

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

DYSCYPLINA NAUKOWA INŻYNIERIA MECHANICZNA

DZIEDZINA NAUK INŻYNIERYJNO-TECHNICZNYCH

Rozprawa doktorska

mgr inż. Piotr Walter

**Opracowanie technologii wytwarzania sensorów rozciągnięcia
technikami elektroniki drukowanej do zastosowań
telerehabilitacyjnych**

Promotor

Prof. dr hab. inż. Małgorzata Jakubowska

Promotor pomocniczy

Dr inż. Daniel Janczak

WARSZAWA 2024

Mamie

Dziękuję Pani Profesor Małgorzacie Jakubowskiej za opiekę merytoryczną nad tą pracą, niewyczerpane pokłady cierpliwości i udzielone rady.

Dziękuję również Andrzejowi Peplowskiemu za rady językowe, niezliczone poprawki i konsultacje. Andrzejowi Koteli dziękuję za ekspertyzę fizjoterapeutyczną i zaopiniowanie przedmiotu dySSERTacji. Za pomoc w badaniach i pokłady wiedzy dziękuję także Dominikowi Baranieckiemu, Filipowi Budnemu i reszcie zespołu DEDTiM.

Serdeczne wyrazy wdzięczności dedykuję Justynie Kempny za skrupulatne sprawdzenie pracy i wsparcie. Dziękuje rodzinie i w szczególności Bratu za towarzyszenie mi na tym etapie edukacji. Z całego serca dziękuję również przyjaciołom – zarówno tym, którzy pytali „A jak doktorat?”, jak i tym, co intencjonalnie unikali poruszania tego delikatnego tematu.

Pracę dedykuję Mamie, która pękała by teraz z dumy.

Streszczenie

Cel dysertacji stanowiło opracowanie technologii wytwarzania sensorów rozciągnięcia do zastosowań telerehabilitacyjnych. Rosnąca popularność realizowanych na odległość świadczeń medycznych stwarza potrzebę nowych rozwiązań technologicznych. W zdalnie prowadzonej kinezyterapii kluczowe jest monitorowanie postępów leczenia, jednak komercyjne systemy śledzenia ruchu nie są dostępne w cenach uzasadniających zakup przez pacjenta na okres terapii. W tej aplikacji wysoki potencjał wykazują materiały piezorezystywne, które po integracji z odzieżą, mogą służyć do rejestrowania ruchu osoby noszącej.

Jako obiekt pomiaru zgięcia wybrano staw kolanowy, co pozwoliło ustalić wymagania ergonomiczne oraz wyznaczyć klinicznie istotne parametry dokładności, zakresu pracy i wytrzymałości zmęczeniowej urządzenia. Określono, że sensor będzie oparty na kompozycie piezorezystywnym stanowiącym element układu tekstronicznego na opasce stabilizującej. Badania rozpoczęto od wytwarzania materiału sensorycznego techniką wytłaczania. Opracowane włókna, zawierające nanorurki węglowe i grafit, wykazywały się wysoką czułością, elastycznością i odkształceniem zrywającym powyżej 200%. Podatność kompozytu na pełzanie oraz wyzwania dotyczące integracji z dzianiną stanowiły przyczynę zmiany techniki wytwarzania na sitodruk. Przetestowano komercyjne przewodzące pasty do sitodruku oraz szereg autorskich kompozycji opartych na kopolimerze styren-butadien-styren, żywicy winylowej, polidimetylosiloksanie i termoplastycznym poliuretanem. Na podstawie badań reologii oraz charakterystyki mechanicznej i elektrycznej nadruków, opracowano docelowy kompozyt polimerowy napełniony sadzą techniczną.

Pomiary odpowiedzi piezorezystywnej i analiza morfologii powierzchni pozwoliły wyznaczyć właściwą grubość warstwy sensorycznej. Kompozyt zintegrowany z opaską stabilizującą wykazywał wysoką czułość i utrzymywał przewodność przez 3000 cykli rozciągnięć o 30%. Wykonano również kompaktowy moduł elektroniczny umożliwiający obsługę sensora przez dedykowaną aplikację na smartfona. Kalibracja pomiarem wizyjnym oraz zaprojektowany model regresji pozwoliły osiągnąć wymaganą dokładności wskazań. Opracowane rozwiązanie spełniło wszystkie wymagania techniczno-ergonomiczne i – w ocenie uznanego chirurga ortopedy – ma niezaprzeczalny potencjał stworzenia klinicznie użytecznego narzędzia wspomagającego rehabilitację. Skład kompozytu objęty jest zgłoszeniem patentowym, a wykonane sensory piezorezystywne są rozwijane do wdrożenia na rynek.

Słowa kluczowe: kompozyt piezorezystywny, sensor rozciągnięcia, nanomateriały, śledzenie ruchu, elektronika osobista

Abstract

The objective of this dissertation was to develop a manufacturing technology of strain sensors intended for telerehabilitation applications. The growing popularity of remote medical services has created a demand for new technological solutions. In remote kinesitherapy, monitoring the progress of treatment is crucial, but commercial motion tracking systems are not available at prices that justify their purchase by individual patients for the duration of therapy. For producing low-cost sensors, piezoresistive composites show high potential, as they can be integrated into clothing to record the wearer's movements.

The knee joint was selected as the object for flexion measurement, allowing to establish ergonomic requirements and to identify clinically relevant accuracy, operating range, and fatigue resistance of the device. It was determined that the sensor would be based on a piezoresistive composite integrated into a textronic system on a stabilizing brace. The research began with the manufacturing of sensory material using an extrusion technique. The developed fibers, containing carbon nanotubes and graphite, exhibited high sensitivity, flexibility, and a breaking strain of over 200%. The composite's susceptibility to creep and challenges in integrating it with knitted fabrics prompted a shift in the manufacturing technique to screen printing. Commercially available conductive pastes for screen printing, along with a range of custom formulations with styrene-butadiene-styrene copolymer, vinyl resin, polydimethylsiloxane, and thermoplastic polyurethane binders, were tested. Based on rheological studies and the mechanical and electrical characterization of the prints, a final polymer composite filled with carbon black was developed.

Measurements of the piezoresistive response and surface morphology analysis enabled the determination of the optimal thickness for the sensory layer. The composite, integrated into the stabilizing brace, exhibited high sensitivity and maintained conductivity through 3000 stretching cycles at 30% strain. A compact electronic module was also created, allowing the sensor to be operated via a dedicated smartphone application. Calibration with optical motion tracking and the designed regression model allowed the required accuracy to be attained. The developed solution met all technical and ergonomic requirements and, according to a recognized orthopedic surgeon, has undeniable potential to become a clinically useful tool for supporting rehabilitation. The composite formulation is subject to a patent application, and the developed piezoresistive sensors are being advanced toward market implementation.

Keywords: piezoresistive composite, strain sensor, motion tracking, wearable electronics, nanomaterials

Spis treści

1. Wprowadzenie	11
1.1. Telemedycyna i telerehabilitacja	11
1.2. Detekcja ruchu stawu	15
2. Sensor rozciągnięcia z przetwornikiem piezorezystywnym	21
2.1. Efekt piezorezystywny i kompozyty przewodnik-izolator	23
2.2. Kluczowe parametry materiału piezorezystywnego	27
2.3. Przegląd kompozytów piezorezystywnych do zastosowań telerehabilitacyjnych	30
3. Cel pracy	34
4. Wytwarzanie sensora rozciągnięcia w oparciu o wytłaczane włókna piezorezystywne	44
4.1. Metodologia wytwarzania i dobór składu kompozytów	45
4.2. Charakteryzacja elektryczna i mechaniczna włókien	49
4.3. Testy włókna na opasce stabilizującej	58
4.4. Podsumowanie właściwości włókien kompozytowych	62
5. Sitodruk kompozytowych warstw piezorezystywnych	66
5.1. Wstępne badania materiałowe	68
5.1.1. Kompozyty o osnowie SBS	71
5.1.2. Komercyjne pasty do sitodruku	74
5.1.3. Kompozyty na bazie żywicy winylowej	78
5.1.4. Kompozyty o osnowie PDMS	84
5.1.5. Kompozyty na bazie TPU	89
5.2. Opracowanie procesu wytwarzania pasty piezorezystywnej	95
5.2.1. Opracowanie fazy funkcjonalnej kompozytu	96
5.2.2. Przygotowanie nośników past	108
5.2.3. Dostosowanie reologii past kompozytowych	112
5.2.4. Przygotowanie kompatybilnej pasty dielektrycznej	117
5.3. Parametry sitodruku i struktura warstwowa sensora	118
5.4. Integracja z podłożem tekstylnym i wyprowadzenia elektryczne	124
6. Charakteryzacja warstw piezorezystywnych	129
6.1. Analiza topografii nadruków	130
6.2. Przewodność kompozytów	134
6.3. Charakteryzacja właściwości piezorezystywnych	139
7. Tekstroniczny sensor śledzenia ruchu stawu	145
7.1. Układ pomiarowy	146
7.1.1. Budowa układu elektrycznego	147
7.1.2. Obudowa i montaż	150
7.1.3. Aplikacja mobilna do obsługi sensora	151
7.2. Testy prototypu i kalibracja	154
8. Podsumowanie pracy i wnioski	162
Załączniki	168
Bibliografia	169
Spis ilustracji	209
Spis tabel	216

1. Wprowadzenie

1.1. Telemedycyna i telerehabilitacja

Wraz z obserwowanym w ostatniej dekadzie wzrostem popularności użytkowania narzędzi komunikacji zdalnej, znaczną popularność zyskały zdalne wizyty lekarskie i inne usługi objęte kategorią telemedycyny [1–3]. Pojęcie telemedycyny odnosi się do praktyki udzielania świadczeń zdrowotnych na odległość z wykorzystaniem technologii telekomunikacyjnych. Obejmuje zarówno diagnostykę, leczenie, konsultacje jak i monitorowanie bez konieczności ich osobistej wizyty w placówce medycznej. Umożliwiają to liczne narzędzia cyfrowe, takie jak wideokonferencje, rozmowy telefoniczne, dedykowane aplikacje informacyjne i platformy komunikacyjne, ułatwiające zdalną interakcję między świadczeniodawcami a pacjentami [4,5]. Dzięki temu telemedycyna oferuje szereg korzyści, obejmujących [4–8]:

- **Dostępność:** Poprawa dostępu do świadczeń medycznych, szczególnie dla osób ze słabo zaludnionych obszarów, mających ograniczony dostęp do placówek opieki zdrowotnej. Jest to również kluczowe dla osób o ograniczonej mobilności w tym osób niepełnosprawnych oraz pacjentów obłożnie chorych.
- **Oszczędność czasu:** Poprzez eliminację konieczności wizyt osobistych pacjenci mogą otrzymywać porady medyczne, recepty i dalszą opiekę w dowolnym miejscu, oszczędzając czas na transporcie.
- **Szybszą diagnostykę:** Zdalne wizyty ułatwiają wypełnienie wolnych terminów u lekarzy, umożliwiając pacjentom szybkie otrzymanie pomocy medycznej, zwłaszcza w przypadku stanów innych niż nagłe. Może to pomóc skrócić czas oczekiwania i zapewnić pacjentom terminową opiekę.
- **Ciągłość opieki:** Ułatwiony przebieg wizyt i zapisów promuje utrzymanie regularności badań kontrolnych i systematyczności przyjmowania leków na receptę.
- **Konsultacje specjalistyczne:** Telemedycyna umożliwia pacjentom konsultacje ze specjalistami, którzy mogą znajdować się w różnych obszarach geograficznych. Może to być szczególnie korzystne dla osób wymagających opieki wyspecjalizowanej kadry medycznej, nie występującej w ich rejonie.

Do zapewnienia kompleksowej diagnostyki w telemedycynie, poza narzędziami komunikacji zdalnej, istotną rolę odgrywają medyczne urządzenia diagnostyczne posiadane

przez pacjenta w domu. Wśród generalnej populacji najbardziej rozpowszechnione są termometr, ciśnieniomierz, natomiast osoby ze zdiagnozowanymi chorobami przewlekłymi takimi jak cukrzyca, astma czy choroby układu krążenia często są posiadaczami odpowiednio glukometru, spirometru, pulsoksymetru i aparatu holterowskiego (tzw. holtera). Ze względu na brak kontaktu fizycznego lekarza z pacjentem, te testy instrumentalne stanowią podstawę badania przedmiotowego w telemedycynie i w efekcie postawienia diagnozy. [4,5,9–11] Dodatkowym atutem posiadania urządzeń diagnostycznych w domu jest możliwość przeprowadzenia pomiaru natychmiastowo, bez potrzeby wizyty w gabinecie, co jest szczególnie istotne w schorzeniach, które mogą skutkować stanami nagłego zagrożenia zdrowotnego.

Spośród urządzeń diagnostycznych szereg unikatowych zalet oferują urządzenia noszone (ang. *wearables*) takie jak holtery, zegarki (smartwatche) z pomiarem tętna i saturacji krwi oraz systemy ciągłego monitorowania glikemii (CGM). Dzięki swojej formie pozwalają one na ciągły (lub częsty periodyczny) ocenę funkcji fizjologicznych przez długi okres bez unieruchamiania badanego w trakcie testu. Otwiera to drogę do pomiarów znacznie dłuższych niż możliwe byłyby w trakcie wizyty w gabinecie, dodatkowo wykonywanych w warunkach codziennego funkcjonowania. Przekłada się to na korzyści nieosiągalne przez inne urządzenia diagnostyczne takie jak: identyfikacja niekorzystnych aktywności w dziennej rutynie, rejestracja długofalowych wzorców wskazań a także sygnalizacja stanów nagłego zagrożenia zdrowotnego. [10] Podsumowując, urządzenia noszone takie jak systemy CGM, holtery, czy zegarki z pomiarem tętna i saturacji krwi, a także domowe medyczne przyrządy pomiarowe odgrywają istotną rolę w telemedycynie, a ich użytkowanie nierzadko przekłada się na zwiększenie efektywności leczenia. [4,5,9–12]. Kluczowym aspektem w przypadku urządzeń medycznych skierowanych do sprzedaży bezpośredniej jest prostota obsługi dostosowana dla nieprzeszkolonego użytkownika oraz cena uzasadniona potencjalnymi korzyściami oraz budżetem konsumenta. [11,13,14] Rozwój technologiczny przekłada się na obniżenie cen tych urządzeń, jednak w przypadku wielu rozwiązań np. systemów CGM, czy medycznych smartwatchy, głównym czynnikiem ograniczającym ich rozpowszechnienie wśród pacjentów jest ich koszt. [11,15,16]

Telerehabilitacja (TR) jest dziedziną telemedycyny dotyczącą świadczenia usług rehabilitacyjnych.[17] Stąd charakteryzuje się wszystkimi wymienionymi wcześniej korzyściami telemedycyny wynikającymi ze zdalnej natury procesu, jak i związanymi z tym ograniczeniami. Na tle różnych gałęzi telemedycyny, brak kontaktu fizycznego jest szczególnie dużym wyzwaniem w translacji rehabilitacji na telerehabilitację. Bezpośrednia interakcja

pacjenta z fizjoterapeutą jest podstawą większości dziedzin rehabilitacji takich jak rehabilitacja funkcjonalna czy terapia manualna. Mimo tego, część z zakresu usług rehabilitacyjnych taka jak zdalna interakcja z pacjentami, udzielanie wskazówek, monitorowanie postępów terapii, a także prowadzenie treningu funkcjonalnego, ćwiczeń ruchowych lub oddechowych została z powodzeniem zaadaptowana w telerehabilitacji [13,14,18–20].

Skuteczność fizjoterapii zdalnej może być porównywalna z konwencjonalną opieką i wykazano korzyść stosowania telerehabilitacji wobec schorzeń takich jak choroba zwyrodnieniowa stawów, ból krzyża, wymiana stawu biodrowego i kolanowego [21–23]. Kompleksową efektywność TR potwierdzono również w leczeniu wielu innych schorzeń układu mięśniowo-szkieletowego [24], układu oddechowego [25], układu krążenia i chorób serca [19,25,26], zaburzeń psychiatryczno-somatycznych [27], a także w rehabilitacji po udarze [14,26,28]. W przytoczonych doniesieniach literaturowych, w szczególności systematycznych przeglądach skuteczności telerehabilitacji oraz aktualnych praktykach [4,5,11,14,20,25,26,29–32] opublikowanych w przeciągu ostatnich 5 lat podkreślana jest m.in. rola elektroniki osobistej w procesie telerehabilitacji. Stosowane są przede wszystkim smartfony i laptopy wyposażone w kamerę, przy czym w ostatnich latach implementowane są akcesoria rzeczywistości wirtualnej (VR), układy wizyjne takie jak *Xbox Kinect*, *Nintendo Wii* i *WiiFit* lub dedykowane układy sensoryczne. Wraz z odpowiednimi programami komputerowymi lub aplikacjami mobilnymi urządzenia te stanowią podstawowy interfejs między pacjentem a lekarzem, umożliwiając zdalną komunikację, monitorowanie i świadczenie usług rehabilitacyjnych. W kontekście telerehabilitacji elektronika osobista i powiązane z nią narzędzia cyfrowe pozwalają na:

- Zdalny monitoring: elektronika osobista i noszone urządzenia wyposażone w czujniki mogą rejestrować i przysyłać różne dane dotyczące zdrowia. Obejmuje to parametry życiowe, wzorce ruchowe, wydajność ćwiczeń, wzorce snu i przestrzeganie protokołów terapeutycznych. Pracownicy służby zdrowia mogą zdalnie monitorować te dane, aby oceniać postępy, identyfikować problemy i wprowadzać niezbędne zmiany w planie rehabilitacji.
- Dostarczanie ćwiczeń rehabilitacyjnych: Platformy telerehabilitacyjne mogą wykorzystywać elektronikę osobistą do zdalnego prowadzenia ćwiczeń terapeutycznych lub programów rehabilitacyjnych. Pacjenci mogą uzyskać dostęp do dostosowanych filmów z ćwiczeniami, interaktywnych modułów lub aplikacji mobilnych, które prowadzą ich przez zalecone im czynności. Platformy te mogą

monitorować wyniki pacjentów, dostarczając cennych informacji zwrotnych i analizę postępów.

- Edukację i wsparcie informacyjne: Elektronika osobista służy jako narzędzie edukacyjne w telerehabilitacji. Pacjenci mogą uzyskać dostęp do zasobów cyfrowych, filmów instruktażowych i materiałów informacyjnych związanych z ich stanem, celami rehabilitacji i technikami samodzielnego leczenia. Mogą również otrzymywać wiadomości edukacyjne, przypomnienia i powiadomienia wspierające ich schemat terapii.
- Zbieranie i analizę danych: Elektronika osobista ułatwia gromadzenie danych generowanych przez pacjentów, zarówno w formie obiektywnych pomiarów cyfrowych jak i subiektywnej oceny postępów dokonanej przez pacjenta. Te informacje pomagają świadczeniodawcom ocenić skuteczność programu rehabilitacji, podejmować decyzje i dostosowywać interwencje w oparciu o indywidualne potrzeby.
- Zaangażowanie i motywacja w terapii: elektronika osobista może zawierać funkcjonalności podnoszące zaangażowanie i motywację pacjenta. Aplikacje mobilne, urządzenia do noszenia i interaktywne platformy mogą śledzić postępy pacjenta i oferować spersonalizowane informacje zwrotne, wspierając aktywne uczestnictwo i przestrzeganie planu rehabilitacji.

