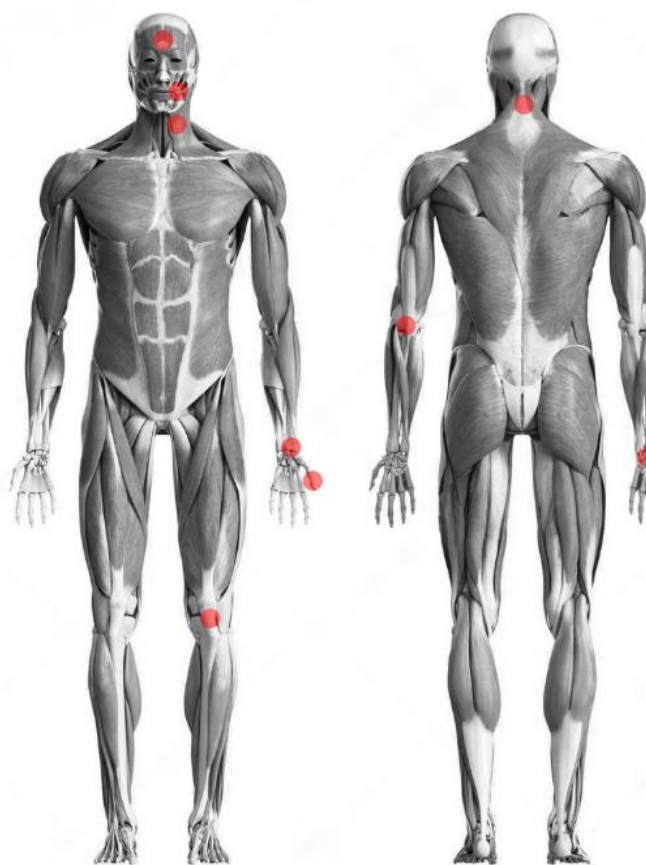


Рисунок 3.4 – Механічна (а) та електронна (б) частини розробленого стану для вимірювання тензорезистивних характеристик: 1 – мікрометричний гвинт, 2 – деформаційна пластина, 3 – мікрометрична індикаторна головка

Вимірювання на тілі. Сенсори були прикріплені до декількох важливих ділянок тіла для точного моніторингу м'язової активності (рис. 3.5). Ці ділянки включали першу фалангу великого пальця, зап'ястя, лікоть, коліно, кут рота, лоб, задню і передню частини шиї, та зону пульсу на руці. Для прикріплення сенсора до тіла використано спеціальний косметичний клей марки Kodi. Цей клей безпечний для шкіри учасника експерименту. Важливою перевагою такого способу кріплення є можливість використовувати сенсори без обмежень для рухів людини і дискомфорту. Після прикріплення сенсорів був проведений моніторинг м'язової активності на вибраних ділянках тіла. Сенсори реєстрували зміни опору сенсора та передавали дані до спеціалізованого збирача даних (East Tester ET4401).



a)



б)



в)

Рисунок 3.5 – Области кріплення сенсорів вигину для моніторингу м'язової активності людини (а), кріплення чутливого елемента на шкірі людини (б) та приєднання до його виводів вимірювального стенду (в)

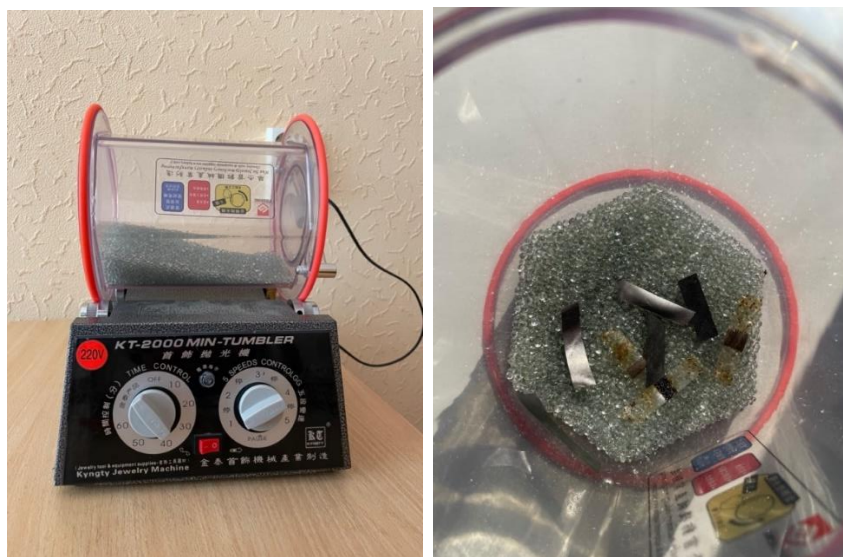
Він передавав інформацію на комп'ютер через розроблене програмне забезпечення за допомогою протоколу SCPI. Це дозволило отримувати дані в реальному часі про ступінь згинання і напруження м'язів на кожній з досліджуваних ділянок шляхом вимірювання опору сенсора.

Дослідження зносостійкості. Цей експеримент був проведений з метою дослідження впливу механічного зношування та впливу штучного поту на електричні та структурні властивості різних матеріалів сенсора. Дослідження зношування є надзвичайно важливими для носимих сенсорів вигину, оскільки вони забезпечують розуміння довговічності та надійності сенсорів при тривалому використанні, що є критичним для їх ефективної роботи у реальних умовах

експлуатації. Для експерименту було обрано 3 різних зразки, кожен з яких мав різні фізико-хімічні властивості. Кожен зразок являв собою підкладку різного виду (PVA, NC-PVA, NC), на поверхню якої наносили суцільну плівку Ni.

Оцінка впливу тесту на зношування здійснювалась на основі аналізу зміни вагових характеристик (маса), структурних характеристик (дефектність на мікрота нанорівні) та електричних характеристик (опір, поверхневий опір).

Перед початком тестів на зношування було проведено вимірювання повздовжнього опору кожного зразка з відстанню між вимірювальними електродами 10 мм, що дозволило визначити базові електричні властивості зразків до впливу зовнішніх факторів. Для цього був використаний омметр (Mastech MS8040). Для дослідження поверхневої морфології зразків на нанорівні використовувався мікроскоп NT-MDT Solver Nano. АСМ дозволяє отримати детальну інформацію про наноструктуру поверхні. Розраховувалось середньоквадратичне значення шорсткості поверхні. Оптична мікроскопія була проведена для оцінки структури та морфології поверхні зразків на макроскопічному рівні, використовуючи мікроскоп Sigeta MB-120. Це дозволило отримати загальне уявлення про поверхневу структуру та виявити можливі структурні дефекти. Також проведено зважування зразків за допомогою ваг Edis 50 з точністю 0.001 г. Зразки були поміщені в барабан KT-2000 MIN-TUMBLER зі скляними кульками для імітації механічного зношування (рис. 3.6). Скляні кульки обрані через свою хімічну нейтральність. Барабан обертався поперемінно за та проти годинникової стрілки протягом 20 хв, що імітувало тривалий вплив механічного тертя, який може мати місце в реальних умовах експлуатації матеріалів. Інша партія зразків була поміщена в барабан зі скляними кульками та додаванням штучного поту. Барабан також крутився протягом 20 хв. Штучний піт був використаний для імітації впливу потовиділення людини на матеріали, що важливо для оцінки їхньої поведінки в умовах контакту з людською шкірою або іншими біологічними рідинами. Ця методика зазвичай використовується для оцінки зносостійкості купюр. Дане тестування проведено на матеріально-технічній базі Видавничо-поліграфічного



а)

б)

Рисунок 3.6 – Зовнішній вигляд установки для тестування на зносостійкість зразків (а) та зразки всередині барабану (б)

інституту Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

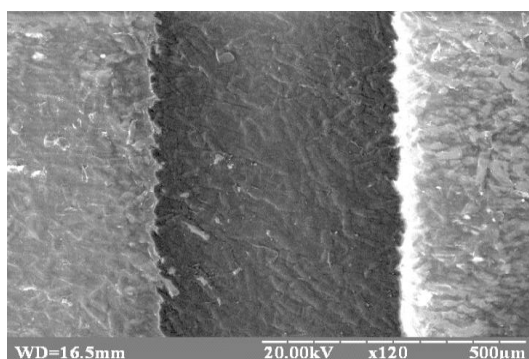
Після зношування були проведені повторні вимірювання маси зразків, їх повздовжнього опору та поверхневої морфології, що могли виникнути через механічний і хімічний вплив.

Дослідження біорозкладності. Для оцінки біорозкладності сенсорів був проведений тест на їх розкладання в ґрунті. Ґрунт було взято з клумби Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського». Зразки були поміщені в землю на глибину 20-30 мм. Вимірювання зміни ваги проводилися раз на тиждень. Температура навколишнього середовища була в межах 19-21°C. Зволоження проводилося раз на 3-4 дні шляхом обприскування водою. Для тесту на біорозкладність використовували плівки з полііміду, чистої наноцелюлози, PVA та композитів NC-PVA, без та з нанесеними нікелевими плівками.

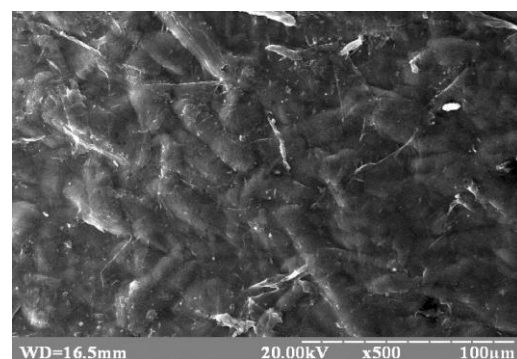
3.2 Фізичні властивості металевої плівки на поверхні композитів з наноцелюлози і полівінілового спирту

3.2.1 Поверхнева морфологія та хімічний склад металевих плівок. Скануюча електронна мікроскопія. На рис. 3.7 а) показано поверхневу морфологію нікелевої плівки на підкладці з наноцелюлози. Темно-сіра смуга відповідає нікелевій плівці на поверхні наноцелюлози, а світло-сірі області по обидва боки – це матеріал чистої наноцелюлози. Через велику кількість волокон у складі NC поверхнева морфологія тонких нікелевих плівок структурно неоднорідна, тобто така поверхнева структура NC повністю повторюється в нікелевому шарі. Це спостерігається для товщини плівки 250 нм і майже повністю зникає при товщині плівки 500 нм. Розмір спостережуваних структурних утворень на поверхні нікелевої плівки становить приблизно 5-10 мкм. Очевидно, що фактичний розмір волокон трохи менший, оскільки вони покриті тонким шаром титану та нікелю. Також може бути присутнє окислення поверхні Ni, що додатково візуально збільшує межі волокон (рис. 3.7, б).

Поверхнева морфологія плівок Ni має суттєві відмінності в процесі осадження на різні види полімерних підкладок, тому проведено дослідження поверхневої морфології металевих плівок на біо- та штучних полімерах, що видно з СЕМ знімків, (рис. 3.8) [62].



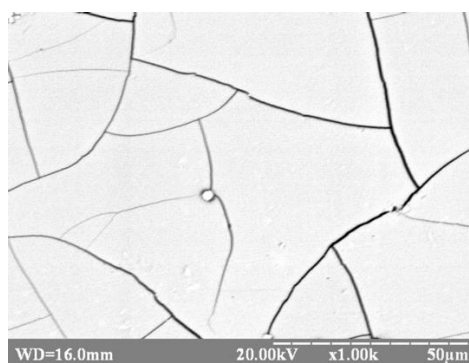
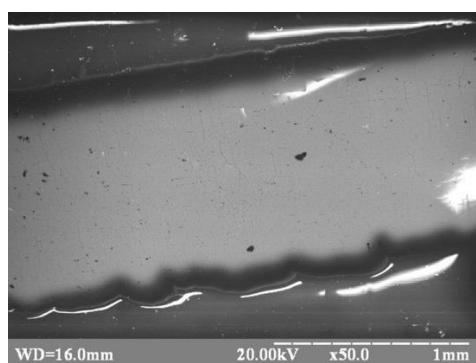
а)



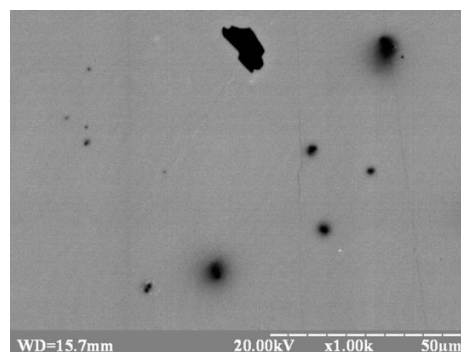
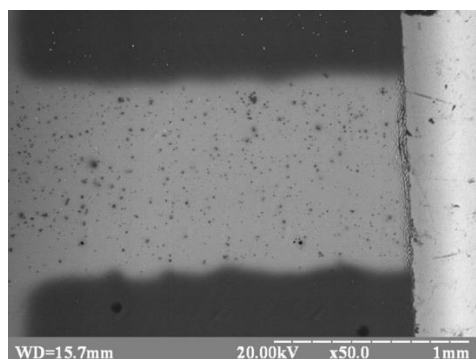
б)

Рисунок 3.7 – СЕМ-зображення нікелевих плівок на поверхні наноцелюлози: збільшення x120 разів (а) та x500 разів (б)

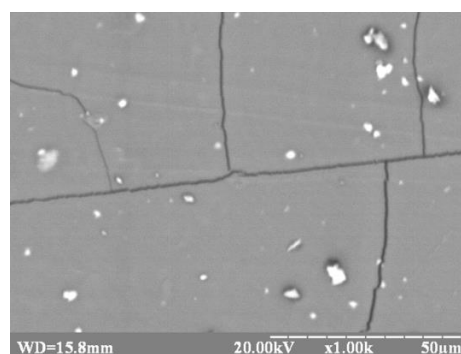
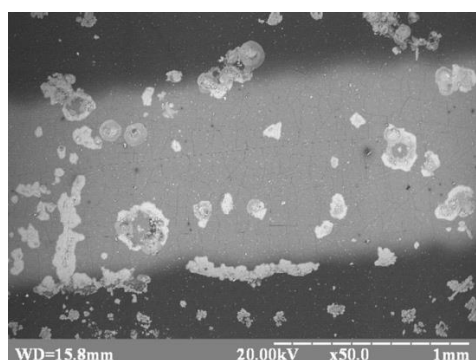
Оскільки товщина Ni тонкої плівки досягала 500 нм, контури волокон NC стають майже невидимими, тому поверхня нікелевих плівок виглядає майже гладкою на зображенні СЕМ (лівий рисунок).



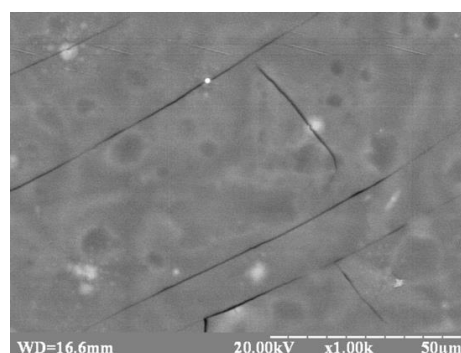
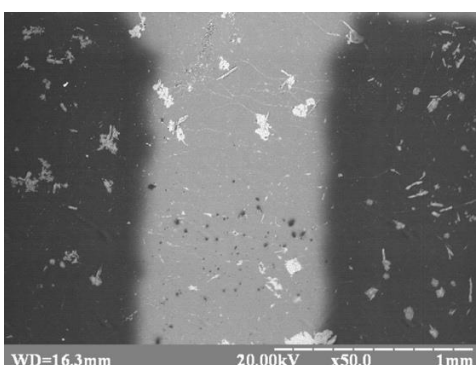
а)



б)



в)



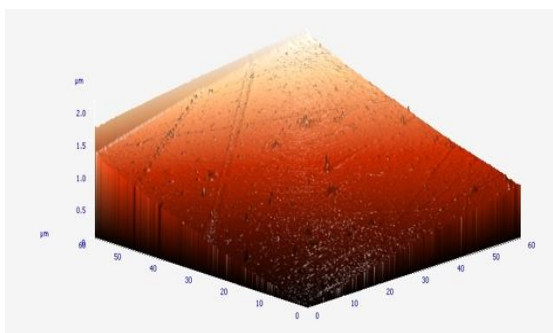
г)

Рисунок 3.8 – СЕМ знімки тонких плівок Ni на поверхні різних видів підкладок: а) поліімід, б) PVA, в) NC, г) NC-PVA

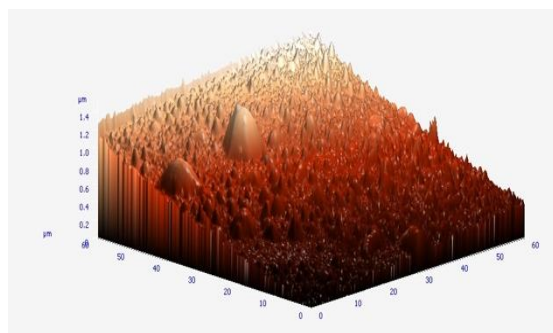
Аналізуючи поверхневу морфологію металеві плівки при великому збільшенні (правий рисунок), можна бачити наявність на її поверхні різноманітних структурних дефектів в залежності від виду полімерної підкладки (мікротріщини, мікроотвори, мікрозерна тощо).

Зокрема у плівці Ni на поверхні PI спостерігається велика кількість мікротріщин розміром близько 1 мкм. Їх поява можлива через погану адгезію металеві плівки до PI. Поверхня плівок на PVA містить значно меншу кількість мікротріщин, які мають до того ж значно менший розмір. Однак в таких плівках наявні мікроотвори розміром 50 мкм, причина утворення яких може полягати в наявності кавітаційних повітряних пустот в PVA. В той же час, плівки Ni на поверхні NC характеризуються наявністю мікротріщин розміром ~1 мкм та інших структурних неоднорідностей розміром 50-100 мкм, що пов'язані з розвинутою поверхневою морфологією NC (наявність в її складі нанофібрильованих і нанокристалічних целюлозних складових). Металева плівка на поверхні композиту NC-PVA містить суміш структурних дефектів від PVA (мікроотвори) та від NC (тріщини та структурні неоднорідності), однак в меншій кількості, аніж на поверхні чистих NC та PVA.

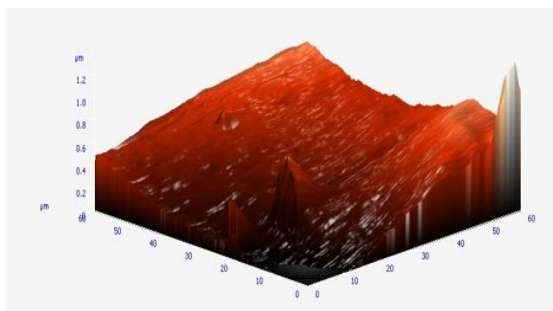
Атомно-силова мікроскопія. Аналізуючи наведені параметри поверхневої морфології різних підкладок без металевого шару (рис.3.9, табл. 3.1), можна зробити наступні висновки. Найнижче значення шорсткості (30 нм) серед усіх підкладок спостерігається для плівки PVA, що свідчить про найгладшу поверхню з мінімальною кількістю структурних дефектів. Дещо вище значення шорсткості має підкладка з полііміду (38 нм), яка проте все ще характеризується рівною та практично бездефектною поверхнею. Для двох інших підкладок шорсткість має в три рази більші значення - 93 нм для поліетилену і 98 нм для наноцелюлози, відповідно. Підвищені значення шорсткості поліетилену обумовлені особливостями синтезу цього термопластичного матеріалу. У випадку NC підвищена шорсткість забезпечується особливостями її структури (наявність нано- та мікрофібрил).



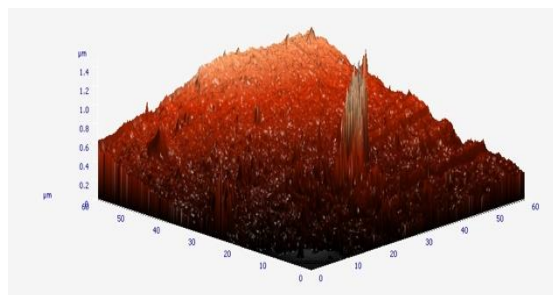
а)



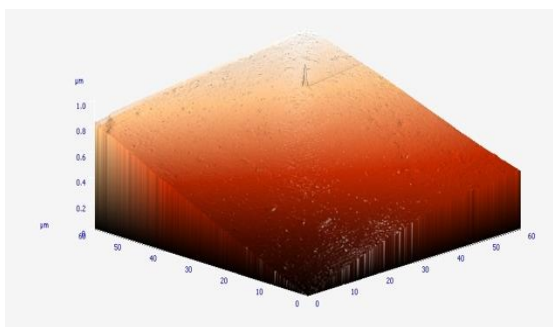
б)



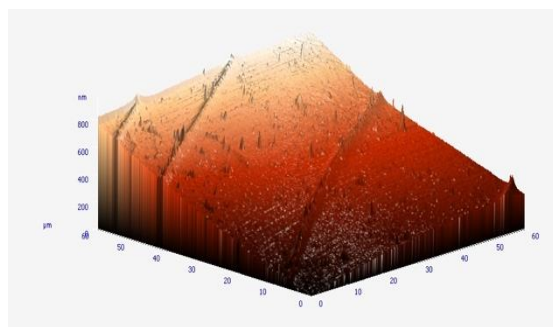
в)



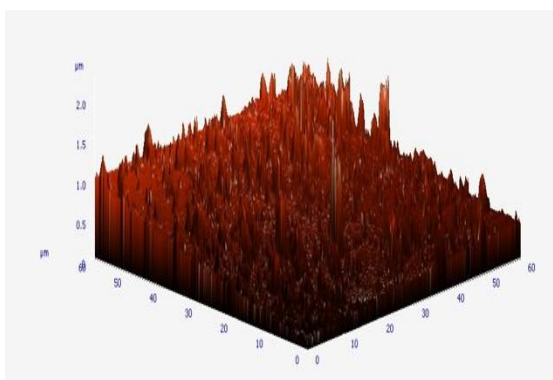
г)



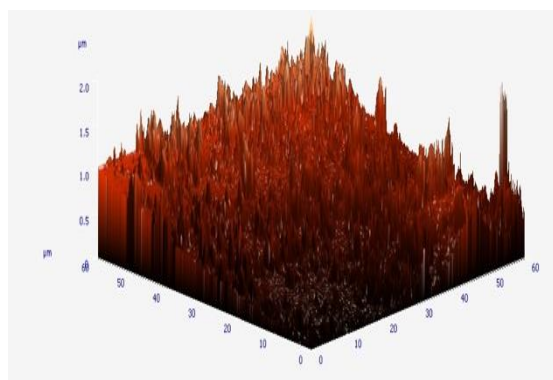
д)



е)



є)



ж)

Рисунок 3.9 – АСМ 3D-знімок поверхні різних видів підкладок та нікелевих плівок на них (згори донизу – поліімід, поліетилен, PVA, NC), а, в, д, є – підкладка, б, г, е, ж – чутлива плівка нікелю

Таблиця 3.1 – Структурні параметри поверхневої морфології підкладок та Ni плівок їх поверхні

Матеріал підкладки	с.к.з. шорсткості, нм	h_{avg} , нм	h_{max} , нм	с.к.з. шорсткості, нм	h_{avg} , нм	h_{max} , нм
	без металу			з металом		
Поліетилен	93	170	892	89	173	1257
PVA	30	108	272	28	126	299
Поліімід	38	87	564	58	107	567
NC	98	210	2057	144	275	1873
NC-PVA	134	341	1904	172	352	2134

Для детального дослідження на мікрорівні проведено АСМ-дослідження плівок NC-PVA з зоною сканування 10x10 мкм. Поверхнева морфологія використаних підкладок показана на зображеннях АСМ на рис. 3.10. PVA демонструє відносно гладку поверхню, але містить кавітаційні порожнини (темні плями на зображенні). Максимальна різниця висот становить 65 нм, а середньоквадратична шорсткість — 27 нм. Поверхня NC містить наночастинки та їхні кластери (яскраві плями), що збільшують її шорсткість до 98 нм при різниці висот 600 нм. Композитний матеріал, що містить 75% PVA, демонструє наявність обох типів структурних нерівностей — кавітаційні порожнини з PVA та наночастинки NC. Середньоквадратична шорсткість становить 102 нм, а різниця висот — 135 нм. Композитний матеріал з 50% PVA проявляє сильну структурну неоднорідність через утворення кластерів наночастинок NC у вигляді окремих пластин. Середньоквадратична шорсткість становить 346 нм, а різниця висот — 1850 нм. Відомо, що структурна неоднорідність сумішей матеріалів завжди більша, ніж у чистих компонентів, досягаючи максимального значення при приблизно 50%:50% складі, що спостерігалось в цьому дослідженні. Очевидно, що така шорстка поверхня впливає на структуру металевої плівки на її поверхні.

Після нанесення металевої плівки на поверхню підкладок спостерігається збільшення їхньої шорсткості, що пов'язано з утворенням нерівностей, дефекті

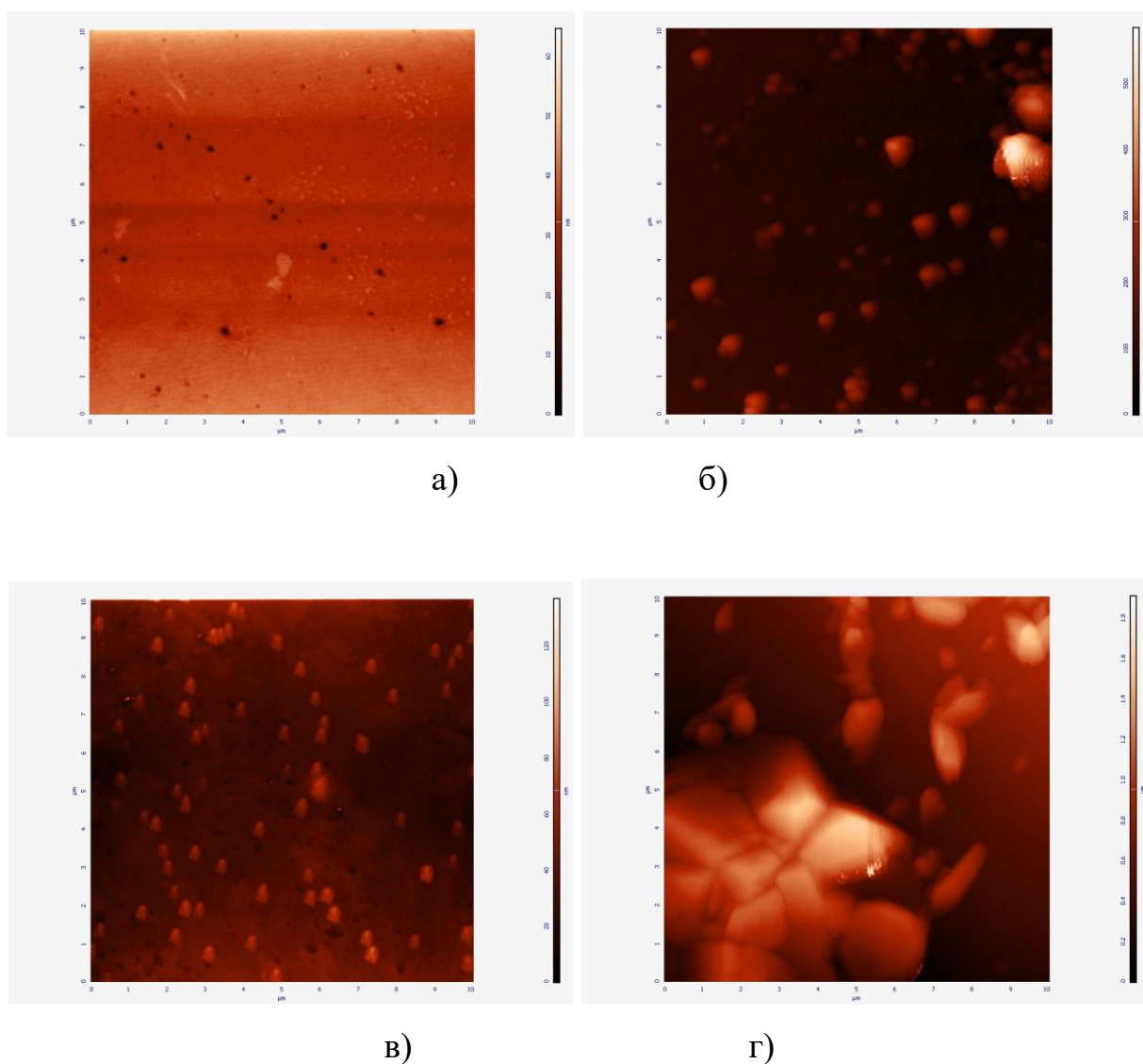


Рисунок 3.10 – АСМ-знімки плівок Ni на різних підкладках: NC-PVA 100% (а), NC-PVA 0% (б), NC-PVA 75%(в), NC-PVA 50%(г)

та зернистості металевої плівки. Збільшена шорсткість після нанесення металевої плівки може мати вплив на функціональні властивості сенсорів, які базуються на зміні електричних характеристик залежно від згину.

Дослідження хімічного складу металевих плівок на біо- та штучних полімерах. Вміст хімічних елементів в дослідних зразках (якісний аналіз) показано на EDX-спектрах (рис.3.11). Як видно із наведених на рис. 3.11 даних, всі плівки містять цільові хімічні елементи (нікель, хром) та домішки (кисень, залізо). Наявність на спектрах хрому обумовлена наявністю адгезійного підшару. Наявність на спектрах нецільових домішок можна пов'язати або із забрудненнями

під час процесу осадження (присутність залишків кисню у вакуумній камері, сліди заліза в мішені нікелю), або відгуком підкладки, що обумовлено проникненням електронного променя на певну глибину дослідного зразка. Крім того, спектри плівок на поверхні целюлозних біополімерів додатково містили домішки хлору, що пояснюється методом одержання наноцелюлози в середовищі ТЕМПО, в якому присутній розчин гіпохлориту натрію [63]. Тому очевидно, що відсутність даних домішок у складі плівок на поверхні нецелюлозовмісних підкладок свідчить про те, що відгук на хлор належить підкладкам NC та NC-PVA.

Кількісний аналіз EDX спектрів (табл. Б.8)) показав, що плівки переважно містили нікель (32 – 61 ваг%) та хром (12 – 23 ваг%) та в меншій мірі – сторонні домішки кисню (21 – 37 ваг%), заліза (2 – 3,6 ваг%) і хлору (4 – 6 ваг%). Оскільки осадження плівок на різні види полімерних плівок здійснювалось в одному технологічному циклі, то присутність різної кількості сторонніх домішок у металевих плівках на різних підкладках обумовлена саме впливом різної хімічної природи полімерних підкладок.

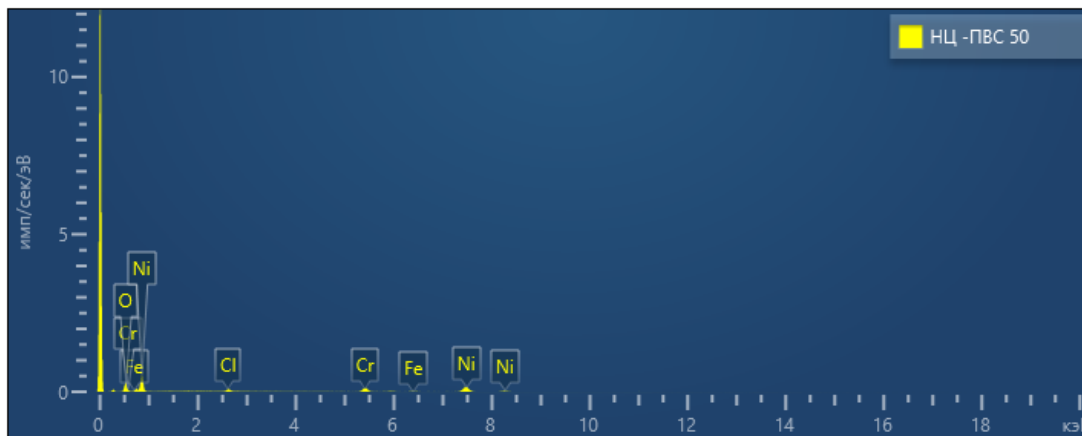


Рисунок 3.11 – Хімічний склад плівок Ni/Cr на поверхні NC-PVA

3.2.2 Спектри оптичного пропускання композитів на основі наноцелюлози та полівінілового спирту. Зовнішній вигляд отриманих сенсорів вигину на основі композитів NC-PVA показано на рис. 3.12, звідки видно, що дані чутливі елементи мають плоску форму та є досить прозорими. При цьому прозорість (T) композитів зростає в напрямку від чистої наноцелюлози (NC) до чистого полівінілового спирту (PVA). Для кількісної оцінки прозорості композитів

було виміряно їх оптичні спектри пропускання (рис.3.13). Виявлено, що найменш прозорим зразком є чиста наноцелюлоза, а найбільш прозорим — чистий PVA: коефіцієнт прозорості на довжині хвилі 600 нм становить 22% і 92% відповідно. Збільшення вмісту наноцелюлози в композиті NC-PVA знижує прозорість матеріалу. Зокрема, при додаванні 25% (або 50%) NC, прозорість PVA знизилася на 18% (або 34%) відповідно.

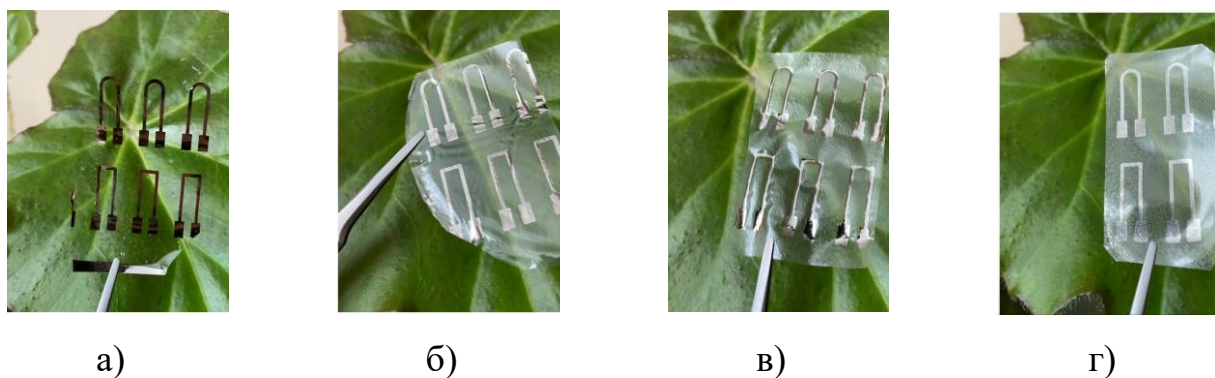


Рисунок 3.12 – Зовнішній вигляд сенсорів вигину на основі композитів NC-PVA: PVA (а), NC-PVA 50% (б), NC-PVA 75% (в), NC (г)

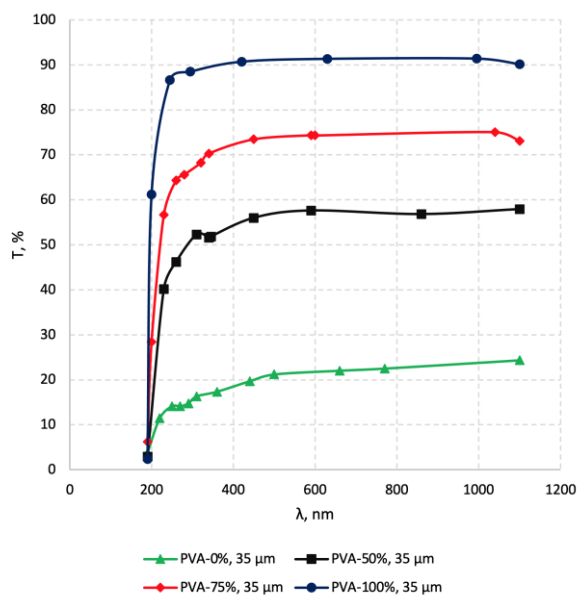


Рисунок 3.13 – Вплив вмісту PVA на спектри оптичного пропускання композитів NC-PVA

Це, ймовірно, пов'язано зі збільшеним розсіюванням світла, спричиненим наявністю нанофібрил у чистій наноцелюлозі. Таким чином, додавання PVA до NC

значно підвищує її оптичну прозорість, що може бути використано для прозорих деформаційних сенсорів.

