

**Jerzy Waremczuk**

*Politechnika Warszawska*

*Wydział Elektroniki i Techniki Informatycznych, Instytut Systemów Elektronicznych, ul.*

*Nowowiejska 15/19, 00-665 Warszawa*

**Grzegorz Owczarek**

*Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy*

*ul. Czerniakowska 16, 00-701 Warszawa*

## **Matryce do konstrukcji elastycznych czujników polimerowych**

### **Matrices for construction of elastic polymer sensors**

#### **Streszczenie**

W niniejszej pracy omówiono budowę oraz cechy materiałów, które mogą być wykorzystane, jako podłoża do nanoszenia czujnikowych warstw polimerowych. Materiały takie muszą spełniać szereg wymogów, zarówno co do ich odporności mechanicznej i chemicznej, jak również charakteryzować się odpowiednią adhezją umożliwiającą pokrycie czujnikowymi warstwami polimerowymi. Zaprezentowano również model elastycznego czujnika wilgotności względnej i temperatury opracowanego i wytworzonego na Politechnice Warszawskiej.

**Słowa kluczowe:** *polimery, elastyczne czujniki wilgotności, elastyczne czujniki temperatury.*

#### **Abstract**

The structures and properties of materials which may be potentially used as the base of polymer sensor layers are described in the article. Such materials must fulfill many requirements to be connected with mechanical and chemical strength and also have suitable adhesion. The model of elastic sensor of humidity and temperature was also presented. The model of elastic sensor of humidity and temperature was also presented.

**Keywords:** *polymers, elastic humidity sensors, elastic temperature sensors.*

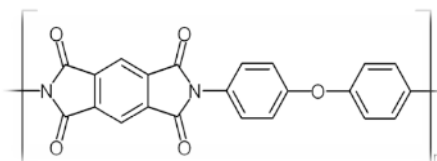
## 1. Wprowadzenie

Polimery reagujące na bodźce zewnętrzne znajdują coraz szersze zastosowanie w wielu gałęziach medycyny, biotechnologii i przemysłu [1]. Wśród polimerów i kompozytów określanych jako „inteligentne” wyróżnia się polimery piezoelektryczne [2], polimery z pamięcią kształtu [3], polimerowe żele jonowe [4], polimery elektroaktywne [5], oraz kompozyty złożone z piezoelektrycznej ceramiki lub magnetycznych cząstek i osnowy polimerowej. Bodźcami, na które mogą reagować polimery to m.in. temperatura, pH, siła jonowa, pola magnetyczne i elektryczne, siły powodujące odkształcenie zewnętrzne oraz światło. Te cechy sprawiają, że polimery są doskonałym materiałem do budowy różnego rodzaju czujników, które są określane, jako czujniki tekstroniczne.

Tekstronika to nowa dziedzina nauki, która powstała na skutek synergii takich dziedzin jak elektronika, włókiennictwo, metrologia i informatyka. Przewiduje się, że w najbliższej przyszłości nowe technologie doprowadzą do rozwoju taniej, produkowanej w masowej skali elektroniki na elastycznych podłożach. Nie będą one konkurowały parametrami z elektroniką wytwarzaną w technologii krzemowej, ale pozwolą zapewne na konstruowanie obwodów elektronicznych zintegrowanych np. z materiałami włókienniczymi.

## 2. Folie najczęściej wykorzystywane do konstrukcji czujników elastycznych

Elastyczne czujniki polimerowe (np. czujniki wilgotności względnej RH (ang. *Relative Humidity*) oraz temperatury mogą być konstruowane w oparciu o matryce z cienkich folii polimerowych. Folia taka może być kapton. Jest to polimer należący do grupy poliimidów, charakteryzującym się bardzo ciekawymi właściwościami chemicznymi oraz fizycznymi. Budowę chemiczną kaptonu przedstawiono na rys. 1.

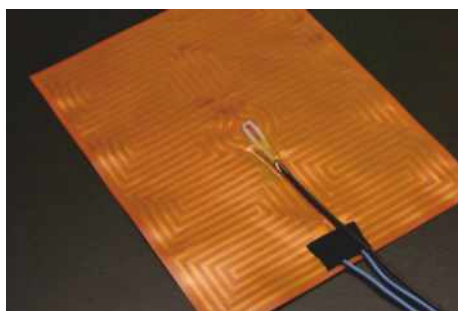


Rys. 1. Wzór chemiczny kaptonu.  
Fig. 1. Chemical pattern of kapton.