Rozwiązania telerehabilitacji stosowane w aktualnej praktyce medycznej to w większości wyłącznie narzędzia komunikacji zdalnej oraz cyfrowe aplikacje z ćwiczeniami. [14,20,26,30] Proces kinezyterapii na odległość może przebiegać dwojako: (1) rehabilitacja odbywa się analogicznie do konwencjonalnej terapii, tj. jest ona prowadzona przez fizjoterapeutę na zdalnej sesji ćwiczeń; (2) pacjent odbywa wizytę z fizjoterapeutą periodicznie celem ewaluacji postępów, a ćwiczenia ruchowe pacjent wykonuje samodzielnie lub z pomocą udostępnionej platformy telerehabilitacyjnej. Stosowane aplikacje mobilne lub komputerowe przeważnie pełnią jedynie funkcję programu instruktażowego, nie zbierając aktywnie informacji zwrotnych. Oznacza to, że do śledzenia postępów terapii czy oceny poprawności wykonywanych ćwiczeń pacjent musi każdorazowo umówić się na zdalną wizytę z fizjoterapeutą. W przypadku indywidualnej sesji jest to czasochłonnym dla fizjoterapeuty i kosztowym dla służby zdrowia procesem, a sesje grupowe są utrudnione ze względu na zdalną naturę kontaktu. Przy tym pracownicy służby zdrowia raportują brak czasu jako największy czynnik utrudniający implementację TR do powszechnej praktyki. [20] Stąd do prowadzenia fizjoterapii w ramach TR istnieje wyraźna potrzeba na dodatkowe narzędzia umożliwiające

śledzenie postępów pacjenta, ocenę poprawności wykonywanych ćwiczeń oraz potencjalne uatrakcyjnienie procesu rehabilitacji. W przypadku terapii ruchowej można znaleźć wiele doniesień literaturowych nt. wykorzystania w telerehabilitacji systemów VR, układów wizyjnych oraz czujników noszonych przez pacjenta, jednak potencjał ich zaadaptowania w powszechnej praktyce medycznej jest ograniczony przez koszt urządzeń lub skomplikowaną obsługę.

Jednym z obszarów zastosowań TR jest terapia pacjentów z ortopedycznymi urazami kończyn dolnych – badania porównawcze wykazały, że względem konwencjonalnej rehabilitacji pacjenci leczeni telerehabilitacyjnie wymagali średnio kilkukrotnie krótszego czasu konsultacji medycznej i wykazywali znacznie wyższą satysfakcję z jej przebiegu [33]. W tym przypadku narzędziem kluczowym do zapewnienia kompleksowej telerehabilitacji są przyrządy umożliwiające ocenę ruchu stawu, którym poświęcono kolejny rozdział pracy.

1.2. Detekcja ruchu stawu

Dla skuteczności przeniesienia leczenia rehabilitacyjnego na telerehabilitację kluczowe jest, aby poza komunikacją pacjent-lekarz, możliwe było dostarczenie obiektywnych informacji o stanie zdrowia pacjenta wynikających z badań fizykalnych. Te badania przedmiotowe obejmują oglądanie, dotykanie, opukiwanie, osłuchiwanie, pomiar rozmiaru danych struktur anatomicznych (antropometria), ocenę obszerności ruchów czy funkcji fizjologicznych (artrotest, spirometria, pomiary siły). Konwencjonalnie w leczeniu ortopedycznym do pomiaru ruchu stawu wykorzystywany jest goniometr (kątomierz ortopedyczny) za pomocą, którego wykonywany jest pomiar biernych i czynnych zakresów ruchomości w stawach (artrotest – pomiar zakresów ruchu). Wraz z rozwojem technologii, powstało jednak wiele bardziej efektywnych metod pomiaru ruchu stawu, umożliwiających akwizycję położenia kończyn pacjenta w sytuacjach dynamicznych, jednak - przeważnie ze względu na wysoki koszt - nie są powszechnie stosowane w gabinetach lekarskich.

Śledzenie ruchu kończyn człowieka można zakwalifikować do techniki z kategorii *Motion Capture* (skr. mocap, ang. “przechwytywanie ruchu”). Pojęcie to zazwyczaj jest kojarzone z systemem wizyjnym umożliwiającym śledzenie ruchu aktorów do modelowania 3D dynamicznych scen gier, animacji czy filmów. Taki pomiar jest zazwyczaj przeprowadzony poprzez układ kamer śledzących położenie tzw. markerów na ciele aktorów lub modeli. Mocap obejmuje jednak ogólne śledzenie ruchu obiektów makroskopowych w trójwymiarowej przestrzeni – np. aut, dronów, ramion robotów przemysłowych, narzędzi obróbczych,

elementów konstrukcji, zwierząt czy piłek tenisowych [34–43]. Do przechwytywania ruchu człowieka może być stosowane wiele metod:

- Optyczne śledzenie ruchu: Jest to najczęściej stosowana metoda przechwytywania ruchu, utożsamiana z pojęciem motion capture. Polega na umieszczaniu odbłaskowych znaczników na określonych punktach ciała, takich jak stawy i kończyny, oraz używaniu układu kamer do śledzenia znaczników w przestrzeni trójwymiarowej. Kamery rejestrują pozycję i ruch znaczników, które są następnie wykorzystywane do rekonstrukcji ruchu osoby. [44–48]
- Przechwytywanie ruchu oparte na głębi: Ta metoda wykorzystuje kamery wykrywające głębię, takie jak kamery Microsoft Kinect lub Intel RealSense, do rejestrowania ruchu człowieka. Kamery emitują światło podczerwone i mierzą czas potrzebny do odbicia światła, tworząc mapę głębi sceny. Do oceny głębi możliwe jest również wykorzystanie stereoskopowego zapisu wideo. Śledząc głębokość i kształt ciała, ruch można uchwycić w czasie rzeczywistym. Przechwytywanie ruchu oparte na głębi jest powszechnie stosowane w grach i aplikacjach rozrywkowych. [49–51]
- Inercyjne: Inercyjne przechwytywanie ruchu wykorzystuje bezwładnościowe jednostki pomiarowe (IMU), które zawierają akcelerometry, żyroskopy i magnetometry, mierzące odpowiednio przyspieszenia liniowe, prędkości kątowe oraz pole magnetyczne. Łącząc dane z wielu IMU umieszczonych na segmentach kończyn można odtworzyć ruch osoby. Inercyjne przechwytywanie ruchu jest przenośne i może być używane na zewnątrz, dzięki czemu nadaje się do zastosowań takich jak analiza sportowa i rzeczywistość wirtualna. [49,52–55]
- Elektromagnetyczne: magnetyczne systemy przechwytywania ruchu wykorzystują umieszczone na ciele osoby czujniki elektromagnetyczne. Czujniki te wykrywają zmiany w polach magnetycznych generowanych przez źródła elektromagnetyczne rozmieszczone wokół obszaru przechwytywania. Czujniki dostarczają informacji o położeniu i orientacji segmentów ciała, umożliwiając rekonstrukcję ruchu. [56,57]
- Elektromiografia (EMG): przechwytywanie ruchu oparte na EMG obejmuje pomiar aktywności elektrycznej wytwarzanej przez mięśnie podczas ruchu. Elektrody powierzchniowe umieszczane są na skórze nad określonymi mięśniami i rejestrowane są sygnały elektryczne generowane podczas skurczów mięśni. Sygnały EMG można wykorzystać do analizy wzorców aktywacji mięśni i wnioskowania o ruchu wykonywanym przez osobę. [58–60]

Matteo Menolotto i Dimitrios-Sokratis Komaris wraz zespołem, na podstawie publikacji naukowych z lat 2015-2020, przedstawili zestawienie rozwiązań *motion capture* ukierunkowanych do zastosowań przemysłowych i komercyjnych. [61] W oparciu o ich opracowanie 59 z 1509 artykułów oraz aktualny stanu rynku w tabeli 1 porównano kluczowe aspekty śledzenia ruchu z wykorzystaniem systemów inercyjnych oraz układów wizyjnych.

Tab. 1. Porównanie charakterystycznych parametrów powszechnych, dostępnych komercyjnie systemów śledzenia ruchu.

	Inercyjny układ pomiarowy (IMU)	System wizyjny znacznikowy	System wizyjny bezznacznikowy
Rozwiązanie komercyjne i szacunkowa cena	<i>Movella DOT</i> set: 3,4 tys. zł [62] <i>Movella MVN Awinda</i> : 30 tys. zł [63] <i>Movella MVN Link</i> : 48 tys. zł [63]	<i>Optitrack</i> (ukł. 4 kamer <i>Flex 3</i> , oprogr. <i>Motive:Body</i>): ~22 tys. zł [64,65] <i>Optitrack</i> (ukł. 12 kamer <i>PrimeX 41</i> , oprogr. <i>Motive:Body</i>): ~310 tys. zł [65,66]	<i>Microsoft Azure Kinect DK</i> : ~1600 zł [67]
Dokładność pomiaru	0,75° - 1,5° zależna od złożoności i dynamiki ruchu	0,1 mm; 0,5° Zależna od liczby i pozycji kamer	Ok. kilkanaście mm Silnie zależna od dystansu obiektu od kamery, liczby kamer i postprocessingu
Przygotowanie do pomiaru	Szybkie: zamocowanie jednostek pomiarowych na ciele lub założenie kombinezonu	Umiarkowanie czasochłonne; Wymagane częste kalibracje na podstawie ruchu ukł. markerów	Umiarkowanie czasochłonne; Zwykle wymaga kalibracji tablicą korekcyjną
Przetwarzanie danych	Średnio złożone; Możliwe przetwarzanie surowych danych lub zastosowanie komercyjnych algorytmów	Wysoco złożone; Dostępne są komercyjne oprogramowania do przetwarzania danych	Wysoco złożone; wymaga dedykowanego algorytmu do danego zastosowania.
Ingerencja wobec modelu	Średnia, wymagane założenie systemu IMU na każdy segment stawów	Średnia, zamocowanie wielu markerów do części ciała	Minimalna; strój model powinien opinać części ciała śledzone przez system wizyjny
Ingerencja wobec otoczenia	Zerowa	Wysoka; układ kilku do kilkunastu kamer	Średnia/wysoka; układ kilku kamer
Ograniczenie ruchu do linii widzenia	Nie	Tak	Tak
Mobilność	Pełna: w pełni noszalne rozwiązanie	Bardzo ograniczona	Średnia
Zasięg pomiaru	ok. 20 m od odbiornika	ok. 30 m od kamery	0,5-4,5 m zależnie od wymaganej dokładności
Źródła zakłóceń pomiarowych	Zakłócenia ferromagnetyczne, zmiany temperatury	Światło o wysokiej jasności, wibracje	Interferencja nakładających się pól oświetlonych światłem podczerwonym, nachylenie przedmiotów względem kamery, wibracje
Ograniczenia pomiaru	Dryft; brak bezpośredniej informacji o pozycji, utrudniona rekalkulacja, czas pracy baterii	Przysłonięcie markerów w polu kamery, rozmiar markerów, rozległy układ kamer	Przysłonięcie obiektu w polu kamery, śledzenie jasnych lub niedoświetlonych obiektów

Zgięciu i wyprostowi stawu towarzyszy szereg zjawisk, których pomiar może być skorelowany ze stopniem ugięcia. Na przykładzie stawu kolanowego, w tabeli 2 przedstawiono zestawienie mierzalnych wielkości, które zmieniają się wraz ruchem stawu.

Tab. 2. Wyszczególnienie zjawisk zachodzących przy zgięciu stawu i odpowiadającym im metod pomiarowych do oceny zgięcia stawu

Wielkość mierzalna/proces	Potencjalna metoda pomiarowa
Zmiana kąta pomiędzy udem i podudziem w płaszczyźnie ruchu	• System wizyjny bezznacznikowy: akwizycja obrazu wideo kończyny dolnej, segmentacja i analiza komputerowa • System wizyjny znacznikowy: wizyjny system rejestrujący położenie znaczników umieszczonych na kończynie dolnej • Układy IMU: sensory rozmieszczone na udzie i podudziu umożliwiają pomiar orientacji sensorów względem przyspieszenia grawitacyjnego i tym samym ocenę względnej zmiany orientacji uda z podudziem. • Goniometria: zastosowanie ortozy stawu i mechaniczny pomiar kąta między referencyjnymi osiami • Elektroniczny przetwornik ruchu obrotowego zainstalowany w przegubie szyn zamocowanych wzdłuż uda i podudzia
Zmniejszenie odległości między punktami referencyjnymi uda i łydki	• UWB (ang. Ultra WideBand): ocena odległości względnej anteny umieszczonej na udzie i odbiornika przymocowanego do podudzia na podstawie zmiany natężenia sygnału radiowego • System wizyjny znacznikowy: rejestracja odległości między znacznikami znaczników umieszczonych na kończynie dolnej • Ekstensometry kontaktowe • Linkowe przetworniki drogi
Rozciągnięcie odzieży lub skóry pokrywającej zewnętrzną część stawu	• Niekonwencjonalne sensory rozciągnięcia • Linkowe przetworniki drogi
Ugięcie skóry na zewnętrznej powierzchni stawu	• Foliowe tensometry naprężeń zginających
Rozluźnienie/ściśnięcie skóry pokrywającej wewnętrzną część stawu	• Niekonwencjonalne sensory rozciągnięcia • Linkowe przetworniki drogi • Liniowe przetworniki przemieszczenia • Foliowe tensometry naprężeń zginających
Zmiany przyspieszenia kończyn	• Określenie pozycji na podstawie obliczenia ruchów względnych jednostek akcelerometrycznych umieszczonych na segmentach kończyny
Zmiany napięcia mięśniowego	• EMG (elektromiografia): elektryczny pomiar napięcia mięśniowego
Przepływ sygnałów nerwowych, aktywacja mechanoreceptorów (propriocepcja)	• Brak metod o wymaganej selektywności pomiarów aktywności układu nerwowego [68,69] • Brak bezpośredniej metody odczytu sygnałów mechanoreceptorów przy aktualnym stanie techniki [70–72]

Dostępne komercyjnie ekstensometry, przetworniki drogi i przemieszczenia charakteryzują się zbyt dużym rozmiarem do zastosowania jako urządzenie noszone. Miniaturowe belki tensometryczne nie pracują w zakresie odkształceń względnych $>1\%$, a dodatkowe układy mechaniczne obniżają komfort użytkowania. Rozwiązania takie jak układy wizyjne, akcelerometryczne, bezwładnościowe z powodzeniem znalazły zastosowanie w przemyśle filmowym, rozrywce czy zastosowaniach militarnych. Aplikacja ich do powszechnego użytku w telerehabilitacji stawia natomiast wiele dodatkowych wymagań – m.in. kosztów, wagi i dokładności – które ograniczają ich potencjał aplikacyjny. W tabeli 3 przedstawiono zestawienie metod śledzenia ruchu i ich ograniczeń w kontekście urządzeń będących własnością pacjenta, wspierających proces jego rehabilitacji.

Tab. 3. Ograniczenia stosowania metod pomiaru ruchu w zastosowaniach telerehabilitacyjnych

Technika	Ograniczenia stosowania w telerehabilitacji
Układy wizyjne [44–48]	• Pomiar jest ograniczony do obszaru objętego kamerami • Podatne na błędy wynikające z przesłonięcia markera (pomiar znacznikowy) lub danego segmentu ciała (pomiar bezznacznikowy) • Pomiar możliwy tylko przy zewnętrznym układzie kamer, wykracza to poza urządzenia elektroniki osobistej i noszonej
Pomiar akcelerometryczny ruchów kończyny [52,73]	• Duży dryft sygnału w czasie, brak samoregulacji pomiaru (kumulacja błędów) • Podatność na błędy wynikających z przesunięcia sensorów na ciele badanego • Względnie niska dokładność pomiaru [52] • Znaczne zakłócenia pomiaru przy szybkich ruchach kończyny [53,73] • Rozmiar: zwykle wymagane są min. 2 jednostki pomiarowe na staw, każdy z indywidualnym źródłem zasilania
Pomiar orientacji segmentów kończyny układami IMU [49,54,55,73]	• Podatność na błędy wynikających z przesunięcia sensorów na ciele badanego • Proste, tanie układy nie zapewniają dostatecznej dokładności pomiaru • Trudny do interpretacji sygnał wymagający przetwarzania znacznej ilości danych w czasie rzeczywistym • Wysoka dokładność pomiaru wymaga wysokiej jakości IMU, mikroprocesorowych i złożonego przetwarzania sygnału, dlatego tego typu układy są bardzo kosztowne [74] • Rozmiar: wymagany jest układ IMU, mikrokontroler i bateria na każdym segmencie kończyny
UWB [75–78]	• Konieczność umieszczenia sieci nadajników UWB w pomieszczeniu pomiarowym • Duże zapotrzebowanie na energię – ograniczenie rozmiaru w przypadku rozwiązania w pełni noszonego [75] • Błędy wynikające z asynchronicznej pracy i różnego czasu przepływu sygnałów [76]
EMG [58–60]	• Niedostateczna wiarygodność danych • Brak bezpośredniego przełożenia na wartość ugięcia kolana, szczególnie w przypadku pacjentów ze schorzeniami ortopedycznymi
Goniometria, przetworniki kątowe [79–81]	• Wymagany układ mechaniczny połączony z segmentami kończyn – np. orteza. Ogranicza to swobodę ruchu • Znaczny rozmiar
Przetworniki rozciągnięcia [82–85]	• Brak komercyjnych sensorów o wymaganej elastyczności i zakresie mierzonych odkształceń

Kinezyterapia kończyn zwykle nie przekracza zwykle okresu kilku miesięcy [86], dlatego w przypadku urządzenia telerehabilitacyjnego skierowanego do osoby indywidualnej kluczowym aspektem jest cena. Komercyjne systemy pozwalające na śledzenie ruchu kończyn (tab. 1) oparte na układzie kamer lub jednostkach IMU kosztują od kilku do kilkudziesięciu tysięcy złotych, wobec czego rozważono również inne metody pomiarowe. Jak przedstawiono w tabeli 3 ze względu na rozmiar, koszt i dokładność pomiarową, duży potencjał wykazują wysokolelastyczne przetworniki rozciągnięcia [82–85]. Mogą one stanowić tekstroniczny sensor umieszczony na fragmencie odzieży okalającej powierzchnię rzepki i tym samym dostarczać informacji nt. zgięcia stawu. Według wiedzy autora obecnie nie istnieją tego typu rozwiązania komercyjne. W literaturze można jednak znaleźć liczne doniesienia [84,87–89] o prowadzonych badaniach na temat tego typu rozwiązań, wśród których najczęściej stosowanym przetwornikiem rozciągnięcia jest materiał piezorezystywny. Są to rozwiązania eksperymentalne, zwykle bez funkcjonalności użytkowej takiej jak noszony układ akwizycji

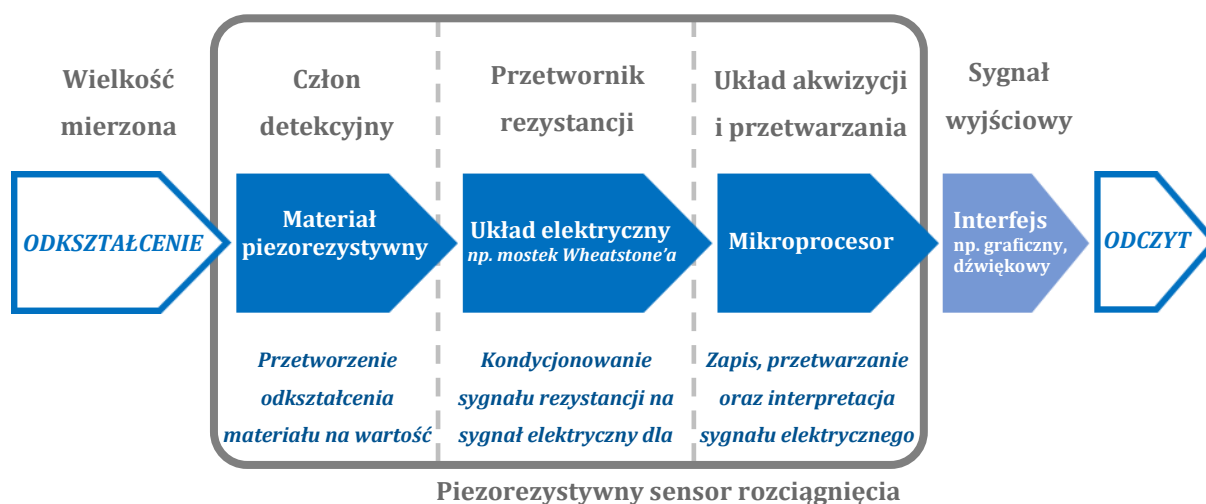
czy przetwarzanie sygnału. Co więcej, doniesienia w tej dziedzinie ograniczają się one do badań podstawowych materiału piezorezystywnego, bez walidacji dokładności pomiaru kąta zgięcia. Zasadę ich działania, parametry oraz wybrane rozwiązania literaturowe przedstawiono w drugim rozdziale dysertacji.