3.2.3 Гігроскопічність досліджених зразків. Відомо, що НС є гігроскопічним матеріалом. Це може накладати певні обмеження на умови застосування сенсорів на основі наноцелюлози, особливо для носимої електроніки, що передбачає безпосередній контакт сенсора з тілом людини, яке може містити на своїй поверхні вологу, піт тощо. Для вирішення проблеми гігроскопічності матеріалів у роботі запропоновано використання гідрофобних покриттів (фторкарбонова смола (ФКС), силікон), які здатні ефективно запобігати адсорбції вологи [64].

Візуальний огляд зразків після занурення у воду показав, що на поверхні плівок НС збирається суцільний шар води, що свідчить про гігроскопічні властивості матеріалу. Однак на поверхні плівок НЦ з нанесеним гідрофобним покриттям суцільного шару води не залишається, а вода скочується зі зразка маленькими краплями. Це свідчить про надання підкладці з НЦ гідрофобних властивостей.

На основі гравіметричного дослідження було показано, що маса плівки НС змінилася на 106%, натомість оброблені гідрофобами зразки увібрали у 6-11 разів менше вологи. Зокрема нанесення фторкарбонкової смоли забезпечило збільшення маси наноцелюлози при дії вологи лише на 9%, в той час як обробка силіконом – в два рази більше (табл.3.2).

Таблиця 3.2. – Результати дослідження гідрофобності зразків наноцелюлози без гідрофобного покриття, а також покритих фторкарбонковою смолою або силіконом

Матеріал зразка	Метод візуального огляду	Відносна зміна маси, %	Швидкість адсорбції, нФ/хв
НС	Покриття поверхні суцільною водяною плівкою	106	53
НС/Фторкарбонова смола	Збирання крапель води на поверхні	9	8,1
НС/Силікон	Збирання крапель води на поверхні	18	2,5

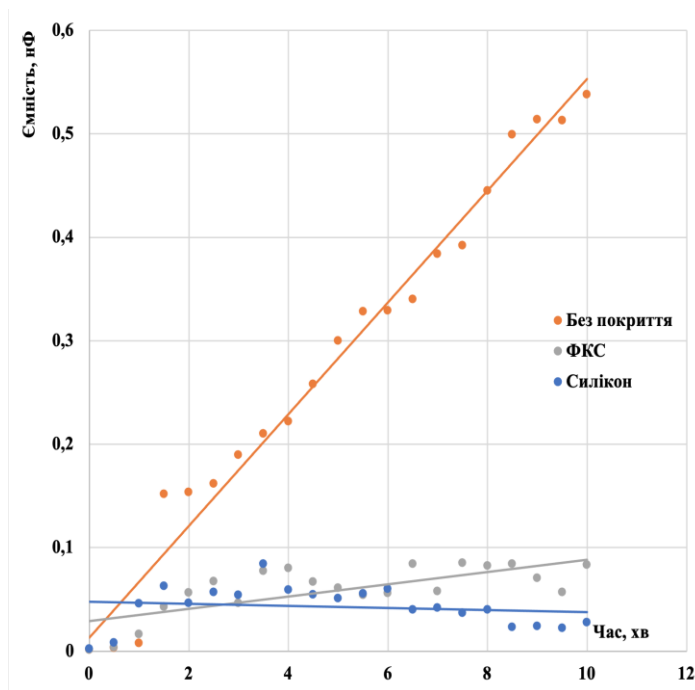


Рисунок 3.14 – Залежність ємності зразків від часу взаємодії з водою для різних видів гідрофобного покриття плівки НЦ

На рис. 3.14 представлені графіки зміни ємності зразків сенсорів вигину в залежності від часу їх взаємодії з водою. Графіки демонструють, що через поступову адсорбцію води ємність зразків зростає майже лінійно. За нахилом кривої можна оцінити швидкість адсорбції. Доведено, що зразки з гідрофобним покриттям поглинають воду майже в 10 разів повільніше порівняно з необробленою наноцелюлозою: швидкість адсорбції для чистої НС становить 53 нФ/хв, а для обробленої гідрофобом – 2,5-8,1 нФ/хв. При цьому показник для силікону виявився більш, ніж у три рази кращим порівняно з фторкарбонною смолою.

3.2.4 Механічні характеристики дослідних зразків. Механічна міцність отриманих датчиків деформації оцінювалась на основі міцності на розрив та розривного зусилля (табл. Б.5). Було отримано дві групи експериментальних зразків: нікелеві плівки шириною 1-1,5 мм та нікелеві тонкі плівки шириною 14-15 мм, що повністю покривають поверхню підкладки. Товщина нікелевих тонких плівок становила 250, 500 та 750 нм. Було встановлено, що навіть після нанесення нікелевої тонкої плівки шириною всього 1 мм міцність структури Ni-НС зростає на

40%: з 13,8 МПа для чистої NC до 19,5-19,6 МПа для структури Ni-NC. Отримані результати пояснюються тим, що метали мають високу міцність при розтягуванні, яка для нікелю становить 190-210 МПа. Нанесення металевої тонкої плівки на всю ширину підкладки призводить до значного збільшення механічної міцності (в 2-3 рази залежно від товщини нікелевої плівки). Слід зазначити, що для вузької нікелевої плівки зміна товщини плівки майже не змінює міцність структури через невелику кількість металевого матеріалу на поверхні NC. Водночас товщина значно впливає на міцність при розтягуванні для широких нікелевих плівок: подвоєння товщини нікелевої тонкої плівки з 250 до 500 нм призвело до відповідного збільшення міцності в 2 рази. Максимальне значення механічної міцності для отриманих датчиків деформації становило 44 МПа.

На рис. 3.15 наведено приклад процесу розтягування зразка з 100%



а)



б)

Рисунок 3.15 – Процес розтягування зразка (а) та розірваний зразок (б) з PVA

полівінілового спирту, що здійснювався на універсальній машині для механічних випробувань. Зразок закріплювався в затискачах і піддавався одновісному навантаженню розтягом із постійною швидкістю до повного руйнування. Під час випробування спостерігалось значне подовження зразка, що вказує на високу пластичність матеріалу. На етапі прикладення зусилля зразок зазнавав рівномірної деформації, поки не досягнув граничної міцності, після чого відбувся його розрив. Після розтягування залишалося характерне тонке звуження

зразка в області руйнування, що є типовим для подібних полімерів, коли настає пластична деформація перед руйнуванням.

Також було досліджено механічні властивості композитів NC-PVA. Показано, що товщина композитів суттєво впливає на їхню міцність та еластичність. При зменшенні товщини більш, ніж у 12 разів, величина подовження зменшується в 4 рази, а руйнівне зусилля – в 2 рази. Також було визначено, що додавання 50% NC до композиту призводить до збільшення міцності матеріалу більш, ніж на 10% при однаковій товщині. Це можна пояснити тим, що PVA підсилюється нанofібрами NC. Максимальне руйнівне зусилля (66 МПа) і величина подовження (22,5 мм) були спостережені для композиту NC-PVA 50% при товщині 330 мкм. Таким чином, застосування композитів NC-PVA дозволяє досягти підвищеної міцності та еластичності сенсорів деформації.

3.3 Електричні характеристики сенсорів вигину на основі металеві плівки на поверхні композитів з nanoцелюлози і полівінілового спирту

В роботі досліджувався вплив типу підкладки, геометричних розмірів та конфігурації чутливого елемента, а також матеріалу адгезійного шару на номінальний опір сенсорів, тензочутливість, реверсивність, а також часову стабільність.

На рис. 3.16 показані ВАХ сенсорів, отриманих за різних технологічних умов (табл. Б.1) (тип маски, матеріал буферного шару, товщина тензорезистивної плівки) [69]. Видно, що ВАХ майже лінійні. Зерниста структура нікелю може пояснити деякі відхилення від лінійності. Для порівняння, на рис. 3.16 також показана ВАХ промислового сенсора вигину (Веда П1, табл. Б.9) з паперовою підкладкою, яка характеризується винятковою лінійністю даної характеристики. Початкове значення опору в отриманих сенсорах визначається загальними розмірами тензорезистивних плівок (ширина, довжина та товщина) та їх питомим опором.

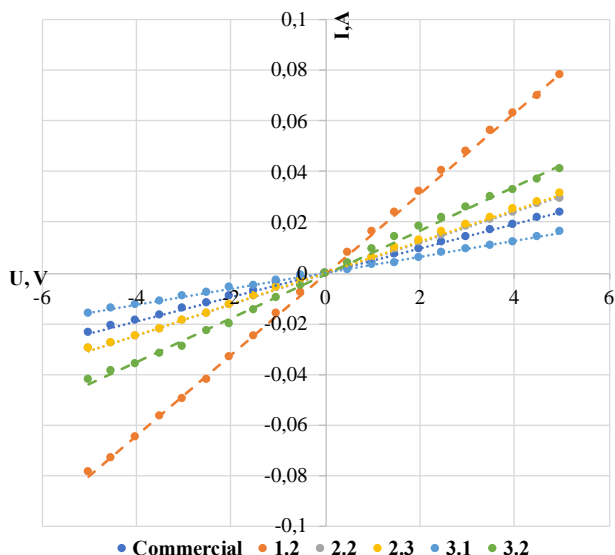


Рисунок 3.16 – ВАХ сенсорів на основі плівок нікелю на поверхні наноцелюлози (характеристики сенсорів наведено в табл. Б.1)

3.3.1 Номінальний опір. Вплив геометричних параметрів. Електричний опір чутливої плівки нікелю, нанесеної на підкладку з наноцелюлози, значно варіюється в межах від 4 до 439 Ом (табл. Б.1) [65]. Для тонких нікелевих плівок, нанесених на поверхню наноцелюлози, загальне співвідношення $R=(\rho \cdot l)/S$ загалом виконується. Зокрема, опір сенсора майже подвоївся при збільшенні довжини струмопровідної плівки з 9 до 23 мм. Збільшення товщини нікелевої плівки з 250 до 375 нм призвело до зменшення опору майже на 50%. Однак для певних плівок Ni спостерігається значне зростання опору при збільшенні ширини плівки з 1,5 до 2,5 мм за однакової довжини (25 мм). Зростання опору майже в 4 рази може бути пов'язане з неоднорідністю шару нікелю на поверхні біополімеру.

Вплив типу підкладки. Важливу роль у формуванні структури нікелевої плівки відіграє морфологія підкладки, що суттєво впливає на електричні характеристики сенсора. Електричний опір нікелевих плівок, осаджених в одному технологічному циклі на різні полімерні підкладки, значно залежить від властивостей самих підкладок (від 1 кОм до 13 МОм). Найменший опір мають плівки Ni на поверхні PVA, що пояснюється відсутністю мікротріщин, зафіксованих на СЕМ-зображеннях (рис. 3.8, б), та низькою шорсткістю підкладки, підтвердженою в попередньому дослідженні. Значно більший опір спостерігається

у плівок Ni на поліімідних підкладках, що пов'язано з наявністю мікротріщин у структурі плівки (рис. 3.8,а) та підвищеною шорсткістю поверхні. Найвищий опір спостерігається у плівок, осаджених на наноцелюлозу. Це зумовлено розвиненою морфологією поверхні, яка сприяє утворенню мікротріщин і структурних неоднорідностей (рис. 3.8,в). Ці дефекти створюють додаткові центри розсіювання носіїв заряду, що призводить до збільшення питомого опору плівки. Додавання PVA до складу наноцелюлози дозволяє отримати проміжні значення опору на композитних підкладках, що узгоджується з морфологічними характеристиками на SEM-зображеннях (рис. 3.8, г). Отримані дані показують, що шорсткість підкладки суттєво впливає на електричний опір металевієї плівки. Наприклад, опір нікелевої плівки на поверхні PVA становить 144,2 Ом, тоді як на поверхні наноцелюлози — 798 Ом.

Незважаючи на низьку середньоквадратичну шорсткість поліімідної підкладки, її опір виявляється у 10 разів вищим порівняно з опором плівки на PVA (1442 Ом). Це можна пояснити утворенням мікротріщин у металевій плівці (рис. 3.8, е). Було також досліджено вплив складу композиту NC-PVA на початкове значення опору нікелевої плівки. На поверхні чистої наноцелюлози опір тензорезистора становив 2-3 кОм, тоді як на поверхні PVA він складав приблизно 0,4 кОм. Це пояснюється одноріднішим осадженням нікелю на гладкій поверхні PVA. Тензорезистори на композитних підкладках демонстрували значно вищий опір (~37 кОм для NC-PVA 75% та ~13 МОм для NC-PVA 50%). Таким чином, електричний опір нікелевих плівок залежить від шорсткості та морфології підкладки, що формує мікротріщини та неоднорідності в структурі плівки, які впливають на загальний питомий опір матеріалу. Опір металевих плівок залежить від шорсткості підкладки, яка є співмірною або більшою за товщину чутливої плівки [67-68]. Шорсткість поверхні може впливати як на збільшення довжини резистора через подовження провідного шляху, що досліджували Сігель та ін. [67] для шорстких поверхонь паперу, так і на зменшення поперечного перерізу плівки на бічних поверхнях нерівностей, як показано в [68]. Наявність структурних неоднорідностей також впливає на питомий опір тонкої плівки [68]. Зокрема,

структурними неоднорідностями можуть бути мікротріщини, як показано на зображеннях СЕМ (див. розділ 3.2), які суттєво збільшують опір.

3.3.2 Тензочутливість. Отримані сенсори продемонстрували тензорезистивний ефект, величина якого варіювалася залежно від технологічних параметрів від 1 до 16.

Коефіцієнт тензочутливості (КТЧ) визначався за формулою:

$$\text{КТЧ} = \frac{\frac{\Delta R}{R_0}}{\varepsilon} \quad (3.1).$$

де R_0 — початковий опір плівки, ΔR — абсолютна зміна опору тензочутливої плівки, а ε — відносна деформація. Результати розрахунку електричних параметрів сенсорів вигину для різних типів підкладок наведені в табл. Б.1.

Вплив типу підкладки. Тензорезистивний ефект спостерігався у всіх отриманих сенсорів: зі збільшенням лінійного подовження опір сенсорів зростає (рис. 3.17). Як видно з рис. 3.17, залежності опору сенсорів від лінійного подовження при вигині та випрямленні апроксимуються лінійним законом. Деяке відхилення від лінійності, ймовірно, зумовлене структурною неоднорідністю тонкої нікелевої плівки на поверхні біополімерної підкладки.

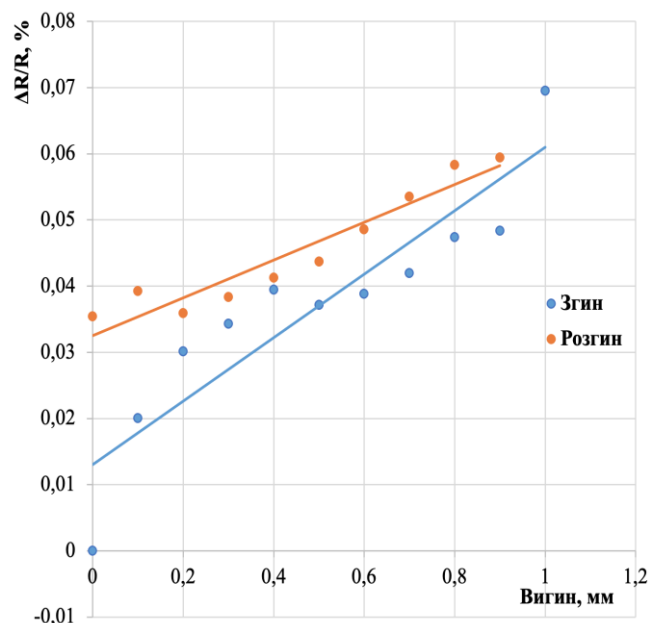


Рисунок 3.17 – Крива відгуку сенсора вигину на основі NS зі смужковою конфігурацією чутливого елементу

В роботі досліджувався вплив походження полімерної підкладки (штучного чи природного походження) на тензочутливість сенсорів вигину [70] (для смужкової конфігурації чутливого елементу). На рис. 3.18 наведено залежності опору сенсорів

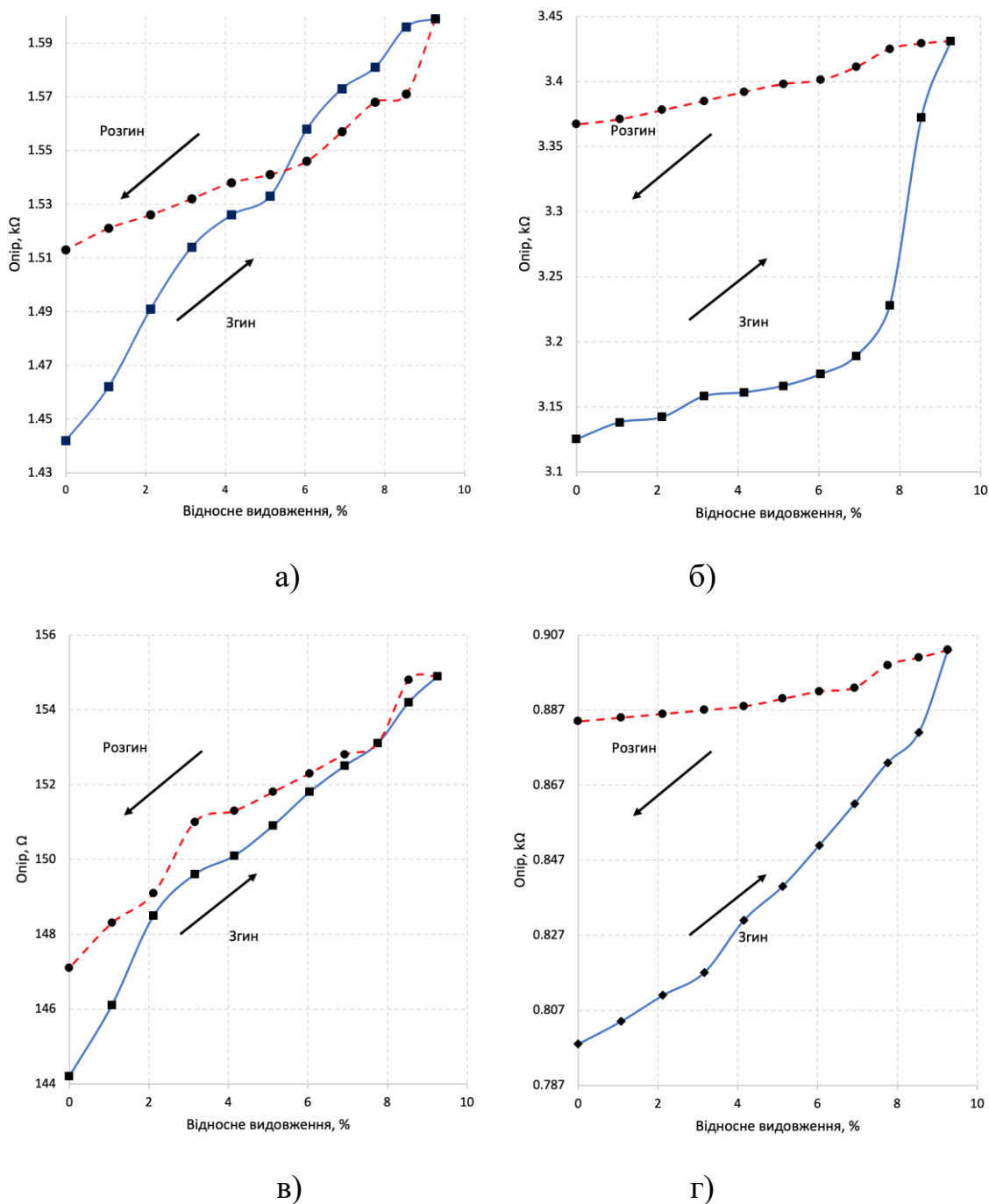


Рисунок 3.18 – Тензорезистивні характеристики сенсорів вигину зі смужковою конфігурацією чутливого елементу на різних видах підкладок: а – поліімід, б – поліетилен, в – полівінілспирт, г – наноцелюлоза

від величини вигину для різних типів підкладок зі смужковою конфігурацією чутливого елемента. Встановлено, що електричні характеристики сенсорів вигину змінюються залежно від типу підкладки, що пояснюється різною шорсткістю їхньої поверхні.

Зокрема, мінімальне значення коефіцієнта тензочутливості (КТЧ) було виявлено для сенсорного елемента на підкладці з PVA (0,8). Підкладки з поліетилену та полііміду забезпечують вищі значення КТЧ (1,06 і 1,17 відповідно). Найвищий КТЧ спостерігається для сенсорів на підкладках з наноцелюлози (1,42). Очевидно, що підвищена шорсткість поверхні збільшує фізичну довжину тензорезистора при незмінній геометричній довжині.

Також в роботі досліджувався вплив хімічного складу композиту NC-PVA на тензочутливість сенсорів вигину (для U-подібної конфігурації чутливого елемента) [71]. Чутливість до деформації для пристроїв на поверхні чистої NC з U-подібною конфігурацією чутливого елемента становить 3,02, а на поверхні чистої PVA — 7,1. Для композитів значення КТЧ покращується порівняно з чистою NC та чистою PVA. Зокрема, для композиту NC-PVA 50% значення КТЧ становить 7,52. Водночас подальше збільшення концентрації PVA в композиті погіршує значення КТЧ (3,27).

На чутливість сенсорів до деформації впливають як шорсткість підкладки (NC), так і пластичність матеріалу (PVA). Вища шорсткість підкладки призводить до збільшення чутливості, оскільки викликає більше подовження тензорезистора при вигині зразків. З іншого боку, PVA є більш еластичним матеріалом, ніж NC, тому навіть на ідеально гладкій поверхні PVA КТЧ досить високий. Максимальне значення КТЧ досягається в композитах 50:50%, що пояснюється сприятливим поєднанням пластичності PVA та шорсткості NC (табл. Б.7).

Вплив геометричних розмірів та конфігурації чутливого елемента. На вставках до рис. 3.19 представлені залежності КТЧ сенсорів вигину від площі нікелевої плівки та її питомого опору. Точки на рис. 3.19 показують виміряні значення, а суцільні лінії того ж кольору показують їх можливу математичну апроксимацію.

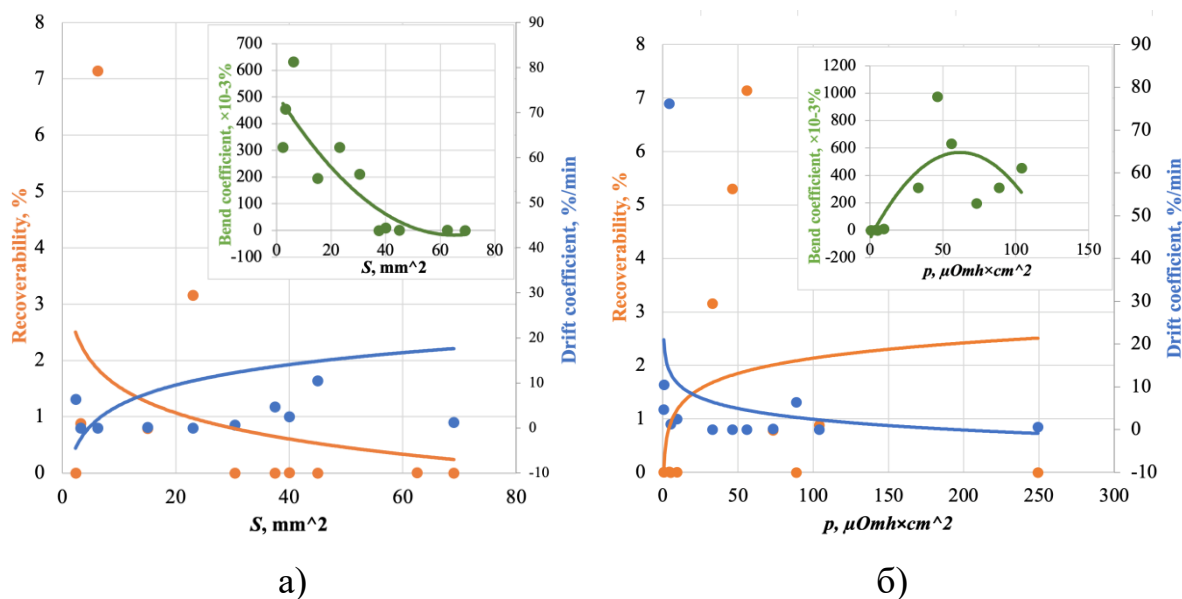
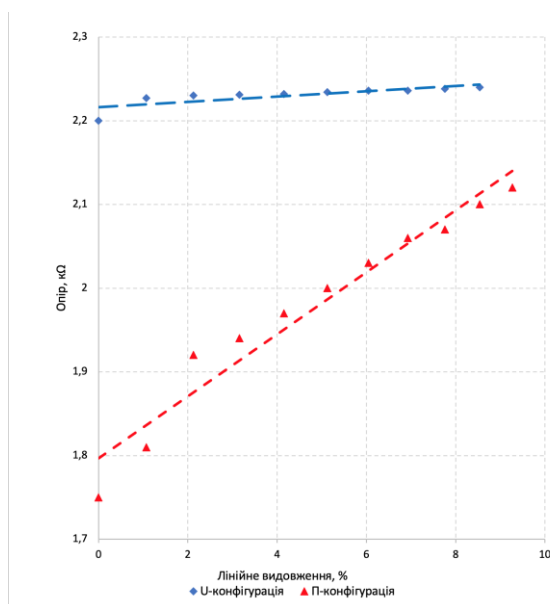


Рисунок 3.19 – Тензорезистивні характеристики сенсорів вигину на основі наноцелюлози зі смужковою конфігурацією чутливого елемента на різних підкладках: а) залежність параметрів сенсора вигину від площі нікелевої плівки; б) залежність параметрів сенсора вигину від питомого опору нікелевої плівки

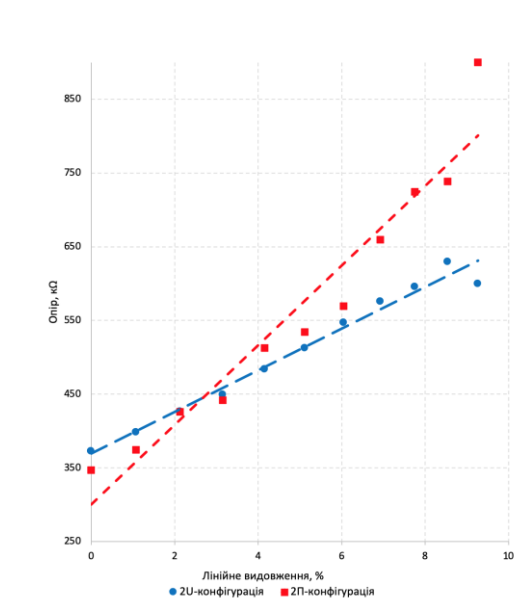
Було встановлено, що підвищена чутливість спостерігалася у сенсорів вигину з малою площею нікелевої струмопровідної плівки (менше 40 мм²). Це можна пояснити значним впливом підкладки з наноцелюлози на структуру нікелевої плівки (вставка на рис. 3.19, а). Для підвищення чутливості необхідна невелика товщина плівки (250 нм). Із збільшенням питомого опору провідної плівки чутливість сенсора до деформації має тенденцію до зростання, особливо в діапазоні 50 мкОм×см² (вставка на рис. 3.19, б). Порівняємо отримані сенсори з існуючими промисловими зразками (табл. Б.9) . Видно, що вони перевершують промислові зразки за чутливістю до деформації більш, ніж на порядок. Коефіцієнт чутливості до деформації комерційного зразка становить $33,7 \times 10^{-3}$, тоді як для сенсора на основі наноцелюлози це значення складає 975×10^{-3} (табл. Б.1).

Також в роботі досліджувався вплив конфігурації чутливого елемента на КТЧ сенсорів вигину на основі різних біополімерних підкладок (рис. 3.20) [72], зокрема, представлено криві відгуку сенсорів з різними конфігураціями чутливого елемента. Очевидно, що більший нахил кривої свідчить про вищу чутливість.

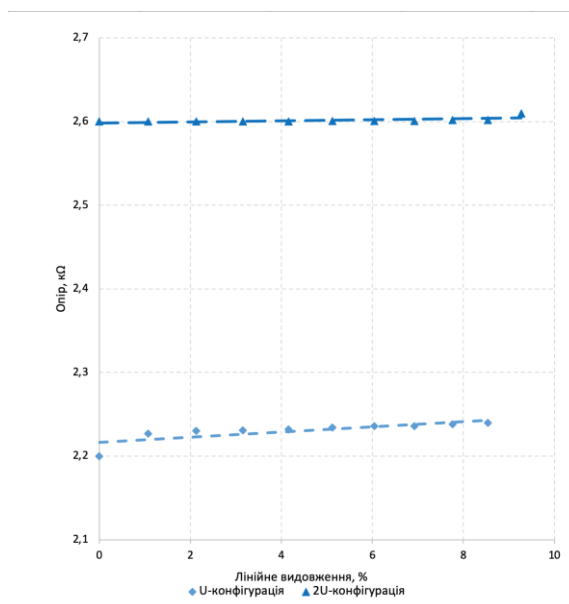
Найбільш ефективною формою є П-подібна конфігурація, яка незалежно від матеріалу підкладки та розміру тензорезистора забезпечує підвищену чутливість (рис. 3.20, а, б). Як видно на рис. 3.20, а, тензорезистор П-подібної конфігурації на підкладці з наноцелюлози має вдвічі вищий коефіцієнт тензочутливості (КТЧ), порівняно з U-подібною конфігурацією.



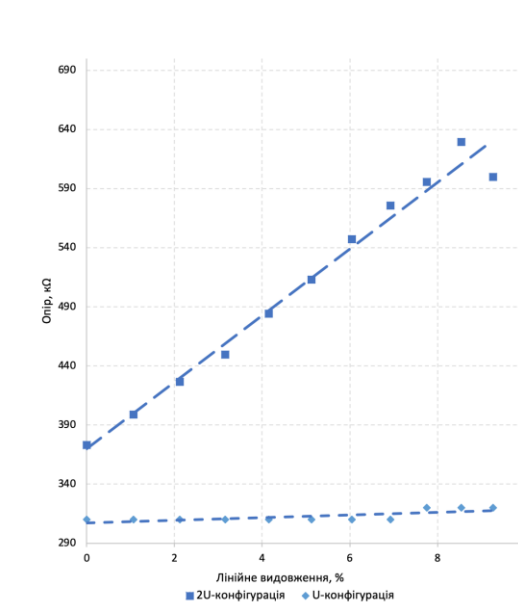
а)



б)



в)



г)

Рисунок 3.20 – Вплив виду конфігурації тензорезистора на криві відгуку сенсорів вигину для різних типів підкладок: а, в – NC, б, г – PVA

Подібна тенденція спостерігається для підкладок з PVA, де конфігурації 2U і 2П забезпечують збільшення КТЧ у 7 разів (рис. 3.20, б). Порівняльний аналіз впливу конфігурацій чутливого елемента на КТЧ для різних підкладок представлений на діаграмі (рис. 3.21, а).

Розмір тензорезистора також впливає на його чутливість, що проілюстровано на рис. 3.20, в, г. Виявлено, що графіки змінюються в залежності від шорсткості підкладок. На атомарно гладких поверхнях із середньоквадратичною шорсткістю 30–38 нм (PI, PVA) довгі тензорезистори (конфігурації 2U/2П) забезпечують вищу чутливість (КТЧ 6,57 проти 0,35 для U-форми), оскільки довший резистор генерує сильніший сигнал. Однак на шорстких поверхнях із с.к.з. шорсткістю 98–346 нм (NC, NC-PVA) більша чутливість спостерігається у резисторів меншої довжини. Наприклад, на поверхні композиту NC-PVA тензорезистор П-подібної форми забезпечує КТЧ майже в 4 рази вищий, ніж 2П-конфігурація (4,26 проти 16,19). Це може бути пов'язано з тим, що на шорсткій поверхні виникає більш дефектна структура металевого резистора, що змінює його електричні властивості. Отже, максимальне значення КТЧ (16,19) спостерігається для П-подібного тензорезистора на поверхні композиту NC-PVA.

3.3.3 Реверсивність. В рамках дослідження також вивчалася реверсивність сенсорів, величина якої варіювалася залежно від технологічних параметрів від 0,0008% до 24%. Реверсивність сенсорів визначається як зміна опору сенсора після зняття навантаження відносно його початкового опору. Величина лінійного видовження становила 10%. Вона розраховується за формулою:

$$R_{\%} = \frac{R_1 - R_0}{R_0} \times 100\% \quad (3.2)$$

де R_0 — початковий опір, а R_1 — опір після розвантаження. Цей показник дозволяє оцінити, наскільки сенсор повертається до свого початкового стану після зняття навантаження. Чим ближче показник до нуля, тим краща реверсивність сенсора, що вказує на мінімальні залишкові деформації та стабільність його роботи. Результати розрахунку електричних параметрів сенсорів вигину для різних типів підкладок наведені в табл. Б.7.

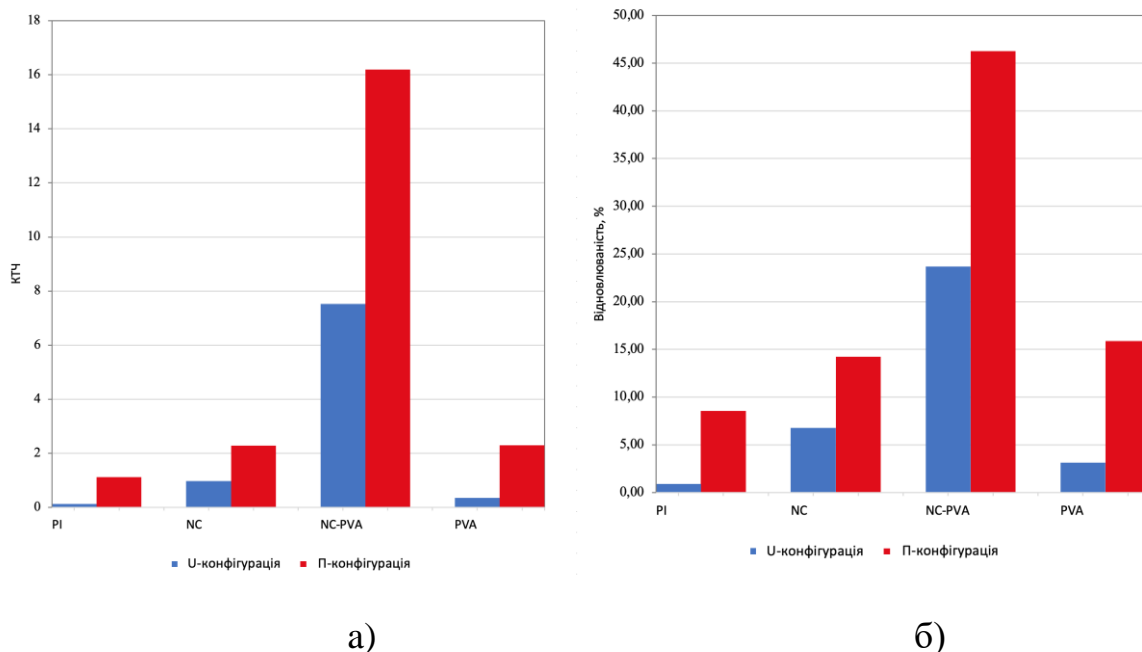


Рисунок 3.21 – Порівняння впливу виду конфігурації тензорезистора (U та П), а також матеріалу підкладки (PI, PVA, NC, NC-PVA) на параметри сенсорів вигину: а – КТЧ, б – реверсивність

Вплив типу підкладки. В роботі досліджувався вплив походження полімерної підкладки (штучного чи природного походження) на реверсивність сенсорів вигину (для смужкової конфігурації чутливого елемента). Встановлено, що чутливий елемент на шорстких поверхнях демонструє гіршу здатність повертатися до початкового значення опору. Наприклад, на гладких підкладках реверсивність становить 1,97% для PVA і 0,21% для поліімиду, тоді як на шорстких поверхнях вона погіршується до 2,49% для поліетилену і 1,79% для NC. Це явище пояснюється виникненням додаткових мікротріщин і дефектів у плівці під час механічного навантаження, які викликають необоротні зміни електричних характеристик сенсорів. Погіршена реверсивність для PVA незважаючи на його гладку поверхню викликана його високою пластичністю. Таким чином, серед біорозкладних матеріалів найкраща реверсивність була зафіксована для сенсорів на основі nanoцелюлози.

Також в роботі досліджувався вплив хімічного складу композиту NC-PVA на реверсивність сенсорів вигину (для U-подібної конфігурації чутливого елемента).