Produkowana przez firmę *Du Pont* folia Kapton® [6] łączy w sobie cechy, wyróżniające go na tle wszystkich powszechnie stosowanych filmów polimerowych. Do cech tych należy zaliczyć:

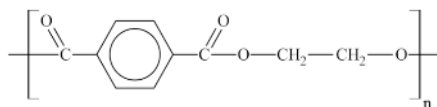
- możliwość krótkookresowego zastosowania w niskich (od  $-269^{\circ}\text{C}$ ) oraz wysokich (do  $+400^{\circ}\text{C}$ ) temperaturach,
- trudnopalność (proces zwęglania rozpoczyna się w temperaturze około  $800^{\circ}\text{C}$ ),
- brak punktu topnienia,
- wysoka odporność chemiczna (nie jest znany rozpuszczalnik organiczny kaptonu),
- wysoka odporność na promieniowanie radioaktywne.

Na rysunku 2 przedstawiono folię kaptonową, jako matrycę w strukturze elastycznej grzałki elektrycznej.



Rys. 2. Folia kaptonowa jako matryca w strukturze grzałki elastycznej [7].  
 Fig. 2. Kapton film as a matrix in the structure of electrical heater.

Kolejnym rodzajem folii, która może mieć zastosowanie do konstrukcji czujników elastycznych jest Poli(tereftalan etylenu) (PET) [8] jest polimerem należącym do grupy poliestrów aromatycznych. Otrzymuje się go na drodze polikondensacji kwasów dikarboksylowych z diolami. Jest odporny na mniejszy zakres temperatur niż kapton, ponieważ jego temperatura topnienia należy do przedziału od  $252$  do  $264^{\circ}\text{C}$ . Powyżej temperatury zeszklenia ( $T_g = 80\text{-}125^{\circ}\text{C}$  - zależnie od stopnia krystaliczności) ulega nieodwracalnym deformacjom. Jest polimerem bardzo trudno rozpuszczalnym, przy czym jego rozpuszczalność również jest funkcją stopnia krystalizacji. PET wykazuje bardzo niską chłonność wody. W powietrzu o  $\text{RH}=65\%$  w temperaturze  $20^{\circ}\text{C}$ .



Rys. 3. Wzór chemiczny polimeru PET.  
 Fig. 3. Fig. 1. Chemical pattern of PET.

PET wykazuje również bardzo dobrą odporność chemiczną. Jest odporny na działanie kwasów (z wyjątkiem kwasów utleniających) oraz rozcieńczonych zasad. Ma bardzo dobre właściwości dielektryczne i dobrą odporność termiczną aż do temperatury topnienia. Powyżej opisane właściwości powodują, że PET może być z powodzeniem stosowany do wyrobu włókien, folii, filmów (wspomniana matryca polimerowa pod struktury elektroniczne), opakowań, taśm. Przykład zastosowań PET przedstawiono na rysunku 4.



Rys. 4. Folia PET z nałożoną pastą CNT-Ag [9].  
Fig. 4. PET film with CNT-Ag paste.

### 3. Nanoszenie warstw polimerowych na podłoża

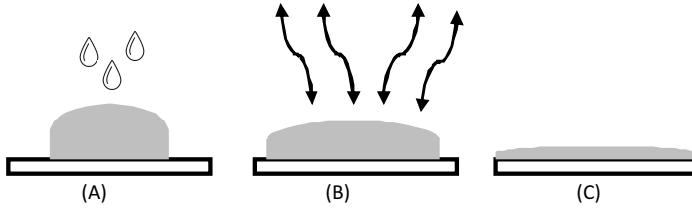
Czujniki cienkowarstwowe (*ang. thin-film sensors*) konstruowane mogą być wedle dwóch sposobów: z podłożem oraz bez podłoża. Podstawowym etapem konstrukcji czujników cienkowarstwowych- w tym polimerowych- jest odpowiednia preparatyka filmu polimerowego. Zależnie od przyjętego typu czujnika elektrody, np. grzebieniowe mogą być nanoszone bezpośrednio na polimerowy film (czujniki bez podłoża) lub film polimerowy może być nakładany na umieszczone w matrycy foliowej elektrody (czujniki z podłożem).

Przygotowanie filmu polimerowego może odbywać się z koniecznością syntezy samego polimeru lub z wykorzystaniem dostępnych gotowych polimerów w postaci proszków lub roztworów dystrybuowanych przez producentów chemikaliów, np. firmę Sigma- Aldrich. Rozpuszczając przygotowany polimer w danym rozpuszczalniku oraz wzbogacając go w addytywy, np. środki sieciujące, otrzymuje się odpowiedni roztwór o zadanym stężeniu polimeru. W międzyczasie należy przygotować, tj. oczyścić układ na kaptonie z wszelkich zanieczyszczeń, np. poprzez przetarcie skrawkiem bibuły/ miękkiego papieru nasączonym acetonem.