2. Sensor rozciągnięcia z przetwornikiem piezorezystywnym

Słowo „sensor” pochodzi od łacińskiego słowa „sensus”, które oznacza „zmysł” lub „czucie”. Współczesne użycie słowa „sensor” odnosi się do urządzeń, które wykrywają, rejestrują lub mierzą fizyczne właściwości, takie jak temperatura, ciśnienie, światło, ruch itp., i przekształcają je w sygnały, które można odczytać lub przetworzyć. Przeważająca liczba polskojęzycznych źródeł literaturowych wskazuje na jednoznaczność terminów sensor i czujnik [90–93], choć można znaleźć również publikacje rozróżniające te pojęcia [94]. Encyklopedia PWN [92] definiuje sensor (czujnik) jako „(a) urządzenie lub substancja, w których pod działaniem bodźców [...] pochodzących od badanego obiektu, zachodzą zmiany dostarczające informacji o tym obiekcie; (b) element wejściowy systemu przetwarzania informacji, np. urządzenia pomiarowego, przetwarzający wejściową [...] na użyteczną wielkość wyjściową [...] z zachowaniem informacji o przebiegu i wartościach charakterystycznych tej pierwszej.” Tak szeroka definicja jest zgodna z większością publikacji anglojęzycznych [95], choć niektóre książki, np. *Sensor Technology Handbook* [96] lub *Handbook of Modern Sensors* [97] zawężają pojęcie sensora do urządzeń o wielkości wyjściowej w postaci sygnału elektrycznego. Przetwornik jest natomiast definiowany jako „urządzenie realizujące operację przetwarzania, tj. zamianę jednej wielkości lub jej postaci albo wartości na inną wielkość [...] z zachowaniem jednoznacznej zależności między nimi, zw. charakterystyką przetwarzania” [98]. W publikacjach *Sensory w obrabiarkach CNC* [90], *Sensory I Systemy Pomiarowe* [91] i *Sensor Technology Handbook* [96] określono, że terminy sensor i przetwornik mogą stosowane być zamiennie. Z drugiej strony część publikacji rozróżnia pojęcia przetwornika i sensora [97,99] np. poprzez uzasadnienie, że przetwornik jest jednym z komponentów sensora [92,97] lub wskazując, że od sensora wymagana jest wielkość wyjściowa w postaci sygnału elektrycznego [96,97]. W. Skoczyński przyjął równoznaczność terminów przetwornik i czujnik, przy czym w budowie czujnika wyszczególniał człon detekcyjny i człony odpowiedzialne za przetwarzanie sygnału [90]. Przyjęcie wszystkich powyższych definicji bez dodatkowego kontekstu prowadzi do sprzeczności, w której przetwornik równocześnie jest sensorem, a także stanowi jego niewyłączną część. Również w nomenklaturze anglojęzycznej obowiązuje niejednoznaczność definicji oraz problem z rozgraniczeniem terminów *sensor* i *transducer*, co opisywali wprost M. J. McGrath i C. N. Scanail w *Sensing and Sensor Fundamentals* [95]. Zważywszy na brak konsensusu semantycznego na potrzeby niniejszej pracy przyjęto następujące znaczenia pojęć dot. układu pomiarowego:

- Sensor/czujnik – urządzenie, które przekształca wielkość mierzoną lub zjawisko na sygnał pomiarowy. Jest on częścią układu pomiarowego obejmującą człon detekcyjny oraz elementy odpowiedzialne za porównywanie, przetwarzanie i kondycjonowanie sygnału [90], który dalej jest przekazywany do elementów transmisyjnych lub kombinacyjnych w obrębie toru pomiarowego [90,97].
- Tor pomiarowy – to droga przebiegu sygnału w obrębie systemu pomiarowego od badanego zjawiska fizycznego – przez człony przetwarzające, porównujące i elementy transmisyjne – do urządzeń wyjściowych, odpowiedzialnych za np. obrazowanie wyników pomiarów [90].
- Przetwornik – element sensora, który w przewidziany sposób przetwarza jedną postać energii lub zjawisko fizyczne na inną postać energii lub inne zjawisko. [90,96]. Typ przetwornika może być określany na podstawie jego wielkości wejściowej (np. przetwornik odkształcenia), wielkości wyjściowej (np. przetwornik rezystancyjny) lub zjawiska odpowiadającym za przetwarzanie (np. przetworniki piezoelektryczne czy fotoelektryczne). W *Sensor Technology Handbook* [96], w kontekście czujników odkształcenia, wskazywano, że materiał piezorezystywny jest sam w sobie przetwornikiem – przetwarza odkształcenie na wartość rezystancji. Stąd można go określić przetwornikiem odkształcenia, przetwornikiem rozciągnięcia, przetwornikiem rezystancyjnym, czy przetwornikiem piezorezystywnym.
- Przetwornik wielkości mierzonej (człon detekcyjny [90,92]) – pierwszy element toru pomiarowego przekształcający wielkość mierzoną w sygnał pomiarowy. W kontekście rozprawy stanowi go materiał piezorezystywny/przetwornik piezorezystywny, określany w pracy również terminem „materiał sensoryczny”.
- Układ pomiarowy (system pomiarowy) – zestaw współpracujących ze sobą przyrządów określających stan obiektu badanego. Obejmuje człon detekcyjny, układ akwizycji, układ przetwarzania sygnału i wszystkie pozostałe komponenty niezbędne do odczytu pomiaru przez człowieka lub kontroler. W systemach przeznaczonych do odczytu przez człowieka układ pomiarowy obejmuje również układ wyświetlania danych. [90,96,100]
- Sygnał – funkcja czasowa wielkości fizycznej, która posiada dwa elementy charakterystyczne: nośnik oraz parametr informacyjny. W obecnych układach pomiarowych nośnik najczęściej stanowi prąd elektryczny. Odzworowanie wielkości mierzonej następuje za pomocą parametru informacyjnego, który stanowić może amplituda, faza lub częstotliwość sygnału. [91]

Sensor rozciągnięcia oparty na przetworniku piezorezystywnym charakteryzuje się wielkością mierzoną w postaci odkształcenia względnego oraz członem detekcyjnym stanowiącym materiał wykazujący efekt piezorezystywny, który przetwarza odkształcenie na zmiany rezystancji. W oparciu o opis składowych czujnika i systemu pomiarowego proponowany w literaturze [90,91,95,96], na rys. 1 przedstawiono schemat ideowy układu pomiarowego z piezorezystywnym sensorem rozciągnięcia (odkształcenia).



Rys. 1. Schemat układu pomiarowego opartego na piezorezystywnym sensorze odkształcenia.

Wielkością mierzoną opisywanego czujnika jest odkształcenie względne i pomiar bezpośredni wykonywany jest poprzez rozciągnięcie materiału piezorezystywnego. Sensor może być jednak wykorzystany do pomiaru pośredniego innej powiązanej z odkształceniem wielkości fizycznej, czego przykładem są komercyjne piezorezystywne sensory ciśnienia, czy opisywane w rozdziale 1.2 tekstroniczne sensory zgięcia stawu kolanowego.

2.1. Efekt piezorezystywny i kompozyty przewodnik-izolator

Efekt piezorezystywny to zjawisko zmiany rezystywności materiału na skutek przyłożonego do niego naprężenia mechanicznego. W przypadku materiału piezorezystywnego względna zmiana rezystancji ($\frac{\Delta R}{R}$) jest zależna nie tylko od zmiany wymiarów geometrycznych ($1 + 2\nu$), ale również od zmian rezystywności, jak przedstawiono we wzorze (1) [101]

$$\frac{\Delta R}{R} = (1 + 2\nu)\varepsilon + \frac{\Delta\rho}{\rho} \quad (1)$$

gdzie:

$\Delta R/R$ – względna zmiana rezystancji,

ν – współczynnik Poissona materiału,

ε – względne odkształcenie liniowe w kierunku pomiaru rezystancji,

$\Delta\rho/\rho$ – względna zmiana rezystywności.

Effekt piezorezystywny jest zwykle kojarzony z półprzewodnikami, takimi jak krzem i german, w przypadku których został odkryty i opisany przez Lorda Kelwina [102], ale występuje on również w przypadku metali (m.in. platyna, aluminium, cynk, bizmut, nikiel, miedź) [101,103], stopów (arsenek galu, chromonikielina, stopy tytanu) [101,103,104], a także materiałów węglowych takich jak nanorurki węglowe czy diament [105–108]. Modele opisujące to zjawisko są różne zależnie od typu materiału, jednak wiodące teorie dotyczące półprzewodników opierają się na odkształceniach sieci krystalicznej materiału, zwiększeniu ruchliwości elektronów oraz przesunięciach pasm przewodnictwa. [101] W publikacjach z dziedziny fizyki pojęcie piezorezystywności jest przede wszystkim opisywane w kontekście powyższych materiałów i odpowiedniego im mechanizmu działania. W doniesieniach z dziedziny materiałów elektrycznych pojęcie to jest szeroko stosowane do określenia materiałów, w których zmiana rezystancji nie jest proporcjonalna do zmiany wymiarów geometrycznych i zmiana rezystywności $\Delta\rho$ występuje np. na wskutek znacznych zmian liczby ścieżek przewodnictwa w materiale. Może być to osiągnięte poprzez szczególną mikro-/makrostrukturę [109] lub poprzez ruch względny cząsteczek przewodzących w kompozytach przewodnik-izolator [87,105,110,111]. Kompozyty przewodnik-izolator (KPI), to szczególny rodzaj materiałów elektrycznych, które zawierają fazy:

- przewodzącą (faza funkcjonalna) – złożona ze składników przewodzących prąd elektryczny;
- izolującą (osnowa) – stanowiąca materiał dielektryczny, zwykle polimer.

W kompozycie przewodnik-izolator fazę funkcjonalną stanowią materiały o wysokiej przewodności elektrycznej, takie jak sadza, nanomateriały węglowe, proszki metali lub włókna metaliczne. Jako materiał osnowy stosowany jest typowo polimer, który izoluje cząstki przewodzące i jest zwykle odpowiedzialny za zapewnienie pożądanych parametrów mechanicznych kompozytu. Przy zawartości cząstek przewodzących w dielektrycznej osnowie, kompozyt zachowuje się jak izolator elektryczny. Zwiększając udział objętościowy fazy przewodzącej stochastycznie rozłożone cząstki tworzą coraz większe klastry sąsiadujących cząstek w obrębie których możliwe jest przewodzenie prądu elektrycznego. Przy pewnej granicznej gęstości fazy przewodzącej dodatek kolejnej cząstki ma wysokie prawdopodobieństwo połączenia klastrów w globalne ścieżki przewodnictwa i zwiększenie napętnienia materiału skutkuje gwałtownym wzrostem liczby ścieżek obejmujących cały

system. [112] Ta krytyczna wartość udziału objętościowego fazy przewodzącej w okolicy punktu diametralnej zmiany przewodności określana jest pojęciem progu perkolacji [112,113]. Poniżej progu perkolacji istnieją izolowane klastry cząstek przewodzących, podczas gdy powyżej progu klastry składają się na sieć przewodnictwa obejmującą cały kompozyt. W efekcie może on wykazywać dobrą przewodność elektryczną, mimo, że ilościowa zawartość kompozytu jest zdominowana przez izolującą osnowę. W danym KPI wartość progu perkolacji jest zależna od wielu czynników, wśród których należy uwzględnić przede wszystkim stałą dielektryczną osnowy, kształt i rozmiar cząstek przewodzących oraz stopień ich dyspersji [112,114–117].

Czułość kompozytów piezorezystywnych jest bezpośrednio związana z progiem perkolacji, ponieważ zdolność materiału do zmiany swojej rezystancji w odpowiedzi na przyłożone naprężenia wzrasta wraz ze zbliżaniem się do krytycznej wartości napełnienia. W przypadku kompozytów izolator-przewodnik w nieznacznie powyżej progu perkolacji, liczba ścieżek przewodnictwa jest ograniczona, dlatego wprowadzenie naprężeń wywołuje dużą względną zmianę przewodnictwa kompozytu [115,118–122]. Skutkuje to wysoką czułością przetwornika jednak niska liczba ścieżek przewodnictwa wiąże się z problemem niskiej powtarzalności i potencjałem całkowitej utraty przewodności przy powtarzających się obciążeniach [116,119,120,123]. Ponadto ze względu na stochastyczną naturę rozkładu cząstek, a także ich tendencję do aglomeracji, parametry elektryczne kompozytu o tak niewielkiej liczbie ścieżek przewodzących wrażliwe są na wszelkie zmienne w procesie wytwarzania – obejmujący temperaturę otoczenia, czas mieszania czy czas pomiędzy przygotowaniem prefabrykatu a jego zastosowaniem w procesie wytwarzania. W kontekście projektowania procesu wytwarzania dostosowanego pod produkcję, mając na uwadze jego powtarzalność, preferowane jest zatem stosowanie materiałów o wyższym napełnieniu.

Struktura KPI oparta na cząsteczkach tworzących przewodzącą sieć zawieszoną w dielektrycznej osnowie pozwala na proste uzyskanie kompozytu o właściwościach piezorezystywnych. Efekt piezorezystywny w KPI opiera się na: [110,124–133]

- Deformacji cząstek kompozytu: klasyczny efekt piezorezystywny mogący wystąpić dla fazy funkcjonalnej takiej jak cząstki metali czy nanorurki węglowe (CNT);
- Zmniejszeniu liczby ścieżek przewodnictwa: wzajemne oddalenie się cząstek przewodnika unieruchomionych w strukturze kompozytu, skutkujące utratą kontaktu pomiędzy klastrami sieci przewodzącej;

- Zmniejszeniu częstości tunelowania i przeskakiwania elektronowego (hoppingu): wzrost wzajemnej odległości pomiędzy sąsiadującymi cząstkami przewodzącymi skutkuje spadkiem wymienianych elektronów;
- Reorientacji cząstek fazy funkcjonalnej: w przypadku cząstek o wysokim współczynniku kształtu [132].

W oparciu o badania empiryczne powstało wiele modeli fizycznych i numerycznych do kwantyfikacji zmian rezystancji. Zespół B. De Vivo [110] proponuje rozróżnienie mechanizmów przewodnictwa zależnie od rozciągnięcia materiału: dla niskich rozciągnięć materiału ścieżki przewodnictwa nie ulegają przerwaniu, a dominującym mechanizmem piezorezystywności jest zmiana prądu tunelowania pomiędzy nanorurkami węglowymi; powyżej krytycznej wartości ε piezorezystywność opiera się natomiast na przerwaniu ścieżek przewodzących i deformacji CNT. Te tezy poparto w publikacji symulacją numeryczną i badaniami empirycznymi. Zmiana przewodności rezystancji wskutek zmian gęstości tunelowania jest zbliżona do liniowej [110], szczególnie dla napełnień kompozytu wyraźnie powyżej progu perkolacji [130]. Ten zakres liniowych zmian rezystancji jest zależny od danego kompozytu jednak w przypadku sferycznych cząstek przewodzących raportowane są wartości ok. 3-4% [134], 5% [120] lub 10% [87]. Wiele innych doniesień naukowych [87,132,133,135] proponuje wyrażenie zmian rezystancji funkcją ciągłą obejmującą zarówno tunelowanie jak i liczbę ścieżek przewodnictwa. Domniemane przejście pomiędzy liniową a nieliniową charakterystyką jest wówczas efektem aproksymacji liczby ścieżek przewodnictwa N funkcją odkształcenia liniowego ε w postaci:

$$N = \frac{N_0}{\exp(A\varepsilon + B\varepsilon^2 + C\varepsilon^3 + D\varepsilon^4)} \quad (2)$$

gdzie N_0 stanowi początkową liczbę ścieżek przewodnictwa, natomiast A , B , C , D są wyznaczanymi empirycznie stałymi. Wspólnym mianownikiem przytoczonych modeli i doniesień empirycznych jest zbliżona do liniowej charakterystyka rezystancji dla niewielkich rozciągnięć oraz silniejszy wzrost wartości rezystancji przy rozciągnięciach powyżej 5-10%. Ze względu na nieliniowość tej charakterystyki stosowanie materiałów piezorezystywnych w sensorach rozciągnięcia wymaga złożonej interpretacji sygnału. Poza zjawiskami perkolacji, na właściwości piezorezystywne materiału (wartość GF, powtarzalność odpowiedzi) kluczowy wpływ ma kształt i rozmiar napełniacza [87,116,136,137] oraz jego oddziaływanie z materiałem osnowy [132,135,138–140]. Podyktowany celem pracy kompozyt musi wykazywać się wysoką rozciągliwością i kompatybilnością ze skalowanymi metodami

przetwórstwa - są to aspekty zależne głównie od osnowy KPI, dlatego analiza dot. fazy węglowej została opisana w rozdziale 5.2.1, po badaniach wstępnych, dobraniu metody wytwarzania i wyselekcjonowaniu polimeru osnowy.

W polskojęzycznych źródłach literaturowych określenie materiału jako piezorezystywny czy piezorezystancyjny jest rzadko stosowane, jednak znaleźć można wzmianki o efekcie piezorezystancyjnym [90] i piezorezystywnym [141–144] o równoznacznym brzmieniu. W niniejszej pracy wybrano termin piezorezystywność idąc z konwencją przyjętą przez prof. dr hab. Z. Rymużę [141] i zgodnie z literaturą anglojęzyczną, gdzie pojęcie „*piezoresistivity*” stosowane zarówno do zjawiska powstającego w materiałach o strukturze krystalicznej jak i w kompozytach przewodnik-izolator. [103–105,145]

2.2. Kluczowe parametry materiału piezorezystywnego

Czułość sensora definiowana jest jako stosunek zmiany sygnału wyjściowego do zmiany wielkości mierzonej [146]. W przypadku materiału piezorezystywnego zastosowanego w czujniku rozciągnięcia, bezpośrednią wielkością mierzoną jest rozciągnięcie materiału, natomiast bezpośrednią (nieuwzględniającą przetwornika) wielkością wyjściową jest zmiana rezystancji. Czułość takiego sensora można zatem określić wzorem:

$$S = \frac{R_k - R_p}{L_k - L_p} = \frac{\Delta R}{\Delta L} \quad (3)$$

gdzie:

L_k – długość próbki po rozciągnięciu (końcowa),

L_p – długość odniesienia (początkowa) próbki,

ΔL – wartość rozciągnięcia liniowego,

R_k – rezystancja próbki po rozciągnięciu (końcowa),

R_p – rezystancja dla próbki o długości odniesienia (początkowa),

ΔR – zmiana rezystancji, względem rezystancji początkowej.