Реверсивність отриманих сенсорів знаходиться в межах від 9 до 24%. Було встановлено, що для сенсора на основі композиту NC-PVA 50% (24%) спостерігається погіршення відновлення до початкового сигналу після випрямлення порівняно з пристроями на основі чистої NC (7%) та чистої PVA (17%). Очевидно, погіршення реверсивності є наслідком утворення великої кількості структурних дефектів в композиті, що підтверджується даними АСМ, наведеними в підрозділі 3.2.

Вплив геометричних розмірів та конфігурації чутливого елемента. Було показано, що відмінна реверсивність спостерігається при збільшеній площі та товщині нікелевої струмопровідної плівки (рис. 3.19). Це пояснюється меншим впливом поверхні підкладки. Також було досліджено вплив питомого опору нікелевої плівки на реверсивність сенсора (рис. 3.19). Найгірша реверсивність (3-7%) спостерігалася у сенсорів із підвищеною чутливістю (близько $50 \text{ мкОм} \times \text{см}^2$). Щоб покращити цей параметр, необхідно вибирати нікелеві плівки з меншим опором. Оптимальні значення відновлюваності спостерігаються у нікелевих плівок із середнім опором. Незважаючи на це реверсивність на порядок нижча (0,0008%), ніж у комерційних сенсорів (табл. Б).

Встановлено, що реверсивність таких приладів може змінюватися залежно від форми чутливого елемента (рис. 3.21, 3.22). Як показано на рис. 3.22, криві згину і розгину для сенсорів на основі композитів з U- та П-подібними конфігураціями свідчать, що U-подібна форма чутливого елемента забезпечує найкращу реверсивність. Загалом, було виявлено, що погіршення реверсивності спостерігається зі зростанням чутливості приладу. Таким чином, для вибору оптимальної конфігурації чутливого елемента необхідно враховувати цю обернену залежність між реверсивністю і чутливістю. Найкраще значення реверсивності склало 0,09%.

3.3.4 Часова стабільність. В рамках дослідження також вивчалася стабільність сенсорів у часі, величина якої варіювалася залежно від технологічних параметрів від 0,001 %/хв до 0,5 %/хв.

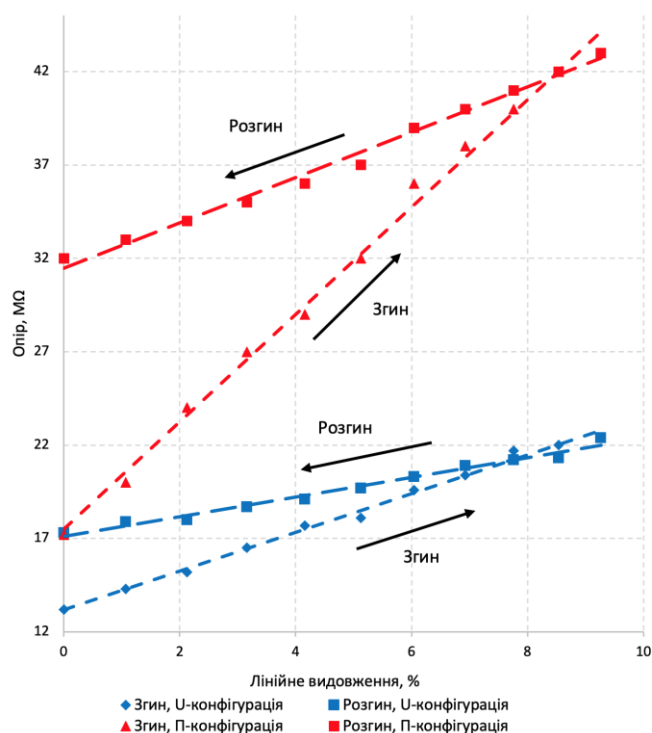


Рисунок 3.22 – Вплив виду конфігурації тензорезистора на реверсивність сенсорів вигину на підкладці з композиту NC-PVA

Часова стабільність сенсорів вигину на основі nanoцелюлози визначається через коефіцієнти дрейфу опору під час статичного вигину. Цей показник характеризує, наскільки змінюється опір сенсора з плином часу під постійним навантаженням. Часова стабільність пристроїв була розрахована за формулою:

$$X_t = \frac{\frac{\Delta R}{R_0} * 100\%}{t} \quad (3.3)$$

де ΔR — різниця між початковим і кінцевим опором під навантаженням, R_0 — початковий опір, а t — час. Цей параметр показує відносну зміну опору за одиницю часу, що дозволяє оцінити, наскільки стабільним є сенсор протягом тривалого використання під навантаженням. Стабільність сенсорів була оцінена за змінами опору під статичним навантаженням протягом 10 хв. Результати розрахунку електричних параметрів сенсорів вигину для різних типів підкладок наведені в додатку Б.

Вплив типу підкладки. В роботі досліджувався вплив походження полімерної підкладки (штучного чи природного походження) на часову

стабільність сенсорів вигину (для смужкової конфігурації чутливого елемента). Дослідження стабільності у часі показало, що сенсори вигину на більш шорстких підкладках демонструють більший часовий дрейф: 0,21%/хв і 0,07%/хв для поліетилену та NC відповідно, на відміну від 0,11 %/хв і 0,02 %/хв для PVA та поліімиду. Слід зазначити, що деградація сенсорів при статичному навантаженні виявляється у поступовому зменшенні їх опору з часом, що, ймовірно, викликано скороченням фізичної довжини дефектної області. Найвища нестабільність серед гладких підкладок була виявлена на підкладці з чистого PVA, де дрейф сягав 0,11%/хв, що можна пояснити його високою пластичністю. Матеріали з наноцелюлозою виявили найбільшу стабільність серед біорозкладних матеріалів, із дрейфом від 0,06 до 0,07%/хв.

Також в роботі досліджувався вплив хімічного складу композиту NC-PVA на часову стабільність сенсорів вигину (для U-подібної конфігурації чутливого елемента). Коефіцієнт дрейфу для чистої PVA становив 0,5%/хв, тоді як для чистої NC він становив лише 0,17%/хв. Композит NC-PVA 50% мав середнє значення цього коефіцієнта між NC і PVA (0,38%/хв). Погіршення стабільності пристроїв у часі можна пояснити більшою еластичністю сенсорів на основі композитів NC-PVA порівняно з чистою NC.

Вплив геометричних розмірів та конфігурації чутливого елемента. Було показано, що чим більша площа поверхні струмопровідної плівки з нікелю, тим більша величина її нестабільності (рис. 3.19). Таким чином, мінімальний час дрейфу (0,01%/хв) спостерігався у зразків з малою площею (3 – 9 мм²). Крім того, для покращення часової стабільності слід переважно використовувати плівки більшої товщини. Зі збільшенням питомого опору провідної плівки дрейф у часі має тенденцію до зменшення, особливо в діапазоні 50 – 100 мкОм×см² (вставка на рис. 3.19). Порівнюючи такі сенсори з існуючими промисловими зразками, можна побачити, що вони перевершують промислові пристрої за часовою стабільністю щонайменше в 3 рази. Для комерційного зразка коефіцієнт дрейфу становить 0,007%/хв, тоді як для найкращих отриманих сенсорів – 0,001...0,002%/хв (табл. Б.7). За результатами дослідження встановлено, що конфігурація сенсорів вигину

має незначний вплив на їх часовий дрейф у порівнянні з типом підкладки. Найкращі показники стабільності спостерігалися у сенсорів, розміщених на підкладках з атомарно гладкою поверхнею. Наприклад, для U-подібного резистора на поліімідній (PI) поверхні часовий дрейф становив лише 0,02%/хв, тоді як для сенсорів на композитних матеріалах NC-PVA цей показник був набагато вищим — 0,39%/хв.

3.4 Застосування сенсорів вигину на основі металевої плівки на поверхні композитів з наноцелюлози і полівінілового спирту для моніторингу рухової активності людини

3.4.1 Сенсори вигину на основі NC. В роботі досліджувалося застосування NC в складі сенсорів вигину для аналізу рухової та м'язової активності людини [73] (для смужкової конфігурації чутливого елемента). Для дослідження рухової та м'язової активності людини були застосовані розроблені сенсори, що фіксували згинання та розгинання пальця, ліктя і біцепса. Їх розташовували на шкірі в зонах максимальних деформацій кінцівок під кутами 90° або 180° (рис.3.23). Результати тестування наведені в табл. 3.4.

Дослідження згину та розгину пальця. Сенсор був закріплений на суглобі великого пальця правої руки (рис. 3.23, а). Для оцінки рухової активності виконувалися цикли повного згинання та розгинання пальця з однаковими інтервалами. Пристрій продемонстрував стабільність показників навіть після 10 циклів (рис. 3.24). Рух пальця викликав відповідні зміни опору в режимі реального часу із відносною зміною 2,99% і часом відгуку 0,2 с.

Невеликі відхилення на піках амплітуди пов'язані з труднощами повторення однакових рухів під час тестування, що спричинило невеликі флуктуації опору. Сенсори з хромовим буферним шаром показали значно гірші результати: після другого циклу були зафіксовані сильні коливання сигналу (до 50-60%). Через нестабільність таких сенсорів вони виявилися непридатними для аналізу рухової активності, тому надалі використовувалися лише сенсори з титаном.

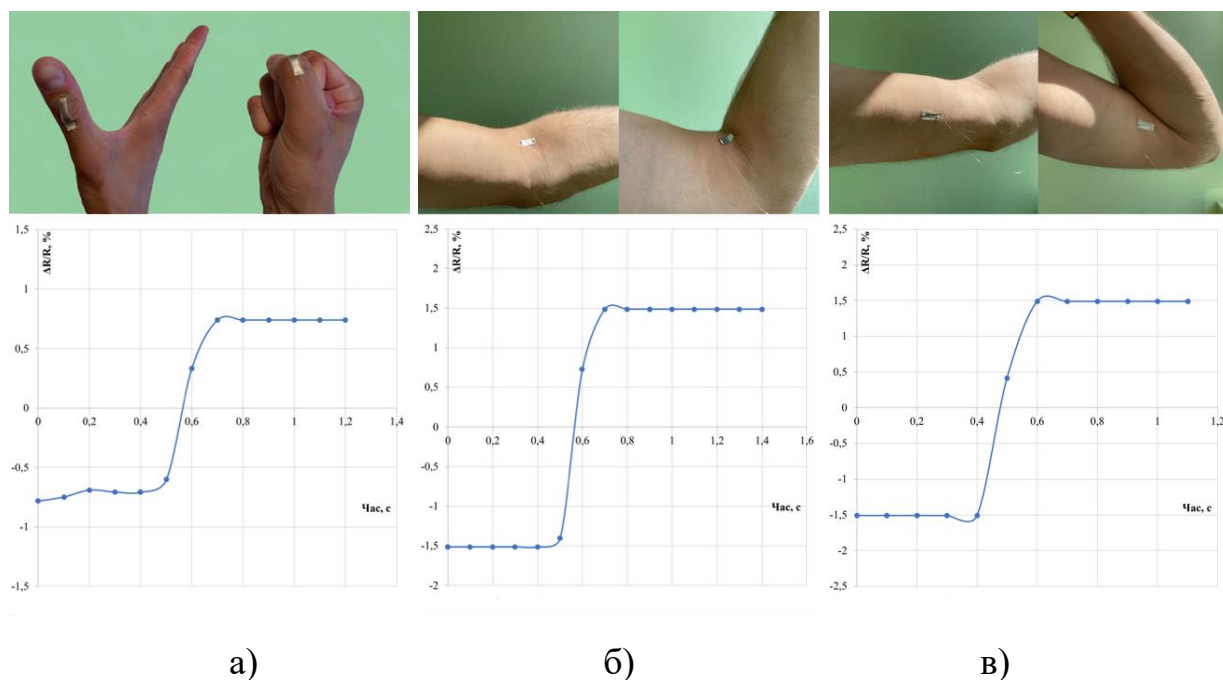


Рисунок 3.23 – Ілюстрація тестування та відгук сенсора на згин: а) пальця, б) ліктя, в) біцепса руки

Досліджували також реакцію сенсора на різні кути згину пальця (30° , 60° , 90°) та частоти його деформацій (рис. 3.24, б). Як зазначено в табл. 3.3, сенсор чітко розрізняв кожен кут. Наприклад, при згині на 30° відносна зміна опору склала 1,06%, тоді як при кутах 60° і 90° показники були відповідно вдвічі та втричі більшими. Пристрій залишався неушкодженим та зберігав функціональність після 30 циклів.

Тестування на ліктьовому суглобі. Сенсор кріпили на внутрішню частину ліктя (рис. 3.23, б). Цикл згину-розгину охоплював рух від повного розгинання до крайнього згину з амплітудою 180° . Як показано на рис. 3.25, а, сенсор стабільно фіксував амплітуду та частоту сигналу, демонструючи відносну зміну опору 3,04% і час відгуку 0,2 с. Проте після трьох циклів на поверхні сенсора з'явилися тріщини, що вказує на недостатню еластичність чистої наноцелюлози (NC) для великих деформацій, таких як згинання ліктя чи коліна.

Дослідження роботи біцепса. Сенсор розміщували на біцепсі в точці його максимального напруження (рис. 3.23, в). Один цикл складався з переходу від

Таблиця 3.3 – Робочі характеристики одержаних сенсорів

№ зразку	Опір, Ом	Місце кріплення	Кут згину, °	Кількість циклів	Відносна зміна опору, %	Час відгуку, с
1	75,1	Суглоб пальця	90	10	2,99	0,2
2	74,5	Суглоб пальця	30	30	1,06	0,3
			60		1,98	
			90		2,86	
3	76,2	Лікоть	180	3	3,04	0,2
4	11,3	Біцепс	-	10	2,95	0,3

повного розслаблення м'яза до його максимальної напруги. Відносна зміна опору досягла 2,95%, час відгуку — 0,3 с. Сенсор продемонстрував стабільні результати щодо частоти зміни механічних сигналів, але амплітудні коливання становили від 10% до 70% (рис. 3.25, б), що пов'язано з труднощами точного контролю сили напруження м'язів. Після 10 циклів пристрій залишився функціональним.

Таким чином, сенсори з титановим буферним шаром продемонстрували найкращу стабільність та довговічність, що дозволяє використовувати їх для тривалого моніторингу рухової та м'язової активності.

3.4.2 Сенсори вигину на основі NC-PVA. Також в роботі досліджувався вплив хімічного складу композиту NC-PVA на характеристики сенсорів вигину для аналізу рухової та м'язової активності людини (для смужкової конфігурації чутливого елемента).

Рух верхніх і нижніх кінцівок. Дослідження рухів верхніх і нижніх кінцівок проводилося шляхом аналізу стиснення кулака та згинання коліна [74]. У цих випадках датчик кріпився до фаланги великого пальця і до колінної чашечки відповідно. Важливість моніторингу таких рухів полягає в розробці технологій реабілітації, поліпшенні систем віртуальної реальності, аналізі спортивної

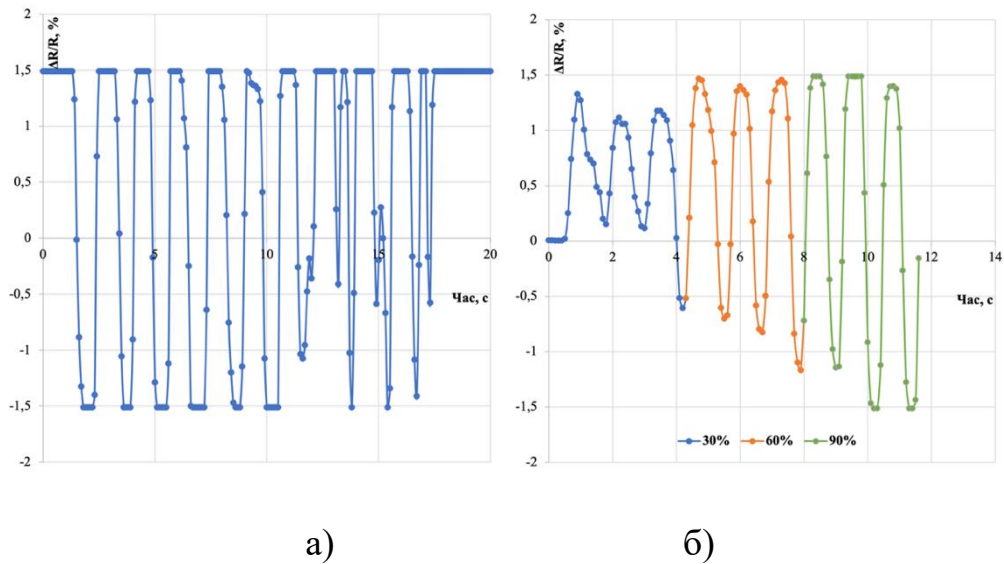


Рисунок 3.24 – Циклічний згин-розгин сенсора на кут 90° , закріпленого на суглобі великого пальця руки (а) та вплив амплітуди деформації (кута згину пальця) на сигнал сенсора, закріпленого на суглобі великого пальця руки (б)

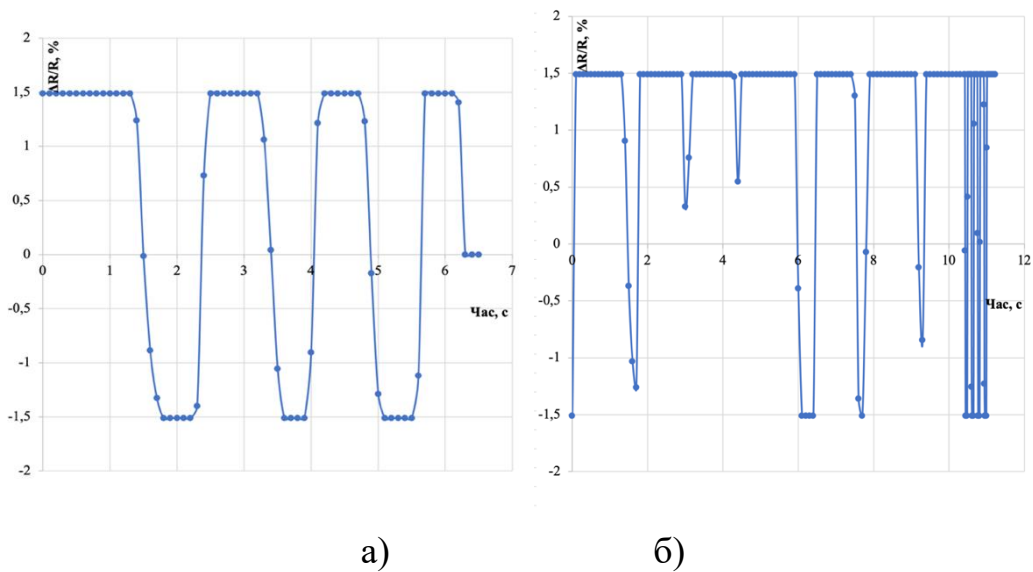


Рисунок 3.25 – Циклічний згин-розгин сенсора, закріпленого на лікті (а) та циклічний згин-розгин сенсора, закріпленого на біцепсі (б)

діяльності тощо. Дане дослідження має на меті вивчити можливості вивчення динаміки цих рухів за допомогою таких датчиків.

Дослідження циклічного стискання і відкривання кулака за допомогою датчиків на різних матеріалах підкладки показало відмінності в амплітуді і формі сигналів пристрою (рис. 3.26, а). На підкладці з PVA спостерігалися сигнали з найвищою амплітудою та додатковими бічними піками. Це можна пояснити

високою еластичністю підкладки, яка дозволяє металевій чутливій до деформації плівці більше розтягуватися під час руху кінцівки. Але це також викликає певну затримку у зміні сигналу, коли датчик повертається до початкового стану. Композитний матеріал забезпечував трохи нижчу амплітуду сигналу. Однак цей сигнал зменшується після третього циклу стискання та відкривання кулака, що може бути пов'язано з неоднорідністю його структури. Тим часом, матеріал NC виявився найбільш прийнятним для датчиків моніторингу стискання кулака. Проте, якщо потрібен сигнал великої амплітуди та очікується значна кількість циклів згинання (~1000), цілком можливо використовувати PVA в таких пристроях, але з додатковою математичною обробкою сигналу. Під час згинання та розгинання коліна (рис. 3.26, б) амплітуда руху кінцівки більша, ніж під час стискання кулака.

Амплітуда сигналу датчиків на основі PVA і NC була найвищою. Однак піки сигналів для пристрою на основі PVA були роздвоєними. Для композиту вони були меншими. Це пояснюється утворенням тріщин у металевій плівці під час великої пластичної деформації на коліні та швидким збільшенням опору.

На підкладці з PI сигнал датчика не повертався до початкового значення. Ці результати свідчать про те, що NC може бути найбільш прийнятним матеріалом для вимірювання рухів коліна. Однак, як і у випадку стискання кулака, датчики на основі PVA також можуть використовуватися для аналізу руху нижніх кінцівок, особливо враховуючи збільшену кількість допустимих циклів згинання. Для цього потрібна математична обробка сигналу.

Рух м'язів обличчя. Дослідження рухів м'язів обличчя проводилося для аналізу мімічних виразів людини. Визначення діапазону руху цих м'язів дозволяє поліпшити системи відтворення міміки та створення інтерфейсів для людей з обмеженими можливостями. Дане дослідження спрямоване на аналіз рухів м'язів у різних частинах обличчя. Для цього датчик був прикріплений до чола для виявлення підйому-опускання брів (рис. 3.27, а), а також до кута рота для реєстрації посмішки (рис. 3.27, б). Варто зазначити, що амплітуда рухів м'язів обличчя набагато менша, ніж рухів верхніх і нижніх кінцівок. Тому для реєстрації таких малих рухів матеріал підкладки датчиків повинен бути досить еластичним. Аналіз

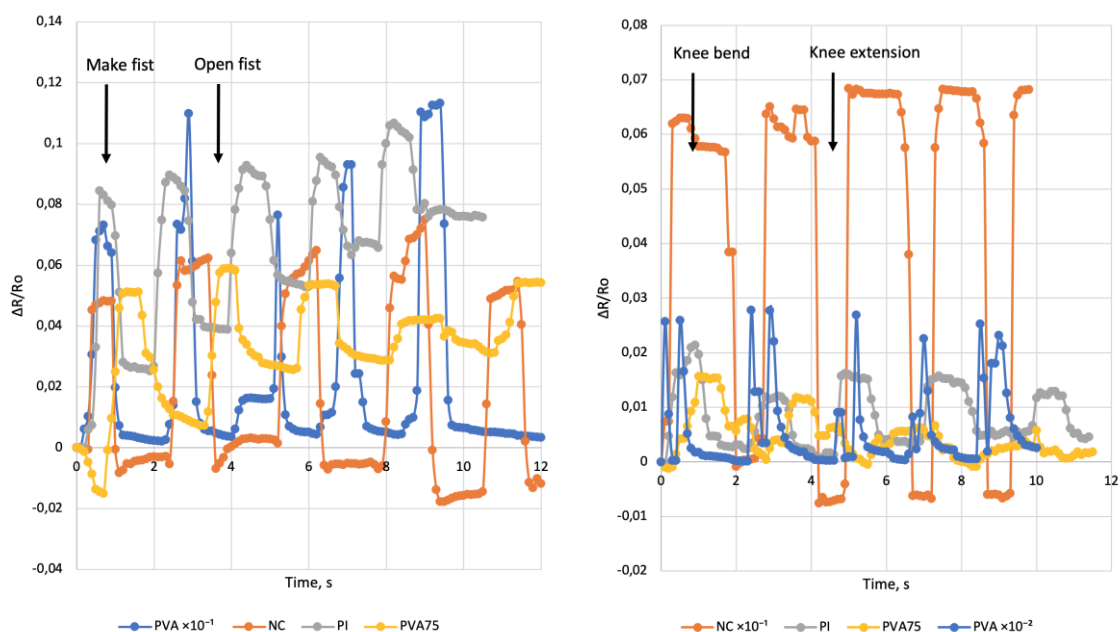


Рисунок 3.26 – Циклічна зміна опору під час стискання та відкривання кулака (а) та циклічна зміна опору під час згинання та розгинання коліна (б)

сигналів датчика на різних матеріалах підкладки для вимірювання рухів м'язів обличчя показав наступні особливості. Датчики на основі штучного полімеру (PI) були практично нечутливі до руху м'язів чола, тоді як датчик на основі PVA мав максимальне значення відгуку, але з додатковими бічними піками.

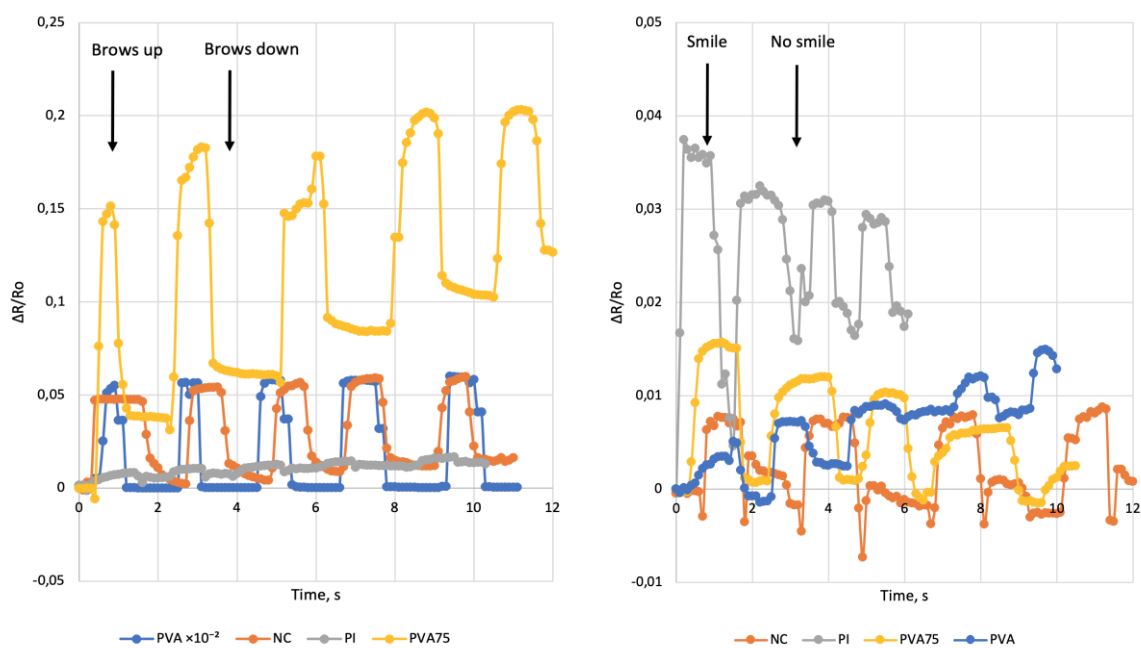


Рисунок 3.27 – Циклічна зміна опору під час підйому-опускання брів (а) та циклічна зміна опору під час посмішки (б)

Водночас датчик на основі композиту NC-PVA демонстрував досить високий сигнал без бічних піків.

Тим часом, датчик на чистому NC виявився малочутливим до таких рухів. Таким чином, для вимірювання рухів м'язів чола слід обрати композит NC-PVA. Аналіз сигналів пристрою під час вимірювання руху м'язів на щоці показав, що датчики на основі PVA мають низьку чутливість до руху м'язів у цій зоні. Датчики на основі NC демонструють сигнал більшого значення, але зі значними спотвореннями. Таким чином, композит NC-PVA може бути найбільш прийнятним матеріалом для вимірювання руху м'язів щоки, враховуючи амплітуду і чистоту сигналу датчика на його основі.

Розпізнавання мови та письма. Дослідження розпізнавання мови та письма має на меті розробку технологій, що дозволяють інтерфейсам розуміти та інтерпретувати усні та письмові слова. Це знаходить застосування в розробці систем розпізнавання мови, асистентів для людей з порушеннями мовлення та технологій для автоматизованого письма та перекладу. У дослідженні рукописного тексту використовувався датчик, закріплений на великому пальці руки учасників експерименту. Дослідження включало написання окремих букв "I", "O", "X",

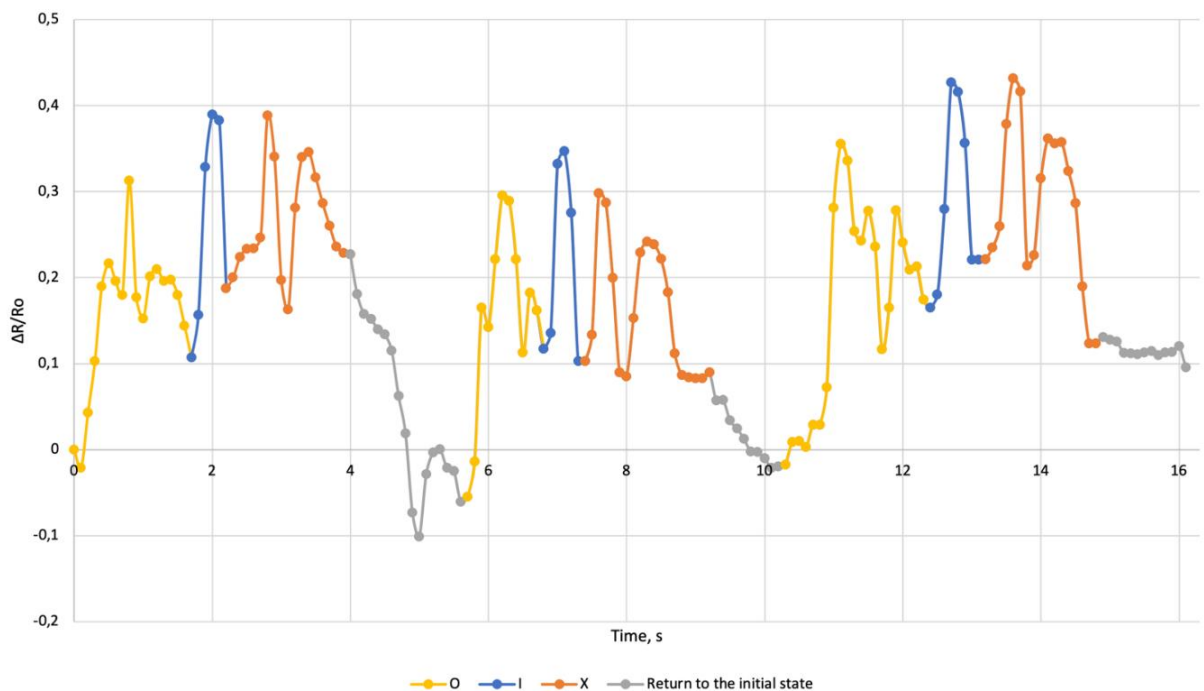


Рисунок 3.28 – Циклічна зміна опору під час написання букв

які згодом об'єднувалися для утворення слів "ОІХ". Метою цього експерименту було вивчення та аналіз методів введення рукописного тексту за допомогою датчиків для подальшого вдосконалення методів розпізнавання тексту. З графіків на рис. 3.28 видно, що при написанні букви "О" амплітуда сигналу була нижчою, а тривалість сигналу довшою порівняно з написанням букви "І". Водночас написання букви "Х" призводить до подвійного піку у відгуку пристрою. Ці характеристики сигналу датчика під час написання дозволяють ідентифікувати слово "ОІХ".

Звукові сигнали, що представляють фонем "А", "О" та "І", аналізувалися за допомогою датчика, прикріпленого до кута рота. Ця методика має на меті визначення вимови та розпізнавання фонем під час мовлення, що відображається в артикуляції звукових сигналів для окремих слів та фраз.

Висновки, зроблені з графіків на рис. 3.29, свідчать про можливість розрізнення різних звуків за допомогою цих датчиків. Відгук пристрою мав значно більшу амплітуду з коротшою тривалістю сигналу для звуку [а:], ніж для звуків [і] та [о:]. Під час вимови звуку [і] амплітуда сигналу значно зменшується, а тривалість подвоюється. Найменший відгук пристрою спостерігався під час вимови звуку [о:]. Було встановлено, що як амплітуда, так і тривалість сигналів пристрою можуть надати уявлення про вимову конкретних голосних звуків.

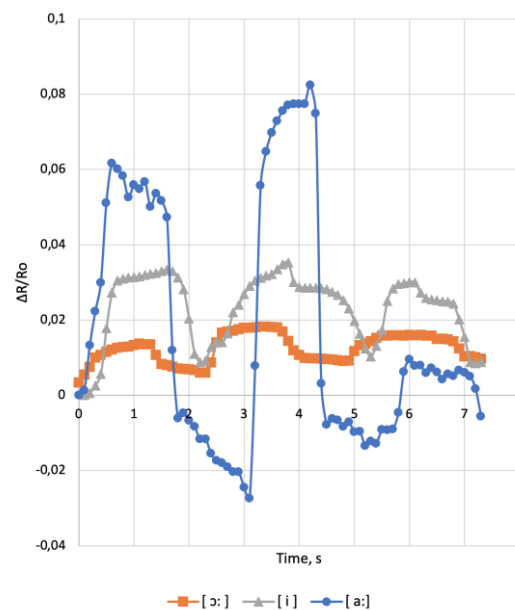


Рисунок 3.29 – Циклічна зміна опору під час вимови звуків

3.5 Зносостійкість сенсорів вигину на основі металевої плівки на поверхні композитів з наноцелюлози і полівінілового спирту

Зносостійкість сенсорів вигину оцінювалась під впливом механічного зношування та впливом штучного поту.

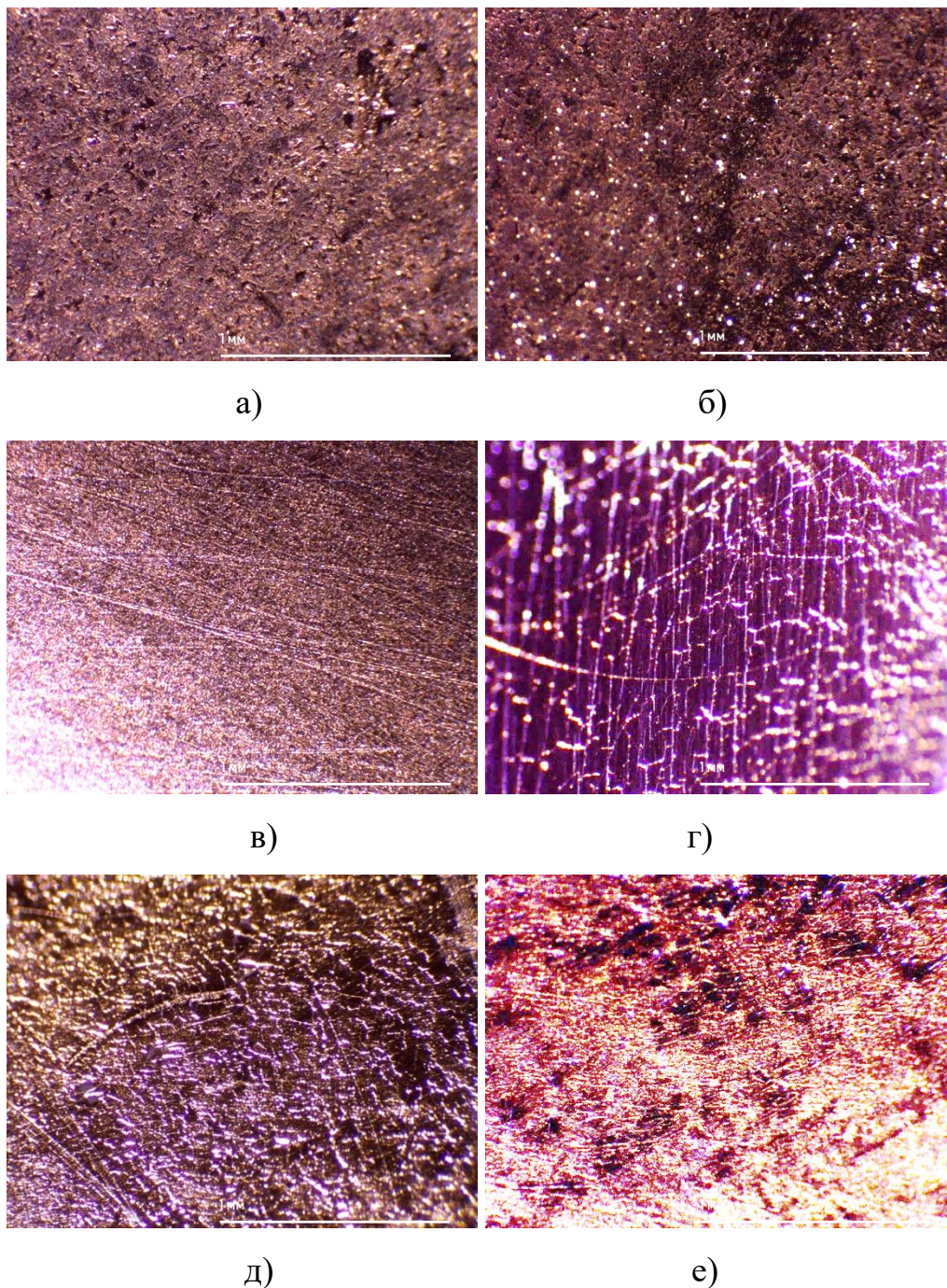


Рисунок 3.30 – NC а) – до, б) – після сухого, PVA в) – до, г) – після сухого, NC-PVA д) – до, е) – після сухого

Оцінка впливу тесту на зношування здійснювалась на основі аналізу зміни вагових характеристик (маса), структурних характеристик (дефектність на мікрота нанорівні), та електричних характеристик (опір, поверхневий опір).