Przygotowany roztwór polimeru nanosi się na płaską powierzchnię poprzez zastosowanie metody [10], np. *drop castingu* lub *spincoatingu*.

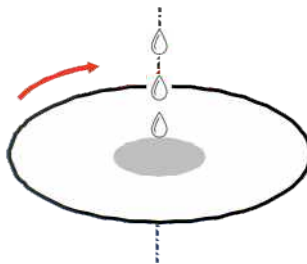
Metoda *drop casting* polega na naniesieniu na płaską powierzchnię, np. szkiełko mikroskopowe lub stolik, warstwy roztworu polimeru poprzez stopniowe nakrapianie cieczy za pomocą przyrządu dozującego- strzykawki, pipety Pasteura czy też

pipety automatycznej. Następnie należy pozostawić warstwę cieczy polimerowej do czasu, gdy odparuje cały rozpuszczalnik. Proces ewaporacji rozpuszczalnika można stymulować poprzez ustalenie odpowiednich warunków ciśnieniowo-temperaturowych, nakrycie powierzchnią (szkłem) układu z przygotowywanym filmem polimerowym. Po zakończeniu procesu odparowywania solwenta otrzymuje się ciekłą warstwę polimeru lub tworzywa sztucznego – film. Schematyczne przedstawienie opisaney powyżej metody ilustruje rysunek 5.



Rys. 5. Metoda drop casting. (A) – nakrapianie, (B) – parowanie, (C) – film polimerowy  
 Fig. 5. Drop casting method. (A) – dropping, (B) – evaporation, (C) – polymer film

Nanoszenie roztworu polimerowego za pomocą metody *spin coating* wykonywane może być analogicznie za pomocą przyrządu dozującego- strzykawki czy też pipet. Dozowana ciecz jest nanoszona na wirujący element płaski w postaci, np. talerza lub stolika. Siła bezwładności – siła odśrodkowa powoduje równomierną propagację cieczy po powierzchni płaszczyzny wirującej. Grubość warstwy otrzymywanego filmu może być regulowana poprzez zmianę zadanej aparaturze wartości szybkości obrotowej. Zależność grubości warstwy od szybkości obrotowej jest odwrotnie proporcjonalna. Na wymiary warstwy filmu wpływ ma również czas wirowania, przy czym w miarę jego upływu grubość otrzymanej folii będzie się zmniejszać. Parametr lepkościowy nanoszonego roztworu również decyduje o wymiarach preparowanego filmu. Ciecz naniesioną na płaszczyznę należy następnie „osuszyć” z rozpuszczalnika, analogicznymi metodami jak w metodzie drop casting. Schemat nanoszenia cieczy polimerowej z wykorzystaniem metody *spin coatingu* ilustruje rysunek 6.



Rys. 6. Metoda spin casting  
 Fig. 6. Spin casting method

Opisanymi powyżej przykładowymi metodami nanoszenia filmu polimerowego umieszcza się film na wcześniej przygotowanej matrycy elektronicznej (nadrukowane za pomocą specjalnego tuszu np. metodą *Ink-Jet* na folię, np. kaptonową, metaliczne przewody, np. złote lub srebrne). Pola kontaktowe- styku kabli pomiarowych z czujnikiem, które zostają przytwierdzone do obszarów stykowych, muszą zostać wcześniej zabezpieczone przed kontaktem z substancją czujnikową, np. poprzez zastosowanie taśmy klejącej Scotch. Każde zanieczyszczenie obecne na powierzchni pól kontaktowych powoduje odchylenie wyniku od wartości rzeczywistych, ciała „obce” będą wykazywać znacząco inną charakterystykę rezystancyjną. W kolejnej fazie przygotowawczej, po naniesieniu filmu polimerowego, pozostawia się ciecz polimerową do wyschnięcia, tj. do odparowania fazy solwenta czyli rozpuszczalnika. Tak przygotowany czujnik należy oczyścić i przekazać na pomiary rezystancyjno- temperaturowe (czujniki temperatury) lub rezystancyjno- temperaturowo- wilgotnościowe (czujniki RH).