Czułość przetwornika piezorezystywnego może być wyrażona np. w Ω/mm , Ω/cm lub $\text{k}\Omega/\text{mm}$. Zależność (3) trafnie odzwierciedla czułość pomiaru przy założeniu liniowej (lub zbliżonej do liniowej) charakterystyki sensora. Czułość może być również interpretowana jako nachylenie charakterystyki i przy warunku $\Delta L \rightarrow 0$ przyjmuje postać pochodnej wartości wyjściowej (rezystancji) w funkcji wielkości mierzonej (rozciągnięcia) [147]. Określenie wartości czułości pozwala zaprojektować adekwatny układ przetwornika kondycjonującego sygnał, jednak nie określa trafnie piezorezystywnych właściwości materiału. Naprężenia

materiału oraz względna zmiana ścieżki przewodzenia zmieniają się z względnym rozciągnięciem materiału, a nie z absolutną wartością rozciągnięcia. Dlatego w zastosowaniach sensorycznych do kwantyfikacji wrażliwości materiału piezorezystywnego na odkształcenia najczęściej stosowana jest wielkość gauge factor (GF). Definiowany jest jako stosunek względnej zmiany rezystancji do rozciągnięcia względnego. [147] O ile czułość sensora może być definiowana w dowolnym punkcie charakterystyki statycznej, dla dowolnie obranej długości L_p , o tyle gauge factor jest obliczany względem parametrów rezystancji i długości nierozciągniętego materiału (w stanie swobodnym).

$$GF = \frac{(R_k - R_0)/R_0}{(L_k - L_0)/L_0} = \frac{\Delta R/R_0}{\Delta L/L_0} = \frac{\beta}{\varepsilon} \quad (4)$$

gdzie:

R_0 - rezystancja przetwornika nierozciągniętego,

L_0 - długość przetwornika nierozciągniętego,

ε - wydłużenie względne przetwornika [%],

β - względna zmiana rezystancji względem R_0 [%]

Uwzględniając wzór (1), wartość współczynnika GF jest wyrażona względem rozciągnięcia materiału [101,148]:

$$GF = 1 + 2\nu + \frac{\Delta\rho}{\rho \cdot \varepsilon} \quad (5)$$

Przy tym wartość GF jest powiązana z czułością zgodnie z formułą:

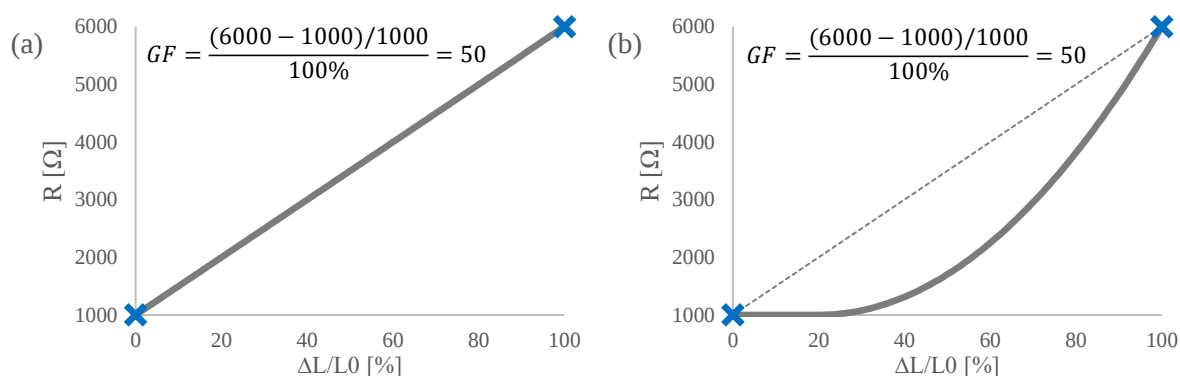
$$GF = \frac{S \cdot L_0}{R_0} \quad (6)$$

Wysoka wartość GF jest silnie pożądana dla piezorezystywnych materiałów do przeznaczonych do czujników rozciągnięcia, gdyż przekładać się może na wyższą dokładność pomiaru. Typowo sensory rozciągnięcia oparte na elastomerowych kompozytach przewodnik-izolator są atrakcyjne ze względu na ich wyższy ($\varepsilon > 5\%$) zakres pracy względem konwencjonalnych sensorów [145,149–152]. W tym zakresie, jak opisano w rozdziale 2.1, ze względu na częstość przerywania ścieżek przewodnictwa, przebieg zmian rezystancji przy rozciąganiu jest wysoce nieliniowy [87,110,133,135]. W efekcie zależnie od obranej wartości rozciągnięcia, ta sama próbka może być opisana diametralnie różnymi wartościami GF i czułości, co przedstawiono w tabeli 4.

Tab. 4. Wartości współczynnika GF materiału piezorezystywnego obliczanego dla różnych zakresów odkształceń względnych. Opracowane na przykładzie kompozytów o osnowie styren-butadien-styren i fazach przewodzących stanowiących nanorurki węglowe (CNT) i grafit (Gr) [153].

Zakres odkształceń względnych	Wartość GF kompozytu		
	SBS/Gr	SBS/CNT	SBS/CNT/Gr
0–10%	25,05	3,88	5,34
0–20%	59,94	5,70	7,59
0–50%	-	7,90	20,75
0–100%	-	10,37	60,55
0–200%	-	-	524,7
0–max ($\epsilon_{\max}$)	151,5 (34%)	16,70 (134%)	2955 (285%)

Przy rozpatrywaniu wpływu GF na rozdzielczość pomiaru należy również rozpatrywać liniowość charakterystyki rezystancji w funkcji odkształcenia. Zobrazowano to na rys. 2, przedstawiającym różne przebiegi rezystancji o tej samej wartości. Przy długości materiału 5 mm sensor o liniowym przebiegu (rys. 2a) zapewniałby stałą czułość $1000 \Omega/\text{mm}$ w całym zakresie odkształceń, natomiast w przypadku charakterystyki z rys. 2b pomiar rozciągnięć między 0 a 20% byłby niemożliwy ze względu na brak zmian rezystancji w tym zakresie ($S=0$).



Rys. 2. Przykład liniowego (a) oraz nieliniowego (b) przebiegu rezystancji rozciąganego materiału wraz ze współczynnikiem GF obliczanym na podstawie skrajnych ($\epsilon = 0$, $\epsilon = 100\%$) punktów charakterystyki.

W literaturze dotyczącej kompozytów piezorezystywnych nie obowiązuje konsensus dotyczący metodologii kalkulacji czułości i GF ani zakresu ϵ dla którego powinien być określany [87,116,132,137,145,154,155]. Ze względu na nieliniowy charakter przebiegu rezystancji wartość GF jest wyrażana w zakresach rozciągnięć [116,154], w punktach [132] lub na wykresie jako funkcja odkształcenia liniowego [133,155]. Przy tym początkowa wartość rezystancji może być określona dla rozciągniętego wstępnie materiału, aby zwiększyć wartość GF lub poprawić liniowość przebiegu [145,155–159]. Nierzadko w doniesieniach literaturowych stosowana w równaniu (4) rezystancja początkowa dotyczy materiału w stanie

nierozciągniętym, natomiast końcowa wartość jest ostatnią wartością przed zerwaniem próbki. [133,160] Obliczona w ten sposób wartość GF nie odzwierciedla funkcjonalności materiału w praktycznym zastosowaniu sensorycznym, ze względu na:

- niską powtarzalność maksymalnego odkształcenia zrywającego,
- utratę przewodności przed zerwaniem, czego ocena zależy od przetwornika rezystancji,
- wykroczenie poza granice sprężystości kompozytu.

Wartość GF obliczana na podstawie rezystancji materiału przed zerwaniem jest szczególnie niemiarodajna ze względu na eksplotencjalny charakter przebiegu przy wysokim odkształceniu [87,133,135]. Dlatego przy aplikacji kompozytu piezorezystywnego w sensorze rozciągnięcia, wartość GF powinna być obliczana z wartości skrajnych zakresu pracy czujnika. W swoim przeglądzie literaturowym A. Georgopoulou [145] zaznacza, że wraz ze współczynnikiem GF niezbędne jest podanie zakresu pracy sensora i uzasadnienie metody jego kalkulacji. Zaznacza przy tym, że ze względu na często obserwowalny często w rozciąganiu cyklicznym dryft odpowiedzi sensora względem pierwszego rozciągnięcia [116,118,154], współczynnik GF powinien być określany niezależnie również dla kolejnych cykli [145]. Jak komentuje F. Avilés [161] ze względu na nieliniową charakterystykę zmian rezystancji współczynnik GF jest niereprezentatywny wobec funkcjonalności materiału, ale może ocenie generalnego trendu i stanowić metrykę do dalszej dyskusji. To samo założenie przyjęto w niniejszej dysertacji.

2.3. Przegląd kompozytów piezorezystywnych do zastosowań telerehabilitacyjnych

W tabeli 5 zestawiono przegląd doniesień literaturowych dotyczących materiałów piezorezystywnych. Tabela nie wyczerpuje wszystkich publikacji – wybrano kompozyty o wysokiej rozciągliwości i parametrach zbliżonych do potencjalnej aplikacji w tekstronicznym sensorze zgięcia stawu kolanowego. W tabeli zastosowano akronimy nazw materiałów: CB (ang. *Carbon Black*) – sadza techniczna, CNT (ang. *Carbon Nanotubes*) – nanorurki węglowe, GNP – nanopłatki grafenowe, rGO – redukowany tlenek grafenu, PET – poli(tereftalan etylenu), PEN – polinaftalenian etylenu, PU – poliuretan, SBS – kopolimer styren-butadien-styren, SEBS – kopolimer styren-etylen/butylen-styren, PDMS – poli(dimetylosiloksan), PEDOT:PSS – poli(3,4-etylenodioksytiofen):poli(styrenosulfonian), PSS – poli(kwas 4-styrenosulfonowy), IPA – izopropanol, CPME – eter metylowo-cyklopentylowy.

Tab. 5. Przegląd wybranych materiałów piezorezystywnych opartych na kompozytach przewodnik-izolator (1-7) oraz innych strukturach piezorezystywnych (8-10)

Lp	Opis wytwarzania komentarze	Materiały kompozytu	Parametry*	Zakres badań**	Ref.
1	Mieszanina PDMS, ksylenu i CNT wylewana na szkło. Po wysuszeniu odrywana od podłoża. Kompozyt wycięto i przyklejono taśmą dwustronną na rękawicę. <i>Testy cykliczne przeprowadzono przy ϵ do 10%</i>	CNT/PDMS	GF: 4,36 ϵ_p : 30% σ_0 : 2,3 S/m	Podst TC (1000x10%) TA	[87]
2	Mieszanina PDMS, ksylenu i CB wylewana na szkło. Po wysuszeniu odrywana od podłoża. Kompozyt wycięto i przyklejono taśmą dwustronną na rękawicę. <i>Testy cykliczne przeprowadzono przy ϵ do 10%</i>	CB/PDMS	GF: 15,75 ϵ_p : 30% σ_0 : 15,5 S/m	Podst TC (1000x10%) TA	[87]
3	Druk szablonowy mieszaniny PDMS/GNP/IPA. Przyklejono pastą srebrową wyprowadzenia i pokryto cały układ dodatkową warstwą PDMS.	GNP/PDMS	GF: 22 ϵ_p : 40%	Podst Powt	[162]
4	SEBS rozpuszczono w CPME, a następnie wymieszano z CNT. Warstwy piezorezystywne nakładano w procesie sitodruku i powlekania natryskowego. <i>Testy rozciągania >10 cykli wykonano przy bardzo niewielkich odkształceniach (ϵ ok. 2%) i obserwowany był znaczny dryft odpowiedzi rezystancyjnej.</i>	CNT/SEBS	GF: 1,9-2,5 ϵ_p : 20% ϵ_{max} : 80%	Podst Powt TC (500)	[163]
5	SBS rozpuszczono w toluenie i wymieszano z CNT. Roztwór wylano na szklane naczynie i po wysuszeniu odrywano warstwę kompozytową od podłoża. <i>Rozciąganie cykliczne wykonano tylko w 10 cyklach $\epsilon=20\%$; brak aplikacji w sensorze rozciągnięcia.</i>	CNT/SBS	GF: 20-120 ϵ_p : 50%	Podst Powt	[164]
6	rGO dyspergowano ultradźwiękowo w zawiesinie CPME, którą następnie mieszało z SEBS. Warstwy wytwarzano techniką doctor-blade. <i>Wysoka stabilność, powtarzalny proces wytwarzania, ale testy przy odkształceniach względnych maks. 10%</i>	rGO/SEBS	GF: 20-120 ϵ_p : 10%	Podst Powt TC (1000x5%) TA	[88]
7	CNT mieszano mechanicznie SBS a następnie wytłaczano. Włókna zostały przyszyte do zewnętrznej strony rękawicy. <i>Testy na zaledwie 10 cyklach rozciągnięć.</i>	CNT/SBS	GF: 2,5-4,4 ϵ_p : 20%	Podst Powt TA SYS	[165]
8	CNT sonikowano w toluenie, a zawiesinę następnie mieszało z SBS. Sitodrukiem pastą srebrową wykonano elektrody i ścieżki układu na PEN, a następnie powlekaniem natryskowym nałożono warstwę piezorezystywną <i>Testy na zaledwie 5 cyklach rozciągnięć.</i>	CNT/SBS	GF: 1-1,5 ϵ_p : 20%	Podst, TA	[165]
9	Przędzenie włókien PU/PEDOT:PSS z wykorzystaniem wet-spinningu. Włókna dziano w materiał tekstylny wraz z włóknami elastanowymi. Dzianinę zwinięto i zastosowano jako „włókno” na rajstopach celem pomiaru zgięcia stawu kolanowego. Materiał piezorezystywny połączony był z komercyjnym układem komunikacyjnym Shimmer. <i>Niska czułość. Znaczny dryft w testach cyklicznych: zakres zmian R przesunął się kilkukrotnie na przestrzeni 180 cykli</i>	PU/ PEDOT:PSS	GF: -1 ϵ_p : 160%	Podst Powt TC (500) TA SYS	[89]
10	Komercyjne włókna NCRY zanurzano roztworem PVA. Po opłukaniu i suszeniu włókna zanurzano w wodnym roztworze GNP i PSS. Te czynności wielokrotnie powtarzano, a ostatecznie włókno powlekano PDMS <i>Wysoka liniowość. Bardzo niska powtarzalność odpowiedzi. Testy na zaledwie 10 cyklach.</i>	NCRY, PVA/GNP, PDMS	GF: 1,4 ϵ_p : 100% ϵ_{max} : 150%	Podst Powt TA	[166]

11	Uzyskana w procesie CVD matryca zorientowanych CNT została nałożona procesem dry-spinningu na powierzchnię komercyjnego elastomeru Ecoflex. Kontakty wykonano nałożeniem pasty srebrowej i taśmy klejącej. <i>Manualny proces wytwarzania i znikoma zmiana rezystancji w zakresie 0-100% ϵ. Brak informacji o odkształceniu zadawanym w testach cyklicznych.</i>	CNT, Ecoflex	GF $_{\epsilon}$ 0-200%: 0,56 GF $_{\epsilon}$ 200-440%: 47 ϵ_p : 400% ϵ_{max} : 900%	Podst Powt TC (10000) TA	[158]
----	---	--------------	--	-----------------------------------	-------

**Parametry: GF – gauge factor; σ_0 – przewodność nierozciągniętego materiału; ϵ_p – górna granica odkształceń względnych zakresu pracy sensora w testach odpowiedzi rezystancyjnej; ϵ_{maks} – odkształcenie zrywające.*

***Testy: Podst – testy podstawowe tj. badania zmian rezystancji przy rozciąganiu materiału; Powt. – testy powtarzalności wytwarzania sensora; TC – testy min. 50 cykli cyklicznych rozciągnięć (w nawiasie l. cykli); TA – testy aplikacyjne na odzieży w postaci materiału na odzieży połączonymi przewodami z miernikiem elektrycznym; SYS – materiał zintegrowany w noszalny bezprzewodowy układ pomiarowy.*

Jak zaprezentowano w tabeli 5 kompozyty przewodnik-izolator mogą oferować wysoką czułość i zdolność do detekcji odkształceń podyktowanych przez tekstroniczny sensor odkształceń (ϵ min. 20%), jednak niewiele źródeł opisuje wytrzymałość zmęczeniową opracowanych materiałów. Nierzadko testy cyklicznego rozciągania są wykonywane w zakresie znacznie niższych odkształceń niż deklarowany zakres pracy materiału, czego przykładem są źródła z poz. 1, 2, 4, 5 tab. 5. Uniemożliwia to wiarygodną ocenę powtarzalności odpowiedzi rezystancyjnej i wytrzymałości zmęczeniowej kompozytu w pełnym zakresie pracy. Znacznym wyzwaniem przetworników piezorezystywnych jest utrzymanie stałej odpowiedzi sensora – w rozwiązaniu z poz. 4 po cyklicznych odkształceniach odpowiedź rezystancyjna na zadane odkształcenie spadła poniżej inicjalnej wartości rezystancji materiału niepoddanego rozciągnięciu. Znaczny dryft zakresu zmian rezystancji obserwowany jest również w doniesieniach z poz 9, 10 tabeli i wielu innych publikacjach [116,119,120,123,135,137].

Wiele z przytoczonych źródeł naukowych przedstawia rezultaty aplikacji opracowanego materiału piezorezystywnego na rękawiczkę czy inny fragment odzieży, celem śledzenia zgięcia stawu (testy TA w tab. 5). Większość z nich opiera się na przyklejeniu członu detekcyjnego na tkaninę i podłączeniu pod stacjonarny miernik elektryczny. Wyjątkiem są pozycje 7 i 9 tabeli, opisujące materiał połączony z bezprzewodowym noszonym układem mikroprocesorowym i systemem komunikacji bezprzewodowej. Rozwiązanie z pozycji 7 nie opisuje jednak badań cyklicznych materiału, dlatego nie jest możliwa ocena kluczowej kwestii wytrzymałości zmęczeniowej i powtarzalności odpowiedzi rezystancyjnej. Poz. 9 nie dotyczy kompozytu przewodnik-izolator, a włókniny przewodzącej – uwzględniono ją w zestawieniu, ponieważ przedstawiono w publikacji kompletną platformę pomiarową, szeroko zakrojone testy i dotyczył on zbliżonego do niniejszej dysertacji problemu badawczego. Niestety zakres wartości odpowiedzi rezystancyjnej na odkształcenie zmieniał się kilkakrotnie na przestrzeni badań zmęczeniowych. Ponadto wieloetapowy proces wytwarzania obejmujący

kosztowny wet-spinning dyskwalifikuje to rozwiązanie z zastosowania w wytwarzaniu sensorów telerehabilitacyjnych skierowanych dla odbiorców indywidualnych.

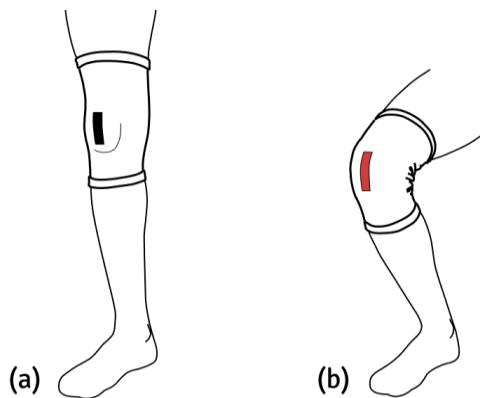
Wiele stosowanych w literaturze metod wytwarzania materiałów/struktur piezorezystywnych jest nieadekwatna do wytwarzania sensora do użytku telerehabilitacyjnego ze względu na ich złożoność, kosztowność i problematyczność wdrożenia w skali produkcyjnej, czego przykładami są poz 9-11 z tabeli 5. Doniesienia z poz. 3, 4, 8 wykorzystujące skalowalne metody wytwarzania stosowane do produkcji elektroniki, przedstawiały bardzo ograniczony zakres badań, tj. bez testów cyklicznych czy aplikacji w postaci sensora rozciągnięcia. Bez tego nie jest możliwa kompleksowa ocena ich funkcjonalności i wykluczenie dryftu odpowiedzi rezystancyjnej, którą opisano w przypadku wielu analogicznych rozwiązań.