Результати експерименту по зношуванню різних зразків тензочутливих плівок на основі наноцелюлози (NC), полівінілового спирту (PVA) та їхнього композиту (NC-PVA) демонструють різні ступені деградації під час тестування. Після проведення тестів було встановлено, що зразки PVA зазнали утворення тріщин (рис. 3.30, а, б), що може бути обумовлено значною пластичністю підкладки з PVA. Зразки NC показали утворення наскрізних дірок, що вказує на інший механізм деградації структури плівки (рис.3.30,в,г). Найменші візуальні структурні зміни були зафіксовані у композитних зразків NC-PVA, що підтверджує високу стабільність їх структури завдяки армуючим властивостям НЦ (рис. 3.30, д, е).

Дефектність на нанорівні була проаналізована для зразків NC, PVA та NC-PVA до і після тесту на зношування, використовуючи атомно-силову мікроскопію (АСМ). Шорсткість зразків оцінювали за допомогою с.к.з. шорсткості (RMS) та максимального перепаду висот в площі сканування 20×20 мкм. Як видно з наведених АСМ знімків (рис. 3.31), чутлива плівка на поверхні NC та композиту NC-PVA після тесту на зношування мала менший перепад висоти по поверхні, що очевидно пояснюється вирівнюванням поверхні зразку внаслідок механічної взаємодії зі скляними кульками. Також про це свідчать дані зміни с.к.з. шорсткості, що наведені в табл. 3.4. В свою чергу, поверхнева морфологія чутливої плівки на поверхні чистого PVA характеризується збільшенням максимального перепаду висот і с.к.з. шорсткості, що обумовлено пластичність цього матеріалу (рис. 3.31).

Після тесту також спостерігались зміни маси. Для зразка NC маса зменшилась на 10%, що свідчить про втрату матеріалу в процесі зношування.

На відміну від цього, зразки NC-PVA та PVA після тесту не втратили свою масу, що свідчить про їх кращу механічну стійкість до зношування в порівнянні з NC. Отже, використання композитних матеріалів в сенсорах вигину є перспективним з цієї точки зору.

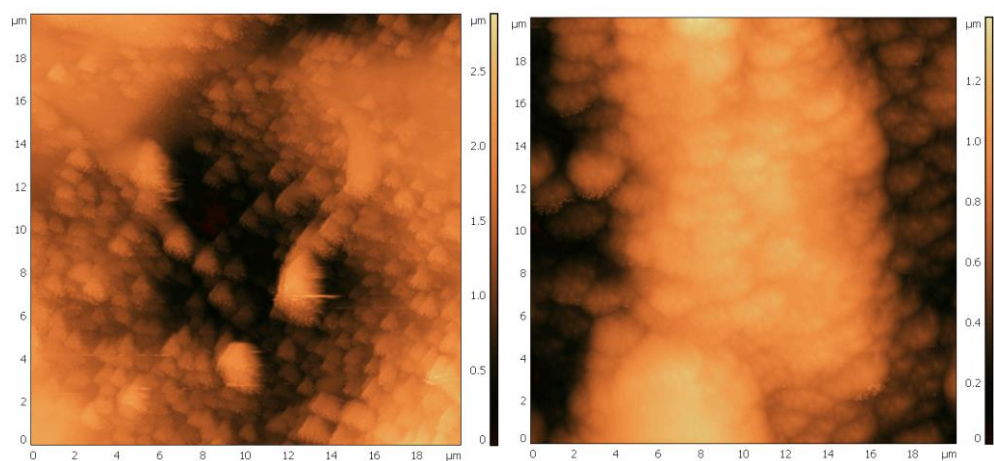
Таблиця 3.4 – Характеристики сенсорів до та після зношування

Зразок	Маса до тесту (г)	Маса після тесту (г)	Лінійний опір до (Ом)	Лінійний опір після (Ом)	с.к.з. шорсткості до (нм)	с.к.з. шорсткості після (нм)
NC	0,021	0,019	11.5	21.3	479.254	319.153
NC-PVA	0,095	0,102	15.6	87.5	499.754	81.8563
PVA	0,144	0,151	14.6	31.8	83.5246	189.719

Дослідження зношення зразків NC, PVA та NC-PVA після тесту показало значне збільшення електричного опору. Для зразка NC та PVA лінійний опір після тесту зріс майже в два рази, що свідчить про зростання кількості структурних дефектів в чутливій плівці. Зразок NC-PVA після тесту показав найбільше зростання лінійного опору (в 4 рази), що вказує на значне порушення структури чутливої плівки на поверхні композиту після механічного впливу. Тест зі штучним потом показав, що металеве покриття (чутлива плівка) на поверхні композитів було повністю зняте. Це свідчить про високу чутливість металевої плівки до агресивних середовищ, що імітують вплив людського поту, і вказує на можливу обмежену стабільність таких покриттів у реальних умовах експлуатації, тому такі сенсори потребують додаткового гідрофобного просочення.

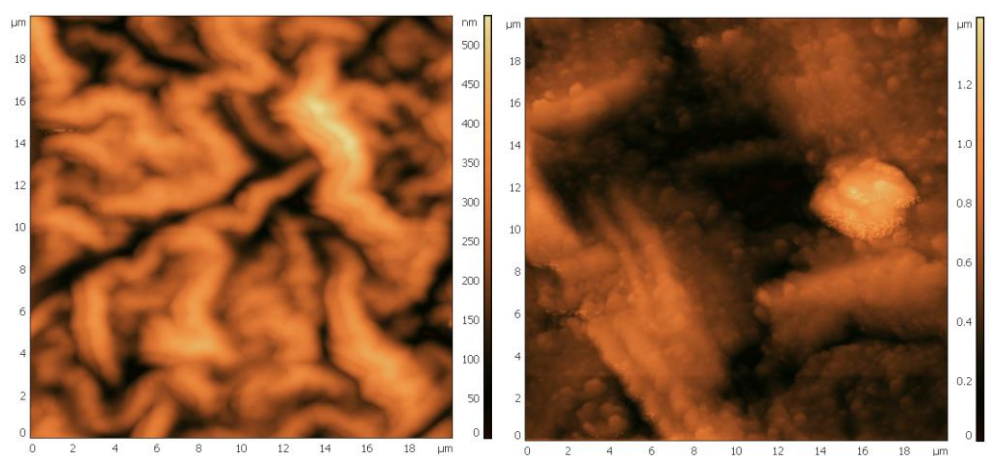
3.6 Біорозкладність сенсорів вигину на основі металевої плівки на поверхні композитів з наноцелюлози і полівінілового спирту

В роботі досліджувався вплив походження полімерної підкладки (штучного чи природного походження) на біорозкладність сенсорів вигину (для смужкової конфігурації чутливого елемента). Здатність одержаних сенсорів вигину до



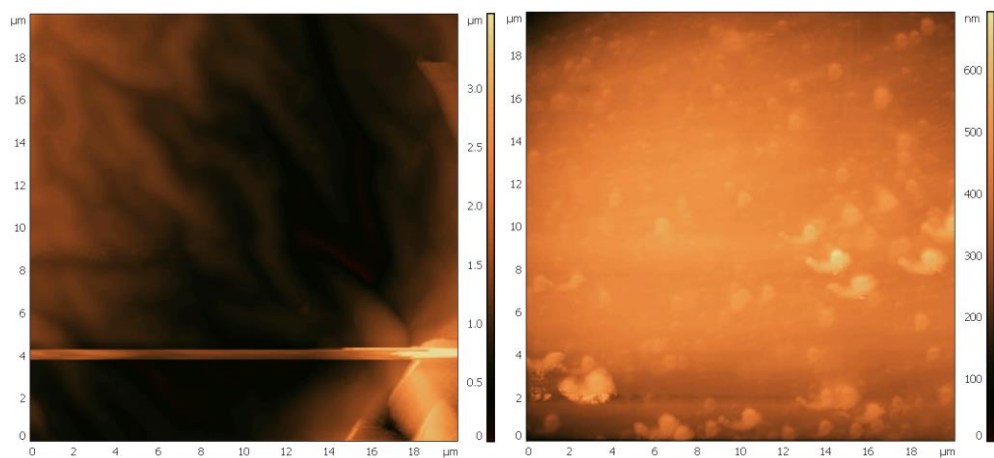
а)

б)



в)

г)



д)

е)

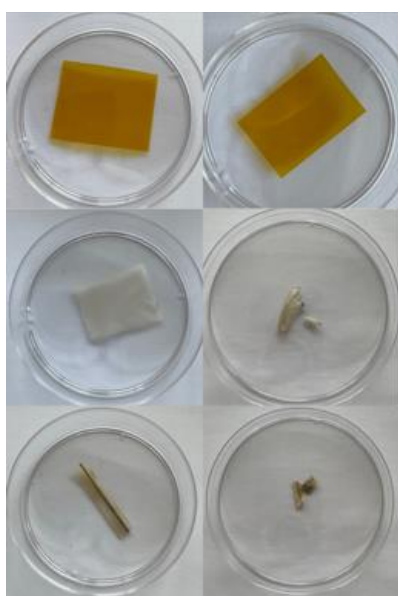
Рисунок 3.31 – Вплив механічного зношування на АСМ знімки зразків: NC а) – до, б) – після сухого, PVA в) – до, г) – після сухого, NC-PVA д) – до, е) – після сухого

біорозкладності вивчалась на основі візуального огляду зразків до та після 9 тижнів експерименту (рис.3.32, а).

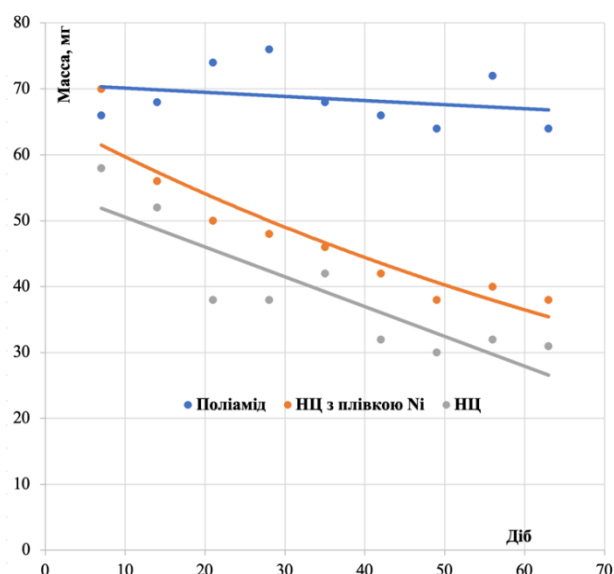
Як видно з наведених фото, зразки чистої nanoцелюлози та nanoцелюлози з плівкою нікелю зазнають значного руйнування під дією мікроорганізмів та вологи ґрунту. Слід зазначити, що зразок полііміду візуально не змінився після тестування за тих же ж умов протягом 9 тижнів. Величина деградації зразків оцінювалась шляхом вимірювання втрати маси під час тестування (рис.3.32, б). Зокрема було встановлено, що зразок полііміду зазнав незначної зміни маси (до 10%), в той час, як втрата маси зразків на основі НЦ становила близько 50%. Нанесений шар нікелю на поверхні НЦ не погіршував біорозкладні властивості nanoцелюлози.

Також в роботі досліджувався вплив конфігурації чутливого елемента на біорозкладність сенсорів вигину на основі різних біополімерних підкладок. Результат двомісячного процесу біорозкладу оцінювали на основі візуального огляду (рис. 3.33) та втрати ваги експериментальних зразків. Було показано, що всі зразки втратили від 20 до 60 % своєї маси протягом експерименту. Як показано на рис. 3.33, всі зразки чудово розкладаються в ґрунті, незалежно від ширини нікелевих шин. Однак можна зробити висновок, що біорозкладання зразків з вузькою нікелевою плівкою (як у сенсорах на згин) відбувається швидше, ніж у зразків з більшою площею нікелевої плівки: понад 60% та 45% втрати ваги відповідно. Можна припустити, що зразки повністю розкладуться через кілька місяців.

Також в роботі досліджувався вплив хімічного складу композиту NC-PVA на біорозкладність сенсорів вигину (для U-подібної конфігурації чутливого елемента). Для оцінки біорозкладності отриманих нанокомпозитів було проведено тест на розкладання в ґрунті протягом 4,5 місяців. Для цього було вирізано зразки рівної квадратної форми (30x30 мм). Візуальне спостереження за зразками показало, що вони розкладаються в ґрунті, змінюючи свою форму і розмір (рис. 3.34, а). Розрахунки втрати маси за 4,5 місяця тесту на розкладання в ґрунті показали, що матеріал PVA втратив 70% своєї маси, тоді як композити NC-PVA

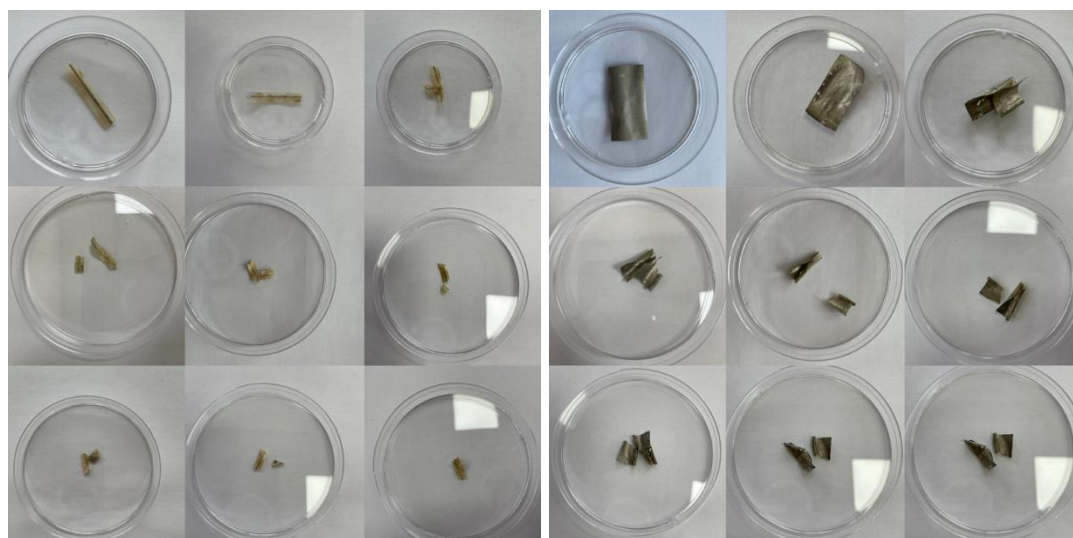


а)



б)

Рисунок 3.32 – Результати тесту на біорозкладність: фото зразків поліаміду, наноцелюлози і наноцелюлози з плівкою нікелю (згори донизу) до та після 9 тижнів експерименту (зліва направо) (а), графік залежності втрати маси зразків з часом (б)



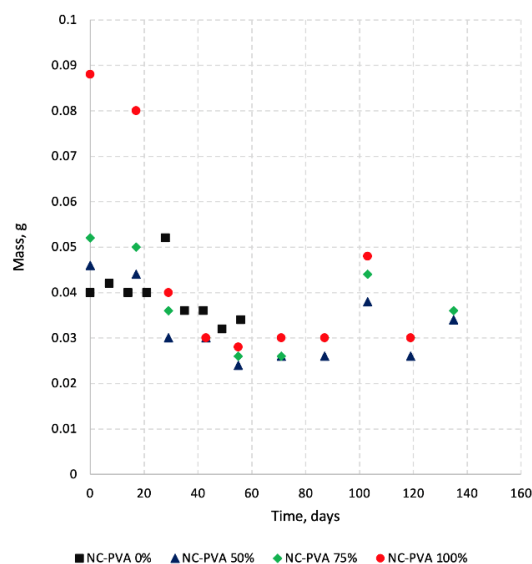
а)

б)

Рисунок 3.33 – Фото елементів сенсора після розкладання в ґрунті, зроблене з інтервалом в один тиждень (зліва направо, зверху вниз): вузька шина Ni (а) та широка шина Ni



а)



б)

Рисунок 3.34 – Оцінка біорозкладності композитів NC-PVA на основі зображень (а), графік залежності маси сенсорів від часу перебування в ґрунті (б)

75% (w/w) та NC-PVA 50% (w/w) втратили відповідно 63% та 30% своєї маси (рис. 3.34, б). За попередніми дослідженнями, чиста НЦ втратила 21% своєї маси за аналогічний період часу. Матеріал PVA розкладається в ґрунті швидше, ніж nanoцелюлоза.

Коли вода та мікроби проникають у PVA в ґрунті, він переходить з полімерного стану в окремі мономерні одиниці, які потім можуть піддаватися біорозкладанню. Таким чином, додавання PVA до nanoцелюлози покращує її біорозкладність.

Висновки до розділу 3

В роботі було синтезовані біополімерні підкладки (NC, композити на основі NC-PVA) та досліджено структурні, електричні, механічні, біорозкладні характеристики сенсорів на їх основі, а також вивчено їх можливе застосування для рухової та м'язової активності людини. Розроблені сенсори вигину на основі композитів nanoцелюлози та полівінілового спирту в якості підкладки та металевих плівок в якості чутливого елемента характеризувалися коефіцієнтом

тензочутливості на рівні 16, а також підвищеною пластичністю та біорозкладністю, що є кращим за світові аналоги.

Додавання PVA до складу композиту на основі NC значно покращило його механічні властивості, а саме: міцність на розрив до 66 МПа та лінійне подовження до 22,5 мм. Таким чином, застосування композитів NC-PVA дозволяє досягти підвищеної міцності та еластичності сенсорів вигину. Результати тестування отриманих сенсорів вигину показали, що за 4,5 місяці перебування в ґрунті матеріал PVA втратив 70% своєї маси, тоді як композити NC-PVA 75% та NC-PVA 50% втратили відповідно 63% та 30% своєї маси. При цьому чиста НЦ втратила 21% своєї маси за аналогічний період часу.

Хоча отримані сенсори вигину на основі біополімерних підкладок відповідають вимогам механічної міцності та біорозкладності і можуть бути використані для аналізу м'язової активності людини, однак їх виготовлення вимагає складного та дорогавартісного вакуумного обладнання. До того ж нікелева плівка в складі таких сенсорів вигину обмежує час біорозкладання. Тому в даній роботі було запропоновано використати інший підхід у виготовленні сенсорів вигину, в якому біополімерній підкладці надаються провідні властивості і вона сама слугує чутливим елементом, спростивши таким чином технологію їх виготовлення.

Розділ 4. СЕНСОРИ ВИГИНУ НА ОСНОВІ КОМПОЗИТІВ З НАНОЦЕЛЮЛОЗИ, ПОЛІВІНІЛОВОГО СПИРТУ І ГРАФІТУ

Медичне застосування сенсорних пристроїв для вимірювання активності м'язів людини є дуже важливим [75-78]. Принцип Force-міографії полягає у використанні датчиків згину, які виявляють зміни прикладеної сили або тиску, перетворюючи їх в електричний сигнал. Ці датчики розміщуються на шкірі в області м'язів [79]. Force-міографія дозволяє вимірювати різні параметри активності м'язів, такі як максимальна сила стиснення, швидкість скорочення м'язів, тривалість скорочення, цикли згину та інші. Цей метод може бути використаний для діагностики захворювань м'язів та оцінки ефективності реабілітаційних заходів у медицині, а також для моніторингу фізичної підготовленості спортсменів у спорті.

Тензорезистивні датчики є одним із типів сенсорів, які можуть використовуватися в force-міографії [80]. Такі пристрої працюють на основі змін їхнього опору при розтягуванні або стисненні. Коли м'язи рухаються або скорочуються, це викликає деформацію датчика, що в свою чергу впливає на його опір. Зазвичай тензорезистивні датчики виготовляються з металевої плівки, яка наноситься на гнучку підкладку на основі штучних полімерів [81][82][83]. Однак ці датчики демонструють низьку чутливість і потребують додаткового технологічного етапу для нанесення сенсорного елемента та спеціальних методів утилізації після закінчення їх служби. Штучні полімери втрачають популярність через їх неекологічний процес виготовлення та необхідність утилізації. Тому сучасні сенсори починають використовувати біорозкладні матеріали, серед яких наноцелюлоза [84] відзначається своєю гнучкістю та екологічністю [85][86]. На сьогоднішній день матеріал наноцелюлози використовують у сенсорних пристроях двома різними способами: у першому дизайні NC використовується лише як гнучка основа, а у другому – NC застосовується як основа та сенсорний елемент одночасно. Для виготовлення сенсорів в рамках першого підходу

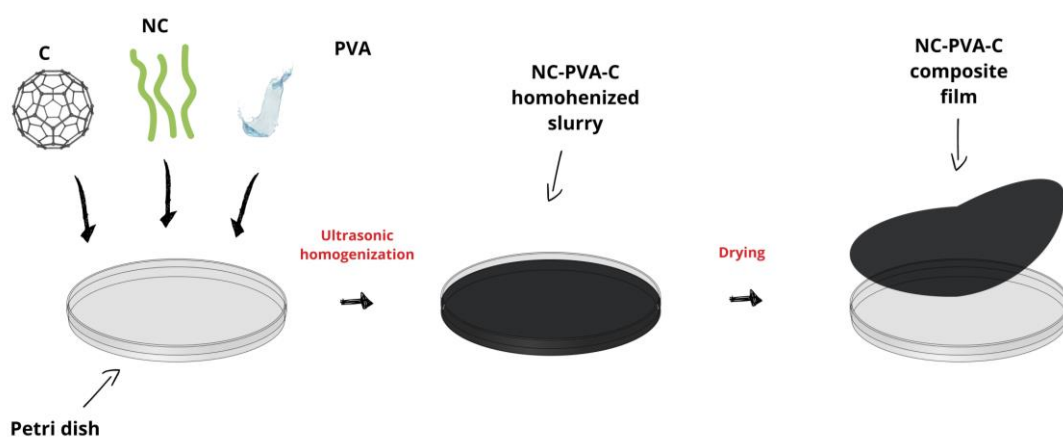
використовуються техніки вакуумного осадження тонких металевих плівок при низьких температурах (наприклад, магнетронне напилення [87]), які характеризуються складністю та високою вартістю обладнання. Ці пристрої, як і датчики згину на основі штучних полімерів, характеризуються низьким коефіцієнтом чутливості до деформації. Крім того, чиста наноцелюлоза має недолік більшої крихкості в порівнянні з відомими штучними полімерами. Перевагами цього технологічного підходу є повна біорозкладність і площинність пристроїв. У другому підході наноцелюлозі надаються електропровідні властивості шляхом виготовлення її у формі гідрогелю або аерогелю [88]. Це допомагає покращити гнучкість, механічну міцність та чутливість до деформації. Також технологічний шлях виготовлення таких пристроїв не містить додаткових операцій з нанесення тензорезистивної плівки. Але технологія виробництва гідрогелю та аерогелю з NC є складнішою, ніж виробництво плівки з NC. Основним обмеженням застосування таких пристроїв є їх громіздкість і неплщинність, що створює незручності для носіння на тілі. Крім того, такі датчики не можна вважати повністю біорозкладними через необхідність наявності штучної полімерної оболонки для утримання їхньої форми.

Для вирішення цих проблем в роботі запропоновано синтезувати площинний провідний композит на основі NC шляхом додавання провідних наповнювачів в полімерну матрицю [89]. Вуглецеві матеріали відомі своєю значною електричною провідністю [90][91]. Отже, використання графіту у складі наноцелюлози може надати їй провідні властивості. З іншого боку, додавання порошкового матеріалу в полімерну матрицю наноцелюлози може призвести до крихкості композиту. Зазвичай для усунення цього недоліку до композиту додають еластомери (PDMS [92], PVA [93], поліакрилати [94], поліетиленгліколь [95]). Зокрема, PVA є екологічно чистим еластомерним матеріалом, який є біорозкладним і нетоксичним. Комбінація графіту з наноцелюлозою та PVA дозволяє отримати біорозкладний гнучкий сенсор із достатньою електричною провідністю та площинністю. Також слід зазначити, що виготовлення таких сенсорів є простим і передбачає лише

змішування початкових компонентів без необхідності вакуумних методів осадження або синтезу аерогелю/гідрогелю.

4.1 Технологія синтезу композитів з наноцелюлози, полівінілового спирту і графіту

Маршрут синтезу композитів на основі наноцелюлози, полівінілового спирту та графіту (NC-PVA-C) зображено на рис.4.1,а. Нанофібрильовану целюлозу отримали шляхом окиснення необробленої органосольвентної целюлози з очерету за допомогою 2,2,6,6-тетраметилпіперидину-1-оксиду (ТЕМРО) [96].



a)



б)

Рисунок 4.1 – Маршрут синтезу композитів NC-PVA-C (а) та виготовлення датчиків згину на їх основі (б)

Розчин PVA був приготовлений шляхом розчинення 1 г гранул PVA (PVA марки 17-99) в 100 мл дистильованої води при 90°C протягом 30 хв. Розчин полімерної матриці композиту був виготовлений з суспензії nanoцелюлози та розчину полівінілового спирту, змішаних у масовому співвідношенні 1:1. Графітовий порошок (марки КГП-0) використовувався як провідний агент, який додавався до розчину полімерної матриці в процентному співвідношенні від 25 до 95% на основі сухого залишку. Для отримання однорідної суспензії проводили ультразвукове змішування розчину композиту, після чого його виливали в чашку Петрі та сушили в термокамері при 60°C для утворення суцільної полімерної плівки. Омічні контакти прикріплюються до сенсора за допомогою провідного клею на основі срібних наночастинок. Таким чином, були виготовлені тензорезистивні датчики згину на основі отриманих композитів. На рис. 4.1,б можна побачити зовнішній вигляд отриманих пристроїв. Опис вимірювального обладнання та методики проведення дослідження отриманих сенсорів описано в розділі 3.1.

4.2 Фізичні властивості композитів з nanoцелюлози, полівінілового спирту і графіту

4.2.1 Поверхнева морфологія та хімічний склад композитів на основі nanoцелюлози і графіту. Зображення СЕМ поверхні композитів з двома різними вмістами графіту показані на рис. 4.2. Відзначено, що поверхня таких матеріалів має розвинену морфологію та містить кластери волокон nanoцелюлози (подовжені утворення), агломеровані частинки графіту (пластинчасті утворення), гладку матрицю зв'язки PVA (однорідні сірі шари між волокнами nanoцелюлози та частинками графіту), а також ізольовані сторонні домішки (яскраво-білі плями). Ясно простежується залежність структури композиту від вмісту графіту: при нижчому вмісті графіту (рис. 4.2, а) проміжки між структурними утвореннями, заповненими полімерною матрицею, є більшими в порівнянні з випадком з вищим

вмістом графіту, де частинки майже знаходяться в тісному контакті одна з одною (рис. 4.2, б).

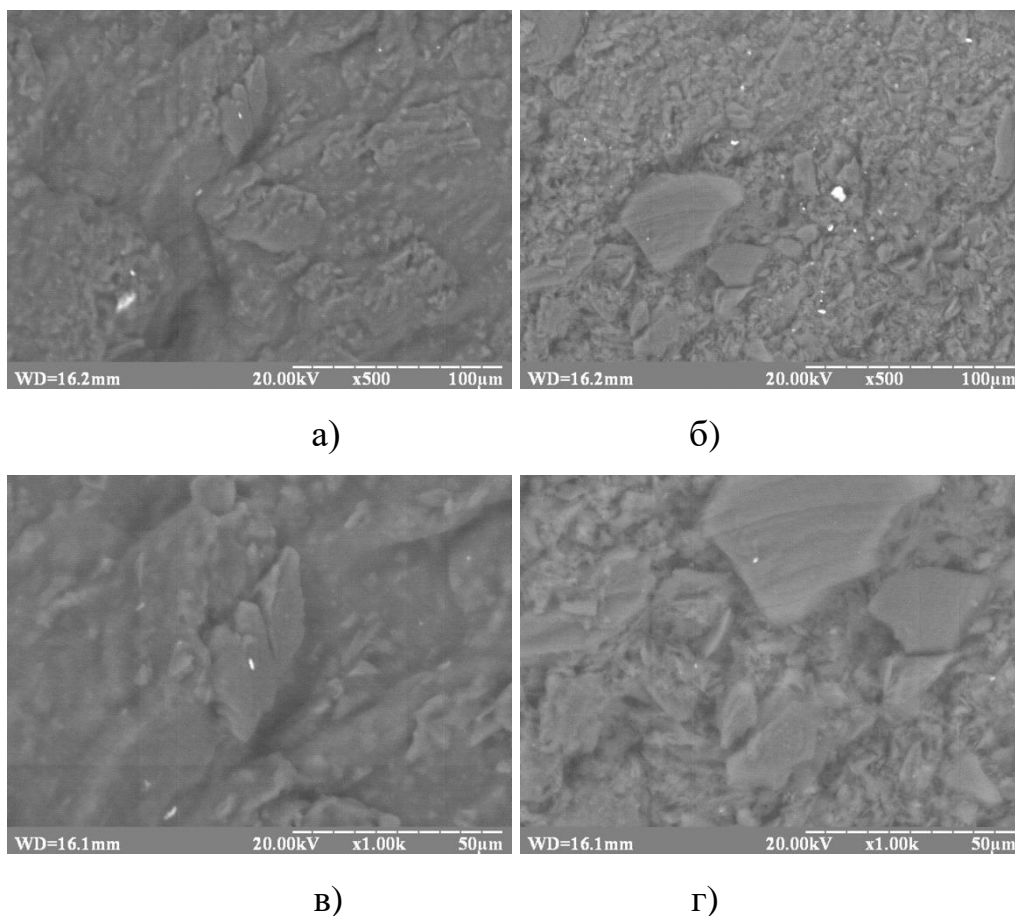
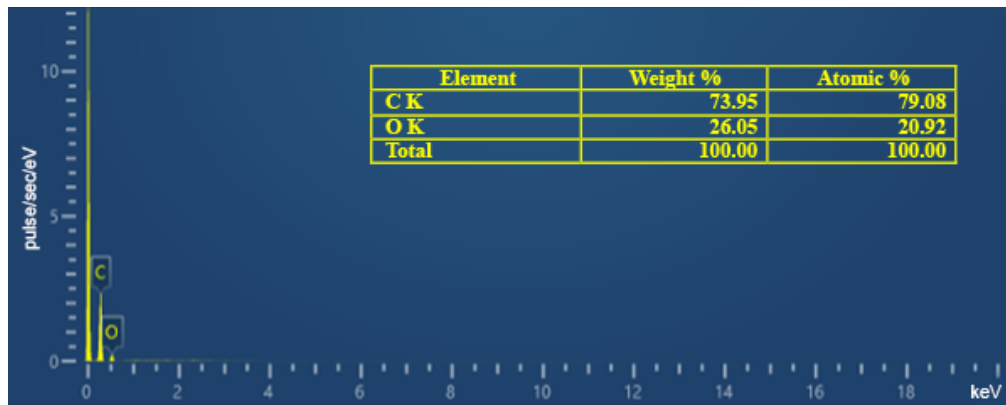
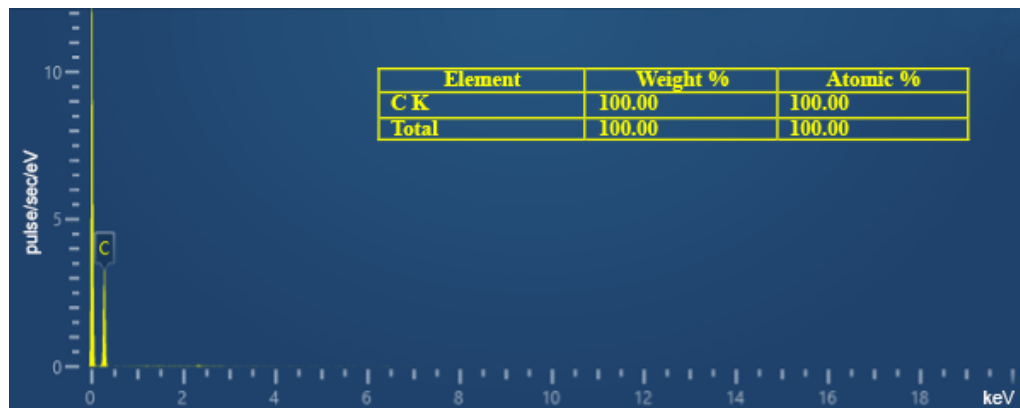


Рисунок 4.2 – Зображення СЕМ для композитів NC-PVA-C з різним вмістом графіту: 50% (а, в), 85% (б, г)

З результатів аналізу спектрів EDX, показаних на рис. 4.3, можна зробити висновок, що матеріали в основному складаються з вуглецевих сполук. Лише у районах яскравих білих плям на зображеннях СЕМ виявлені сліди заліза, яке могло бути присутнє у графітовому порошок. Було встановлено вплив вмісту графіту на склад NC-PVA-C. Композит з нижчим вмістом графіту характеризується наявністю 74% вуглецю і 26% кисню, що, очевидно, пов'язано з більшим розміром полімерної матриці, а також наявністю пор у композиті. Натомість спектри EDX показали наявність 100% вуглецю у композиті NC-PVA-C з графітом 85%.



а)



б)

Рисунок 4.3 – Спектри EDX для композитів NC-PVA-C з різним вмістом графіту: 50% (а), 85% (б)

4.2.2 Механічні характеристики композитів на основі наноцелюлози і графіту. Фізичні властивості отриманих композитів NC-PVA-C були виміряні для визначення залежності їх параметрів від вмісту провідного агенту (графіту) (табл. 4.1). Було встановлено, що з підвищенням вмісту графіту в композиті з 25% до 85% його механічні характеристики погіршуються. Зокрема, міцність на розрив матеріалу зменшується з 42,9 кПа до 9,5 кПа відповідно. Також здатність композитів до еластичної деформації (подовження) без розриву зменшується з підвищенням вмісту графіту: подовження композитів знизилось з 3,0% до 0,9%, відповідно. Подальше збільшення вмісту графіту в складі композиту (до 95%) призвело до значної крихкості, і, як наслідок, до неможливості використання такого матеріалу як сенсора.

Таблиця 4.1 – Фізичні властивості отриманих композитів NC-PVA-C

Вміст графіту, % маси	Механічні властивості		Електричні властивості	Тензорезистивні властивості			Біорозкладність
	Міцність на розрив, кПа	Подовження, %	Питомий опір, кОм·м	КТЧ	Реверсивність, %	Дрейф, %/хв	Загальна втрата маси, %
25	42,9	3,0	2151,8	-	-	-	-
50	23,4	0,8	89,1	0,022	99,915	0,003	28
85	9,5	0,9	0,2	0,053	99,728	0,004	100

4.3 Електричні характеристики сенсорів вигину на основі композитів з наноцелюлози, полівінілового спирту і графіту

4.3.1 Номінальний опір. На рис. 4.4 показані комбіновані графіки залежності опору і міцності на розрив композиту NC-PVA-C від вмісту провідного агента в його складі. Опір чистого NC дуже високий (11 МОм), що не дозволяє використовувати його як тензорезистивний елемент. Встановлено, що опір композитів залежить від вмісту графіту згідно з експоненціальною залежністю з коефіцієнтом детермінації 97%. Графік на рис. 4.4, зображений на логарифмічній шкалі, вказує на те, що опір матеріалу зменшується на 6 порядків величини (до 1,39 Ом) для композиту з вмістом графіту 95% . Щодо застосування в пристроях, композити з вмістом графіту в межах від 55% до 95% мають достатню провідність. Однак порівняння механічних і електричних характеристик на рис. 4.4 демонструє, що прийнятний діапазон концентрацій графіту в композиті складає 50% - 85% .