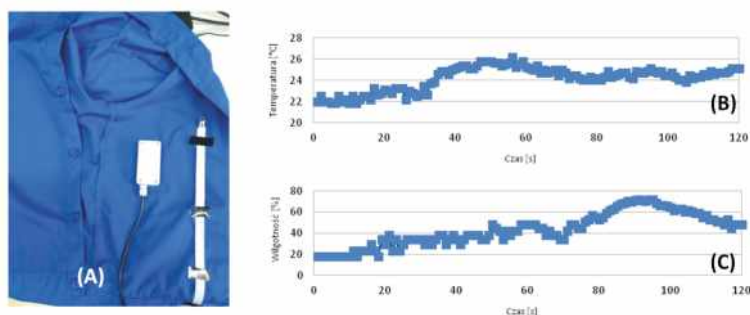
#### 4. Modele czujników

W ramach badań przeprowadzonych na Wydziale Elektroniki i Technik Informatycznych, Instytutu Systemów Elektronicznych Politechniki Warszawskiej opracowano modele elastycznych czujników wilgotności względnej i temperatury [11]. Matryce czujników mają formę elektrod grzebieniowych naniesionych na folie kaptonowe. Do konstrukcji elementów sensorycznych użyto roztworów polimerowych. Na rysunku 7 przedstawiono fotografię wytworzonego modelu czujnika.



Rys. 7. Model elastycznego czujnika wilgotności i temperatury.  
Fig. 7. Model of elastic sensor of humidity and temperature.

Na rysunku 8 przedstawiono fotografię fragmentu odzieży ochronnej z zamontowanymi modelami czujników. Dane o rejestrowanych przez czujniki wartościach temperatury i wilgotności względnej są przekazywane bezprzewodowo do urządzenia zewnętrznego.



Rys. 8. (A) – odzież ochronna z zamontowanymi modelami czujników, (B) – rejestrowany przebieg temperatury, (C) – rejestrowany przebieg wilgotności.

Fig. 8. (A) – protective clothing with models of sensors, (B) – temperature monitoring, (C) – humidity monitoring.

## 5. Podsumowanie

Jak wynika z literatury przedmiotu, zastosowanie elektronicznych czujników elastycznych to nadal odległa perspektywa, tym niemniej z punktu widzenia prowadzenia pomiarów środowiskowych w bezpośrednim otoczeniu człowieka celowe wydaje się inicjowanie prac zmierzających do integracji czujników z tkaninami i innymi materiałami elastycznymi. Pozwoli to w przyszłości na powstanie nowych aplikacji takich jak np. koszulki medyczne, monitorujących wybrane parametry bezpośrednio w kontakcie z człowiekiem i przekazywanie tych wielkości drogą radiową do stacji monitorujących. Przykładem aplikacji umożliwiającej monitorowanie wilgotności względnej i temperatury jest opracowany w Politechnice Warszawskiej system do monitorowania tych parametrów skonstruowany w oparciu o modele czujników elastycznych.

## LITERATURA

- [1] El Fray M.: *Multiblokowane elastomery termoplastyczne i żele polimerowe reagujące na bodźce zewnętrzne*, Elastomery Nr 4, 2005.
- [2] Boczkowska A.: *Inteligentne polimery i kompozyty polimerowe*, Inżynieria Materiałowa Nr 2, 2004.
- [3] Lendlein A. Klech S.: *Shape – Memory Polymers Angew*, Chem. Int. Ed. 2002 No 41, pp. 2034-2057.
- [4] Olejnik M.: *Nanokompozyty polimerowe – rola nanododatków*, Techniczne Wyroby Włókiennicze, nr 3-4, 2008.
- [5] Bar-Cohen Y.: *Transition of EAP material from novelty to practical applications – are we there yet? Proceedings of EAPAD, SPIE's 8th Annual International Symposium on Smart Structures and Materials, 5-8 March, 2001, Newport, CA. Paper No. 4329-02 SPIE.*

- [6] <http://www.dupont.com/products-and-services/membranes-films/polyimide-films/brands/kapton-polyimide-film/sub-brands/kapton-standard-products.html>
- [7] <http://mixshop.com/images/products/kapton%20tape%20sheet.jpg>
- [8] Florjańczyk Z.: *Chemia polimerów*, tom 2, 2002, s. 239-246.
- [9] [http://nanobio.bioneer.com/CNT\\_Application.html](http://nanobio.bioneer.com/CNT_Application.html)
- [10] Binda M.: *Deposition and patterning techniques for Organic Semiconductors*, <http://home.deib.polimi.it/sampietr/ESO/DepositionTechniques.pdf>
- [11] Dzikowski B., Zduńczyk A., Weremczuk J, Owczarek G, Fabianowski W.: *Flexible humidity sensors with polymer sorption layer*, Proc. SPIE of 14th International Conference on Optical and Electronic Sensors COE'2016, vol. 10161, 2016, SPIE, ISBN 9781510607804, 101610Z-1-101610Z-8.

*Publikacja opracowana na podstawie wyników III etapu programu wieloletniego „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy”, finansowanego w latach 2014-2016 w zakresie badań naukowych i prac rozwojowych ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego/Narodowego Centrum Badań i Rozwoju. Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.*