Mimo, że publikacje dotyczące kompozytów piezorezystywnych często przedstawiają ich aplikację w noszalnych sensorach, mało uwagi poświęcane jest układowi poza członem detekcyjnym. Jedną z pomijanych kwestii jest wytrzymałość zmęczeniowa połączenia kompozytu piezorezystywnego z resztą układu elektronicznego. Jest ona typowo wykonywana poprzez ręczne przyklejenie przewodu metalowego za pomocą komercyjnej pasty srebrowej [84,149,158,167,168]. Mimo, że sam kompozyt wytrzymuje wiele cykli rozciągania, komercyjne pasty srebrowe nie oferują takiej elastyczności i ulegają pęknięciu lub separacji od członu detekcyjnego [158]. Zespół S. Ryu rozwiązał ten problem poprzez owinięcie kontaktów taśmą jednak takie ograniczenie elastyczności na znacznej powierzchni tkaniny rozmiąga się z ideą układu tekstronicznego [158]. W analogicznym połączeniu kompozyt piezorezystywny–pasta srebrowa–przewód miedziany X. Fu opisuje, że materiał piezorezystywny był celowo rozciągany wyłącznie na odcinku pomiędzy połączeniami elektrycznymi, aby uniknąć zadawania naprężeń warstwie srebrowej [149]. W przeciwieństwie do rozciągania w warunkach laboratoryjnych, materiał piezorezystywny użytkowany w sensorze tekstronicznym nie będzie posiadał wyodrębnionych obszarów, które nie będą poddawane odkształceniom. Dlatego niezbędne jest opracowanie kleju przewodzącego o podobnej elastyczności lub przeniesienie wyprowadzeń materiału piezorezystywnego poza materiał tekstylny, jak przedstawił P. Costa w układzie opartym na włóknach piezorezystywnych [165].

3. Cel pracy

Dostępne na rynku rozwiązania technologiczne do badania rozciągnięcia nie spełniają wymogów stawianych przez zastosowanie w niekosztownym, osobistym sensorze do śledzenia zgięcia stawu. Konwencjonalne tensometry (belkowe, foliowe, strunowe) charakteryzują się zbyt małym zakresem pracy odkształceń względnych. Ekstensometry mechaniczne nie są dostatecznie kompaktowe i ograniczają pomiar do rozciągnięć na ścieżce prostoliniowej lub po okręgu. W przypadku rozwiązań opartych na systemie wizyjnym nie jest możliwe śledzenie ruchu poza polem widzenia układu kamer podczas codziennego funkcjonowania. Wyzwaniem zastosowania widzenia maszynowego w opisanym noszonym przez użytkownika urządzeniu elektroniki osobistej byłby jego rozmiar, a także pobór mocy wynikający z konieczności przetwarzania znacznej ilości danych w czasie rzeczywistym. Oferujące dostateczną dokładność pomiaru rozwiązania komercyjne oparte na układach inercyjnych są zbyt kosztowne do powszechnego użytkowania jako personalne urządzenie rehabilitacyjne.

Celem niniejszej pracy doktorskiej jest opracowanie nowatorskiego sensora rozciągnięcia opartego na kompozycie piezorezystywnym, który posłuży do pomiaru ruchu stawu w zastosowaniach telerehabilitacyjnych. Takie narzędzie umożliwi dostarczenie informacji zwrotnej (zarówno pacjentowi jak i pracownikom opieki medycznej) na temat postępów rehabilitacji – w tym o liczbie wykonanych powtórzeń ćwiczeń rehabilitacyjnych, przeciążeniach motorycznych, a także o zakresie ruchu stawu (ROM, ang. *range of movement*). Jako obiekt pomiaru sensora obrano zgięcie stawu kolanowego, co pozwoliło sprecyzować wymagania techniczne sensora i zaprojektować układ testowy. Prototyp funkcjonalny składać się będzie z opracowanego kompozytu piezorezystywnego zintegrowanego z elastyczną opaską stabilizującą wykorzystywaną w rehabilitacji. Materiał piezorezystywny zdecydowano umieścić na części opaski pokrywającej rzepkę, gdzie materiał podlega przede wszystkim naprężeniom rozciągającym i zginającym (rys. 3). W opisany sposób piezorezystywny sensor rozciągnięcia będący przedmiotem rozprawy doktorskiej, stanowi część układu do pomiaru zgięcia stawu kolanowego w aplikacji telerehabilitacyjnej.



Rys. 3. Schemat ideowy sensora i umiejscowienie materiału piezorezystywnego na opasce stabilizującej stan kolanowy. (a) sensor w stanie nierozciągniętym w trakcie wyprostu stawu; (b) sensor w stanie rozciągniętym podczas zgięcia stawu.

Celem sprecyzowania wymogów techniczno-ergonomicznych, które powinien spełniać opracowywany sensor, aby być efektywnym narzędziem rehabilitacyjnym, przeprowadzono szereg wstępnych testów z wykorzystaniem opaski stabilizującej. Pozwolą one na określenie:

- zakresu pomiarowego sensora;
- rozdzielczości pomiaru;
- żywotności urządzenia;
- wymiaru i wagi urządzenia;
- sposobu akwizycji, analizy i prezentacji danych z sensora.

Opracowany sensor powinien umożliwiać pomiar zgięcia w całym zakresie podyktowanym przez motorykę układu szkieletowo-mięśniowego. Aby postawić wymagania dotyczące rozciągnięć zrywających materiał kompozytowy niezbędne jest zatem znalezienie związku pomiędzy kątem ugięcia stawu, a liniowym wydłużeniem kompozytu umieszczonego na opasce. Wstępną estymację zakresu rozciągnięcia, którym powinien charakteryzować się materiał kompozytowy oszacowano na podstawie opaski stabilizującej (model SP-167K, Special Protectors Co., Tajwan) założonej na staw kolanowy. Zaznaczone na rys. 4 rzędy oczek okalają obszar najwyższego rozciągnięcia dzianiny obserwowanego przy zgięciach kolana. Ze względu na rozciągnięcie poprzeczne opaski dystans między wskazanymi rzędami oczek uległ zmniejszeniu o 1,6% po założeniu opaski, natomiast przy maksymalnym zgięciu stawu zarejestrowano rozciągnięcie o 25,8%. Metoda pomiaru została opisana poniżej, wraz z analizą służącą wstępnemu określeniu wymaganej dokładności sensora.



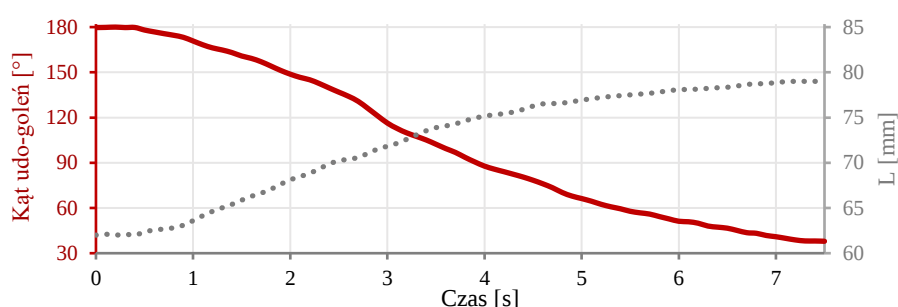
Rys. 4. Przykładowa opaska stabilizująca z zaznaczonym zakresem poddawanych pomiarom rozciągnięcia.

Na podstawie doniesień dot. rehabilitacji stawu kolanowego pacjentów po endoprotezoplastyce stawu kolanowego, klinicznie istotna wartość różnicy ruchu stawu stanowi 10° – uzasadniona przeprowadzoną analizą statystyczną efektów rehabilitacji [86]. Wartość kątowna zmienia się nieliniowo z rozciągnięciem liniowym materiału opaski stabilizującej, dlatego przeprowadzono pomiar wizyjny z układu 2 kamer mierzących odpowiednio kąt zgięcia stawu w trakcie przysiadu i odpowiadające mu rozciągnięcie dzianiny opaski. Na ciele osoby badanej umieszczono markery, których lokalizacje wyznaczono w oparciu o dostępną literaturę [169–178]. Linia przebiegająca przez markery danego segmentu kończyny (uda lub łydki) ułożona jest wzdłuż lub równoległe do osi kinematycznej danego segmentu. W pozycji wyprostu stawu kąt zgięcia przyjęto jako 0° zgodnie z przyjętą praktyką [179]. Aby zminimalizować wpływ błędu paralaksy, kamera została umieszczona w odległości 3 m od badanego w osi prostopadłej do płaszczyzny umieszczenia markerów, na wysokości 46 cm nad ziemią, co odpowiadało średniej wartości najniższego i najwyższego położenia kolana w trakcie wykonywania przysiadu. Rozmieszczenie markerów i układ pomiarowy przedstawiono poglądowo na rys. 5.



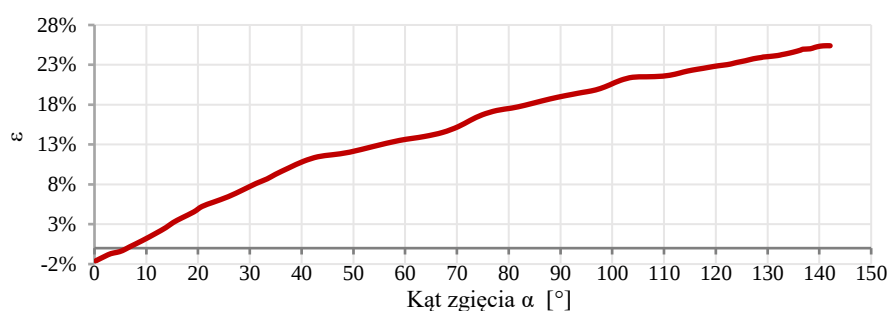
Rys. 5. Poglądowe przedstawienie mierzonych wielkości i rozmieszczenie markerów.

Zmiany oznaczonej na rys. 4 długości l odczytano poklatkowo z materiału wideo z drugiej kamery, rejestrującej wskazanie miary krawieckiej przymocowanej do opaski wzdłuż badanego odcinka. Oba materiały wideo zsynchronizowano na podstawie wyróżników ścieżki audio. Pozycja markerów na modelu została odczytana poprzez widzenie maszynowe, co pozwoliło uzyskać wartości współrzędnych punktu centralnego każdego z markerów. Kąt między udem a łydką uzyskano na podstawie iloczynu skalarnego wektora markerów uda z wektorem markerów łydki. Obraz z obu kamer był rejestrowany w formacie 30 klatek na sekundę, przy czym odczytane wartości kąta i długości uśredniono w klastrach 3 klatek przekładając się na 10 odczytów na sekundę. Na rys. 6 przedstawiono uzyskany w ten sposób kąt między udem a łydką a także poklatkowo odczytaną długość wybranego na opasce odcinka.



Rys. 6. Kąt pomiędzy łydką a udem kończyny dolnej oraz długość badanego odcinka opaski.

Przeprowadzone pomiary pozwoliły wyznaczyć zależność odkształcenia materiału opaski względem kąta zgięcia stawu kolanowego α (rys. 7).



Rys. 7. Przebieg rozciągnięcia materiału opaski w funkcji kąta zgięcia stawu kolanowego.

Odształcenie ϵ było obliczane względem odległości między danymi rzędzami oczek dzianiny zmierzonej na opasce niezłożonej na staw.

Na podstawie powyższej charakterystyki oraz jej aproksymacji kwadratowej możliwe jest wstępne oszacowanie wymaganej dokładności pomiaru odpowiedzi rezystancyjnej rozciąganego materiału. Przedstawiona na rys. 7 krzywa jest funkcją ciągłą i monotonicznie rosnącą. Można stąd wnioskować, że wymagana dokładność pomiaru rozciągnięcia będzie odpowiadała najniższej obserwowanej na wykresie zmianie odkształcenia względnego między

punktami o argumentach oddalonych o $\Delta\alpha \leq 10^\circ$. W całym analizowanym zakresie najmniejszą zmianą odkształcenia względnego opaski odpowiadającej zmianie zgięcia o 10° była wartość $\Delta\varepsilon = 0,85\%$. Uwzględniając zatem jedynie odkształcenie liniowe kompozytu piezorezystywnego, na podstawie zmian rezystancji powinien on umożliwiać pomiar rozciągnięcia w zakresie 0-30% z rozdzielczością 0,85%. Są to parametry możliwe do osiągnięcia przy pomocy kompozytów piezorezystywnych [87,132,133,137], co pozwala na wstępną walidację przyjętej koncepcji sensora. Na etapie badań materiałowych - wytrzymałości kompozytów na rozciąganie oraz badań cyklicznych – stosowano kryterium rozciągnięcia względnego 30%. W aplikacji na opasce stabilizującej poza naprężeniami rozciągającymi sensor będzie doświadczał naprężeń zginających wskutek zgięcia kolana. Stąd po opracowaniu kompletnego układu pomiarowego kryterium zakresu rozciągnięcia względnego ε i jego rozdzielczości $\Delta\varepsilon$ zastąpiono wymaganiami wobec zakresu pomiaru kąta zgięcia α i rozdzielczości $\Delta\alpha$. Zakres pomiarowy sensora stanowił zatem zakres ruchu stawu kolanowego (ROM) zdrowej osoby – 150° [180,181], natomiast docelową wartością $\Delta\alpha$ jest opisana wcześniej wartość 10° [86]. Tak postawione wymagania techniczne wymagają większej liczby testów na prototypie urządzenia, jednak pozwalają na zapewnienie funkcjonalności sensora i pominięcie błędów wynikających z przyjętej współzmienności ε i α . Zapewnienie opisywanej dokładności wskazań kąta w warunkach ruchu stawu jest zależne nie tylko od czułości materiału piezorezystywnego i dokładności wskazań statycznych, ale również od częstotliwości akwizycji danych z sensora. Opracowanie Vincenta B. i in. [182] opisujące kinematykę ruchu kończyny dolnej w trakcie samodzielnie wykonywanych ćwiczeń rehabilitacyjnych wskazuje, że maksymalna prędkość kątowa łydki względem uda obserwowana zginaniu i prostowaniu kolana to 150-155 rad/s. W przypadku ćwiczeń obejmujących zginanie kolana z asystą fizjoterapeuty, maksymalna prędkość kątowa stawu wg. pomiarów zespołu J.L. Carrera-Escobedo [183] to ok. 180-200 rad/s. Wynika z tego, że do wskazania kąta zgięcia kolana z dokładnością 10° , niezbędny byłby pomiar z częstotliwością min. 20 Hz, przy założeniu idealnej dokładności czujnika w każdym z pomiarów i braku opóźnień. Funkcją główną opracowywanego sensora nie jest dokładne odtworzenie kinematyki ruchu stawu, a efektywne wspieranie procesu telerehabilitacji. W tym kontekście dopuszczalny jest zatem pomiar z niższą dokładnością w trakcie ruchu kończyny, a kluczowe jest określenie zakresu ruchu stawu z klinicznie istotną dokładnością (10°) [86]. Ocena zakresu ruchu stawu poczyniona jest w momencie maksymalnego zgięcia kończyny, czyli kiedy prędkość kątowa łydki względem uda jest najniższa. W przedziale 0,1 sekundy, w którym zgięcie stawu osiąga wartość maksymalną, obserwowana prędkość kątowa nie przekracza wartości 60 rad/s.

Wówczas, przy pominięciu błędów wynikających z materiału piezorezystywnego, pomiar wykonywany z częstotliwością 20 Hz charakteryzowałby się błędem poniżej 3°. Na tej podstawie, częstotliwość pomiaru sensora na poziomie 20 Hz oceniono jako dostateczna do aproksymacji ruchu oraz oceny ROM z błędem nieprzekraczającym 10°.

W okresie rehabilitacji pacjent będzie wykonywał wielokrotne zgięcia stawu, tym samym poddając umieszczony na opasce stabilizującej kompozyt piezorezystywny cyklicznemu rozciąganiu. Odpowiednia rehabilitacja stawu kolanowego jest szczególnie istotna dla pacjentów po endoprotezoplastyce stawu kolanowego [184,185], wykazując przy tym efektywność narzędzi telerehabilitacyjnych [186]. Protokół ćwiczeń fizjoterapeutycznych rekomendowany dla pacjentów po częściowej endoprotezoplastyce stawu kolanowego [86] przedstawiono w tabeli 6.

Tab. 6. Wyszczególnienie codziennych ćwiczeń w protokole rehabilitacji po częściowej endoprotezoplastyce stawu kolanowego [86].

Ćwiczenie	Tygodnie 1-3	Tygodnie 4-6
Rower stacjonarny	15-30 min	15-30 min
Samowspomagane zginanie kolana	3x10 powt.	3x10 powt.
Zwis kończyny dolnej w leżeniu przodem	5 min	5 min
Rozciąganie kończyny dolnej	tak	tak
Wyprosty stawu skokowego	3x10 powt.	-
Wznosy nóg w wyproście	3x10 powt.	3x10 powt.
Odwodzenie kolan w poz. leżącej	3x10 powt.	3x10 powt.
Asystowany przysiad jedno nogi	-	3x10 powt.
Chód bokiem z taśmą oporową	-	3x10 kroków
Chód przy wyprostowanych nogach z taśmą oporową	-	3x10 kroków

Przedstawiony protokół rehabilitacyjny obejmuje okres sześciu tygodni codziennych ćwiczeń rozpoczynanych tzw. rozgrzewką w postaci jazdy na rowerze stacjonarnym po którym następują serie ćwiczeń izotonicznych i izometrycznych, którym asystować może zastosowanie opaski stabilizującej z sensorem rozciągnięcia, celem śledzenia postępów rehabilitacji. W okresie 6 tygodni te ćwiczenia obejmują sumarycznie 1890 cykli zgięcia i wyprostu stawu kolanowego oraz 1260 powtórzeń ćwiczeń w przy utrzymaniu częściowego zgięcia kolana (~50-100°). Stąd jako wymaganą wytrzymałość zmęczeniową materiału piezorezystywnego określono w uproszczeniu na 3000 cykli rozciągnięć o 30%.

Głównymi wymogami ergonomicznymi opracowywanego sensora są: minimalna inwazyjność, wygodna i prosta obsługa urządzenia, a także nieograniczanie ruchu użytkownika

przez rozmiar czy wagę sensora. Z tego względu piezorezystywny materiał, którego dotyczy niniejsza dysertacja, stanowić ma rozwiązanie elektroniki tekstylnej (tekstroniki, ang. *textile electronics*, *textronics*). Oznacza to, że będzie w pełni zintegrowany z materiałem opaski np. jako włókna piezorezystywne wszywane w dzianinę opaski lub nadruk na materiale. Aby umożliwić odczyt zmian rezystancji sensora a także akwizycję, analizę i wizualizację danych, układ musi zawierać moduł elektroniczny, który będzie urządzeniem z kategorii elektroniki noszonej (ang. *wearable electronics*). Zakłada się przy tym, że układ sensoryczny nie będzie ograniczał zakresu ruchu osoby noszącej ani stanowił dodatkowego obciążenia dla kończyny. Na podstawie konsultacji z fizjoterapeutką Warszawskiego Uniwersytetu Medycznego oraz lekarzem ortopedą, profesorem Wydziału Lekarskiego Uniwersytetu Kardynała Stefana Wyszyńskiego ustalono, że układ o wymiarach 40 x 40 x 15 mm oraz masie do 20 g będzie spełniał te wymogi i nie wywrze negatywnego wpływu na przebieg rehabilitacji stawu.