4.3.2 Тензочутливість. Для дослідження характеристик пристрою були вибрані композити NC-PVA-C з вмістом графіту в межах оптимального діапазону 50% - 85%. Як видно з графіків на рис. 4.5, композити демонструють відмінні тензорезистивні властивості. Збільшення відносного опору в залежності від величини вигину апроксимовано лінійною залежністю з коефіцієнтом детермінації

0,92. Було встановлено, що найвища чутливість до згинання спостерігається при вмісті графіту 85% (0,053), тоді як для вмісту графіту 50% КТЧ майже вдвічі менший (0,028). Це можна пояснити тим, що збільшення вмісту графіту в композиті призводить до утворення більшої кількості провідних шляхів, що робить сенсор чутливішим.

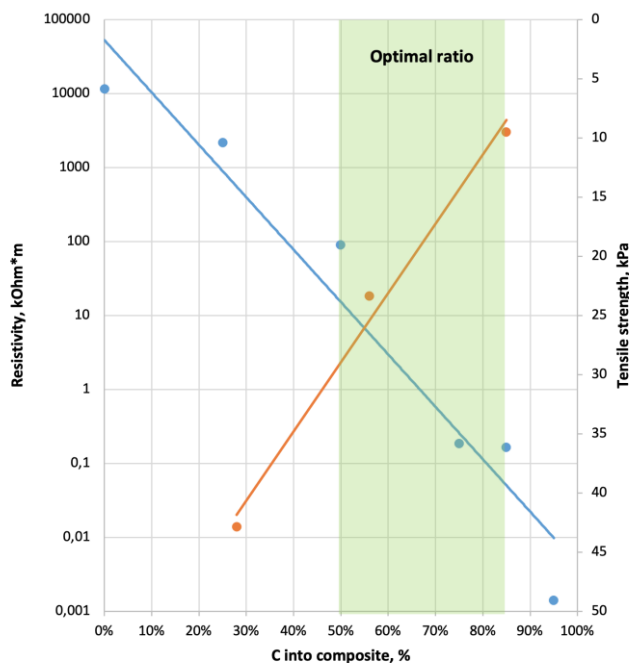


Рисунок 4.4 – Залежність опору і міцності на розрив від вмісту графіту в композиті NC-PVA-C

4.3.3 Реверсивність. Оборотно згинання (випрямлення) сенсора також супроводжувалося майже лінійною зміною відносного опору з коефіцієнтом детермінації 0,99. Однак зміна опору під час випрямлення сенсора трохи відстає від зміни опору під час згинання. Отримані сенсори характеризуються відносно високою відновлюваністю: сигнал сенсора після згинання-випрямлення відстає від початкового значення лише на 0,058% і 0,272% для композитів з вмістом графіту 50% і 85% відповідно. Різниця в величині відновлюваності для різних композитів зумовлена збільшенням вмісту графіту в композиті, що призводить до втрати еластичності та руйнування більшої кількості провідних шляхів.

4.3.4 Часова стабільність. Оскільки полімери є основою таких пристроїв, також було розраховано часову стабільність пристрою під час постійного згинання,

тобто часову зміну сенсорів. Часову стабільність сенсорів було визначено шляхом вимірювання зміни опору сенсора під час статичного згинання протягом 10 хв. Часова зміна всіх сенсорів становить лише 0,003-0,004% за хвилину, що означає, що ці пристрої можуть використовуватися на тілі під час тривалого статичного згинання. Завдяки високій чутливості і біорозкладності, а також задовільним механічним і електричним характеристикам, для подальшого моніторингу активності людських м'язів було обрано композити з вмістом графіту 85%.

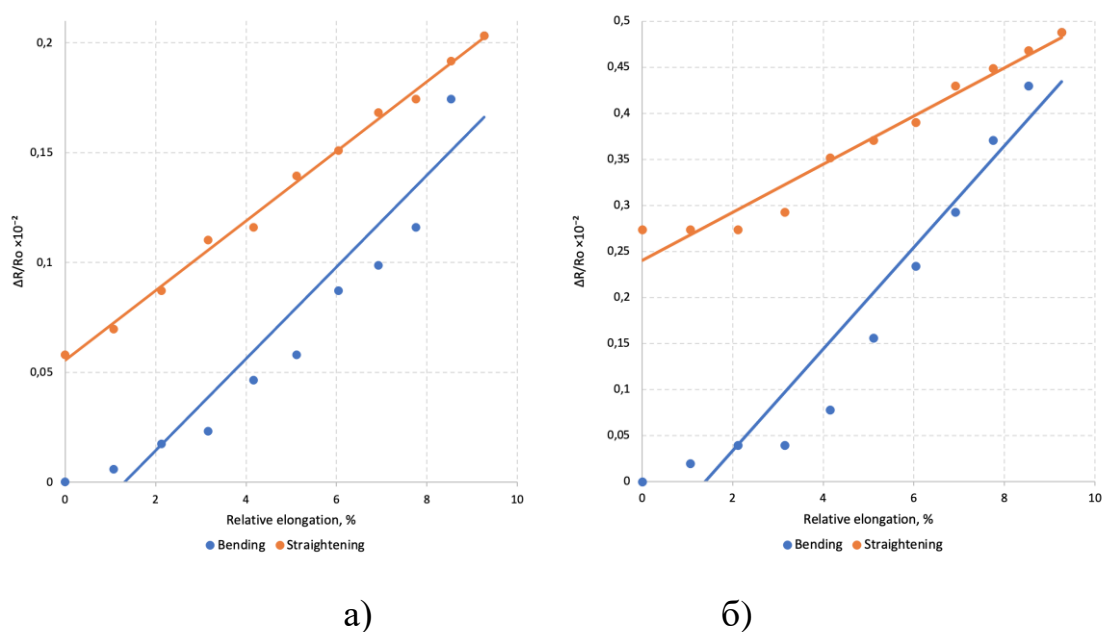
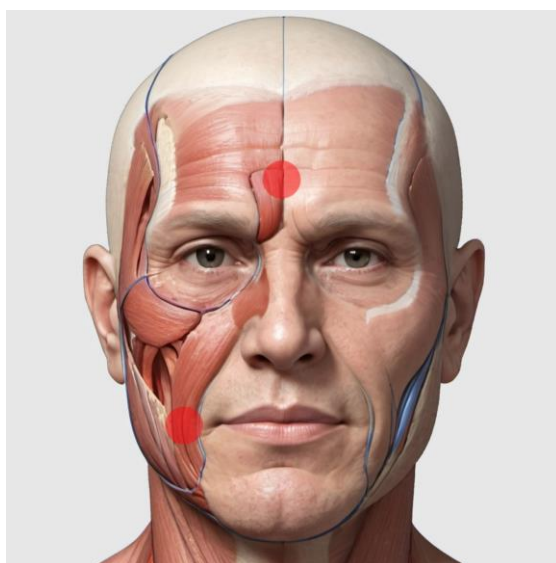


Рисунок 4.5 – Графіки відгуку для сенсора вигину на основі композитів NC-PVA-C з вмістом графіту 50% (а) і 85% (б)

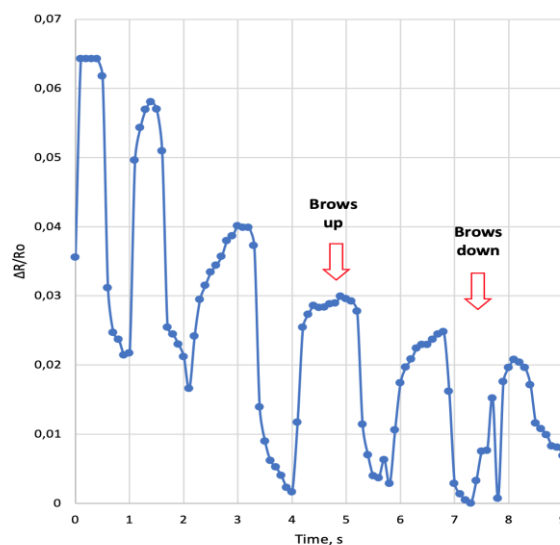
4.4 Застосування сенсорів вигину на основі композитів з наноцелюлози, полівінілового спирту і графіту для моніторингу рухової активності людини

4.4.1 Використання композитних датчиків для аналізу руху м'язів обличчя та розпізнавання звуку. Відомо, що різні м'язи обличчя відповідають за різні види виразів. М'язи навколо очей контролюють моргання, підняття брів і примруження, дозволяючи нам виражати тривогу, здивування, сум й інші емоції. М'язи навколо рота відповідають за артикуляцію звуків і рухи губ, допомагаючи в утворенні голосних звуків і є важливими для правильної артикуляції. М'язи на

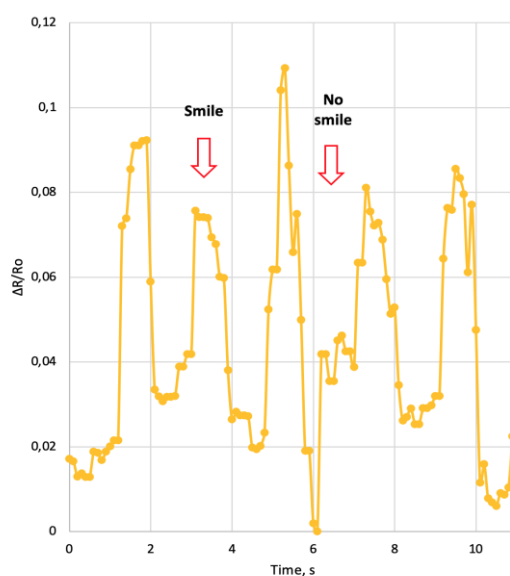
щоках відповідають за посмішку та рухи щік, додаючи виразності нашому обличчю під час спілкування.



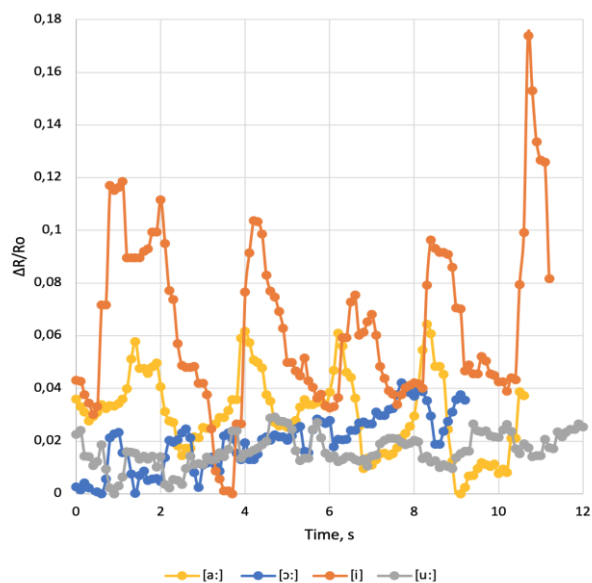
а)



б)



в)



г)

Рисунок 4.6 – Зображення розміщення датчика на основі композитів NC-PVA-C на обличчі (а) та графіки розпізнавання підняття-опускання брів (б), усмішки (в) та вимови різних звуків (г)

У цьому дослідженні сенсори були розміщені на лобі для моніторингу підняття брів і на куточку рота для виявлення посмішки та розпізнавання звуків (рис. 4.6, а). Процес підняття і опускання брів супроводжувався циклічними

змінами опору сенсора (рис. 4.6, б): підняття брів розтягує сенсор, що призводить до збільшення опору, в той час як опускання брів викликає зворотну зміну опору. Зміна опору склала 4,1%. Варто зазначити, що на початку експерименту відбувається погіршення сигналу пристрою, що може бути викликане розривом провідних шляхів у сенсорі під час циклічного згинання і випрямлення, але це погіршення зникає після третього циклу.

Отримані сенсори також дозволяють реєструвати посмішку (рис. 4.6, в). У нашому дослідженні ми виявили, що відгук сенсора під час вимірювання посмішки становив 7,7%, що на 3,6% більше, ніж при вимірюванні на лобі (4,1%). Це може бути пов'язано з більшою амплітудою скорочення м'язів під час посмішки.

На рис. 4.6, г графіки показують циклічні зміни відносного опору під час повторення різних звуків, де піки відповідають вимові, а западини — паузам між вимовами. Дослідження зосереджувалося на вимові таких звуків, як [a:], [ɔ:], [u:] та [i]. Можна помітити, що ці звуки добре розпізнавалися сенсором, переважно за амплітудою сигналу, а не за його формою. Щодо реакції пристрою, звуки [a:] і [i] були краще виявлені (4.7% і 13% відповідно) порівняно із звуками [ɔ:] і [u:] (0.14% і 1.7% відповідно) (рис. 4.7, г).

4.4.2 Використання композитних датчиків для аналізу рухів суглобів верхніх кінцівок і розпізнавання письмових символів. Необхідність моніторингу рухів верхніх кінцівок виникає в реабілітаційних технологіях, системах віртуальної реальності, розпізнаванні рукописного тексту, спортивному аналізі тощо. Це дослідження має на меті вивчення динаміки таких рухів, як згинання-розгинання зап'ястя та ліктя, а також розпізнавання рукописного тексту за допомогою отриманих сенсорів. Для цього пристрій був прикріплений до внутрішньої частини згину ліктя або зап'ястя, а також до великого пальця на людській руці (рис. 4.7, а). Графіки на рис. 4.7, б показують зміну опору сенсора під час різних рухів руки, де піки представляють максимальне згинання ліктя і зап'ястя, а западини відображають моменти розгинання. Було встановлено, що для розпізнавання різних рухів руки можна використовувати не тільки амплітуду

сигналу, але й його форму. Зокрема, коли сенсор прикріплений до ліктьового суглоба, в реакції пристрою реєструється характерний подвійний пік.

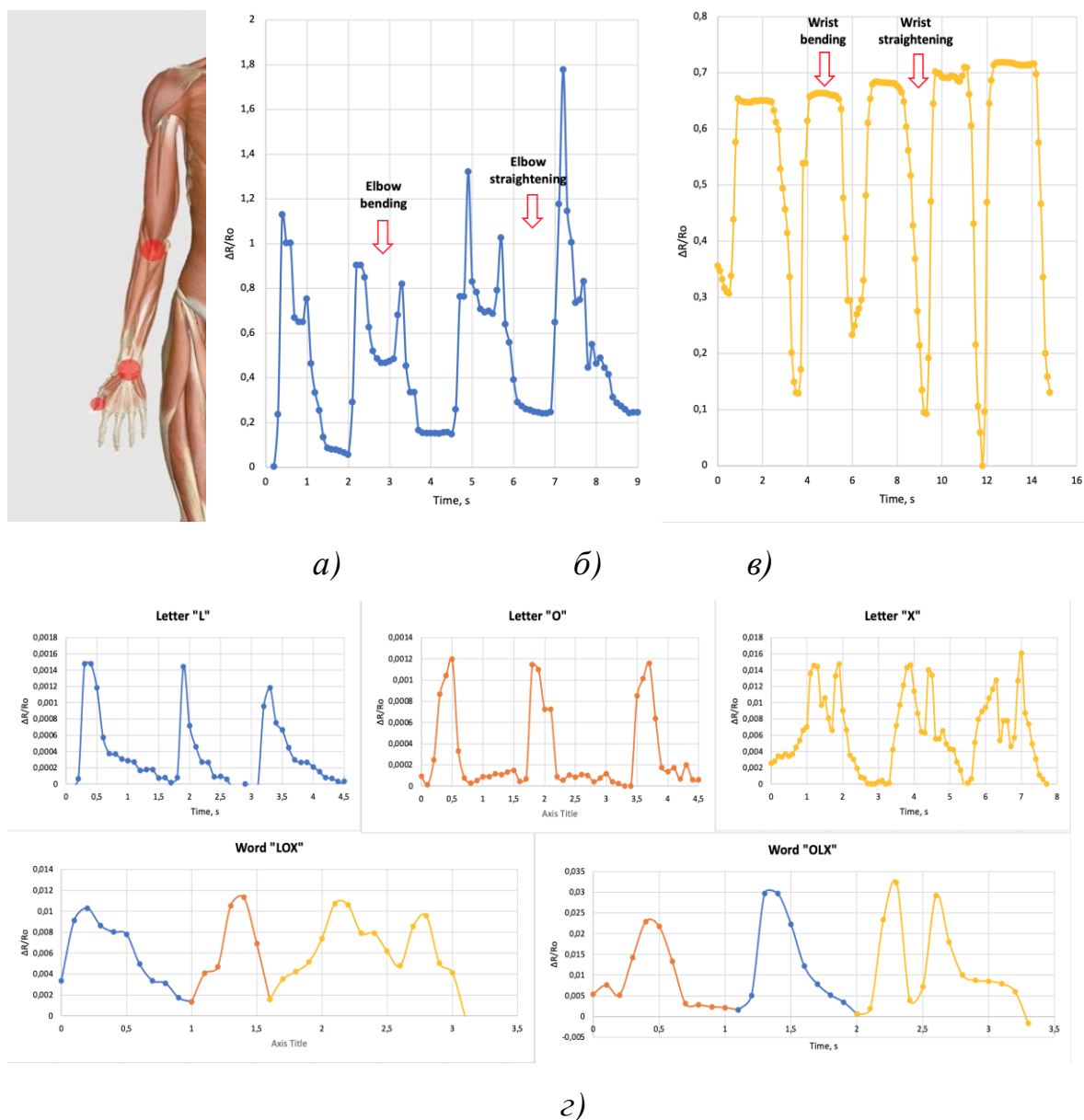


Рисунок 4.7. – Зображення розташування сенсора на основі композитів NC-PVA-C на верхній кінцівці (а) та графіки для розпізнавання згинання/розгинання ліктя (б) і зап'ястя (в), а також розпізнавання різних літер і слів у рукописному тексті (г)

Таким чином, можна розрізнити дві фази руху ліктьового суглоба під час згинання-розгинання: напівзгинання (перший пік) та повне згинання (плато після спадної частини першого піку). Розгинання проходить через ті ж фази в зворотному напрямку (плато перед підйомом другого піку і другий пік відповідно).

У дослідженні було також виявлено, що відгук сенсора на першу фазу згинання ліктя становив 90%, що на 45% більше, ніж у другій фазі руху. У той же час, відгук на згинання-розгинання зап'ястя показує стандартний один пік з відносною зміною опору 50-60% (рис. 4.7, в). Це очевидно пов'язано з можливістю повного згинання ліктя, що призводить до значнішої деформації сенсора. Дане дослідження також було спрямоване на вивчення рукописних рухів для розпізнавання літер. Для цього використовували сенсори, закріплені на великому пальці під час письма. Графіки відображають зміни опору під час написання різних літер ("L", "O", "X") та слів ("LOX" і "OLX") (рис. 4.7, г). Піки на графіках представляють моменти максимального згинання пальця під час письма. Слід зазначити, що для розпізнавання різних літер використовувалися не тільки амплітуда сигналу, але й його форма. Як показано на рис. 4.7, г, форма сигналу сенсора під час написання літери "L" є гострим піком з повільним спадом, тоді як симетрія висхідних і спадних країв сигналу характерна для написання літери "O". І, нарешті, під час написання літери "X" спостерігається подвійний пік. Також на рис. 4.7, г показано відгук сенсора при написанні слів з цими літерами. Можна бачити, що форма сигналу дозволяє чітко відрізнити написання слів "LOX" і "OLX".

4.4.3 Використання композитних датчиків для аналізу рухів суглобів нижніх кінцівок та розпізнавання рухової активності людини. Потреба в моніторингу рухів нижніх кінцівок виникає в технологіях реабілітації, системах віртуальної реальності, спортивному аналізі тощо. Це дослідження має на меті вивчення динаміки таких рухів, як згинання-розгинання коліна в сидячому положенні та під час присідання/вставання з стільця, використовуючи отримані сенсори. Для цього пристрій був закріплений на колінній чашечці (рис. 4.8, а). Графіки на рис. 4.8, б показують зміни опору під час різних рухів ноги, де піки представляють максимальне згинання коліна, а западини - моменти розгинання коліна. Виявлено, що для розпізнавання різних рухів ноги можна використовувати не тільки амплітуду сигналу, але й його форму. Зокрема, в реакції пристрою записується характерний подвійний пік, що спостерігається також під час згинання

ліктя. Таким чином, можна відрізнити два етапи руху коліна під час згинання-розгинання: напівзгинання (перший пік) та повне згинання (плато після спадної частини першого піку). Розгинання проходить через ті ж фази в зворотному напрямку (плато перед підйомом другого піку та другий пік відповідно). Варто зазначити, що сенсори демонструють певну нереверсивність у цих областях. Однак, незважаючи на це, чіткі піки добре розрізняються. У дослідженні також виявлено, що відгук сенсора на першу фазу згинання коліна становила 9%, що на 4% більше, ніж у другій фазі руху. Реакція пристрою під час присідання/вставання зі стільця також була досліджена (рис. 4.8, в). Форма сигналу схожа на ту, що спостерігається під час згинання-розгинання коліна в сидячому положенні. У цьому випадку максимальна зміна опору становила 12%, що на 3% більше, ніж під час згинання-розгинання коліна в сидячому положенні. Це може бути зумовлено більшою амплітудою руху та значним механічним навантаженням під час присідання.

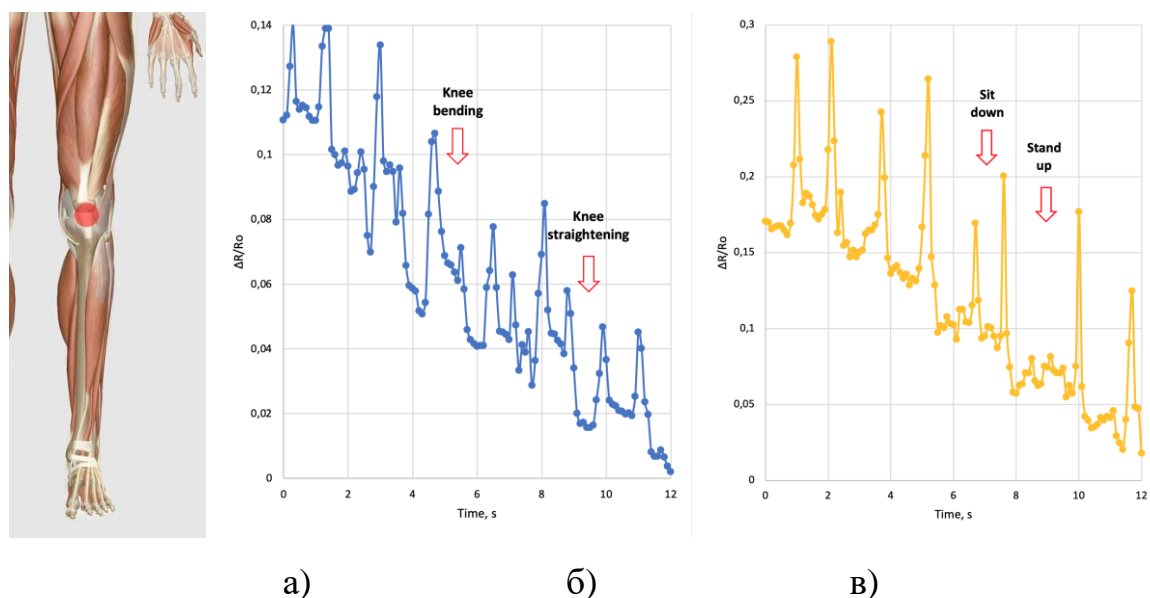


Рисунок 4.8 – Зображення розташування сенсора на основі композитів NC-PVA-C на нижній кінцівці (а) та графіки для розпізнавання згинання/розгинання коліна в сидячому положенні (б) і під час сидіння/вставання зі стільця (с)

4.5 Зносостійкість сенсорів вигину на основі композитів з наноцелюлози, полівінілового спирту і графіту

Зносостійкість сенсорів вигину оцінювалась під впливом механічного зношування та впливом штучного поту. Оцінка впливу тесту на зношування здійснювалась на основі аналізу зміни вагових характеристик (маса), структурних характеристик (дефектність на мікро- та нанорівні), та електричних характеристик (опір, поверхневий опір).

На основі попередніх результатів по тестуванню сенсорів вигину було обрано оптимальний вміст графіту в композиті (85%). Для перевірки впливу складу полімерної матриці на зносостійкість сенсорів було обрано дві різних концентрації останньої (PVA-NC 50:50%, PVA-NC 97:3%). Результати експерименту по зношуванню різних зразків тензочувливих плівок на основі композитів з різним складом полімерної матриці в композитах NC-PVA-C демонструють різні ступені деградації під час тестування. Після проведення тестів на механічне зношування було встановлено, що зразки з меншим вмістом PVA в полімерній матриці зазнали втрати матеріалу, що видно в оптичному мікроскопі у вигляді виїмок чорного кольору (рис. 4.9). Найменші візуальні структурні зміни були зафіксовані у композитних зразків з великим вмістом PVA в полімерній матриці, що підтверджує високу стабільність їх структури (рис. 4.9).

Дефектність на нанорівні була проаналізована для зразків з різним складом полімерної матриці до і після тесту на зношування без та з додаванням штучного поту, використовуючи атомно-силову мікроскопію. Шорсткість зразків оцінювали за допомогою с.к.з. шорсткості та максимального перепаду висот в площі сканування 20×20 мкм. Як видно з наведених рисунків (рис. 4.9) та табл. 4.2, після сухого зношування поверхня композитів вирівнювалась, що обумовлено втратою матеріалу внаслідок тертя для обох складів полімерної матриці. Після додавання штучного поту поверхнева морфологія з більшим вмістом PVA практично не змінилася, в свою чергу поверхнева морфологія зразків з більшою концентрацією NC в полімерній матриці характеризується збільшенням максимального перепаду висот і с.к.з. шорсткості, що обумовлено деформацією волокон NC через взаємодію з вологою.

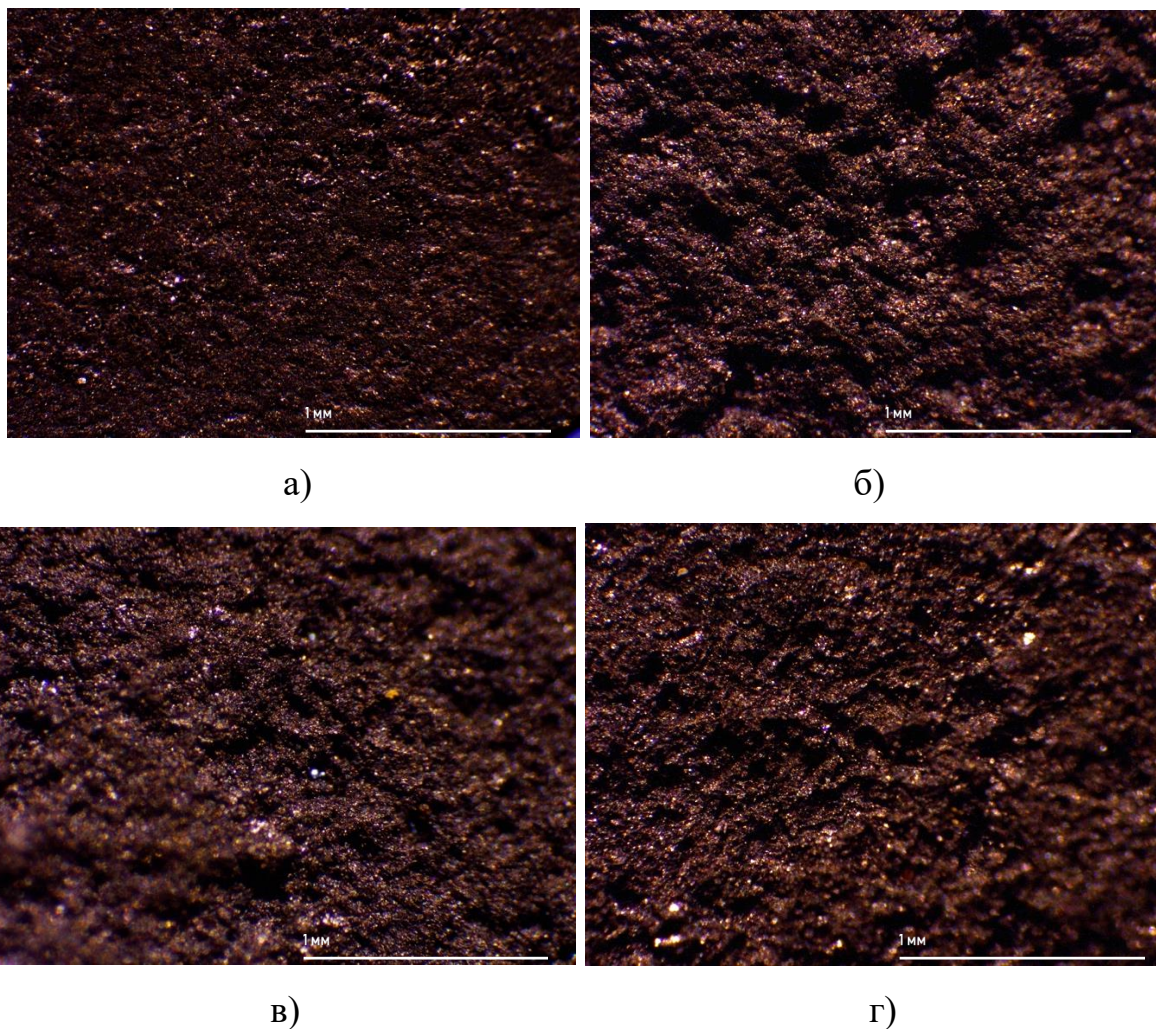


Рисунок 4.9 – Оптична мікроскопія зразків зі складом полімерної матриці C50/50 та C97/3 а, в) до тесту, б, г) після сухого зношування, зношування

Після тесту також спостерігались зміни маси. Після сухого тесту для зразка з більшою концентрацією NC в полімерній матриці маса зменшилась на 20%, що свідчить про втрату матеріалу в процесі зношування. На відміну від цього, зразки з більшим вмістом PVA в полімерній матриці після тесту збільшили свою масу на 20%, що свідчить про їх кращу механічну стійкість до зношування, а збільшення маси пов'язане з забрудненням зразків під час тесту. Отже, використання полімерних матриць з більшим вмістом PVA в сенсорах вигину є перспективним з цієї точки зору. Після тесту зі штучним потом маса зовсім не змінилася, що обумовлено зниженням абразивної дії скляних кульок після додавання штучного поту.

Дослідження зношення зразків після сухого тесту показало значне зменшення електричного опору для зразка з більшим вмістом NC в полімерній матриці, що обумовлено вирівнюванням поверхні, що в свою чергу зменшує кількість структурних дефектів в композиті. Зразок з більшим вмістом PVA в полімерній матриці продемонстрував стабільність опору після тесту. Тест зі штучним потом показав, що для всіх зразків сильно змінюється опір. Після тестуванням зразків з більшим вмістом PVA має місце значне зростання опору, що може бути обумовлене наступним: поверхневий шар PVA зазнає підрозчинення і покриває своєю плівкою провідний наповнювач, через що опір зростає. Натомість для зразків з більшим вмістом NC утворення більш шорсткої поверхні свідчить про збільшення кількості частинок провідного наповнювача на поверхні композиту через деформацію волокон NC.

Таблиця 4.2. – Характеристики сенсорів до та після зношування

Матеріал	Стан	Опір лінійний (Ом)	Опір по площі (Ом/кв.)	с.к.з. шорсткості (нм)	Маса до (г)	Маса після (г)
C97/3	До тесту	2.7k	0.4k × 2.5	697.294	—	—
	Сухий тест	2.7k	0.37k × 2.5	348.107	0,054	0,069
	Мокрий тест	85k	—	639.862	0,064	0,064
C5050	До тесту	50k	0.319 × 2.5	304.627	—	—
	Сухий тест	32k	0.2 × 2.5	225.452	0,071	0,051
	Мокрий тест	8.9k	1.11k × 2.5	529.076	0,084	0,084

Це свідчить про високу чутливість композитів до агресивних середовищ, що імітують вплив людського поту, і вказує на можливу обмежену стабільність таких сенсорів у реальних умовах експлуатації, тому такі сенсори потребують додаткового гідрофобного просочення.

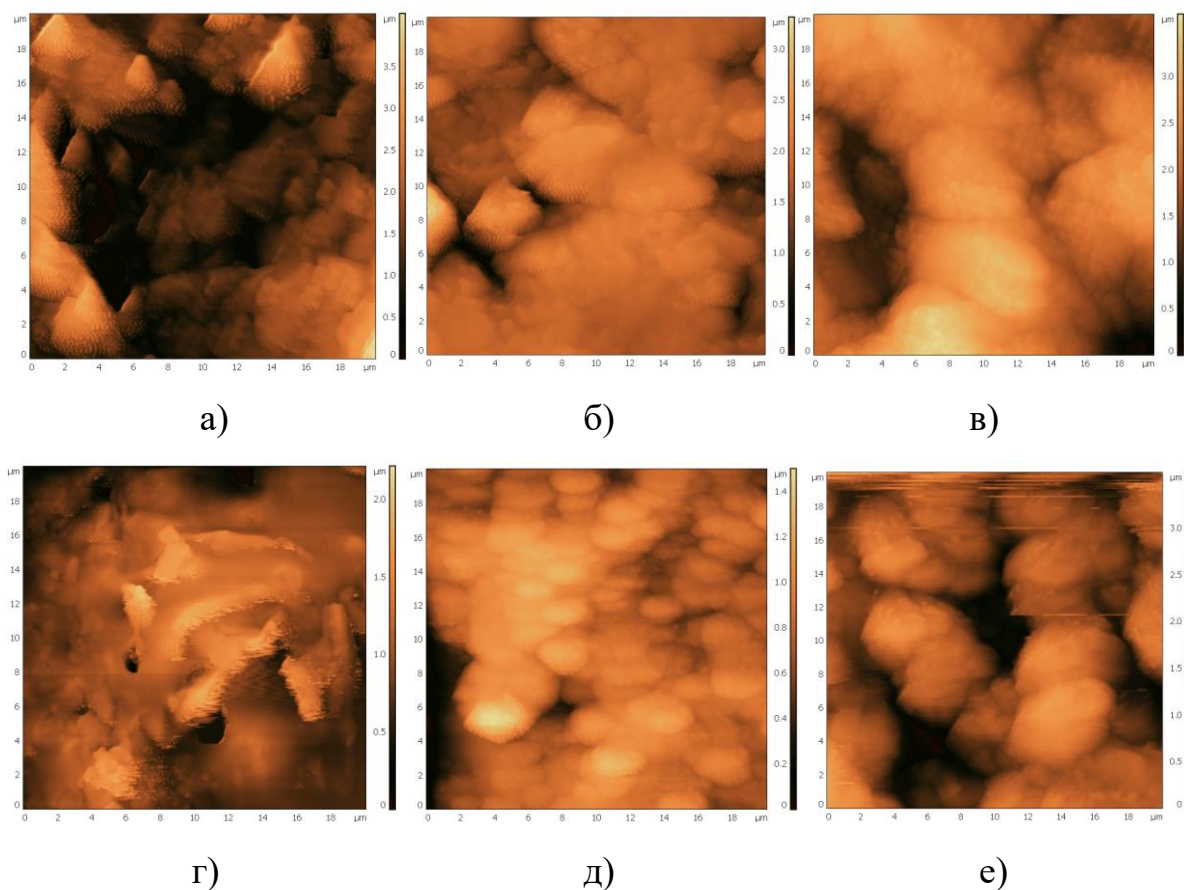


Рисунок 4.10 – АСМ знімки поверхні композиту NC-PVA-C зі складом композитної матриці C97/3 та C50/50: а, г) до тесту, б, д) після сухого зношування, в, е) після зношування в присутності штучного поту

4.6 Біорозкладність сенсорів вигину на основі композитів з наноцелюлози, полівінілового спирту і графіту

Для дослідження біодеградації було обрано два композити з вмістом графіту в оптимальному діапазоні 50% – 85% м/м. У цьому контексті було проаналізовано втрату маси матеріалу під час тесту на розкладання в ґрунті. Спостерігається, що втрата маси значно залежить від складу матеріалу: що більше вмісту провідного агенту в полімерній матриці, то інтенсивнішою є їх біодеградація. Дійсно, композит із 85% м/м графіту повністю розклався протягом одного місяця випробувань. Під час біодеградації матеріал спочатку фрагментувався (рис. 4.11, в, г), що призвело до втрати маси до 30% протягом перших двох тижнів випробувань, а в наступні два тижні матеріал повністю розпався (на невідрізнені дрібні

фрагменти). Композит із 55% вмісту графіту розклався лише на 15% за два місяці тестування, а візуальний огляд показав початок фрагментації впродовж цього періоду (рис.4.11, а, б). Очевидно, що вищий вміст полімерної матриці у складі композиту забезпечує цілісність структури матеріалу, а втрата маси відбувається через поступову хімічну деградацію матеріалу.

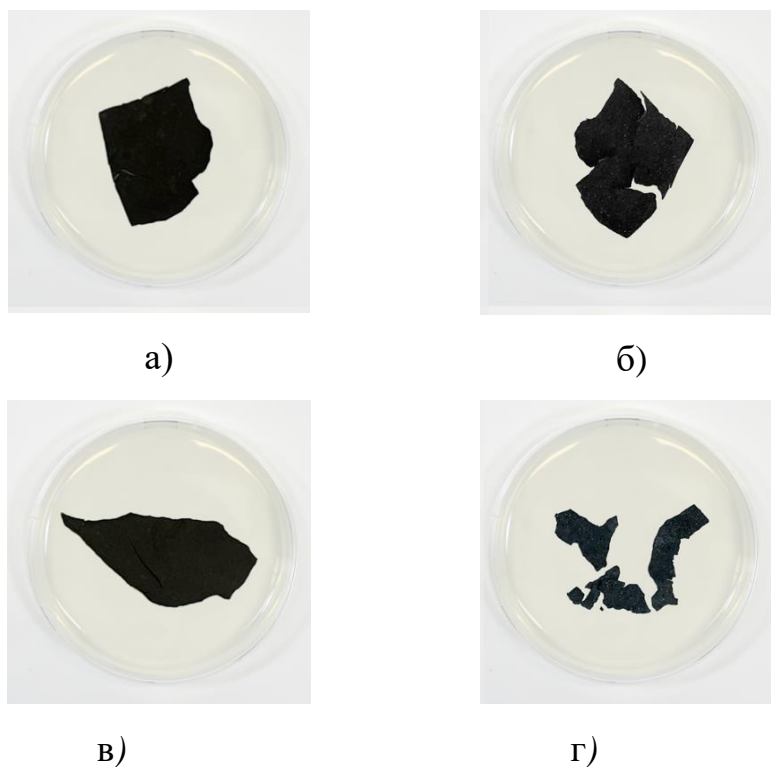


Рисунок 4.11 – Зображення композитів NC-PVA-C з вмістом графіту 50% (а) та 85% (в) до та після (б, г) 10-тижневого тесту на деградацію в ґрунті

Висновки до розділу 4

У цьому дослідженні успішно отримано новий біорозкладний композит на основі наноцелюлози з недеревної рослинної сировини з провідними властивостями для використання в сенсорах вигину. Результати дослідження показали, що оптимальний вміст графіту в композиті з точки зору механічної міцності та електричної провідності становить від 50% до 85%, але вміст графіту 85% є найбільш сприятливим з точки зору п'єзорезистивний і біорозкладних властивостей. Використання таких композитів у сенсорних пристроях дозволяє моніторити активність м'язів на обличчі, верхніх і нижніх кінцівках, а також

розпізнавати звукові сигнали та літери при написанні. Запропонована технологія виготовлення планарних сенсорів вигину на основі композитів з наноцелюлози не містить складних і дорогих методик і дозволяє отриманим пристроям бути повністю біорозкладними в навколишньому середовищі, що відкриває широкі перспективи для застосування у носимій та одноразовій електроніці для медицини та спортивних технологій. Однак сенсори мають ряд недоліків: високий номінальний опір, порівняно низьку механічну міцність, а також недостатньо високий КТЧ. Тому в роботі запропоновано інший підхід до виготовлення композитного матеріалу, в якому покращення електричних та тензочутливих властивостей досягається за допомогою використання іншого наповнювача та метода його компактизації.

Розділ 5. СЕНСОРИ ВИГИНУ НА ОСНОВІ КОМПОЗИТІВ З НАНОЦЕЛЮЛОЗИ, ПОЛІВІНІЛОВОГО СПИРТУ ТА ЗАЛІЗА, ОРІЄНТОВАНОГО МАГНІТНИМ ПОЛЕМ

Сучасний виклик у розробці сенсорів вигину полягає у пошуку матеріалів, які забезпечать не лише високу чутливість вимірювань та довговічність при активному використанні під час рухової активності людини, але й екологічну безпеку виробничих технологій та утилізації. Одним із підходів до вирішення цих завдань є розробка композитних матеріалів з високими коефіцієнтами чутливості, біорозкладністю та довговічністю пристроїв. Зазвичай такі композити складаються з полімерної матриці та провідних частинок. Під дією механічного навантаження контактна площа між провідними частинками змінюється, що призводить до різкої зміни їхньої електропровідності. Наприклад, під час стиснення таких матеріалів провідні частинки можуть зближуватися, значно підвищуючи електропровідність. У цих пристроях використовуються полімерні матриці, такі як поліакрилати [97], PDMS [98], поліпірол [99] та інші. Як провідні наповнювачі застосовують вуглецеві нанотрубки, графен, металеві частинки тощо [100]. Однак ці матеріали не є біорозкладними й потребують додаткових зусиль для утилізації після використання. Тому сучасні дослідження у всьому світі зосереджені на використанні біополімерів, таких як наноцелюлоза (НЦ) [101], та композитів на її основі для створення гнучких сенсорів [102]. Відомо, що наноцелюлоза має високу механічну міцність і біорозкладність, що робить її привабливим матеріалом для використання в таких пристроях [103]. Зазвичай, під час виготовлення таких композитів провідний наповнювач змішується з матрицею НЦ, що призводить до розподілу наповнювача по всьому об'єму матеріалу. Однак цей підхід має значний недолік: збільшення кількості наповнювача зменшує вміст полімерної матриці, що погіршує механічні властивості композитів (вони стають крихкими).

У даному дослідженні пропонується [104] використання магнітного наповнювача, який орієнтується в полімерній матриці за допомогою магнітного

поля для забезпечення тісного контакту між частинками. Такий підхід дозволяє створити провідні шляхи в полімерній матриці, які характеризуються достатньою провідністю, міцністю та гнучкістю. Це покращить електричні характеристики сенсорів без погіршення їхніх механічних властивостей. Отже, мета даного дослідження полягає у створенні повністю біорозкладних сенсорів на основі провідних полімерних композитів для моніторингу м'язової активності людини, що дозволить не лише розробити носимі сенсорні пристрої, але й сприятиме захисту довкілля.

5.1 Технологія синтезу композитів з наноцелюлози, полівінілового спирту та заліза, орієнтованого магнітним полем

Технологія виготовлення композитів на основі наноцелюлози, полівінілового спирту та заліза (NC-PVA-Fe) проілюстрована на рис. 5.1, а. У цьому дослідженні наноцелюлоза була отримана шляхом окислення недосушеної органосольвентної целюлози з очеретяних стебел за допомогою 2,2,6,6-тетраметилпіперидин-1-оксиду (TEMPO). Розчин PVA був підготовлений шляхом розчинення 1 г гранул PVA (PVA марки 17-99) у 100 мл деіонізованої води при температурі 90°C протягом 30 хв. Полімерна матриця композиту була виготовлена шляхом змішування суспензії наноцелюлози та розчину полівінілового спирту у масовому співвідношенні 1:1. Маса полімерної матриці склала 0,858 г. До полімерної суміші композиту додавали залізний порошок (марки ПЖР-0.1) у кількості від 0,13 до 0,5 г. Для отримання однорідного складу отриману суміш обробляли ультразвуком. Суміш композиту Fe-NC-PVA була вилита в чашку Петрі. Частинки заліза у суміші композиту були орієнтовані в магнітному полі у вузькі смужки. Потім суміш композиту висушували в термокамері при температурі 60°C для утворення суцільної плівки Fe-NC-PVA. Як показано на зображеннях на рис. 5.1, б маса доданих залізних часток визначила ширину смужки, яка варіювалася від 5 до 10 мм. Сенсори на основі композиту Fe-NC-PVA були виготовлені наступним чином: з отриманої

залізної смужки було вирізано зразок довжиною 1 см, і потім до нього були приєднані омичні контакти за допомогою срібної провідної пасти. Опис вимірювального обладнання та методики проведення дослідження отриманих сенсорів описано в розділі 3.1.

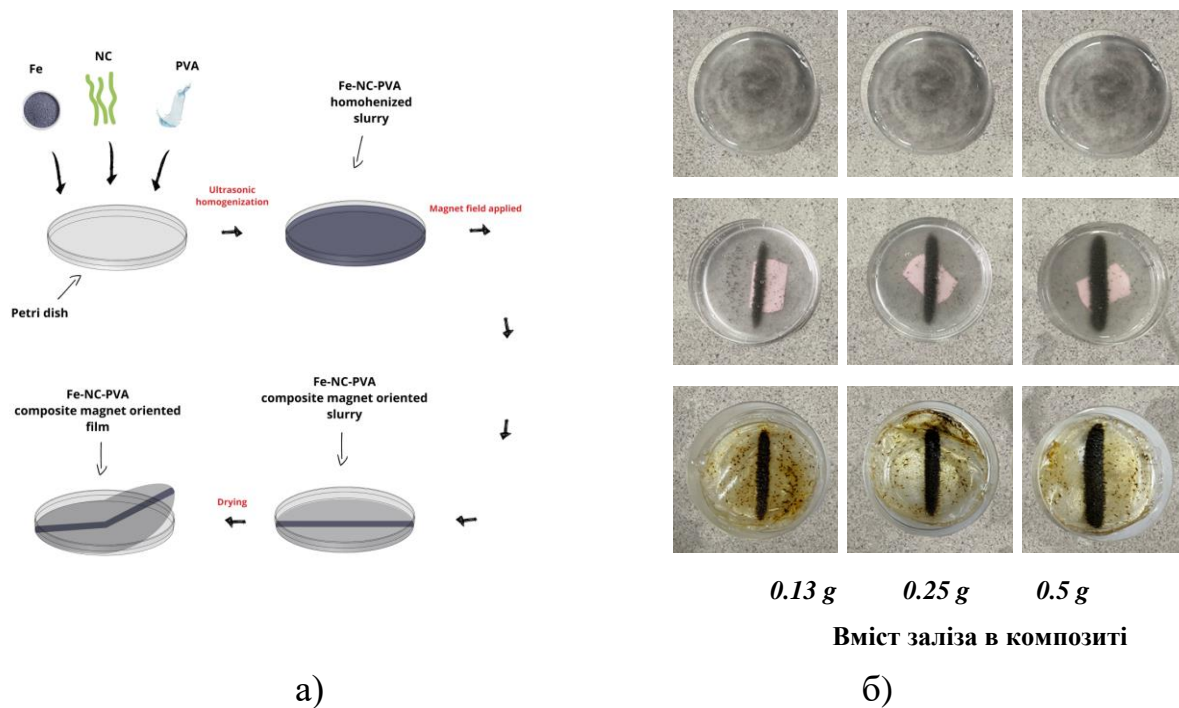


Рисунок 5.1 – Маршрут виготовлення композиту (а) та зовнішній вигляд композитної суміші до і після застосування магнітного поля, а також композитних плівок з різним вмістом заліза (б)

5.2 Фізичні властивості композитів з наноцелюлози, полівінілового спирту та заліза, орієнтованого магнітним полем

5.2.1 Поверхнева морфологія та хімічний склад композитів з наноцелюлози та заліза, орієнтованого магнітним полем. Мікроструктура поверхні композитів Fe-NC-PVA представлена на зображеннях СЕМ на рис. 5.2. Було встановлено, що поверхня таких матеріалів складається з полімерної матриці (сірі області), агломератів металу (білі області), а також мікропорожнин і мікротріщин (чорні області). Хімічний склад композитів був досліджений за допомогою аналізу EDEX у точках «а» і «б» (червоні позначки на рис. 5.2, б). Визначено, що в точці «а» матеріал містить 99% заліза, а в точці «б» – 97% вуглецю,

що відповідає полімерній матриці. Можна спостерігати, що при нижчому вмісті заліза в композиті (0,13 г) металеві частинки нерівномірно розподілені по всьому матеріалу і відокремлені одна від одної полімерною матрицею та структурними дефектами (рис. 5.2, а, с). Вищий вміст заліза в композиті (0,25 г) призводить до більш щільного розташування металевих частинок (рис. 5.2, б, г). Такі відмінності у мікроструктурі композитів з різним вмістом заліза, безсумнівно, впливатимуть на їхні фізичні властивості та, відповідно, на характеристики сенсорів, створених на їх основі.

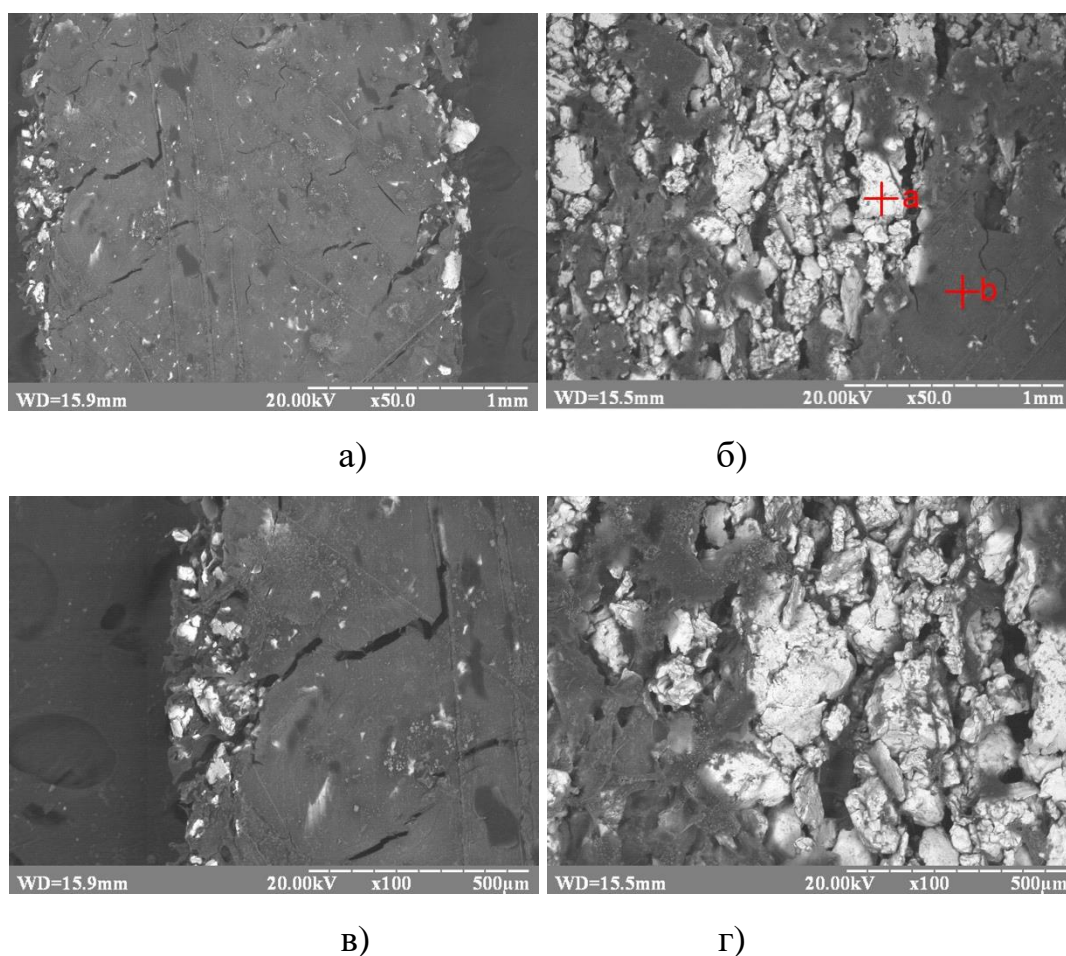


Рисунок 5.2 – СЕМ-зображення Fe-NC-PVA композитів з різним вмістом заліза:

0,13 г (а, в) та 0,25 г (б, г)

5.2.2 Механічні характеристики композитів з наноцелюлози та заліза, орієнтованого магнітним полем. Було встановлено, що зі збільшенням вмісту заліза (від 0,13 до 0,5 г) товщина плівки композиту збільшується (від 0,725 до 1,318

мм), тоді як міцність на розтягування і подовження зменшуються: від 15,2 до 5,3 кПа і від 5 до 2 % відповідно. Це пояснюється зменшенням кількості зв'язуючого компонента (полімерної матриці) через щільне стиснення частинок заліза магнітним полем, що підтверджується зображеннями СЕМ (рис. 5.2). Таким чином, з точки зору міцності та еластичності, рекомендований вміст Fe в композиті складає 0,13 г. Слід зазначити, що композит Fe-NC-PVA з вмістом Fe 0,5 г демонструє помітнішу крихкість порівняно з його аналогами з меншим вмістом заліза.

Таблиця 5.1 – Механічні характеристики композитів Fe-NC-PVA

Вміст Fe в композиті, г	Товщина, мм	Вміст Fe в композиті (м/м), %	Міцність на розтягування, кПа	Подовження, %
0.13	0.725	15	15.2	5.0
0.25	0.983	29	6.7	2.5
0.50	1.318	58	5.3	2.0

5.3 Електричні характеристики сенсорів вигину на основі композитів з наноцелюлози, полівінілового спирту та заліза, орієнтованого магнітним полем

5.3.1 Номінальний опір. Спостерігається обернена залежність між вмістом заліза і опором сенсора: чим менше заліза в композиті, тим більший його опір. Це може бути зумовлено як геометричним фактором (товщина і ширина композитної смужки), так і фізичним фактором (питомий опір композитної смужки). Вищий вміст заліза в композиті призводить до формування смужки з більшою площею поперечного перерізу, що, очевидно, зменшує опір провідника. Крім того, композити Fe-NC-PVA з високим вмістом заліза характеризуються щільним розташуванням металевих частинок у смужі, що може зменшити їхній питомий опір.

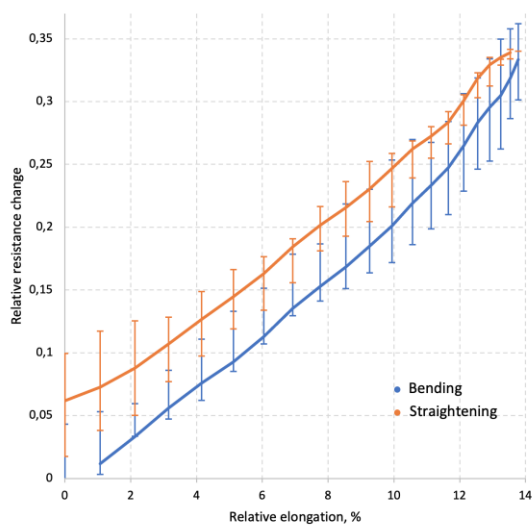
5.3.2 Тензочутливість. Принцип роботи цього сенсора базується на зміні опору композитних плівок під час їх згинання через тензорезистивний ефект. Криві тензорезистивного відгуку сенсорів на основі композитів Fe-NC-PVA з різним вмістом заліза показано на рис. 5.3. Криві на рис. 5.3 базуються на середньому значенні відгуку сенсора, пунктирні лінії показують максимальні та мінімальні значення для зразків у серії. Механізм чутливості композиту полягає в наступному: при згинанні пристрою змінюється площа контакту залізних частинок, що, в свою чергу, змінює провідний шлях у матеріалі. Відповідно, опір пристрою зростає при його згинанні та зменшується при розгинанні. Параметри пристроїв отриманих сенсорів представлені в табл. 5.2.

Таблиця 5.2 – Тензорезистивні характеристики сенсорів на основі композитів Fe-NC-PVA

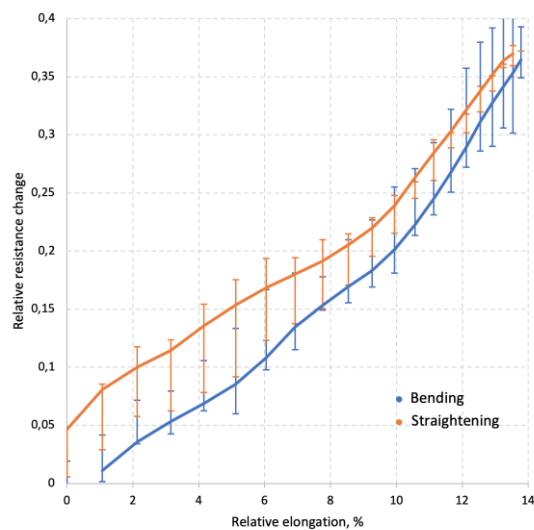
Вміст заліза в композиті, г	Опір, Ом	КТЧ	Реверсивність, %	Часовий дрейф, %/хв
0.13	11.2	2.78	1.7	0.01
0.25	5.40	2.73	0.5	0.02
0.5	4.45	3.47	7	0.02

В роботі досліджено вплив вмісту заліза на чутливість, реверсивність та часову стабільність отриманих пристроїв. Для оцінки чутливості було визначено коефіцієнт чутливості (КТЧ) як відношення відносної зміни опору до відносного розтягування пристрою. Найбільше значення КТЧ було спостережено для композиту з вмістом заліза 0,5 г (3,47), тоді як для композитів з Fe 0,13-0,25 г КТЧ був менший (2,73 – 2,78). Така поведінка може бути пояснена тим, що при згинанні матеріалу з вищим вмістом заліза значна частина провідних шляхів у композиті відключається, і опір зростає більше, ніж у випадку з композитом з меншим вмістом заліза. Тому значення КТЧ для таких композитів Fe-NC-PVA є вищим.

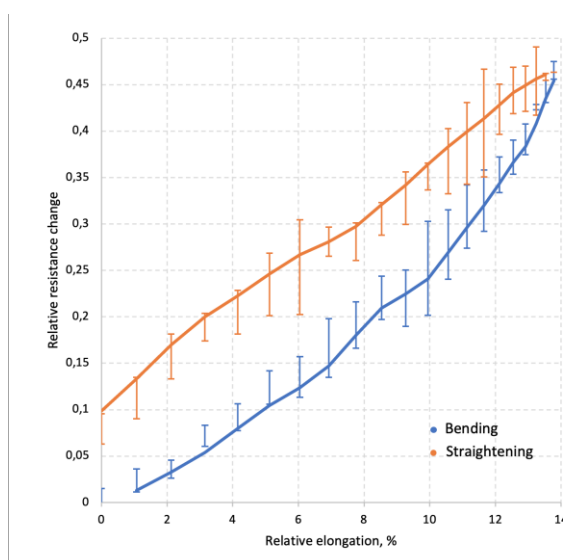
5.3.3 Реверсивність. Реверсивність сенсорів була розрахована як відносна зміна початкового опору після одного циклу згинання-розгинання. Було встановлено, що збільшення кількості заліза призводить до погіршення зворотності сенсора. Так, найкраща реверсивність (98,3%) спостерігалася для композиту з вмістом заліза 0,13 г, тоді як найгірша реверсивність (93%) була у сенсора з вмістом Fe 0,5 г. Це очевидно пов'язано з більшими змінами опору, що погіршують реверсивність пристрою.



a)



б)



в)

Рисунок 5.3 – Криві тензорезистивного відгуку сенсорів на основі композитів Fe-NC-PVA з різним вмістом заліза: 0,13 г (а), 0,25 г (б), 0,5 г (в)

5.3.4 Часова стабільність. Часова стабільність сенсорів оцінювалась за допомогою коефіцієнтів дрейфу, які були визначені як відносна зміна опору під час статичного згинання з відносним розтягуванням 5% за одиницю часу (протягом 10 хвилин). Було визначено, що цей параметр пристрою є достатньо малим (0,01-0,02%/хв) і не залежить від вмісту заліза в композиті.

5.4 Застосування сенсорів вигину на основі композитів з наноцелюлози, полівінілового спирту та заліза, орієнтованого магнітним полем для моніторингу рухової активності людини

Необхідність моніторингу рухів кінцівок виникає під час тренувань спортсменів, військової підготовки, реабілітації поранених, а також у процесі розробки роботизованих систем. Це дослідження має на меті вивчити динаміку згинання пальців, зап'ястя, ліктя і коліна, дотик пальця, стиснення кулака, присідання, сідання та ходьби з використанням отриманих сенсорів. На рис. 5.4-5.8 показано зміну опору сенсора під час різних рухів, де піки відображають моменти максимального згинання кінцівки, а мінімуми відображають моменти розгинання.

Спочатку сенсор був прикріплений до суглоба великого пальця. Графіки на рис. 5.4 а показують зміну опору сенсора під час циклічного згинання-розгинання великого пальця. Усі сенсори реагують на м'язову активність пальця, але спостерігаються відмінності в величині сигналу та його зворотності залежно від вмісту заліза. У цьому дослідженні використовувалися композити з трьома різними концентраціями заліза: 0,5, 0,25 і 0,13 г. Було встановлено, що сенсор на основі композиту з 0,5 г Fe характеризується найбільшим відгуком, але має погану повторюваність і нестабільність. Пристрій на основі композиту з 0,25 г Fe демонструє дещо нижчу чутливість, але має покращену реверсивність (приблизно однакова амплітуда сигналу протягом кількох циклів згинання-розгинання). З іншого боку, сенсор на основі композиту з 0,13 г Fe має найменшу амплітуду сигналу, але найкращу реверсивність. Можна зробити висновок, що для рухів з

великою амплітудою або при натисканні під час ходьби рекомендується використовувати композит з 0,13 г Fe, а для рухів з меншою амплітудою - 0,25 г. Отже, для подальших досліджень рухів верхніх кінцівок було використано композитний матеріал з 0,25 г частинок Fe, а для рухів нижніх кінцівок - з 0,13 г частинок Fe.

Зокрема, на рис. 5.4 показаний відгук сенсора на основі композиту з 0,25 г заліза під час стиснення та розтискання кулака. Для цього сенсор був прикріплений до суглоба великого пальця. Криві вказують, що цей рух чітко розрізняється сенсором, зі зміною сигналу між максимальними та мінімальними точками приблизно в 3 рази. Варто зазначити, що сенсор демонструє хорошу повторюваність сигналу протягом 5 циклів вимірювань. Після цього сенсор був прикріплений до згину ліктя та внутрішньої частини зап'ястя. Графіки відгуку сенсорів під час тестування показані на рис. 5.5. Як видно з кривих, відносна зміна опору під час згинання ліктя та зап'ястя на 2 порядки менша, ніж під час руху пальця. Це може бути зумовлено меншою лінійною деформацією сенсора під час цих рухів кінцівок.

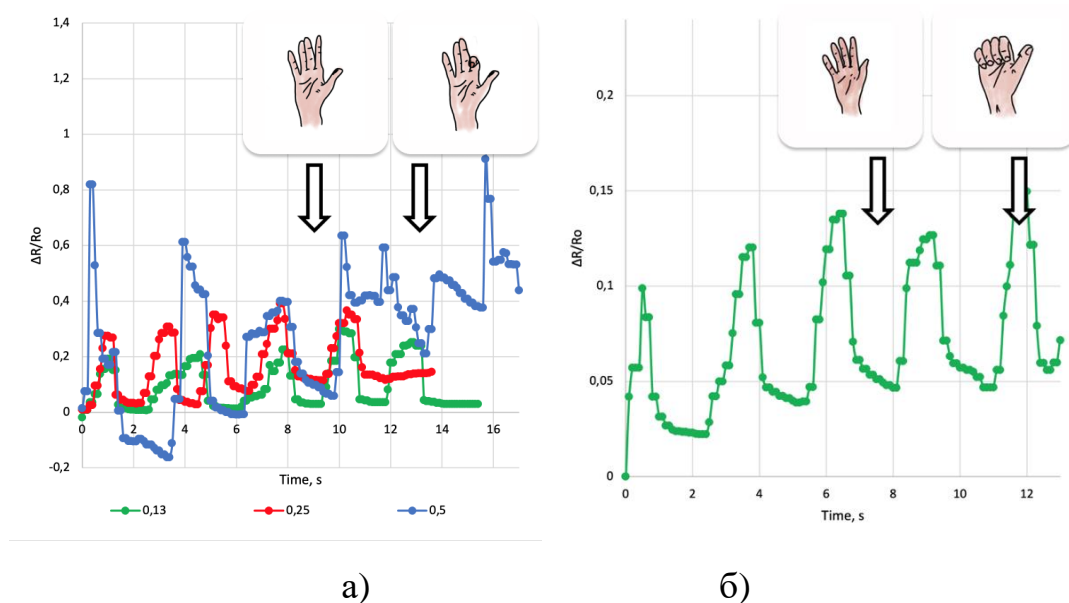


Рисунок 5.4 – Графік відносної зміни опору з часом для сенсора на основі композитів із різним вмістом заліза під час циклічного згинання та розгинання пальця (Fe 0,13 г, 0,25 г, 0,5 г) (а) та циклічного стиснення і розтиснення кулака (Fe 0,25 г) (б)

Однак варто зазначити, що криві відгуку пристрою дозволяють чітко розрізнити цикли згинання та розгинання з прийнятною зворотною. Різниця сигналу між максимальними та мінімальними точками становить приблизно 4 рази. Отримані сенсори також реагують на прикладений тиск. На рис. 5.6 показані криві реакції сенсора під час дотику пальцем до його поверхні. Як видно з даних, спостерігається помітний дрейф сигналу від циклу до циклу, залежно від прикладеної сили.

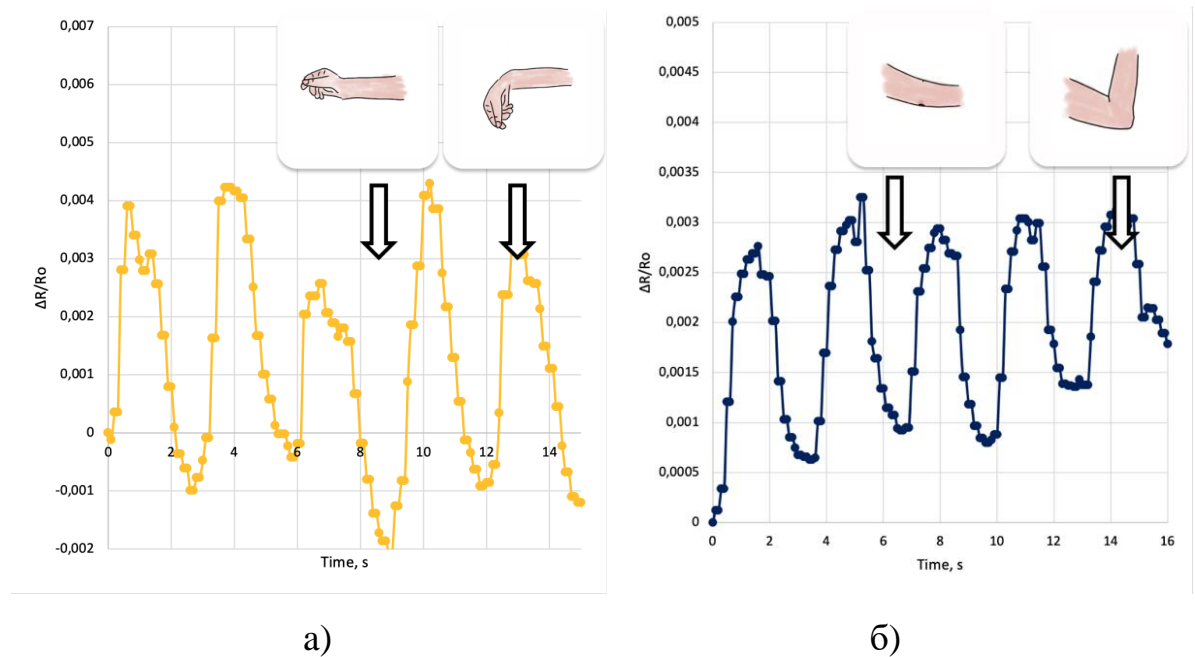


Рисунок 5.5 – Графік відносної зміни опору з часом для сенсора на основі композитів із вмістом заліза 0,25 г під час циклічного згинання та розгинання зап'ястя (а) і ліктя (б)

Різниця сигналу між максимальними та мінімальними точками становить приблизно 2-3 рази. Таким чином, ці сенсори можуть бути використані і як сенсори дотику.

Сенсор також був прикріплений до колінного суглоба, і його відгук був записаний під час різних фізичних активностей, таких як присідання, сидання на стілець і згинання-розгинання коліна (рис. 5.7, а, б, в). Варто зазначити, що для виготовлення цих сенсорів використовувався композит з вмістом заліза 0,13 г.

Зокрема, на графіку на рис. 5.7 а показано зміну опору сенсора під час присідань та вставання. Очевидно, що кожен цикл такого руху призводить до циклічної зміни опору сенсора. Хоча присутній деякий дрейф сигналу, кожен цикл чітко розрізняється. Різниця сигналу між максимальними та мінімальними точками під час присідань і вставання досягала до 2 разів. Варто зазначити, що подвійний пік на сигналі є характерним для цієї частини тіла людини. Він формується, коли колінна чашечка проходить під сенсором під час згинання і розгинання відповідно, що забезпечує точне відстеження цих рухів.

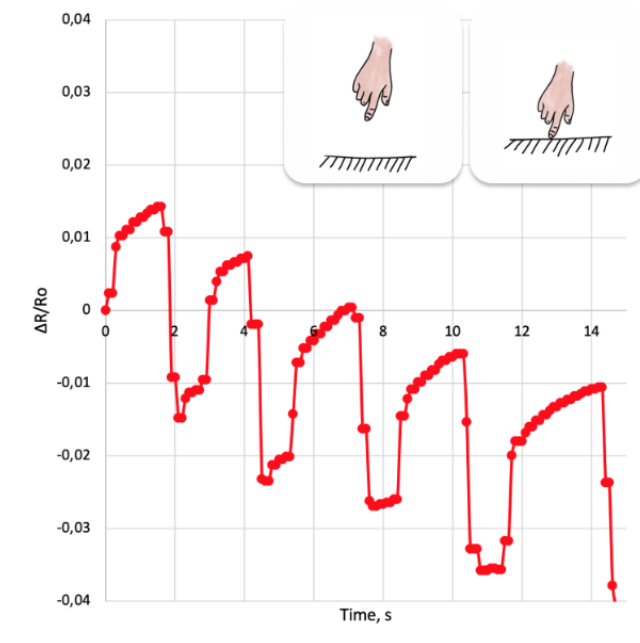


Рисунок 5.6 – Графік відносної зміни опору з часом для сенсора на основі композитів із вмістом заліза 0,25 г під час циклічного торкання пальцем до сенсора

Сідання і вставання зі стільця також вивчались в роботі (рис. 5.7 б). Було показано, що різниця сигналу в максимальних і мінімальних точках під час такого руху є дещо більшою, ніж під час присідань, досягаючи 3-4 разів. Під час згинання та розгинання коліна відгук сенсора показав падіння до 2 разів (рис. 5.7 в). Оскільки механізм кріплення не змінювався, форма графіка схожа на ту, що спостерігалася під час тесту з присіданнями, показуючи деяку нереверсивність і характерний подвійний пік. Отримані сенсори також використовувалися для моніторингу ходьби людини. Для цього пристрій було прикріплено до підшви кросівка. Пристрій реєстрував механічне навантаження на нього під час ходьби (рис. 5.7 г).

Було показано, що різниця сигналу в максимальних і мінімальних точках під час такого руху досягла

5 разів. При цьому сенсор показав хорошу відтворюваність сигналу, чіткі піки та стабільність з часом.