Opracowywany układ powinien umożliwiać akwizycję i odczyt danych zgięcia stawu. Ze względu na wymagane bardzo niskie wymiary układu elektroniki noszonej, postawiono wymagania komunikacji bezprzewodowej układu akwizycji, a wyświetlanie danych pomiarowych przewidziano w aplikacji mobilnej. Założono, że urządzenie umożliwi pomiar zgięcia stawu w trybie bezprzewodowym bez potrzeby ładowania przez okres wykonywania ćwiczeń rehabilitacyjnych jednego dnia. Po konsultacji z personelem medycznym dzienna sesja ćwiczeń nie przekracza najczęściej 90 min., stąd przyjęto, że układ akwizycji powinien umożliwiać ciągle zbieranie danych sensora oraz ich wysyłanie bezprzewodowo przez okres 120 minut.

Z opisanych wymagań dotyczących układu akwizycji danych i komunikacji bezprzewodowej wynikają pośrednio wymagania elektryczne wobec materiału piezorezystywnego. Ze względu na ograniczoną wartość napięcia w kompaktowym urządzeniu elektroniki noszonej, niezbędne jest postawienie ograniczenia wobec maksymalnej rezystancji materiału sensora. Układy o dużej impedancji charakteryzują się dużą podatnością na zakłócenia i szumy z otoczenia – stąd przyjęto limit rezystancji na poziomie 100 kOhm, który będzie musiał być zachowany w zakresie rozciągnięcia materiału 0-30%.

W tabeli 7 przedstawiono zestawienie wymagań wobec materiału piezorezystywnego a także układu akwizycji i analizy danych, wynikających z celu pracy oraz przeprowadzonych testów wstępnych. Poza przedstawionymi parametrami, rozwiązanie powinno charakteryzować się potencjałem wdrożeniowym do produkcji urządzeń telerehabilitacyjnych skierowanych do pacjenta indywidualnego. Dlatego należy również rozpatrywać skalowalność obranych metod

wytwarzania, a dobrane materiały i procesy powinny pozwalać na osiągnięcie niskiego kosztu sensora.

Tab. 7. Zestawienie wymagań wobec układu stanowiącego przedmiot dysertacji

Wymagania minimalne wobec piezorezystywnego materiału sensora	
Maksymalne względne rozciągnięcie nieniszczące	30%
Wytrzymałość cykliczna na maksymalne rozciągnięcie sensora	3000 cykli
Maksymalna wartość rezystancji dla rozciągnięć 0-30%	100 kOhm
Dokładność wskazań zgięcia stawu	10°
Stopień integracji z materiałem opaski	Wysoki (rozwiązanie tekstroniczne)
Wymagania minimalne wobec układu akwizycji danych i komunikacji	
Wymiary urządzenia	Nie wyższe niż 40x40x15 mm
Waga urządzenia	Nie wyższa niż 20 g
Sposób integracji z materiałem opaski	Elektronika noszona bez przewodów do zewnętrznych układów.
Interfejs odczytu i wizualizacji danych pomiarowych	Smartfon
Komunikacja układu odczytu z układem akwizycji	Bezprzewodowa, zasięg min. 5 m
Częstotliwość akwizycji danych	Min. 20 Hz
Okres pracy ciągłej bez ładowania	Min. 2h

Komercyjne systemy śledzenia ruchu nie spełniają równocześnie wymogów ceny, mobilności lub dokładności jak opisano w rozdziale 1.2. Z przedstawionych wymagań minimalnych oraz celu pracy wynika, że niezbędne jest opracowanie tekstronicznego sensora, w oparciu o kompozyt piezorezystywny zintegrowany z materiałem opaski stabilizującej. Taki układ mógłby stanowić warstwę sensoryczną pokrywającą część tkaniny opaski (np. w postaci nadruku) lub stanowić kompozytowe włókna wszyte w materiał tekstylny. Opisany materiał piezorezystywny przeznaczony do sensora ruchu stawu w zastosowaniach telerehabilitacyjnych powinien wykazywać się:

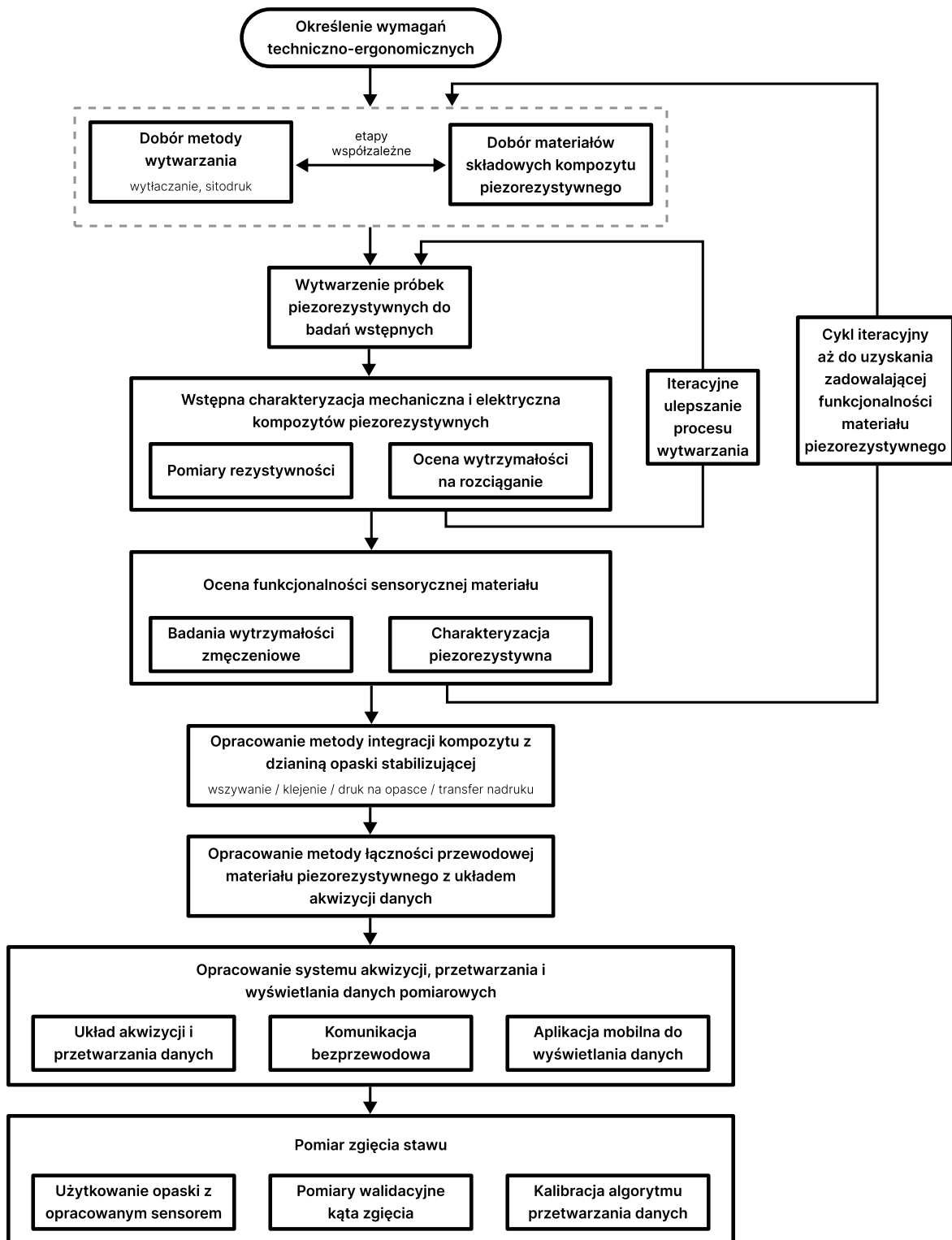
- Zakresem mierzonych odkształceń względnych do min. 30%;
- Mierzalną odpowiedzią rezystancyjną przy min. 3000 cyklach rozciągnięć do min. 30%;
- Wysoką wytrzymałością zmęczeniową materiału;
- Skalowalnym, powtarzalnym procesem wytwarzania;
- Doborem materiałów i procesów pozwalającym na niski koszt produkcji.

Przedstawione w rozdziale 2.3 rozwiązania sensorów piezorezystywnych nie spełniają równocześnie wszystkich powyższych wymagań. Autorzy często stosują kosztowne, wieloetapowe procesy wytwarzania lub nie opisują parametrów piezorezystywnych materiału w cyklicznych odkształceniach podyktowanych przez cel pracy (min. 3000 cykli rozciągnięć do min. 30%).

Źródła literaturowe opisujące aplikacje kompozytu w tekstronicznym sensorze zgięcia zazwyczaj przedstawiają zaledwie przebieg zmian rezystancji materiału piezorezystywnego przymocowanego do części odzieży – pomijane są kwestie kalibracji i przetwarzania sygnału na ruch stawu. Są to kluczowe dla sensora z przetwornikiem piezorezystywnym problemy badawcze ze względu na nieliniowość charakterystyki [87,110,133,135], a także często obserwowane artefakty sygnału [87,120,135,137,187] i dryft rezystancji po cyklicznych odkształceniach [116,120,123,135]. Istotnym wyzwaniem jest również montaż tekstroniczny – włókna piezorezystywne mogą być podłączone bezpośrednio do układu przetwarzania danych i komunikacji [165], natomiast w przypadku kompozytów wykonanych odlewem, drukiem szablonowym czy sitodrukiem nie znaleziono publikacji, która adekwatnie zaadresowała problem połączenia członu detekcyjnego z resztą układu pomiarowego. Typowo wykonywane są poprzez przyklejenie przewodów metalowych za pomocą komercyjnej przewodzącej pasty srebrowej [84,149,158,167]. Ogranicza to wytrzymałość cykliczną układu pomiarowego ze względu na niską elastyczność połączenia elektrycznego i jej pękanie lub separacje od materiału piezorezystywnego wskutek odkształceń [158]. Niniejsza dysertacja ma na celu nie tylko opracowanie odpowiedniego kompozytu piezorezystywnego, ale obejmuje kompleksowo rozwiązanie sensoryczne z uwzględnieniem montażu tekstronicznego i przetwarzania sygnału rezystancji na zgięcie stawu.

Aby opracowany sensor posiadał potencjał wdrożenia do procesu telerehabilitacji, metoda jego wytwarzania kompozytu piezorezystywnego powinna wykazywać się skalowalnością oraz niskimi kosztami jednostkowymi materiałów i procesów. Spośród metod spełniających to kryterium wyselekcjonowano wytłaczanie oraz sitodruk. Właściwa do spełnienia wymogów celu pracy metoda wytwarzania i ściśle z nią związany skład kompozytu piezorezystywnego zostaną obrane na drodze badań właściwości kompozytu. Plan prac badawczych przedstawiono na rys. 8.

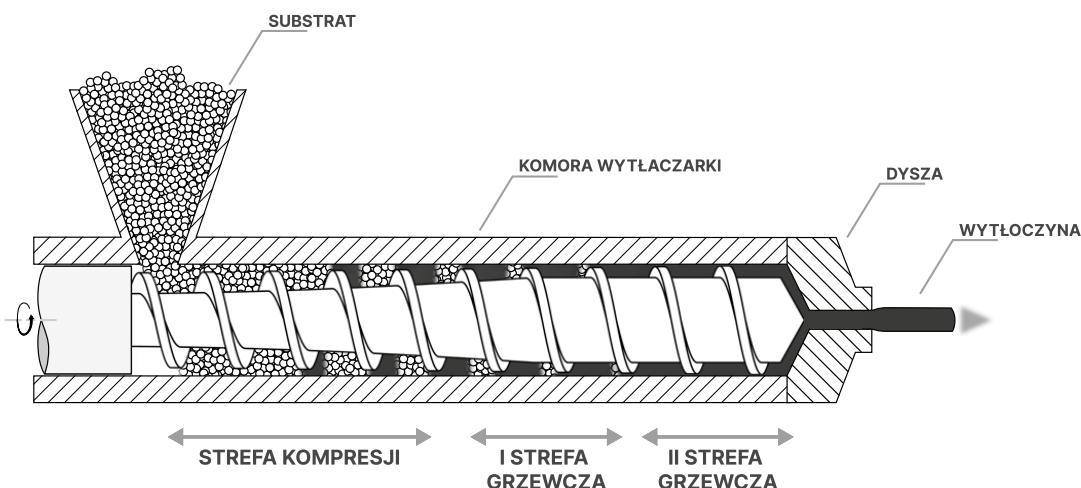
W oparciu o wyznaczone wymagania techniczno-ergonomiczne sensora podobnie korzystnymi metodami spełnienia celu pracy było oparcie sensora o włókna wszywane w materiał opaski jak i sitodruk dedykowaną pastą kompozytową. Badania rozpoczęto podejmując wytłaczanie włókien jako metodę wytwarzania materiału piezorezystywnego, co opisano w kolejnym rozdziale pracy.



Rys. 8. Schemat przyjętego procesu badawczego.

4. Wytwarzanie sensora rozciągnięcia w oparciu o wytłaczane włókna piezorezystywne

Wytłaczanie jest wysoce ekonomiczną metodą wytwarzania podłużnych elementów z tworzyw sztucznych o stałym przekroju poprzecznym, takich jak pręty, profile czy włókna. Ze względu na skalowalność, metoda ta dominuje w produkcji włókien i filamentów syntetycznych, stosowanych m.in. w wytwarzaniu lin, geotekstyliów, włosia pędzli oraz substratów do drukarek 3D. Polimery termoplastyczne są często wykorzystywane jako substrat w procesie wytłaczania, ponieważ umożliwiają łatwą kontrolę plastyczności poprzez regulację temperatury i ciśnienia procesu. Pojedyncze włókna w postaci filamentu z polimeru termoplastycznego mogą być wytwarzane przy użyciu wytłaczarek ślimakowych wyposażonych w strefę grzewczą. Substrat, w postaci granulatu polimeru lub kompozytu polimerowego termoplastycznego, jest podawany przez lej do komory wytłaczarki, gdzie trafia do strefy grzewczej. Tam ulega uplastycznieniu wskutek dostarczonego ciepła, a następnie ulega kompresji przez mechanizm ślimakowy. Ostatecznie uplastyczniony polimer zostaje wytłoczony przez dysze i po schłodzeniu zastyga, formując filament/włókno, które następnie może być nawinięte na szpulę zbierającą. Do wytwarzania włókien piezorezystywnych wykorzystano wytłaczarkę jednoślismakową z dwiema strefami grzewczymi, której schemat przedstawiono na rys. 9.



Rys. 9. Schemat działania wytłaczarki ślimakowej zastosowanej do wytłaczania włókien z kompozytów termoplastycznych.

Zastosowana do badań wytłaczarka charakteryzowała się dwoma strefami grzewczymi o niezależnych układach regulacji. Sterownik obejmujący moduł PID i termopary pozwalał na regulację temperatury grzałek w zakresie od 25 do 300°C.

4.1. Metodologia wytwarzania i dobór składu kompozytów

Do wytworzenia rozciągliwych włókien piezorezystywnych opisaną powyżej metodą wytłaczania należało użyć kompozytu, który będzie charakteryzować się wysoką elastycznością jak i termoplastycznością bez degradacji temperaturowej. Z tego względu adekwatnym materiałem osnowy polimerowej są termoplastyczne elastomery takie jak termoplastyczne poliuretany (TPU) czy kopolimery blokowe styrenu (SBC). Zważywszy na różną gęstość nasypową granulatu polimerowego i proszku fazy przewodzącej wymieszanie substratów faz kompozytu bezpośrednio w komorze wytłaczarki. Przeprowadzono próby przygotowania granulatu kompozytowego zawierającego zarówno osnowę jak i fazę funkcjonalną. Uplastyczniony termicznie polimer umożliwiał równomierne wymieszanie go z cząsteczkami przewodzącymi, jednak fazy ulegały niemal całkowitej separacji podczas zestalania. Równomierne wymieszanie faz kompozytu przeprowadzono pomyślnie podczas chemicznego rozpuszczenia granulatu, a następnie odparowania rozpuszczalnika. Z tego względu, poza właściwościami mechanicznymi, kluczowymi kryteriami doboru elastomeru była łatwość uplastyczniania termicznego jak i chemicznego, kohezja materiału po przetłoczeniu oraz właściwości kompatybilnych rozpuszczalników. Na podstawie tych kryteriów, po przeprowadzeniu wstępnych testów wytłaczania, jako materiał osnowy obrano kopolimer styren-butadien-styren (SBS) należący do rodziny SBC. Kompatybilny z nim rozpuszczalnik – chloroform – zapewniał dobrą rozpuszczalność polimeru. Temperatura wrzenia o wartości 61°C była dostatecznie wysoka, żeby chloroform nie odparowywał nadmiernie w procesie mieszania mechanicznego wspomaganego sonikacją, a jednocześnie dostatecznie niska, by umożliwiać odparowanie w piecu w temperaturze nie powodującej degradacji polimeru. Osnowa polimerowa SBS zapewniała uplastycznionemu termicznie kompozytowi reologię odpowiednią do procesu wytłaczania ślimakowego (niskie opory ruchu) a także uzyskanie ciągłości materiału nawet przy bardzo wąskich średnicach dyszy wytłaczarki. Podczas testów odrzucono TPU jako materiał osnowy ze względu na wyższe opory ruchu w komorze wytłaczania i niedostateczną kohezję wytłoczonego materiału.

Na podstawie przeglądu literaturowego przedstawionego w rozdziale 2.3, jako fazę funkcjonalną (przewodzącą) kompozytu zdecydowano się wykorzystać struktury węglowe. Materiały takie jak grafit (Gr) czy nanorurki węglowe (CNT), w przeciwieństwie do wielu stosowanych w kompozytach przewodnik-izolator metali, nie ulegają powierzchniowemu utlenieniu po narażeniu na temperatury z zakresu 150-300°C, zatem można oczekiwać podobnej ich przewodności przed i po procesie wytłaczania. Dodatkowym atutem materiałów

węglowych są ich naturalne właściwości lubrykacyjne [188,189], korzystne dla jednorodności przebiegu wytłaczania ślimakowego. Grafit i nanorurki węglowe zostały wybrane do badań wstępnych mających na celu ustalenie optymalnego napełnienia kompozytu.

Granulat substratu osnowy polimerowej - kopolimer trójblokowy styren-butadien-styren (SBS) - stanowił materiał o nazwie handlowej Europrene SOL T 166 uzyskany od producenta Polimeri Europa (Włochy). Jego rozpuszczalnik – chloroform (czyst. $\geq 99\%$) – został zakupiony od Merck KGaA (Niemcy). Zastosowanymi materiałami fazy funkcjonalnej były wielościennie nanorurki węglowe (ang. *multi-walled carbon nanotubes*, MWCNT) NC7000 firmy Nanocyl SA. (Belgia) oraz proszek grafitowy MG1596 firmy Sinograf (Polska).