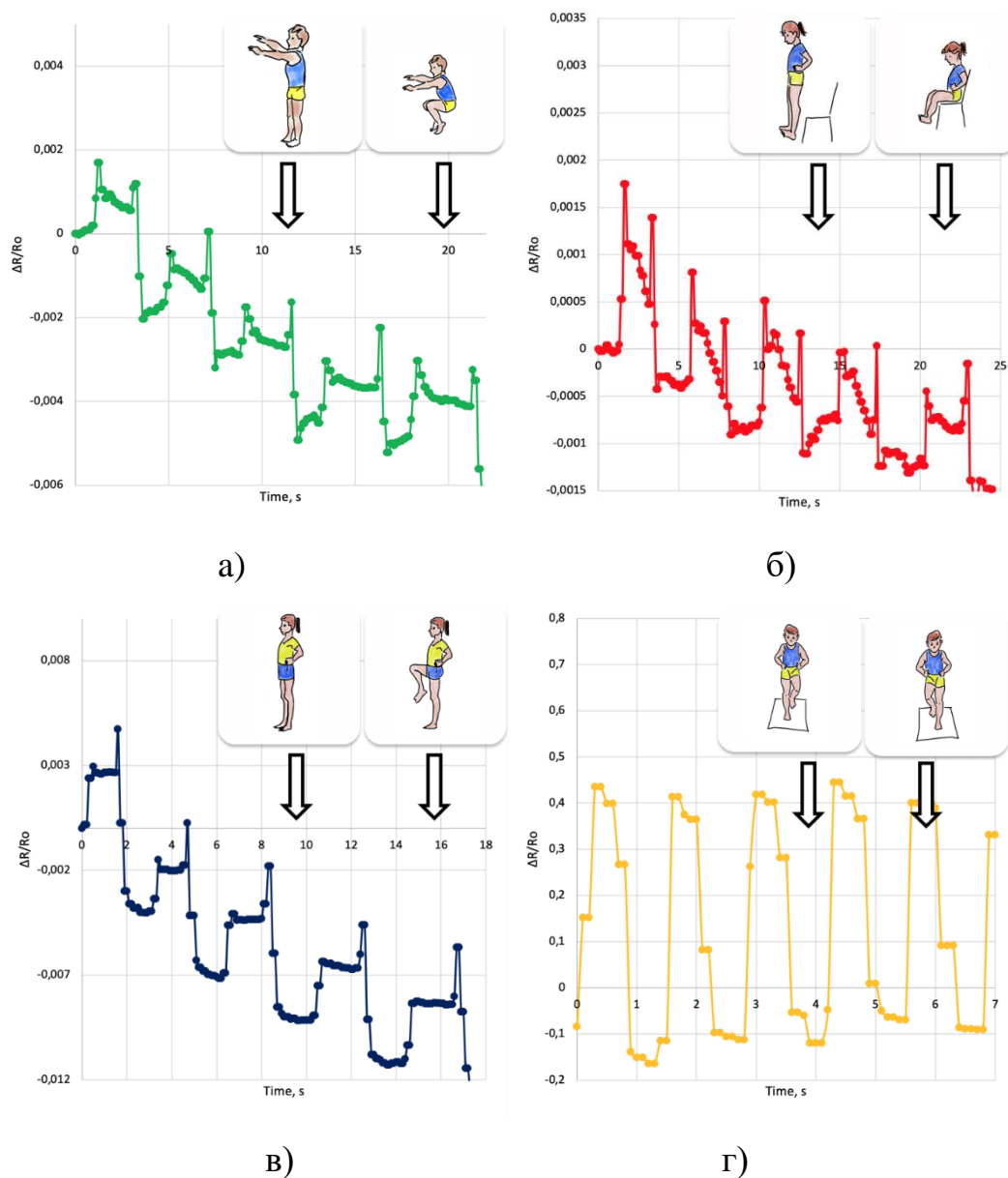


Рисунок 5.7 – Графік відносної зміни опору в часі для сенсора на основі композитів із вмістом заліза 0,13 г під час циклічного присідання (а), сидіння на стільці (б), згинання колін (в) та ходьби (г)

5.5 Зносостійкість сенсорів вигину на основі композитів з наноцелюлози, полівінілового спирту та заліза, орієнтованого магнітним полем.

Зносостійкість сенсорів вигину оцінювалась під впливом механічного зношування та впливом штучного поту. Оцінка впливу тесту на зношування здійснювалась на основі аналізу зміни вагових характеристик (маса), структурних характеристик (дефектність на мікро- та нанорівні), та електричних характеристик (опір, поверхневий опір).

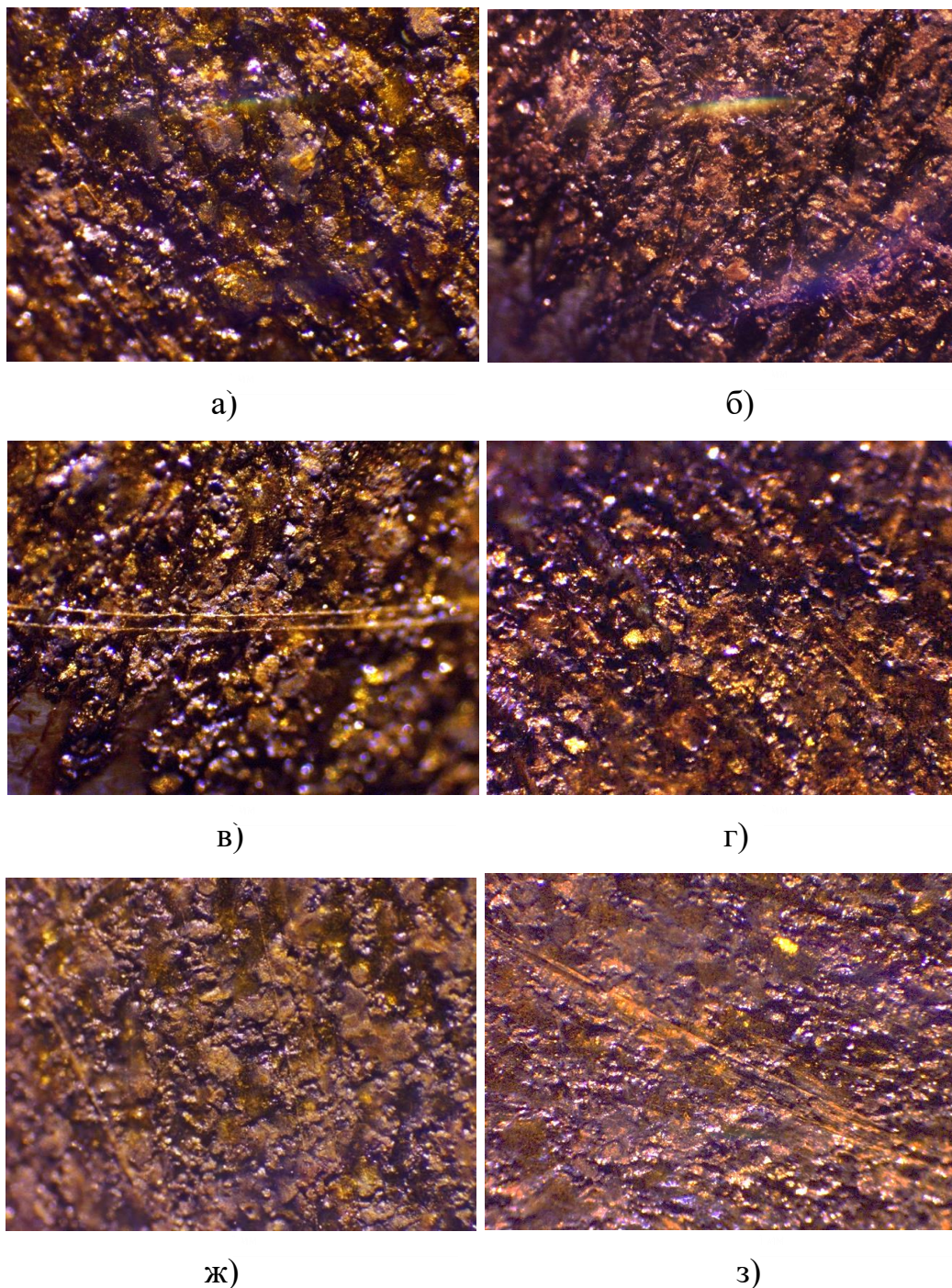


Рисунок 5.8 – Знімки в оптичному мікроскопі зразків 0.13 – а) до та б) після сухого зношування, 0.25 – в) до та г) після сухого зношування, 0.5 – ж) до та з) після сухого зношування

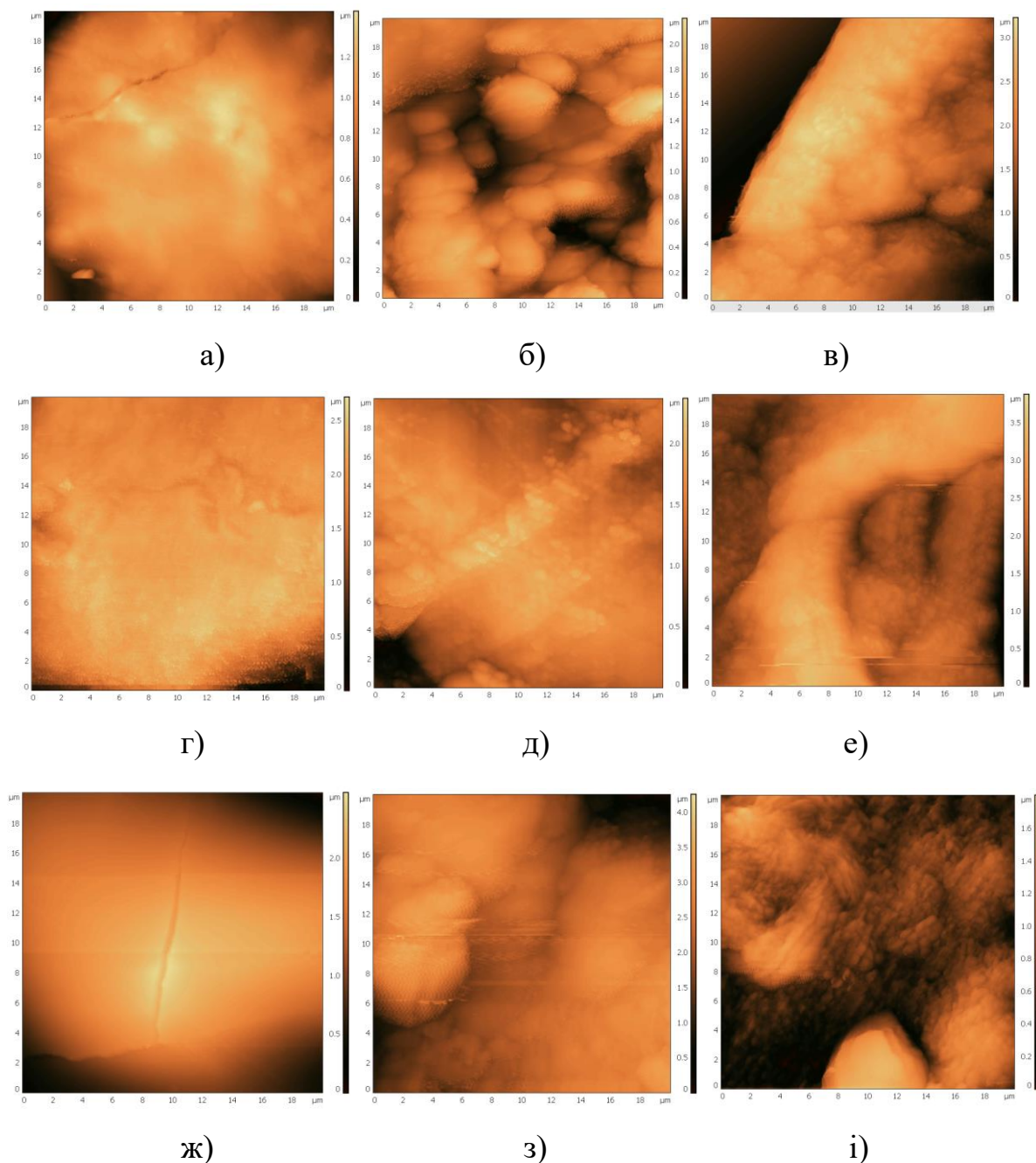


Рисунок 5.9 – АСМ знімки поверхні композиту NC-PVA-Fe з масою Fe 0.13 г, 0.25 г, 0.5 г: а, г, ж) до зношування, б, д, з) після сухого зношування, в, е, і) після зношування в присутності штучного поту

На основі попередніх результатів по тестуванню сенсорів вигину було обрано оптимальний вміст заліза в композиті (0.13, 0.25, 0.5 г). Результати експерименту по зношуванню різних зразків тензочувливих плівок на основі композитів з різним

вмістом Fe в композитах NC-PVA-Fe демонструють дещо різні ступені деградації під час тестування.

Таблиця 5.3 – Характеристики сенсорів до та після зношування

Матеріал	Стан	Опір лінійний (Ом)	Опір по площі (Ом/кв.)	с.к.з. шерсткості (нм)	Маса до (г)	Маса після (г)
NC-PVA-Fe 0.13	До тесту	4.5	0.028×2.5	505.733	—	—
	Сухий тест	8.2	0.2×2.5	620.375	0,197	0,199
	Мокрий тест	9.2	$13.8k \times 2.5$	315.628	0,204	0,2
NC-PVA-Fe 0.25	До тесту	4.3	0.173×2.5	349.695	—	—
	Сухий тест	3.9	0.4×2.5	342.570	0,233	0,229
	Мокрий тест	7.9	2.3×2.5	672.738	0,189	0,188
NC-PVA-Fe 0.5	До тесту	3.8	2.3×2.5	224.730	—	—
	Сухий тест	7.2	4.5×2.5	354.999	0,272	0,272
	Мокрий тест	9.4	1×2.5	782.618	0,229	0,284

Після проведення тестів на механічне зношування було встановлено, що зразки з меншим вмістом Fe в полімерній матриці містять більше матеріалу матриці на поверхні, що видно в оптичному мікроскопі у вигляді блискучих глянцевоїх зон (рис. 5.8). Для всіх композитів не зафіксовано візуальні структурні зміни, що підтверджує високу стабільність їх структури (рис. 5.8).

Дефектність на нанорівні була проаналізована для зразків з різним вмістом Fe до і після тесту на зношування без та з додаванням штучного поту, використовуючи атомно-силову мікроскопію. Шерсткість зразків оцінювали за

допомогою с.к.з. шорсткості та максимального перепаду висот в площі сканування 20×20 мкм. Як видно з наведених рисунків (рис. 5.9) та табл. 5.3, після сухого зношування поверхня композитів ставала більш шорсткою, що обумовлено видозміною поверхні внаслідок тертя.

Після додавання штучного поту поверхнева шорсткість зразків з високим вмістом Fe (0.25, 0.5 г.) збільшилась, а для зразка 0.13 г. зменшилась, що обумовлено підрозчиненням поверхні полімерної матриці з подальшим огортанням нею частинок Fe, в результаті чого поверхня вирівнюється.

Слід відмітити, що розроблений композит проявив високу стабільність щодо зміни маси як під час сухого зношування, так і під час зношуванням в присутності штучного поту. Отже, використання таких композитів в сенсорах вигину є вкрай перспективним з цієї точки зору.

Дослідження зношення зразків показало збільшення електричного опору для всіх зразків як під час сухого зношування, так і під час зношування в присутності штучного поту. Це може бути обумовлено збільшенням кількості структурних дефектів в тілі композиту через збільшення шорсткості поверхні. Це свідчить про певну чутливість композитів до агресивних середовищ, що імітують вплив людського поту, і вказує на можливу обмежену стабільність таких сенсорів у реальних умовах експлуатації, тому такі сенсори потребують додаткового гідрофобного просочення.

5.6 Біорозкладність сенсорів вигину на основі композитів з наноцелюлози, полівінілового спирту та заліза, орієнтованого магнітним полем

Для тесту деградації було використано 3 групи композитних плівок (рис. 5.9): рівномірно розподілені залізні частинки в різних полімерних матрицях (чиста наноцелюлоза (Fe-NC) та наноцелюлоза/PVA (Fe-NC-PVA)) та магнітоорієнтовані залізні частинки в смужці наноцелюлоза/PVA (Fe-NC-PVA). Було встановлено, що плівки композиту Fe-NC втратили 50% своєї маси протягом 1 місяця, а протягом наступних двох тижнів вони повністю деградували. На відміну від цього, композит

Fe-NC-PVA з рівномірно розподіленими частинками Fe збільшив свою масу на 20% протягом 2 місяців. Це можна пояснити тим, що PVA, як зв'язуючий агент, перешкоджає фрагментації зразків, тоді як частинки Fe окислюються в зволоженому ґрунті, утворюючи Fe_2O_3 . Протягом наступних двох тижнів відбулося зменшення маси на 6%, що вказує на повне окислення залізних частинок і початок втрати маси через фрагментацію матеріалу. Було встановлено, що композити Fe-NC-PVA з магнітно орієнтованими частинками Fe показали збільшення маси на початку тестування (на 17% і 26% для вмісту Fe 0,125 і 0,5 г відповідно).

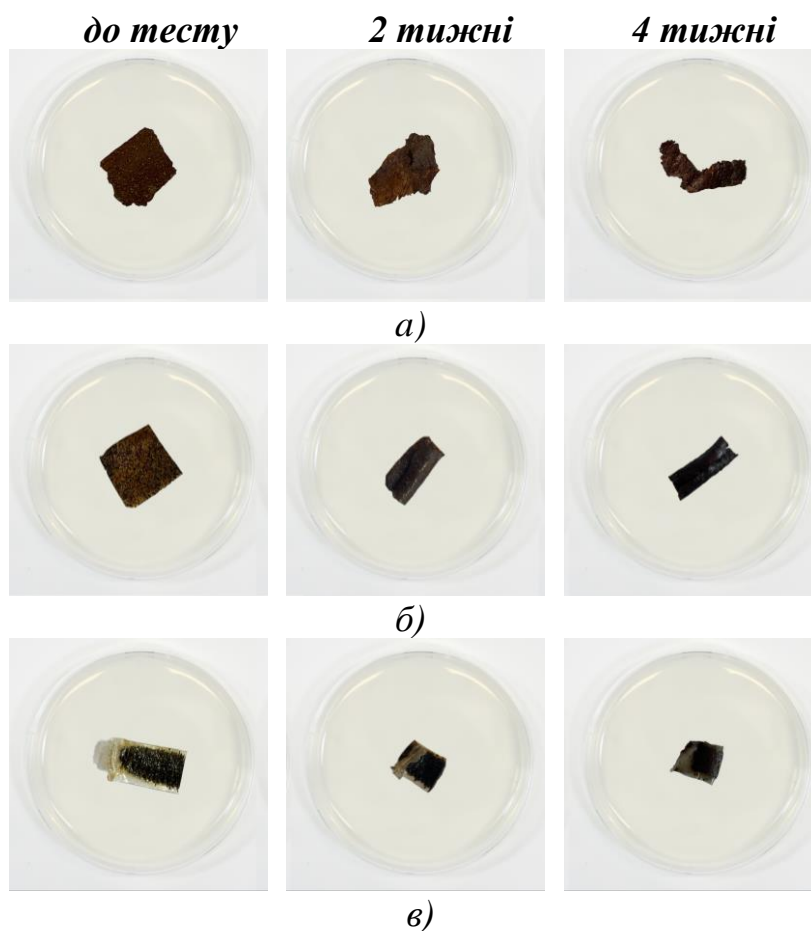


Рисунок 5.10 – Зображення композитів під час тесту на деградацію: композит Fe-NC (а), композит Fe-NC-PVA з рівномірно розподіленими частинками Fe (б), композити Fe-NC-PVA з магнітоорієнтованими частинками Fe (в)

Це також можна пояснити окисненням частинок Fe у зволоженому ґрунті з утворенням Fe_2O_3 . Проте матеріал з меншим вмістом Fe припинив набирати масу

після місяця тестування, тоді як зразок з вищим вмістом Fe продовжував набирати масу до 4-го місяця тестування. Це пов'язано з тим, що через вищий вміст заліза в зразку процес окислення триває довше.

Отже, можна зробити такі висновки про особливості біодеградації отриманих композитів: додавання PVA до композиту уповільнює процес біодеградації; вид розподілу Fe в полімерній матриці (рівномірно розподілений по матеріалу або магнітно орієнтований в стрічці) а також значення вмісту заліза в зразку Fe-NC-PVA впливають на швидкість втрати маси. Послідовність деградації таких композитів є наступною: збільшення маси через утворення Fe_2O_3 - досягнення плато через припинення процесу окислення - втрата маси через фрагментацію.

Висновки до розділу 5

Було успішно отримано новий біорозкладний провідний композитний матеріал на основі наноцелюлози, полівінілового спирту та заліза, орієнтованого магнітним полем, для використання в сенсорах на згин. Результати досліджень показали, що рекомендований вміст заліза в композиті, з точки зору механічної міцності та електропровідності, варіюється від 0,13 до 0,25 г. Дані сенсори мають низький номінальний опір, порівняно високу механічну міцність, а також достатньо високий КТЧ. Встановлено, що для реєстрації рухів малої амплітуди доцільно використовувати композит із вмістом заліза 0,25 г, тоді як для рухів великої амплітуди краще підходить вміст заліза 0,13 г. Використання таких композитів у сенсорних пристроях дозволяє моніторити рухову активність людини верхніми та нижніми кінцівками, включаючи згинання-розгинання пальця, зап'ястя, ліктя, коліна, а також стискання-розтискання кулака, дотик пальцем, присідання, сидання на стілець і ходьбу. Запропонована технологія виготовлення планарних сенсорів на згин не передбачає складних і дорогих процесів і дозволяє повністю біорозкладати пристрої в навколишньому середовищі, відкриваючи широкі перспективи для застосування в носимій та одноразовій електроніці для медицини та спортивних технологій.

ОСНОВНІ НАУКОВІ ТА ПРАКТИЧНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

В даній роботі розроблено гнучкі сенсори вигину на основі наноцелюлози та її композитів для біомедичних застосувань. Отримані такі основні результати:

1. Вперше, отримано гнучкі сенсори вигину на основі плівок з наноцелюлози та полівінілового спирту в якості підкладки та металевих плівок в якості чутливого елементу, а також встановлено вплив їх морфології та хімічного складу на параметри сенсорів вигину. Встановлено, що додавання PVA до складу NC значно покращило його механічні властивості, а саме: міцність на розрив до 66 МПа та лінійне подовження до 22,5 мм. Таким чином, застосування композитів NC-PVA дозволяє досягти підвищеної міцності та еластичності сенсорів вигину, що важливо для медичних застосувань. Було встановлено, що на чутливість сенсорів до деформації впливають як шорсткість підкладки, так і пластичність матеріалу, тому значення КТЧ композитів NC-PVA вище порівняно з чистою NC та чистим PVA. Максимальне значення КТЧ спостерігалось при вмісті PVA в композиті на рівні 50% (7.52). Вища шорсткість підкладки призводить до збільшення чутливості, оскільки викликає більше подовження тензорезистора при вигині зразків. Встановлено вплив конфігурації металевого чутливого елементу на КТЧ сенсорів. Максимальний КТЧ сенсора спостерігається для П-подібної форми чутливого елементу (16). Таким чином, розроблено сенсори вигину на основі композитів наноцелюлози та полівінілового спирту в якості підкладки та металевих плівок в якості чутливого елементу, що характеризувалися коефіцієнтом тензочутливості на рівні 16, а також підвищеною пластичністю та біорозкладністю, що є кращим за світові аналоги.

2. Для спрощення технології виготовлення вперше створено гнучкі сенсори вигину на основі провідних композитів з наноцелюлози, полівінілового спирту та графіту в якості підкладки і чутливого елементу одночасно, а також встановлено вплив морфології та хімічного складу на параметри сенсорів вигину. Встановлено, що оптимальний вміст графіту в композиті з точки зору механічної міцності та

електричної провідності становить від 50% до 85%, але вміст графіту 85% є найбільш сприятливим з точки зору п'езорезистивний і біорозкладних властивостей. Таким чином, розроблено сенсори вигину на основі наноцелюлози, полівінілового спирту та графіту в якості підкладки і чутливого елементу одночасно з коефіцієнтом тензочутливості на рівні 0.05. Запропонована технологія виготовлення планарних сенсорів вигину на основі композитів з наноцелюлози не містить складних і дорогих методик і дозволяє отриманим пристроям бути повністю біорозкладними в навколишньому середовищі.

3. Для покращення механічних та тензочутливих характеристик сенсорів вигину на основі провідних композитів вперше створено гнучкі сенсори вигину на основі провідних композитів з наноцелюлози, полівінілового спирту та заліза в якості підкладки і чутливого елементу одночасно, а також встановлено вплив морфології та хімічного складу на параметри сенсорів вигину. Встановлено, що оптимальний вміст заліза в композиті, з точки зору механічної міцності та електропровідності, варіюється від 0,13 до 0,25 г. Дані сенсори мають низький номінальний опір, порівняно високу механічну міцність, а також достатньо високий КТЧ. Таким чином, створено композит на основі наноцелюлози, полівінілового спирту і заліза в якості підкладки і чутливого елементу одночасно та гнучкі сенсори на їх основі з коефіцієнтом тензочутливості 3.7, що є на рівні зі світовими аналогами. Це дозволило зменшити кількість технологічних операцій виготовлення гнучких сенсорів та забезпечити повну біорозкладність таким приладам, відкриваючи широкі перспективи для застосування в носимій та одноразовій електроніці для медицини та спортивних технологій.

У роботі показана можливість використання отриманих сенсорів на основі наноцелюлози та її композитів для аналізу рухової та м'язової активності людини (рух верхніми та нижніми кінцівками, включаючи згинання-розгинання пальця, зап'ястя, ліктя, коліна, а також стискання-розтискання кулака, дотик пальцем, присідання, сидання на стілець і ходьбу, а також рух м'язів на обличчі, розпізнавання звукових сигналів та літер на письмі).

СПИСОК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

[1] D. N. Perkins, M. N. Brune Drisse, T. Nxele, and P. D. Sly, "E-waste: A global hazard," *Ann. Glob. Heal.*, vol. 80, no. 4, pp. 286–295, 2014, doi: 10.1016/j.aogh.2014.10.001.

[2] V. A. Lapshuda, Ya. O. Linevych, M. H. Dusheiko, V. M. Koval, i V. A. Barbash, "Capacitive moisture sensors based on nanocellulose films for biodegradable electronics", *Microsystems, Electronics and Acoustics*, no. 27, no. 1, 2022, p. 255990–1- 255990–8, doi: 10.20535/2523-4455.me.255990.

[3] B. P. Frank *et al.*, "Biodegradation of Functionalized Nanocellulose," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 55, no. 15, pp. 10744–10757, 2021, doi: 10.1021/acs.est.0c07253.

[4] R. J. Moon, A. Martini, J. Nairn, J. Simonsen, J. Youngblood, "Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites," *Chemical Society Reviews*, vol. 40, no. 7, pp. 3941-3994, 2011. DOI: 10.1039/c0cs00108b

[5] D. Klemm, F. Kramer, S. Moritz, T. Lindström, M. Ankerfors, D. Gray, A. Dorris, "Nanocelluloses: A new family of nature-based materials," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 50, no. 24, pp. 5438-5466, 2011. DOI: 10.1002/anie.201001273

[6] Y. Habibi, L. A. Lucia, O. J. Rojas, "Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications," *Chemical Reviews*, vol. 110, no. 6, pp. 3479-3500, 2010. DOI: 10.1021/cr900339w

[7] S. Dong, M. Roman, "Fluorescently labeled cellulose nanocrystals for bioimaging applications," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 129, no. 45, pp. 13810-13811, 2007. DOI: 10.1021/ja077794b

[8] W. Czaja, A. Krystynowicz, S. Bielecki, R. M. Brown, "Microbial cellulose—the natural power to heal wounds," *Biomaterials*, vol. 27, no. 2, pp. 145-151, 2006. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2005.06.036

[9] B. B. Kassie, T. M. Daget, i D. F. Tassew, "Synthesis, functionalization, and commercial application of cellulose-based nanomaterials", *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2024.134990.

[10] N. Lin, A. Dufresne, "Nanocellulose in biomedicine: Current status and future prospect," *European Polymer Journal*, vol. 59, pp. 302-325, 2014. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2014.07.025

[11] S. Beck-Candanedo, M. Roman, D. G. Gray, "Effect of reaction conditions on the properties and behavior of wood cellulose nanocrystal suspensions," *Biomacromolecules*, vol. 6, no. 2, pp. 1048-1054, 2005. DOI: 10.1021/bm049300p

[12] R. Reshmy, E. Philip, A. Madhavan, A. K. B., P. Binod, A. Pugazhendhi, M. K. Awasthi, E. Gnansounou, A. Pandey, i R. Sindhu, "Promising eco-friendly biomaterials for future biomedicine: Cleaner production and applications of nanocellulose", *Environmental Technology & Innovation*, vol. 101855, 2021, doi: 10.1016/j.eti.2021.101855.

[13] P. Gatenholm, D. Klemm, "Bacterial nanocellulose as a renewable material for biomedical applications," *MRS Bulletin*, vol. 35, no. 3, pp. 208-213, 2010. DOI: 10.1557/mrs2010.653

[14] C. Wan, L. Zhang, K.-T. Yong, J. Li, i Y. Wu, "Recent progress in flexible nanocellulosic structures for wearable piezoresistive strain sensors", *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 10, no. 3, pp. 1002-1018, 2022, doi: 10.1039/D1TC02360H.

[15] J. Shu, R. Yang, Y. Chang, X. Guo, X. Yang, "A flexible metal thin film strain sensor with micro/nano structure for large deformation and high sensitivity strain measurement," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 879, p. 160466, 2021, <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2021.160466>

[16] F. Ji, Z. Sun, T. Hang, et al., "Flexible piezoresistive pressure sensors based on nanocellulose aerogels for human motion monitoring: A review," *Composites*

Communications, vol. 35, p. 101351, 2022,
<https://doi.org/10.1016/J.COCO.2022.101351>

[17] B. Prasad, I.M. Alarifi, F.S. Gill, V. Rathi, V. Panwar, "Development of conductive thin films as piezoresistive strain sensor," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 276, p. 125371, 2022,
<https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2021.125371>

[18] M.M. Langari, M. Nikzad, J. Labidi, "Nanocellulose-based sensors in medical/clinical applications: The state-of-the-art review," *Carbohydrate Polymers*, vol. 304, p. 120509, 2023, <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2022.120509>

[19] R. Yang, Z. Tu, X. Chen, X. Wu, "Highly stretchable, robust, sensitive and wearable strain sensors based on mesh-structured conductive hydrogels," *Chemical Engineering Journal*, vol. 480, p. 148228, 2024,
<https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2023.148228>

[20] Z. Candan *et al.*, "Nanocellulose: Sustainable biomaterial for developing novel adhesives and composites," *Ind. Appl. Nanocellulose Its Nanocomposites*, pp. 49–137, Jan. 2022, doi: 10.1016/B978-0-323-89909-3.00015-8.

[21] L. Huang, Y. Yang, P. Ti, G. Su, and Q. Yuan, "Graphene oxide quantum dots attached on wood-derived nanocellulose to fabricate a highly sensitive humidity sensor," *Carbohydr. Polym.*, vol. 288, p. 119312, Jul. 2022, doi: 10.1016/J.CARBPOL.2022.119312.

[22] M. M. Langari, M. M. Antxustegi, and J. Labidi, "Nanocellulose-based sensing platforms for heavy metal ions detection: A comprehensive review," *Chemosphere*, vol. 302, p. 134823, Sep. 2022, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2022.134823.

[23] M. S. M. Misenan, Z. N. Akhlisah, A. H. Shaffie, M. A. M. Saad, and M. N. F. Norrrahim, "Nanocellulose in sensors," *Ind. Appl. Nanocellulose Its Nanocomposites*, pp. 213–243, Jan. 2022, doi: 10.1016/B978-0-323-89909-3.00005-5.

[24] A. Horta-Velázquez and E. Morales-Narváez, “Nanocellulose in wearable sensors,” *Green Anal. Chem.*, vol. 1, p. 100009, Apr. 2022, doi: 10.1016/J.GREEAC.2022.100009.

[25] Y. Wu *et al.*, “Using TEMPO-oxidized-nanocellulose stabilized carbon nanotubes to make pigskin hydrogel conductive as flexible sensor and supercapacitor electrode: Inspired from a Chinese cuisine,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 196, no. January, p. 108226, 2020, doi: 10.1016/j.compscitech.2020.108226.

[26] A. Maekawa, M. Noda, M. Shintani, and M. Suzuki, “Influential factors for noncontact measurement method of vibration stress using multiple laser displacement sensors,” *Opt. Lasers Eng.*, vol. 151, p. 106942, Apr. 2022, doi: 10.1016/J.OPTLASENG.2021.106942.

[27] E. Copertaro, “Assessment of resistive strain gauges measurement performances in experimental modal analysis and their application to the diagnostics of abrasive waterjet cutting machinery,” *Measurement*, vol. 188, p. 110626, Jan. 2022, doi: 10.1016/J.MEASUREMENT.2021.110626.

[28] Z. Ma, H. Li, X. Jing, Y. Liu, and H. Y. Mi, “Recent advancements in self-healing composite elastomers for flexible strain sensors: Materials, healing systems, and features,” *Sensors Actuators A Phys.*, vol. 329, p. 112800, Oct. 2021, doi: 10.1016/J.SNA.2021.112800.

[29] A. O. Найдьонов, В. М. Коваль, “Сенсори на основі наноцелюлози для біорозкладної, гнучкої, одноразової і носимої електроніки”, *Наукові вісти КИИ*, № 4, 2022. DOI: 10.20535/KPISN.2022.1-2.262072

[30] J. C. Costa, F. Spina, P. Lugoda, L. Garcia-Garcia, D. Roggen, and N. Münzenrieder, “Flexible Sensors—From Materials to Applications,” *Technologies*, vol. 7, no. 2, p. 35, 2019, doi: 10.3390/technologies7020035.

[31] L. Donaldson, “Smart tattoo: Electronic materials,” *Mater. Today*, vol. 14, no. 10, p. 461, Oct. 2011, doi: 10.1016/S1369-7021(11)70208-5.

[32] L. Gao, C. Zhu, L. Li, C. Zhang, J. Liu, H.-D. Yu, W. Huang, "All paper-based flexible and wearable piezoresistive pressure sensor," *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019. DOI: 10.1021/acsami.9b07465

[33] J. Han *et al.*, “Nanocellulose-templated assembly of polyaniline in natural rubber-based hybrid elastomers toward flexible electronic conductors,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 128, pp. 94–107, Feb. 2019, doi: 10.1016/J.INDCROP.2018.11.004.

[34] C. Yan *et al.*, “Highly stretchable piezoresistive graphene–nanocellulose nanopaper for strain sensors,” *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 37, pp. 5235–5240, Dec. 2013, doi: 10.1002/adma.201304742.

[35] J. Gan, M. Liu, M. Ye, X. Zeng, M. Long, "Biomass-derived, multifunctional and wave-layered carbon aerogels toward wearable pressure sensors, supercapacitors and triboelectric nanogenerators," *Nano Energy*, vol. 85, 2021, 105973. DOI: [10.1016/j.nanoen.2021.105973](https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.105973).

[36] M. Khalifa, G. Wuzella, H. Lammer, and A. R. Mahendran, “Smart paper from graphene coated cellulose for high-performance humidity and piezoresistive force sensor,” *Synth. Met.*, vol. 266, no. April, p. 116420, 2020, doi: 10.1016/j.synthmet.2020.116420.

[37] Y. Ma *et al.*, “Flexible and highly-sensitive pressure sensor based on controllably oxidized MXene,” *InfoMat*, no. February, pp. 1–12, 2022, doi: 10.1002/inf2.12328.

[38] V. Lapshuda., V. Koval “Flexible and biodegradable sensors: materials, manufacturing technology and devices based on it” *KPI Sci. News.*, №.2, pp 16-27, 2021, doi:10.20535/kpispn.2021.2.229964

[39] A. Kafy, A. Akther, M. I. R. Shishir, H. C. Kim, Y. Yun, and J. Kim, “Cellulose nanocrystal/graphene oxide composite film as humidity sensor,” *Sensors Actuators A Phys.*, vol. 247, pp. 221–226, Aug. 2016, doi: 10.1016/J.SNA.2016.05.045.

[40] S. Karamat, W. Majeed, M. D. Albaqami, M. Sheikh, M. Talha, U. Batool, Z. Imran, S. Khan, i M. Kashif, “High-performance humidity sensors based on reduced graphene oxide sheets decorated with cobalt and iron doped ZnO nanorods”, *Materials Today Communications*, vol. 109742, 2024, doi: 10.1016/j.mtcomm.2024.109742.

[41] X. Meng, J. Yang, Z. Liu, W. Lu, Y. Sun, and Y. Dai, “Non-contact, fibrous cellulose acetate/aluminum flexible electronic-sensor for humidity detecting,” *Compos. Commun.*, vol. 20, p. 100347, Aug. 2020, doi: 10.1016/J.COCO.2020.04.013.

[42] B. Wang, J. Zhou, Z. Wang, S. Mu, R. Wu, and Z. Wang, “Cellulose nanocrystal/plant oil polymer composites with hydrophobicity, humidity-sensitivity, and high wet strength,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 231, p. 115739, Mar. 2020, doi: 10.1016/J.CARBPOL.2019.115739.

[43] V. Koval, V. Barbash, M. Dusheyko, V. Lapshuda, O. Yashchenko, and Y. Yakimenko, “Application of Nanocellulose in Humidity Sensors for Biodegradable Electronics,” *Proc. 2020 IEEE 10th Int. Conf. "Nanomaterials Appl. Prop. N. 2020*, pp. 9–13, 2020, doi: 10.1109/NAP51477.2020.9309598.