Wytłaczanie włókien piezorezystywnych wymagało wcześniejszego przygotowania granulatu kompozytowego przeznaczonego do wytłaczania. Rozpocząło się to od suszenia wstępnego polimeru SBS w temperaturze 70°C przez 24 h, a następnie jego studzenia w temperaturze pokojowej. Następnie granulat rozpuszczono w stosunku wagowym 1:1 w chloroformie, wspomagając proces sonikacją ultradźwiękową, aż do uzyskania jednorodnej mieszaniny. Nanorurki węglowe zostały poddane sonikacji ultradźwiękowej w chloroformie (stosunek wagowy 1:1) przez 30 min celem rozbicia aglomeratów. W przypadku kompozytów mieszanych, do zawiesiny dodano proszek grafitowy, tak by stosunek wagowy grafenu i nanorurek węglowych w zawieszynie odpowiadał stosunkowi Gr : CNT w docelowym kompozycie (tabela 8). W przypadku kompozytu 6, zawierającego wyłącznie napełniacz grafitowy, proszek Gr został wymieszany z chloroformem w stosunku 1:1 i poddany dalej tym samym procedurom co pozostałe składniki. Zawiesina fazy funkcjonalnej w chloroformie została poddana mieszaniu na mieszadle magnetycznym przez 2h celem ujednolodzenia zawiesiny faz i wstępnego odparowania rozpuszczalnika. Następnie została dodana do roztworu SBS i wymieszana na mieszadle magnetycznym dla ujednolicenia rozmieszczenia faz mieszaniny. Po 2 h kompozyt został wylany do naczynia o dużej powierzchni i poddany odparowaniu rozpuszczalnika w suszarce komorowej przy temperaturze 50°C przez okres 24 h. Zastygnięta mieszanina została rozdrobniona mechanicznie celem uzyskania granulatu kompozytowego. Do wytłoczenia włókien kompozytowych z granulatu użyto wytłaczarki ślimakowej opisanej w rozdziale 4 (rys. 9). Temperatury obu stref grzewczych ustawiono na wartość 150°C , a średnicę włókna regulowano zmianą dyszy głowicy wytłaczarki.

W tym celu przygotowano 14 różnych mieszanin o różnych zawartościach procentowych fazy funkcjonalnej. Składy tych przedstawiono w tabeli 8. Z każdego z granulatów wytłoczono filamenty o trzech różnych średnicach – odpowiadających średnicom 0,2 mm, 0,5 mm i 1 mm dyszy wytłaczarki.

Maksymalna zawartość procentowa przedstawiona w tabeli 8 była podyktowana maksymalnym napełnieniem kompozytu, które umożliwiało wytłoczenie ciągłego włókna. W przypadku włókien grafitowych mieszanina zawierająca 55% wag. fazy przewodzącej była niemożliwa do wytłoczenia przez dysze o średnicy 0,2 mm i 0,5 mm, natomiast włókna wytłoczone z użyciem dyszy 1 mm wykazywały wysoką kruchość i niejednorodność średnicy. Dla włókien zawierających nanorurki węglowe, reologia kompozytu o zawartości wagowej 10% fazy funkcjonalnej umożliwiła wytłoczenie jedynie na średnicach dyszy 0,5 mm i 1 mm. Przy zawartości 12% wag. CNT, plastyczność podgrzanej mieszaniny była tak niska, że uniemożliwiała transport kompozytu przez mechanizm ślimakowy.

Niższa zawartość fazy funkcjonalnej i wynikający z tego wyższy udział osnowy skutkuje uzyskaniem włókna o wyższej elastyczności, jednak kosztem jego przewodnictwa. Podczas rozciągania włókna prezentowały silne właściwości piezorezystywne, zwiększając swoją rezystancję kilkudziesięciokrotnie, wykraczając poza zakres pomiarowy omomierza. Na podstawie teorii perkolacji [190,191], przy założeniu izotropowego rozkładu napełniacza, wysoka inicjalna wartość rezystancji (w pobliżu progu perkolacji), skutkować będzie niższą powtarzalnością przewodności wytwarzanych włókien. Z tego powodu podczas wstępnej selekcji materiałowej, obrano kryterium minimalnej konduktywności wyjściowej (S_0) włókien $10 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, która umożliwiała bezpośredni pomiar rezystancji 10 centymetrowych fragmentów włókien poddanych rozciągnięciu. W tabeli 8 oznaczono kompozyty o przewodności spełniającej powyższe kryterium i przeznaczone do dalszych badań.

Płyny lepkosprężyste, do których należą uplastycznione polimery, wykazują się zjawiskiem pęcznienia powytłoczeniowego zwanego Efektem Barusa. [192,193] Stopień zwiększenia średnicy włókna względem średnicy kanału dyszy można oszacować przy pomocy współczynnika rozszerzania strugi. W wytłaczanych włóknach zaobserwowano, że średnica włókna kompozytowego odpowiada średnicy dyszy z której została wytłoczona. Na minimalizację intensywności efektu Barusa wpływała bardzo niska prędkość wytłaczania (skutkująca niskimi naprężeniami ścinającymi) [194–196] oraz wysoka zawartość napełniacza [196–198]. Ponadto rozszerzanie strugi było kompensowane przez opadanie grawitacyjne włókna z dyszy po wytłoczeniu, co mogło przyczynić się do nieznacznego rozciągnięcia i zwężenia włókien.

Tab. 8. Zawartość fazy funkcjonalnej w granulacie kompozytowym do wytworzenia włókien przewodzących w badaniach wstępnych. Pozostałą część kompozytu stanowiła osnowa – SBS. Dla każdego ze składów kompozytu wytłoczono włókna o 3 różnych średnicach, których konduktywność sklasyfikowano progiem $10 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$.

Skład kompozytu				Spełnienie kryterium przewodności wytłoczonego włókna		
Nr	Typ włókna	Gr [% wag.]	CNT [% wag.]	ø 0,2 mm	ø 0,5 mm	ø 1 mm
1	grafitowe	10	-	○	○	○
2	grafitowe	20	-	○	○	○
3	grafitowe	30	-	○	○	○
4	grafitowe	40	-	○	○	○
5	grafitowe	45	-	○	○	○
6	grafitowe (w50-0)	50	-	○	●	○
7	nanorurkowe	-	2	○	○	○
8	nanorurkowe	-	5	○	○	○
9	nanorurkowe (w0-10)	-	10	×	●	●
10	mieszane	2	2	○	○	○
11	mieszane	2	5	○	○	○
12	mieszane	5	5	○	○	○
13	mieszane (w10-5)	10	5	●	●	●
14	mieszane (w15-5)	15	5	●	●	●

● – włókno o konduktywności powyżej $10 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$; ○ – włókno o konduktywności nie wyższej niż $10 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$; × – włókno niewytłoczone ze względu na reologię substratu kompozytowego

Kryterium konduktywności wyższej niż $10 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ zostało spełnione przez 4 włókna, które przysłużyły do dalszych badań: włókno grafitowe, nanorurkowe i 2 mieszane. Ich składy figurują w tabeli 8 w wierszach numer 6, 9, 13 i 14, natomiast w dalszej części pracy użyto wobec nich notacji odpowiednio w50-0, w0-10, w10-5 i w15-5, reprezentującej ich zawartość fazy funkcjonalnej.

Maksymalne napełnienie wagowe kompozytu grafitem wynosiło 50%, natomiast dla CNT było to zaledwie 10%. Nie oznacza to jednak, że kompozyt w0-10 będzie wykazywał się lepszą elastycznością ze względu na 80% wyższy udział wagowy elastomeru. Rozpatrywanie napełnienia kompozytu pod kątem objętościowego udziału faz jest lepszą aproksymacją maksymalnego napełnienia kompozytu o danej lepkości po uplastycznieniu termicznym. Gęstość nasypowa materiałów, szczególnie tak podatnych na kompresję jak nanorurki węglowe, niekoniecznie odzwierciedlać będzie objętość jaką stanowić będzie materiał w kompozycie, który ulega sprężaniu w strefie grzewczej i wytłoczeniu przez dyszę. Przy ciśnieniu 0,1 MPa grafit ma gęstość ok. $0,75 \text{ g/cm}^3$, natomiast MWCNT wykazuje ok. $0,08 \text{ g/cm}^3$ [199]. W warunkach bliższych do procesu wytłaczania, przy ciśnieniu 1 MPa, te wartości to odpowiednio $0,98 \text{ g/cm}^3$ dla grafitu i ok. $0,18 \text{ g/cm}^3$ dla MWCNT [199]. Stosunek tych wartości gęstości grafitu wobec nanorurek węglowych, dobrze koreluje ze stosunkiem uzyskanych maksymalnych napełnień kompozytu. Sprężalność ciał stałych i cieczy przy takim

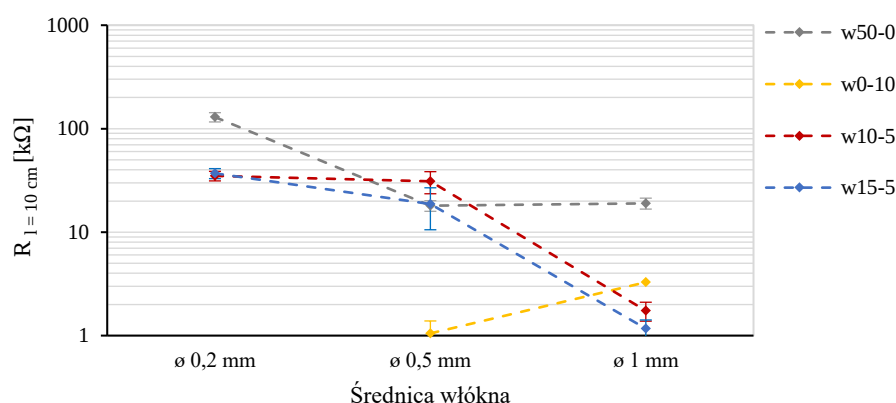
ciśnieniu jest znikoma ($<0,1\%$), dlatego jako gęstość materiału osnowy przyjęto wartość $0,94 \text{ g/cm}^3$ na podstawie wartości gęstości względnej SBS deklaruwanej przez producenta [200]. W tabeli 9 przedstawiono skład kompozytów w50-0, w0-10, w10-5 i w15-5 z uwzględnieniem udziału wagowego faz, jak i objętościowego wobec gęstości nasypowej przy ciśnieniu 0,1 oraz 1 MPa.

Tab. 9. Napelnienie wagowe i objętościowe wybranych kompozytów o osnowie SBS.

		Kompozyt			
		w50-0	w0-10	w10-5	w15-5
Udział wagowy	Grafit	50%	-	10%	15%
	MWCNT	-	10%	5%	5%
	SBS	50%	90%	85%	80%
Udział objętościowy przy ciśnieniu 0,1 MPa	Grafit	56%	-	8%	12%
	MWCNT	-	57%	38%	37%
	SBS	44%	43%	54%	51%
Udział objętościowy przy ciśnieniu 1 MPa	Grafit	49%	-	8%	12%
	MWCNT	-	37%	22%	22%
	SBS	51%	63%	70%	66%

4.2. Charakterystyka elektryczna i mechaniczna włókien

Charakterystykę wytłoczonych włókien rozpoczęto od oceny ich przewodności. Rezystancje mierzono metodą dwupunktową na 10 odcinkach 10 centymetrowych przy pomocy multimetru UNI-T UT51. Otrzymane uśrednione wartości rezystancji zawierały się w zakresie 1-1700 k Ω , silnie zależne od średnicy włókna (rys. 10).



Rys. 10. Wartość rezystancji 10 centymetrowych odcinków włókien kompozytowych zależnie od składu kompozytu i średnicy włókna. Słupki błędów odpowiadają wartościom odchylenia standardowego dla każdego punktu danych.

Dla większości kompozytów przy wyższej średnicy włókna obserwowano zmniejszenie wartości rezystancji, co pokrywa się ze spodziewanym zachowaniem przewodnika izotropowego. Jednak nie była to zależność obserwowana uniwersalnie dla wytłoczyn, a zmiana rezystancji nie była proporcjonalna do wartości przekroju poprzecznego włókna, odpowiedniego dla ciał izotropowych. Celem dalszej analizy nakreślono zależności konduktywności od średnicy włókna (rys. 11) w oparciu o wzór:

$$\sigma = \frac{lG}{S} = \frac{4l}{R\pi d^2} \quad (7)$$

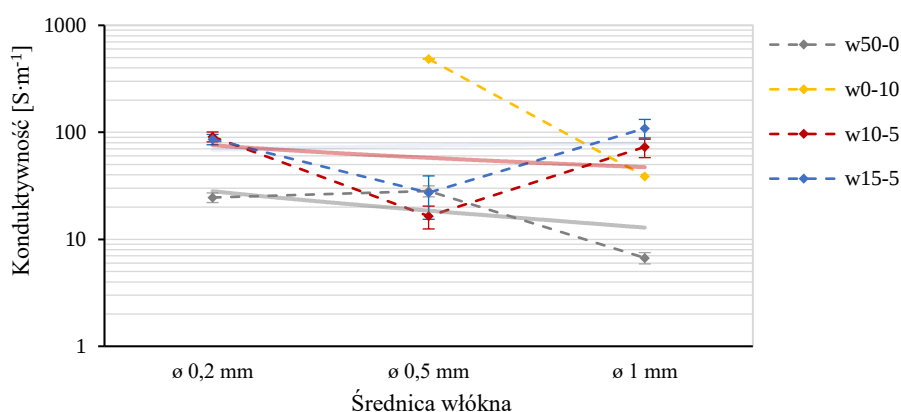
gdzie:

σ – konduktywność; przewodności elektryczna właściwa,

G – konduktancja przewodnika o długości l i przekroju poprzecznym S ,

R – rezystancja przewodnika o długości l i przekroju poprzecznym S ,

d – średnica włókna.

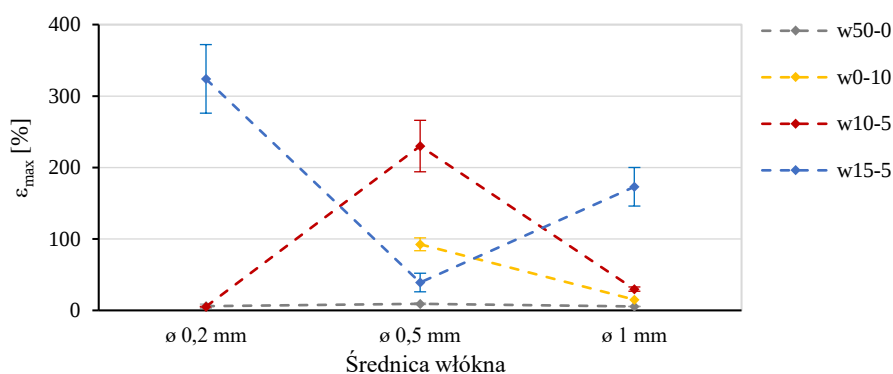


Rys. 11. Konduktywność kompozytów o osnowie SBS i węglowej fazie przewodzącej zależnie od średnicy wytłoczonego włókna. Linią ciągłą oznaczono linie trendu konduktywności.

Wartość konduktywności nierozciągniętego materiału nie jest tak kluczowa w kontekście zastosowania sensorycznego jak wartość GF, jednak dostarcza ona informacji na temat ogólnego istnienia ścieżek przewodnictwa oraz struktury wewnętrznej. W oparciu o teorię perkolacji (rozdział 2.1) oraz modele numeryczne [110,201–207] można wysnuć hipotezę, że dla tego samego napełnienia kompozytu, wyższa konduktywność jest wskaźnikiem wyższej izotropowości rozkładu cząstek przewodzących wewnątrz struktury włókna lub ich orientacja przestrzenna zgodna z kierunkiem działania sił na kompozyt podczas wytłaczania. W obu przypadkach jest to faktem pożądanym dla powtarzalności wytwarzania. Obserwowanym ogólnie trendem była wyższa konduktywność dla włókien dla niższej średnicy dyszy. Ta zależność jest szczególnie widoczna dla włókien o najwyższym napełnieniu objętościowym (zgodnie z tab. 9), czyli w50-0 i w0-10. Jest to zgodne z przewidywaniami, że niższa średnica

dyszy (skutkująca wyższym ciśnieniem w komorze wytłaczania) powiązana jest z bardziej równomierną dyspersją faz wytłaczanego materiału, co zwiększa konduktywność wytłoczyny [201,202,204]. Naturalnie podstawą tej hipotezy jest zachowanie spójności morfologicznej wytłoczyny, która może być uzależniona od rozmiaru cząstek napelnacza. Lepkość roztopionego materiału i jego przewodność cieplna (korelująca z szybkością uplastyczniana) mogły być diametralnie różne dla różnych napelnień kompozytu SBS. Stąd stosowna średnica dyszy, ciśnienie wytłaczania i temperatura stref grzewczych jest w efekcie zależna od zawartości procentowej i typu napelnacza.

Kolejną kluczową własnością włókien piezorezystywnych do zastosowania jako materiał czujnika rozciągnięcia, jest zakres ich odwracalnych (w pełni sprężystych) odkształceń. Ze względu na zastosowanie tego samego materiału osnowy, porównanie zakresu sprężystości można przybliżyć porównaniem maksymalnych wydłużeń zrywających. Przy użyciu maszyny wytrzymałościowej Comotech QC-506M2 (Comotech Testing Machines Co., Ltd.) przeprowadzono próby zrywania wytłoczyn. Próbkę o długości 90 mm mocowane były przy nominalnym dystansie szczęk wynoszącym 50 mm, przy użyciu miękkich nasadek, aby zminimalizować ryzyko uszkodzenia włókna przez szczęki. W charakterystykach z rys. 12 uwzględniono jedynie próbki, które uległy zerwaniu w środkowej części, w odległości przynajmniej 5 mm od miejsca mocowania.



Rys. 12. Wydłużenie zrywające ϵ_{max} w testach rozciągania włókien kompozytowych.

Z wyjątkiem kompozytu w15-5 wszystkie włókna o średnicy 0,5 mm prezentowały najwyższe wartości odkształceń zrywających spośród średnic 0,2 - 1 mm. Zauważono, że dla wszystkich włókien, zmierzone w próbach piezorezystywnych (rys. 15) odkształcenie zrywające było wyższe od rozciągnięcia zmierzonego w powyższych testach wytrzymałości mechanicznej. Różnica wartości ϵ_{max} (tab. 10) była powtarzalna i zbyt znaczna, aby wyjaśniały ją błędy pomiaru czy rozrzut stochastyczny wielkości mierzonej. Zapis wartości w tabeli 10 (jak i w przypadku kolejnych zapisów wartości mierzonej będących średnią z serii pomiarów

zapisaną z błędem standardowym) został wykonany zgodnie z zaleceniami Polskiego Centrum Akredytacji [208] i Głównego Urzędu Miar [209], tj. błąd standardowy zaokrąglono do 2 cyfr znaczących, a wartość średnią pomiaru zaokrąglono do cyfry odpowiadającej rzędowi wielkości ostatniej cyfry znaczącej uwzględnionej w błędzie standardowym.

Tab. 10. Wartości odkształcenia zrywającego $\varepsilon_{\max}$ włókien o średnicy 0,5 mm wyznaczone dla odcinków 50 mm (maszyna wytrzymałościowa) oraz 10 mm (stanowisko pomiarów piezorezystywnych).