[44] P. Zhu *et al.*, “Electrostatic self-assembly enabled flexible paper-based humidity sensor with high sensitivity and superior durability,” *Chem. Eng. J.*, vol. 404, p. 127105, Jan. 2021, doi: 10.1016/J.CEJ.2020.127105.

[45] J. Song, M. Fan, R. Zhang, M. Qu, P. Tang, H. Wang, i Y. Bin, “Highly sensitive humidity sensor based on composite film of partially reduced graphene oxide and bacterial cellulose”, *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 116296, 2024, doi: 10.1016/j.bios.2024.116296.

[46] D. H. Ho, Q. Sun, S. Y. Kim, J. T. Han, D. H. Kim, and J. H. Cho, “Stretchable and Multimodal All Graphene Electronic Skin,” *Adv. Mater.*, vol. 28, no. 13, pp. 2601–2608, 2016, doi: 10.1002/adma.201505739.

[47] H. Tai, S. Wang, Z. Duan, and Y. Jiang, “Evolution of breath analysis based on humidity and gas sensors: Potential and challenges,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 318, p. 128104, Sep. 2020, doi: 10.1016/J.SNB.2020.128104.

[48] R. R. Silva *et al.*, “Microbial nanocellulose adherent to human skin used in electrochemical sensors to detect metal ions and biomarkers in sweat,” *Talanta*, vol. 218, no. January, p. 121153, 2020, doi: 10.1016/j.talanta.2020.121153.

[49] A. S. Santhosh *et al.*, “A multianalyte electrochemical sensor based on cellulose fibers with silver nanoparticles composite as an innovative nano-

framework for the simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and paracetamol,” *Surfaces and Interfaces*, vol. 26, p. 101377, Oct. 2021, doi: 10.1016/J.SURFIN.2021.101377.

[50] K. Neubauerova, M. C. C. G. Carneiro, L. R. Rodrigues, F. T. C. Moreira, and M. G. F. Sales, “Nanocellulose- based biosensor for colorimetric detection of glucose,” *Sens. Bio-Sensing Res.*, vol. 29, no. July, p. 100368, 2020, doi: 10.1016/j.sbsr.2020.100368.

[51] J. Wu, Y. Feng, L. Zhang, and W. Wu, “Nanocellulose-based Surface-enhanced Raman spectroscopy sensor for highly sensitive detection of TNT,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 248, no. July, p. 116766, 2020, doi: 10.1016/j.carbpol.2020.116766.

[52] C. Ruiz-Palomero, M. L. Soriano, and M. Valcárcel, “Gels based on nanocellulose with photosensitive ruthenium bipyridine moieties as sensors for silver nanoparticles in real samples,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 229, pp. 31–37, Jun. 2016, doi: 10.1016/J.SNB.2016.01.098.

[53] F. Hu, Y. Li, Y. Zhang, Y. Li, H. Li, and S. Ai, “Flexible AgNCs/NCFs film for colorimetric and SERS dual-mode ultrasensitive detection of mercury ions (II),” *Vib. Spectrosc.*, vol. 118, p. 103342, Jan. 2022, doi: 10.1016/J.VIBSPEC.2022.103342.

[54] S. Ben Haj Fraj, A. Ferlazzo, J. El Haskouri, G. Neri, i M. H. V. Baouab, “New fluorescent Schiff base modified nanocellulose-based chemosensors for the selective detection of Fe^{3+} , Zn^{2+} and Cu^{2+} in semi-aqueous media and application in seawater sample”, *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 127762, 2023, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2023.127762.

[55] R. Song, Q. Zhang, Y. Chu, L. Zhang, H. Dai, and W. Wu, “Fluorescent cellulose nanocrystals for the detection of lead ions in complete aqueous solution,” *Cellulose*, vol. 26, no. 18, pp. 9553–9565, 2019, doi: 10.1007/s10570-019-02760-y.

[56] P. Lv *et al.*, “Self-assembly of nitrogen-doped carbon dots anchored on bacterial cellulose and their application in iron ion detection,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 172, pp. 93–101, Sep. 2017, doi: 10.1016/J.CARBPOL.2017.04.086.

[57] K. Zinoubi, H. Majdoub, H. Barhoumi, S. Boufi, and N. Jaffrezic-Renault, “Determination of trace heavy metal ions by anodic stripping voltammetry using nanofibrillated cellulose modified electrode,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 799, pp. 70–77, Aug. 2017, doi: 10.1016/J.JELECHEM.2017.05.039.

[58] Y. Yue, J. Gu, J. Han, Q. Wu, and J. Jiang, “Effects of cellulose/salicylaldehyde thiosemicarbazone complexes on PVA based hydrogels: Portable, reusable, and high-precision luminescence sensing of Cu²⁺,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 401, p. 123798, Jan. 2021, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2020.123798.

[59] W. M. E. M. M. Daniyal, Y. W. Fen, J. Abdullah, A. R. Sadrolhosseini, S. Saleviter, and N. A. S. Omar, “Label-free optical spectroscopy for characterizing binding properties of highly sensitive nanocrystalline cellulose-graphene oxide based nanocomposite towards nickel ion,” *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 212, pp. 25–31, Apr. 2019, doi: 10.1016/J.SAA.2018.12.031.

[60] X. Luo, H. Cheng, K. Chen, L. Gu, S. Liu, i X. Wu, “Multi-walled carbon nanotube-enhanced polyurethane composite materials and the application in high-performance 3D printed flexible strain sensors”, *Composites Science and Technology*, vol. 110818, 2024, doi: 10.1016/j.compscitech.2024.110818.

[61] Chiteme, C., & McLachlan, D. S. (2006). "Percolation Thresholds and Critical Exponents of Discontinuous Carbon Fiber Epoxy Resin Composites." *Physical Review B*, 74(4), 045126

[62] А.О. Найдьонов, М.Г. Душейко, В.М. Коваль, і В.А. Барбаш, Я.О. Ліневич. “Аналіз формування тонких металевих плівок на поверхні біо- та штучних полімерів для сенсорів вигину,” *Перспективні технології та прилади*, Т. 24, С. 76–84, Квіт. 2024, doi: 10.36910/6775-2313-5352-2024-24-12.

[63] K. Gulabivala, I. Azam, S. Mahdavi-Izadi, G. Palmer, G. Georgiou, J. C. Knowles, і Y.-L. Ng, “Effect of root canal irrigant (sodium hypochlorite &

saline) delivery at different temperatures and durations on pre-load and cyclic-loading surface-strain of anatomically different premolars”, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, vol. 104640, 2021, doi: 10.1016/j.jmbbm.2021.104640.

[64] А.О. Найдьонов, М.Г. Душейко, В.М. Коваль, і В.А. Барбаш, “Сенсори вигину на основі наноцелюлози з модифікованою гідрофобною поверхнею,” *Перспективні технології та прилади*, Т. 21, С. 76–83, Груд. 2022, doi: 10.36910/6775-2313-5352-2022-21-11.

[65] A. Naidonov, V. Koval, V. Barbash, M. Dusheiko V. Lapshuda, O. Yashchenko, Nickel-based Piezoresistive Sensors Obtained on Flexible Nanocellulose Substrate, *IEEE International Conference on "Nanomaterials: Applications & Properties" (NAP-2021)*. Conference Proceedings, 5-11 September, 2021. – Odesa, Ukraine. – pp. 1-5 DOI:10.1109/NAP51885.2021.9568610

[66] A. C. Siegel, S. T. Phillips, M. D. Dickey, N. Lu, Z. Suo, і G. M. Whitesides, “Foldable printed circuit boards on paper substrates”, *Advanced Functional Materials*, vol. 20, no. 1, pp. 28–35, 2010, doi: 10.1002/ADFM.200901363

[67] L. Toth, “A model of substrate surface roughness effect on the electrical properties of thin films”, *Vacuum*, vol. 37, no. 1–2, pp. 103–106, 1987, doi: 10.1016/0042-207X(87)90094-7.

[68] D. D. Gebhart, A. Krapf, C. Gammer, B. Merle, і M. J. Cordill, “Linking through-thickness cracks in metallic thin films to in-situ electrical resistance peak broadening”, *Scripta Materialia*, vol. 212, p. 114550, 2022, doi: 10.1016/J.SCRIPTAMAT.2022.114550.

[69] A. Naidonov, V. Koval, V. Barbash, M. Dusheiko, O. Yashchenko and O. Yakymenko, "Nanocellulose-Based Biodegradable Bend Sensors," *2022 IEEE 41st International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO)*, Kyiv, Ukraine, 2022, pp. 292-297, DOI: 10.1109/ELNANO54667.2022.9927070.

[70] А.О. Найдьонов, М.Г. Душейко, В.М. Коваль, і В.А. Барбаш, “Вплив матеріалу підкладки на характеристики сенсорів вигину для носимої

електроніки,” *Перспективні технології та прилади*, Т. 22, С. 101–107, Серп. 2023, doi: 10.36910/6775-2313-5352-2023-22-15.

[71] А.О. Найдъонов, М.Г. Душейко, В.М. Коваль, і В.А. Барбаш, О. В. Яценко, “Bend sensors based on nanocellulose and polyvinyl alcohol bionanocomposites for wearable electronics,” *Science and Innovation*, Т. 20, С. 71–82, трав. 2024, doi: 10.15407/scine20.05.071.

[72] А.О. Найдъонов, М.Г. Душейко, В.М. Коваль, і В.А. Барбаш, О. В. Яценко, “Сенсори вигину на основі наноцелюлозовмісних композитів: вплив конфігурації тензорезистора,” *Вісті вищих учбових закладів. Радіоелектроніка*, Т. 66, С. 621–628, жовт. 2024, doi: 10.20535/S0021347023090042.

[73] А.О. Найдъонов, М.Г. Душейко, В.М. Коваль, і В.А. Барбаш, “Одноразові носимі сенсори на основі наноцелюлози для біомедичних застосувань,” *Мікросистеми, Електроніка та Акустика*, Т. 27, №. 3, С. 264043–1, Груд. 2022, doi: 10.20535/2523-4455.me.264043.

[74] A. Naidonov, V. Koval, V. Barbash, M. Dusheiko, O. Yashchenko and O. Yakymenko, "Disposable Bend Sensors Based on Nanocellulose Composites for Muscle Activity Monitoring," *2024 IEEE 42st International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO)*, Kyiv, Ukraine, 2024, pp. 270-275, DOI: 10.1109/ELNANO63394.2024.10756892.

[75] P. A. Raymundo-Pereira, N. O. Gomes, S. A. S. Machado, і O. N. Oliveira Jr., “Wearable glove-embedded sensors for therapeutic drug monitoring in sweat for personalized medicine”, *Chemical Engineering Journal*, vol. 435, p. 135047, 2022, doi: 10.1016/j.cej.2022.135047.

[76] Y. Linevych, V. Koval, M. Dusheiko, і M. Lakyda, “Humidity Diode Sensors Based on 1D Nanosized Silicon Structures”, *Science and Innovation*, vol. 20, pp. 67–81, 2024, doi: 10.15407/scine20.03.067.

[77] F. Zheng, H.-Y. Jiang, X.-T. Yang, J.-H. Guo, L. Sun, Y.-Y. Guo, H. Xu, і M.-S. Yao, “Reviews of wearable healthcare systems based on flexible gas

sensors”, *Chemical Engineering Journal*, vol. 490, p. 151874, 2024, doi: 10.1016/j.cej.2024.151874.

[78] B. Zhou, M. Sundholm, J. Cheng, H. Cruz, i P. Lukowicz, “Measuring muscle activities during gym exercises with textile pressure mapping sensors”, *Pervasive and Mobile Computing*, vol. 38, pp. 331–345, 2017, doi: 10.1016/j.pmcj.2016.08.015.

[79] P. Li, Z. Ling, X. Liu, L. Bai, W. Wang, H. Chen, H. Yang, L. Yang, i D. Wei, “Nanocomposite hydrogels flexible sensors with functional cellulose nanocrystals for monitoring human motion and lactate in sweat”, *Chemical Engineering Journal*, vol. 466, p. 143306, 2023, doi: 10.1016/j.cej.2023.143306.

[80] M. N. Victorino, X. Jiang, i C. Menon, “Chapter 7 - Wearable Technologies and Force Myography for Healthcare”, in *Wearable Technology in Medicine and Health Care*, ed. R. K.-Y. Tong, Academic Press, pp. 135–152, 2018, doi: 10.1016/B978-0-12-811810-8.00007-5.

[81] C. Ballester, V. Muñoz, D. Copaci, L. Moreno, i D. Blanco, “Design of a soft sensor based on silver-coated polyamide threads and stress-strain modeling via Gaussian processes”, *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 367, p. 115058, 2024, doi: 10.1016/j.sna.2024.115058.

[82] L. Huang, X. Huang, X. Bu, S. Wang, i P. Zhang, “Flexible strain sensor based on PU film with three-dimensional porous network”, *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 359, p. 114508, 2023, doi: 10.1016/j.sna.2023.114508.

[83] C. Buggisch, D. Gibhardt, N. Felmet, Y. Tetzner, i B. Fiedler, “Strain sensing in KTRP via fully integrated carbon nanotube epoxy film sensors”, *Composites Part C: Open Access*, vol. 6, p. 100191, 2021, doi: 10.1016/j.jcomc.2021.100191.

[84] V. A. Barbash i O. V. Yashchenko, “Preparation, Properties and Use of Nanocellulose from Non-Wood Plant Materials”, in *Novel Nanomaterials*, ed. K. Krishnamoorthy, pp. 61–83, IntechOpen, London, 2021, doi: 10.5772/intechopen.94272.

[85] Y. Liu, X. Xu, M. Gao, Y. Guo, T. Xu, H. Jiang, Z. Zhang, X. Ji, i C. Si, “Nanocellulose-based functional materials for physical, chemical, and biological sensing: A review of materials, properties, and perspectives”, *Industrial Crops and Products*, vol. 212, p. 118326, 2024, doi: 10.1016/j.indcrop.2024.118326.

[86] X. Li, S. Xiao, Y. Lao, D. Li, Q. Wei, L. Ye, i S. Lu, “A nanocellulose-based flexible multilayer sensor with high sensitivity to humidity and strain response for detecting human motion and respiration”, *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2024.131004.

[87] Z. Tian, Y. Li, S. Li, V. Sirivivatnanon, i J. Ji, “Influence of particle morphology and concentration on the piezoresistivity of cement-based sensors with magneto-aligned nickel fillers”, *Measurement*, vol. 183, p. 110194, 2021, doi: 10.1016/j.measurement.2021.110194.

[88] F. Ji, Z. Sun, T. Hang, J. Zheng, X. Li, G. Duan, C. Zhang, i Y. Chen, “Flexible piezoresistive pressure sensors based on nanocellulose aerogels for human motion monitoring: A Review”, *Composites Communications*, vol. 35, p. 101351, 2022, doi: 10.1016/j.coco.2022.101351.

[89] A. Naidonov, V. Koval, V. Barbash, M. Dusheiko, “Conductive nanocellulose-polivynil alcohol-graphite composite for human muscular activity monitoring.”, *Journal of Electrical and Electronics Engineering*, p. 29 –34, Dec. 2024

[90] G. Smanhotto Malvessi, T. Dannehl Hoppe, E. Zapp, and D. Brondani, “Lab-made screen-printed electrode with conductive ink based on carbon nanomaterials for simultaneous electrochemical analysis of bisphenol A, catechol, and 4-nitrophenol,” *Measurement*, vol. 231, p. 114601, 2024, doi: 10.1016/j.measurement.2024.114601.

[91] X. Ji, Y. Ge, M. Li, L. Wang, and S. Liu, “Preparation of carbon fiber conductive concrete and study on its mechanical and heating properties,” *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 27, pp. 3029–3040, 2023, doi: 10.1016/j.jmrt.2023.10.118.

[92] J. Zhou, P. Guo, C. Yan, R. Chen, L. Cui, W. Yang, J. Wei, and A. Wang, “High-performance amorphous carbon/PDMS flexible strain sensors by introducing low interfacial mismatch,” *Diamond and Related Materials*, vol. 139, p. 110272, 2023, doi: 10.1016/j.diamond.2023.110272.

[93] V. Lapshuda, V. Koval, V. Barbash, M. Dusheiko, O. Yaschenko, and O. Yakymenko, “Nanocellulose-Based Composites for Flexible and Biodegradable Humidity Sensors for Breath Monitoring,” *IEEE Sensors Letters*, vol. 7, pp. 1–4, 2023, doi: 10.1109/LSENS.2023.3311669.

[94] R. Liu, J. Chen, Z. Luo, X. Zhang, W. Chen, and Z. Niu, “Stretchable, self-adhesive, conductive, anti-freezing sodium polyacrylate-based composite hydrogels for wearable flexible strain sensors,” *Reactive and Functional Polymers*, vol. 172, p. 105197, 2022, doi: 10.1016/j.reactfunctpolym.2022.105197.

[95] A. del Bosque, X. F. Sánchez–Romate, D. Patrizi, J. S. del Río Sáez, D.-Y. Wang, M. Sánchez, and A. Ureña, “Ultrasensitive flexible strain sensors based on graphene nanoplatelets doped poly(ethylene glycol) diglycidyl ether: Mask breathing monitoring for the Internet of Things,” *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 358, p. 114448, 2023, doi: 10.1016/j.sna.2023.114448.

[96] V. Barbash, O. Yashchenko, A. Gondovska, and I. Deykun, “Preparation and characterization of nanocellulose obtained by TEMPO-mediated oxidation of organosolv pulp from reed stalks,” *Applied Nanoscience*, pp. 835–848, 2021, doi: 10.1007/s13204-021-01749-z.

[97] E. Inci, G. Topcu, and M. M. Demir, “Colloidal films of SiO₂ in elastomeric polyacrylates by photopolymerization: A strain sensor application,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 305, p. 127452, 2020, doi: 10.1016/j.snb.2019.127452.

[98] X. Wang, Y. Tang, S. Cheng, Q. Gao, Y. Yuan, A. Li, and S. Guan, “PDMS-based conductive elastomeric composite with 3D reduced graphene oxide conductive network for flexible strain sensor,” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 161, p. 107113, 2022, doi: 10.1016/j.compositesa.2022.107113.

[99] S. Yan, J. Sun, Y. Yuan, X. Tian, Z. Zhan, J. Jin, W. Wu, and K. Ayikanbaier, “A self-healing polypyrrole/oxidized natural rubber conductive composite as a building block for highly sensitive strain sensors,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 683, p. 133043, 2024, doi: 10.1016/j.colsurfa.2023.133043.

[100] F. Orozco, A. Salvatore, A. Sakulmankongsuk, D. R. Gomes, Y. Pei, E. Araya-Hermosilla, A. Pucci, I. Moreno-Villoslada, F. Picchioni, and R. K. Bose, “Electroactive performance and cost evaluation of carbon nanotubes and carbon black as conductive fillers in self-healing shape memory polymers and other composites,” *Polymer*, vol. 260, p. 125365, 2022, doi: 10.1016/j.polymer.2022.125365.

[101] P. Heidarian and A. Z. Kouzani, “A self-healing magneto-responsive nanocellulose ferrogel and flexible soft strain sensor,” *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 233, p. 123822, 2023, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2023.123822.

[102] Z. Wang, M. Zhu, J. Li, C. Hu, J. Li, R. Xiong, and C. Huang, “Nanocellulose-based hydrogel for flexible sensors: Current progress and future perspective,” *Nano Energy*, p. 109974, 2024, doi: 10.1016/j.nanoen.2024.109974.

[103] X. Li, S. Xiao, Y. Lao, D. Li, Q. Wei, L. Ye, and S. Lu, “A nanocellulose-based flexible multilayer sensor with high sensitivity to humidity and strain response for detecting human motion and respiration,” *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 266, p. 131004, 2024, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2024.131004.

[104] A. Naidonov, V. Koval, V. Barbash, and M. Dusheiko, “Magnetic Field Oriented Nanocellulose-Based Composite for Human Motion Monitoring,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, DOI: [DOI needed].

ДОДАТОК А Список публікацій здобувача за темою дисертації

Праці, в яких опубліковано основні результати дисертації:

[1] **А.О. Найдьонов**, М.Г. Душейко, В.М. Коваль, і В.А. Барбаш, “Одноразові носимі сенсори на основі наноцелюлози для біомедичних застосувань,” *Мікросистеми, Електроніка та Акустика*, Т. 27, №. 3, С. 264043–1, Груд. 2022, doi: 10.20535/2523-4455.me.264043. *(Стаття у періодичному науковому фаховому виданні категорії Б).*

Особистий внесок здобувача: Здобувачем були виконані окремі технологічні операції при виготовленні сенсорів на основі наноцелюлози, проведено вимірювання механічних і електричних характеристик сенсорів. Проведено обговорення результатів та написання статті разом із співавторами.

[2] **А.О. Найдьонов**, М.Г. Душейко, В.М. Коваль, і В.А. Барбаш, “Сенсори вигину на основі наноцелюлози з модифікованою гідрофобною поверхнею,” *Перспективні технології та прилади*, Т. 21, С. 76–83, Груд. 2022, doi: 10.36910/6775-2313-5352-2022-21-11. *(Стаття у періодичному науковому фаховому виданні категорії Б).*

Особистий внесок здобувача: Здобувачем були виконані окремі технологічні операції при виготовленні гнучких сенсорів вигину на основі наноцелюлози, проведено вимірювання механічних і електричних характеристик сенсорів. Здійснено аналіз впливу гідрофобних матеріалів на гідрофільність сенсорів. Проведено обговорення результатів та написання статті разом із співавторами.

[3] **А.О. Найдьонов**, М.Г. Душейко, В.М. Коваль, і В.А. Барбаш, “Вплив матеріалу підкладки на характеристики сенсорів вигину для носимої електроніки,” *Перспективні технології та прилади*, Т. 22, С. 101–107, Серп. 2023, doi: 10.36910/6775-2313-5352-2023-22-15. *(Стаття у періодичному науковому фаховому виданні категорії Б).*

Особистий внесок здобувача: Здобувачем значною мірою були виконані технологічні операції при виготовленні гнучких сенсорів вигину на основі наноцелюлози, проведено вимірювання механічних і електричних характеристик сенсорів. Здійснено аналіз впливу матеріалу підкладки на робочі характеристики приладів. Проведено обговорення результатів та написання статті разом із співавторами.

[4] **А.О. Найдюнов**, М.Г. Душейко, В.М. Коваль, і В.А. Барбаш, Я.О. Ліневич. “Аналіз формування тонких металевих плівок на поверхні біо- та штучних полімерів для сенсорів вигину,” *Перспективні технології та прилади*, Т. 24, С. 76–84, Квіт. 2024, doi: 10.36910/6775-2313-5352-2024-24-12. (*Стаття у періодичному науковому фаховому виданні категорії Б*).

Особистий внесок здобувача: Здобувачем значною мірою були виконані технологічні операції при виготовленні гнучких сенсорів вигину на основі біо- та штучних полімерів, проведено вимірювання механічних і електричних характеристик сенсорів вигину. Здійснено аналіз формування тонких металевих плівок на поверхні біо- та штучних полімерів для сенсорів вигину. Проведено обговорення результатів та написання статті разом із співавторами.

[5] **А.О. Найдюнов**, М.Г. Душейко, В.М. Коваль, і В.А. Барбаш, О. В. Яценко, “Сенсори вигину на основі наноцелюлозовмісних композитів: вплив конфігурації тензорезистора,” *Вісті вищих навчальних закладів. Радіоелектроніка*, Т. 66, С. 621–628, жовт. 2024, doi: 10.20535/S0021347023090042.

(*Стаття у періодичному науковому фаховому виданні категорії А, проіндексованому у базі даних Web of Science Core Collection та Scopus та віднесеному до 4 квартилю (Q4) відповідно до класифікації SCImago Journal and Country Rank*).

Особистий внесок здобувача: Здобувачем значною мірою були виконані технологічні операції при виготовленні гнучких сенсорів вигину на основі композитів NC. Вивчено вплив конфігурації тензорезистора на їх електричні характеристики. Проведено обговорення результатів та написання статті разом із співавторами.

[6] **Naidonov A.**, Dusheiko M., Koval V., Barbash V., Yaschenko O., “Bend sensors based on nanocellulose and polyvinyl alcohol bionanocomposites for wearable electronics,” *Science and Innovation*, vol. 20, p. 71–82, May. 2024, doi: 10.15407/scine20.05.071.

(Стаття у періодичному науковому фаховому виданні категорії А, проіндексованому у базі даних Web of Science Core Collection та Scopus та віднесеному до 3 квартилу (Q3) відповідно до класифікації SCImago Journal and Country Rank).

Особистий внесок здобувача: Здобувачем значною мірою були виконані технологічні операції при виготовленні гнучких сенсорів вигину на основі NC та її композитів, проведено вимірювання механічних, електричних та оптичних характеристик сенсорів, здійснено аналіз впливу складу композитів на електричні характеристики сенсорів вигину. Проведено обговорення результатів та написання статті разом із співавторами.

[7] **A. Naidonov**, V. Koval, V. Barbash, M. Dusheiko, “Conductive nanocellulose-polyvinyl alcohol-graphite composite for human muscular activity monitoring.”, *Journal of Electrical and Electronics Engineering*, p. 29 –34, Dec. 2024 *(Стаття у закордонному виданні, проіндексованому у базі даних Web of Science Core Collection та Scopus та віднесеному до 3 квартилу (Q3) відповідно до класифікації SCImago Journal and Country Rank).*

Особистий внесок здобувача: Здобувачем значною мірою були виконані технологічні операції при виготовленні гнучких сенсорів вигину на основі композиту з NC, PVA та графіту. Проведено вимірювання механічних та електричних характеристик сенсорів, а також здійснено аналіз впливу складу композитів на характеристики сенсорів вигину. Проведено обговорення результатів та написання статті разом із співавторами.

Праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

[1] **A. Naidonov**, V. Koval, V. Barbash, M. Dusheiko V. Lapshuda, O. Yashchenko, Nickel-based Piezoresistive Sensors Obtained on Flexible Nanocellulose Substrate, *IEEE International Conference on "Nanomaterials: Applications &*

Properties" (NAP-2021). Conference Proceedings, 5-11 September, 2021. – Odesa, Ukraine. – pp. 1-5 DOI:10.1109/NAP51885.2021.9568610

Особистий внесок здобувача: Здобувачем проведено вимірювання механічних і електричних характеристик сенсорів вигину та обговорено основні результати вимірів із співавторами.

[2] **A. Naidonov**, V. Koval, V. Barbash, M. Dusheiko, O. Yashchenko and O. Yakymenko, "Nanocellulose-Based Biodegradable Bend Sensors," *2022 IEEE 41st International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO)*, Kyiv, Ukraine, 2022, pp. 292-297, DOI: 10.1109/ELNANO54667.2022.9927070.

Особистий внесок здобувача: Здобувачем проведено вимірювання механічних, електричних та оптичних характеристик сенсорів вигину. Підготовлені тези та доповідь на конференцію. Здійснено виступ на конференції.

[3] **A. Naidonov**, V. Koval, V. Barbash, M. Dusheiko, O. Yashchenko and O. Yakymenko, "Disposable Bend Sensors Based on Nanocellulose Composites for Muscle Activity Monitoring," *2024 IEEE 42st International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO)*, Kyiv, Ukraine, 2024, pp. 270-275, DOI: 10.1109/ELNANO63394.2024.10756892.

Особистий внесок здобувача: Здобувачем значною мірою були виконані технологічні операції при виготовленні сенсорів вигину на основі наноцелюлози, проведено вимірювання механічних і електричних характеристик сенсорів вигину. Здійснено аналіз м'язової активності людини за допомогою отриманих сенсорів. Проведено обговорення результатів із співавторами. Підготовлені тези та доповідь на конференцію. Здійснено виступ на конференції.

Праці, які додатково відображають результати дисертації:

[1] **A. O. Найдъонов**, В. М. Коваль, "Сенсори на основі наноцелюлози для біорозкладної, гнучкої, одноразової і носимої електроніки", *Наукові вісті КПІ*, № 4, 2022. DOI: 10.20535/KPISN.2022.1-2.262072 (*Стаття у періодичному науковому фаховому виданні категорії Б*).

Особистий внесок здобувача: Здобувачем проведено літературний огляд з новими розробками та дослідженнями у сфері гнучкої електроніки на базі

наноцелюлози, підготовано текст оглядової статті та проведено обговорення із співавторами.

ДОДАТОК Б Таблиці параметрів досліджених сенсорів

Таблиця Б.1 — Геометричні параметри сенсорів вигину на основі NC, серія 1

Номер зразка	Тип маски	Матеріал адгезійного шару	Довжина маски, мм	Ширина маски, мм	Площа чутливого елемента, мм ²	Товщина чутливого елемента, мкм
1	Магнітна	Ti	15	1	15	250
2	Не магнітна	Ti	20	2	40	250
3	Не магнітна	Ti	25	2.5	62.5	250
4	Магнітна	Ti	30	1.5	45	250
5	Не магнітна	Ti	25	1.5	37.5	250
1.1	Не магнітна	Ti	2.1	1.1	2.3	250
1.2	Не магнітна	Ti	6.2	4.9	30.4	500
1.3	Не магнітна	Ti	23	3.0	69	375
2.2	Не магнітна	Cr	9.0	1.0	9.0	250
2.3	Магнітна	Cr	6.2	1.0	6.2	250
3.1	Не магнітна	Cr	23	1.0	23	250
3.2	Магнітна	Cr	3.2	1.0	3.2	250

Таблиця Б.2 — Електричні параметри сенсорів вигину на основі плівок
наноцелюлози, серія 1

Номер зразка	Опір, Ом	КТЧ $\times 10^{-3}$	Реверсивність, %	Часова стабільність, %/хв
1	439	195.8	0.79	0.17
2	38	9.51	0.004	2.5
3	17	0.98	0.01	76.2
4	7	0.45	0.002	10.5
5	4	0.16	0.002	4.7
1.1	67.1	311.5	0.0008	6.39
1.2	63.1	211.4	0.0007	0.63
1.3	10.7	0.16	0	1.26
2.2	166	975	5.3	0.02
2.3	138.4	632	7.14	0.01
3.1	303	311.35	3.16	0
3.2	133	454.38	0.88	0.01

Таблиця Б.3 — Фізичні та геометричні параметри сенсорів вигину на основі плівок Ni, серія 2

Номер зразка	Тип маски	Тип адгезійного шару	Довжина маски, мм	Ширина маски, мм	Площа чутливого елемента, мм ²	Товщина чутливого елемента, мкм
1	Магнітна	Ti	15	1	15	250
2	Не магнітна	Ti	20	2	40	250
3	Не магнітна	Ti	25	2.5	62.5	250
4	Магнітна	Ti	30	1.5	45	250
5	Не магнітна	Ti	25	1.5	37.5	250

Таблиця Б.4 — Електричні параметри сенсорів вигину на основі плівок Ni, серія 2

Номер зразка	Опір (R_{in}), Ом	КТЧ $\times 10^{-3}$	Реверсивність, %	Часова стабільність, %/хв
1	439	195.8	0.79	0.17
2	38	9.51	0.004	2.5
3	17	0.98	0.01	76.2
4	7	0.45	0.002	10.5
5	4	0.16	0.002	4.7

Таблиця Б.5 — Механічні параметри сенсорів вигину на основі плівок
наноцелюлози, серія 1

Товщина чутливого елемента, мкм	Ширина маски, мм	Розривна сила, Н	Механічна міцність, МПа
250	14-15	21.6	22.8
	1-1.5	24.5	19.63
500	14-15	36.2	44.05
	1-1.5	11.8	19.5
750	14-15	22.1	22.17
	1-1.5	16.7	19.6

Таблиця Б.6 — Електричні характеристики сенсорів вигину на різних видах підкладок

Матеріал підкладки	Опір, Ω	КТЧ	Дрейф, %/хв	Реверсивність, %
Поліетилен	3125	1.05	-0.21	92.82
PVA	144.2	0.80	-0.10	98.03
Поліімід	1442	1.174	-0.14	95.31
NC	798	1.41	-0.25	90.28

Таблиця Б.7 — Вплив конфігурації чутливого елемента на електричні параметри сенсорів вигину

Матеріал	Форма маски	Вимірний опір, Ом	Коефіцієнт чутливості (КТЧ)	Реверсивність, %	Дрейф, %	$\Delta R/R$, %
PI	2U	991	6,63	6,93	0,43	61,45
	2П	827	17,92	20,33	0,20	166,02
	I	240	8,99	2,04	0,09	83,33
ПВС 100%	2U	2385	9,12	7,13	0,14	84,49
	2П	585	51,93	7,13	0,16	481,20
	U	420	7,07	17,16	0,50	65,48
	П	730	4,73	8,64	0,11	43,84
PI	2U	362800	6,46	12,43	0,45	59,87
	2П	24000	10,79	31,23	0,45	100,00
	U	1703	0,12	0,90	0,02	1,13
	П	100600	1,12	8,55	0,00	10,34
Поліестер	2U	51100	14,55	43,54	0,50	134,83
	2П	164100	7,62	15,54	0,25	70,63
	U	1703	1,81	9,61	0,07	16,79
	П	546	2,96	19,47	0,24	27,47
	I	140	13,49	20,45	0,11	125,00
НЦ	2U	2847	0,20	0,07	0,03	1,86
	2П	3248	0,11	0,58	0,04	0,99
	U	3100	3,03	16,89	0,18	28,06
	П	5900	0,93	7,09	0,03	8,64
50% ПВС	2П	3728	4,26	1,32	0,02	39,48

Матеріал	Форма маски	Вимірний опір, Ом	Коефіцієнт чутливості (КТЧ)	Реверсивність, %	Дрейф, %	$\Delta R/R$, %
	2U	372900	6,57	17,67	0,08	60,90
	2П	346900	17,21	11,54	0,06	159,44
	U	310000	0,35	3,13	0,00	3,23
ПВС 50%	П	402500	0,02	0,02	0,00	0,15
ПВС 75%	U	49000	1,65	9,26	0,37	15,31
НЦ	2U	2600	0,04	0,31	0,06	0,38
	U	2200	0,98	6,78	0,13	9,09
ПВС	I	1200	1,68	17,01	0,03	15,58
НЦ	I	1895	0,31	1,30	0,05	2,90

Таблиця Б.8 — Хімічний склад тонких плівок Ni/Cr на поверхні різних видів підкладок

PI			PVA		
Хімічний елемент	Вміст, ваг.%	Вміст, ат.%	Хімічний елемент	Вміст, ваг.%	Вміст, ат.%
O	21,11	48,86	O	24,73	53,62
Ni	60,76	38,33	Ni	48,33	28,56
Cr	16,01	11,41	Cr	23,35	15,58
Fe	2,12	1,41	Fe	3,6	2,23
NC-PVA			NC		
Хімічний елемент	Вміст, ваг.%	Вміст, ат.%	Хімічний елемент	Вміст, ваг.%	Вміст, ат.%
O	27,06	55,99	O	36,83	61,55
Ni	48,75	27,49	Ni	32,35	14,73
Cr	17,57	11,19	Cl	5,97	4,5
Cl	4,14	3,87	Cr	11,76	6,05
Fe	2,47	1,46	Na	10,07	11,72
			Fe	3,02	1,45

Таблиця Б.9 — Порівняння з аналогами

Модель	Виробник, країна	КЧТ	Товщина, мм	Матеріал чутливого елемента	Матеріал підкладки	Біорозкладність	Складність виробництва	Посилання
KFH-3-350-C1-11L3M3R	Omega, UK	2	0,1	Константан	Поліімід	Ні	Висока	https://www.omega.co.uk/ppts/t/KFH.html
062LW	Vishay, США	2	0,1	Ніхром	Поліімід	Ні	Висока	https://docs.micro-measurements.com/?id=2449
KFGS-5-120-C1-11	Kyowa, Японія	2	0,1	Копель	Поліімід	Ні	Висока	https://product.kyowa-ei.com/en/products/strain-gages/type-kfgs

Модель	Виробник, країна	КЧТ	Товщина, мм	Матеріал чутливого елемента	Матеріал підкладки	Біорозкладність	Складність виробництва	Посилання
П1	Веда, Україна	2	0,2	Константан	Модифікований папір	Ні	Висока	https://veda.com.ua/catalogue/tenzorezistory/odinichni/1.html
Biomass-derived Carbon Aerogel	Nano Energy, Китай	9,85	~5	NC-аерогель	Поліетилен	Частково	Висока	https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.105973
C-1	Лабораторія напівпровідникових перетворювачів, КПІ ім. І. Сікорського	6	0,1	Нікель	NC-PVA	Так	Висока	
C-2		0,05	0,2	NC-PVA-C	NC-PVA-C	Так	Низька	
C-3		3,7	1	NC-PVA-Fe	NC-PVA-Fe	Так	Низька	