	$\varepsilon_{\max}$ [%] dla $L_0 = 50$ mm	$\varepsilon_{\max}$ [%] dla $L_0 = 10$ mm	Zmiana bezwzgl. [p.p.]	Zmiana względna
w50-0	$9,2 \pm 1,0$	$34,0 \pm 5,0$	24,8	270%
w0-10	$92,5 \pm 3,5$	$133,9 \pm 6,5$	41,4	45%
w10-5	230 ± 36	285 ± 43	55	24%
w15-5	39 ± 13	52 ± 16	13	33%

Główną różnicą w porównywanych pomiarach była początkowa długość rozciąganego odcinka włókna – 50 mm w testach wytrzymałości i 10 mm przy charakteryzacji piezorezystywności. Wytłoczone włókna są heterofazowym, wysoce anizotropowym kompozytem, a w procesie zrywania to najsłabszy punkt próbki determinuje jego wytrzymałość. Z tego względu dystrybucję wytrzymałości mechanicznej można opisać teorią „najsłabszego ogniwa”, zakładającą rozkład Weibulla [210] defektów materiałowych i wynikający z niego prawdopodobieństwo zerwania P_f poniżej naprężeń σ zależne od kształtu próbki [211–214].

$$P_f(l, \sigma) = 1 - e^{-\left(\frac{l}{l_0}\right)^\alpha \left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^\rho} \quad (8)$$

gdzie:

σ_0 – wytrzymałość mechaniczna materiału przy referencyjnej długości próbki l_0 ,

l – długość początkowa mierzonej próbki

α – współczynnik wytrzymałości próbki zależny od skali

ρ – współczynnik Weibulla, określający rozrzut wytrzymałości materiału

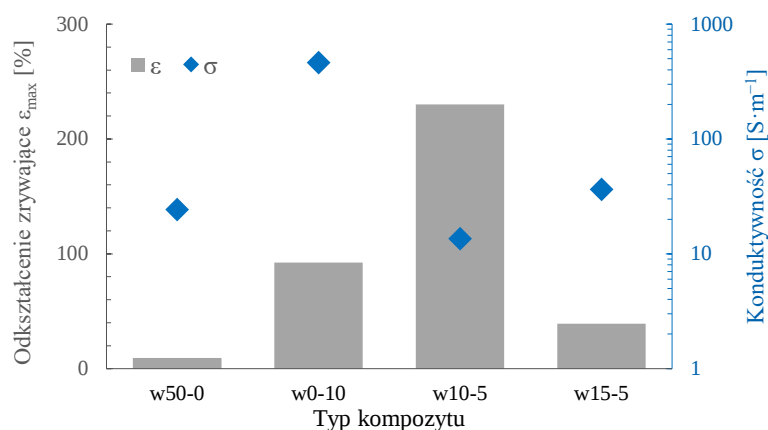
Dla określonych wartości α i ρ równania (8) wynika dalej wytrzymałość na rozciąganie, która będzie charakteryzować próbkę o danej długości l :

$$\sigma(l) = \sigma_0 \left(\frac{l_0}{l}\right)^{\frac{\alpha}{\rho}} \quad (9)$$

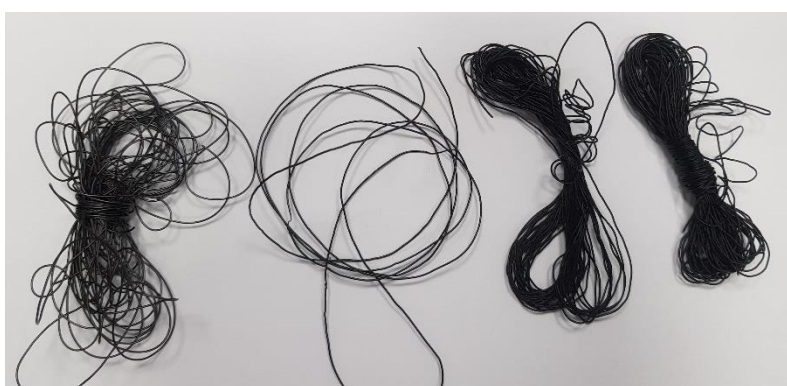
Teoria Weibulla i pochodne względem niej modele uwzględniające m.in. kształt i rozmiar cząstek napełniających a także badania empiryczne potwierdzają jej aplikowalność wobec polimerowych materiałów napełnionych strukturami węglowymi [213,215–217]. Ugruntowuje to wyniki przedstawione w tabeli 10, wskazujące na inne rozciągnięcie zrywające dla tego

samemu materiałowi przy różnej grubości próbki. Rola współczynnika ρ w równaniach (8) i (9) wskazuje również, że niższy stopień zmienności wytrzymałości materiału od długości mierzonej próbki, koreluje z wyższą izotropią rozkładu defektów w strukturze materiału. Zdecydowanie najniższą względną zmianę $\varepsilon_{\max}$ między długościami próbki 50 mm i 10 mm odnotowano dla kompozytu w10-5, który również wyróżniał się najwyższą elastycznością. Współczynnik zmienności wartości $\varepsilon_{\max}$ był najniższy w przypadku kompozytu w0-10 i wynosił 3,8% i 4,9% odpowiednio dla próbek o długości 50 mm i 10 mm. Współczynnik zmienności [218,219] (ang. *coefficient of variation* [220]) jest standardowym parametrem zmienności wartości, który definiowany jest jako stosunek miary rozproszenia do obranej miary średniej. W pracy współczynnik zmienności obliczano jako wyrażony w procentach iloraz odchylenia standardowego serii danych do wartości średniej w tej serii. W przypadkach, w których został użyty w pracy, jest on zbliżony do wartości ze standardową niepewnością pomiaru względną [208,221], która stanowi stosunek odchylenia standardowego do wartości bezwzględnej wartości średniej.

Przeprowadzono wstępne próby wszywania włókien, mające na celu dobór średnicy wytłoczyny. Włókna o średnicy 1 mm uniemożliwiały wszycie w gęstą dzianinę opaski stabilizującej ze względu na zbyt duży rozmiar poprzeczny. Istniały ponadto obawy, że włókno o takiej średnicy może nie być dostatecznie łatwe do rozciągania i ograniczać swobodę rozciągania włókniny opaski stabilizującej. Włókna o średnicy 0,2 mm ze względu na niższy przekrój poprzeczny, charakteryzowały się niskimi siłami reakcji na siły rozciągające i były przez to łatwe do przypadkowego zerwania przy wszywaniu. Na podstawie badań opisanych w niniejszym rozdziale, najbardziej obiecującym kompozytem do zastosowania w sensorze rozciągnięcia było włókno w10-5. Charakteryzowało się dalece najwyższą elastycznością umożliwiając rozciąganie włókna powyżej 200%. Ponadto niski rozrzut wartości i niewielka zmiana $\varepsilon_{\max}$ dla różnych długości testowych próbki, może świadczyć o wysokiej jednorodności struktury na długości włókna. Dla kompozytu w10-5 dającym najlepsze rezultaty rozmiarem, patrząc przez pryzmat testów zrywania, była średnica 0,5 mm. Ze wszystkich powyższych powodów, średnica włókna 0,5 mm została wyselekcjonowana do testów piezorezystywnych kompozytów w50-0, w0-10, w10-5 i w15-5. Na rys. 13 przedstawiono porównanie konduktywności i wytrzymałości mechanicznej kompozytów węglowych w osnowie SBS, dla wybranej średnicy włókna 0,5 mm, natomiast rys. 14 przedstawia wygląd fizyczny włókien.

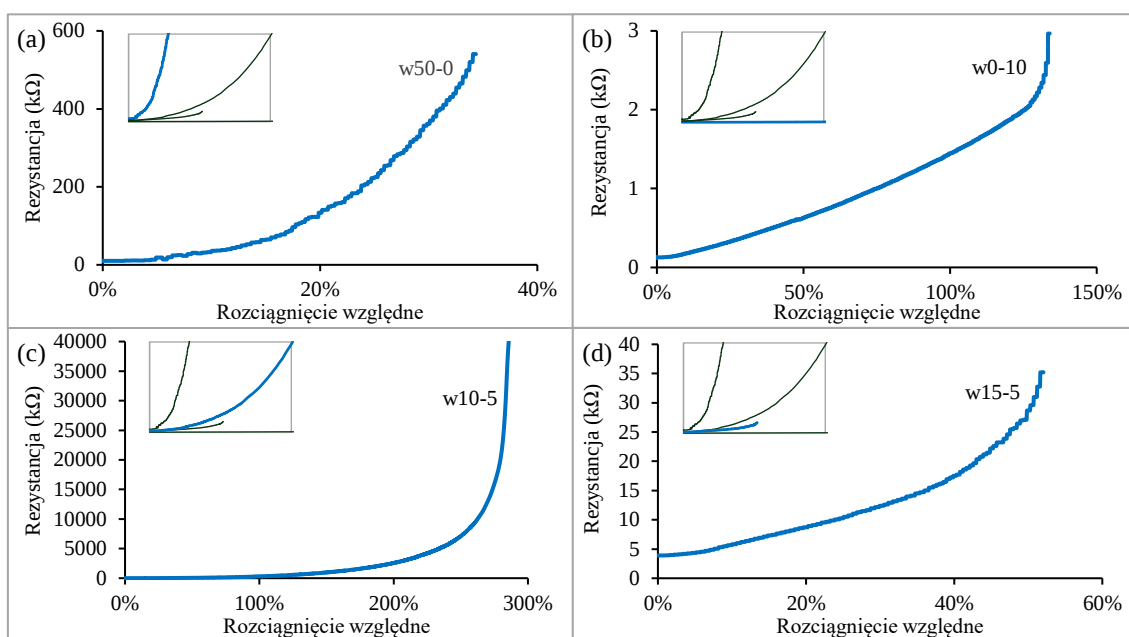


Rys. 13. Zestawienie wytrzymałości mechanicznej oraz konduktywności wyselekcjonowanych kompozytów wytłoczonych w postać włókien o średnicy 0,5 mm.



Rys. 14. Fragmenty wytłoczonych włókien o średnicy 0,5 mm. Od lewej do prawej przedstawiono włókna z kompozytu w50-0, w0-10, w10-5, w15-5.

Dla włókien w50-0, w0-10, w10-5, w15-5 o wyselekcjonowanej średnicy 0,5 mm wyznaczono charakterystykę piezorezystywną poprzez rozciąganie włókna aż do zerwania, z równoczesnym pomiarem rezystancji. Do testów użyto odcinków o długości 5 cm, przy czym początkowa odległość między szczękami po zamocowaniu włókna stanowiła 10 mm. Do pomiarów zbudowano dedykowane stanowisko pomiarów piezorezystywnych, opisane w publikacji „CNT/Graphite/SBS Conductive Fibers for Strain Sensing in Wearable Telerehabilitation Devices” [222]. Przy pomocy stanowiska możliwy był pomiar rezystancji w zakresie od $2\ \Omega$ do $50\ \text{M}\Omega$ przy maksymalnym rozciągnięciu do 200 mm. Na rys. 15 przedstawiono charakterystyki piezorezystywne włókien o długości początkowej 10 mm. Były one rozciągane z prędkością 0,15 mm/s, przy próbkowaniu rezystancji z częstotliwością 39 Hz aż do zerwania próbki.



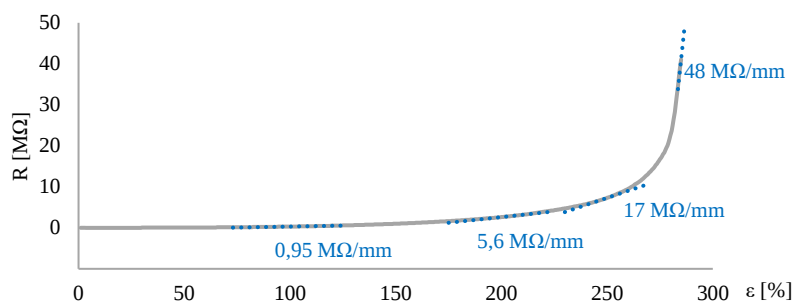
Rys. 15. Charakterystyka piezorezystywna włókna o średnicy 0,5 mm (a) kompozytu w50-0; (b) kompozytu w0-10; (c) kompozytu w10-5; (d) kompozytu w15-5. Załączone w rogach (a-d) wykresy przedstawiają charakterystykę danego włókna względem pozostałych w zakresie rozciągnięcia względnego 0-100%.

Na podstawie krańcowych punktów charakterystyk piezorezystywnych obliczono GF kompozytów. Dla włókien w50-0, w0-10, w10-5, w15-5 stanowiły one odpowiednio: 151; 16,7; 2955 i 15,4 (tab. 11). W początkowym zakresie odkształceń włókno w50-0 wykazywało wyższą względną zmianę rezystancji, jednak jego niski zakres pracy ($0-\epsilon_{\max}$) dyskwalifikuje to włókno z zastosowania w opracowywanym układzie śledzenia ruchu stawu. Z pozostałych włókien, w10-5 wykazywało najwyższą czułość, charakteryzowało się najwyższym GF i zdecydowanie najwyższym odkształceniem zrywającym $\epsilon_{\max}$. Z tego względu to ono zostało zastosowane do dalej opisywanych testów cyklicznych rozciągnięć.

Tab. 11. Zestawienie wartości współczynnika GF i odkształcenia zrywającego $\epsilon_{\max}$ włókien kompozytowych.

Kompozyt	w50-0	w0-10	w10-5	w15-5
GF	151	16,7	2955	15,4
$\epsilon_{\max}$	34,0	134	285	52

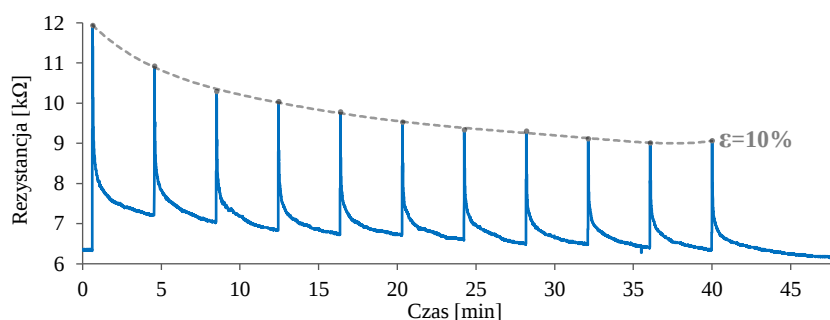
Co charakterystyczne dla heterofazowych kompozytów piezorezystywnych, przebieg rezystancji był nieliniowy, co oznacza różne wartości czułości, zależnie od obranego zakresu pracy. Czułość 10-milimetrowego odcinka włókna w aplikacji przetwornika bezwzględnej odkształcenia liniowego obliczono dla wartości ϵ równej 100%, 200%, 250% i 285% (rys. 16).



Rys. 16. Przebieg rezystancji w funkcji rozciągnięcia dla w10-5; Wartość czułości przetwornika w formie włókna dla wartości rozciągnięcia 100%, 200%, 250 i 285%.

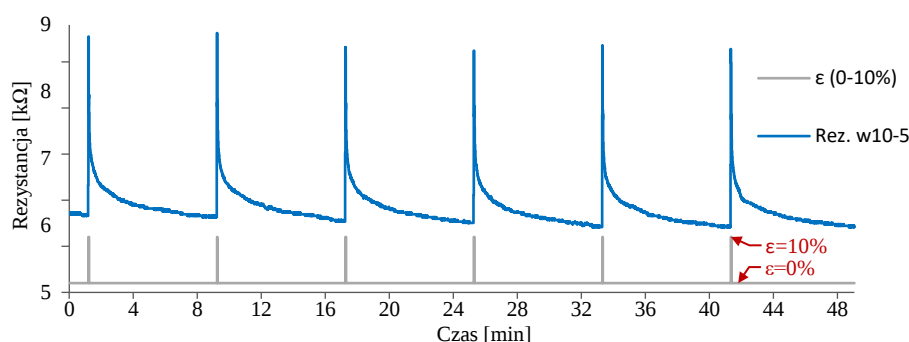
Maksymalne rozciągnięcie zrywające włókna i jego czułość spełniała wymagania aplikacji w opracowywanym sensorze rozciągnięcia. Zaobserwowano jednak niską powtarzalność pierwszej odpowiedzi rezystancji w kolejnych cyklach. Przewodność włókna, zarówno wyjściowa jak i w stanie rozciągniętym, wzrasta kilkukrotnie po kilku cyklach rozciągania (rys. 17) O ile spadek rezystancji sugeruje znikome uszkodzenia zmęczeniowe struktury materiału, o tyle niepowtarzalność odpowiedzi utrudnia wyznaczenie odkształcenia na podstawie niekalibrowanej dynamicznie wartości rezystancji. Charakterystyki cyklicznych odpowiedzi przedstawione na rys. 17 i rys. 18 nakreślono dla 10-milimetrowego odcinka w10-5, rozciąganego ($\epsilon=10\%$) i odpuszczanego ($\epsilon=0\%$) z prędkością 0,5 mm/s. Pomiędzy cyklami naprężenia włókno było w stanie nierozciągniętym, z 4 minutowym okresem relaksacji w przypadku rys. 17 i 8-minutowym okresem relaksacji w przypadku charakterystyki z rys. 18.

Znaczny spadek rezystancji względem pierwszego rozciągania jest spójny z doniesieniami literaturowymi nt. elastomeryczno-węglowych kompozytów piezorezystywnych [89,133,163]. Zjawisko może być wyjaśnione przez lokalne przerywanie połączeń między napelniaczem a osnową i częściowa segregacja cząstek przewodzących. Ruch liniowy cząsteczek przewodzących jest ograniczony przez polimerową osnowę, jednak hipotetycznie możliwy jest nieznaczny obrót czy ugięcie motywowane słabymi oddziaływaniami wzajemnymi między cząstkami CB lub CNT. Skutkuje to utworzeniem nieznacznie wyższej liczby ścieżek przewodnictwa i w efekcie poprawą konduktywności.



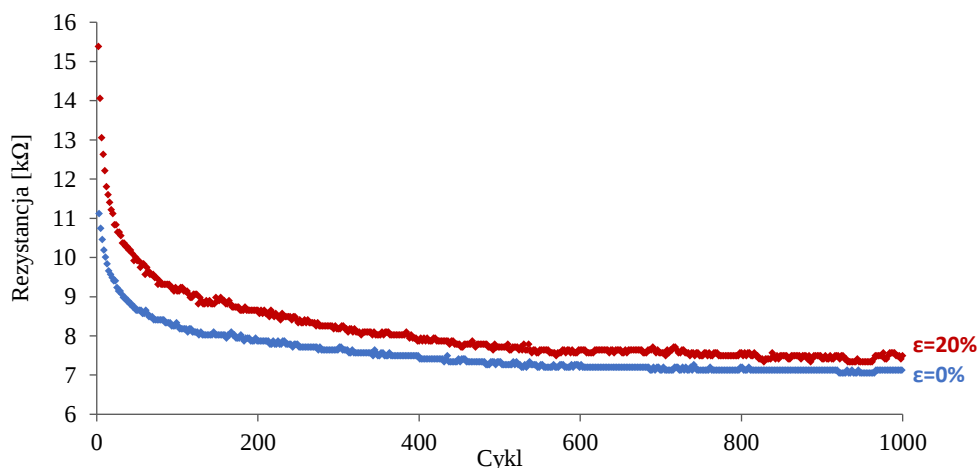
Rys. 17. Odpowiedź rezystancyjna przy pierwszych 10 cyklach rozciągnięć o 10% włókna w10-5.

Wartość odpowiedzi rezystancyjnej może być stabilizowana poprzez kondycjonowanie włókna serią rozciągnięć. Kolejne cykle rozciągnięcia wykazują coraz mniejsze wahania wartości rezystancji, jak przedstawiono na rys. 18 dla cykli 12-17. Przy detekcji zgięcia stawu, innym kluczowym parametrem jest dynamika sensora. Odpowiedź na rozciągnięcie była natychmiastowa (<100 ms), jednak po zaniku naprężeń czas spadku rezystancji do wartości wyjściowej był bardzo duży (>1 min). Przedstawione na rys. 18 przebiegi wskazywały na okres 5–8 min niezbędnych do spadku rezystancji do wartości początkowej ($\pm 2\%$), natomiast na spadek do 20% wartości pików niezbędne było 5-9 sekund.



Rys. 18. Przebieg rezystancji (niebieski) podczas cykli rozciągania 10% i odpuszczania (szary). Charakterystyka przedstawia cykle 12-17, nierozciąganego uprzednio włókna w10-5.

Przeprowadzone cykle zawierały 8-minutowy okres pomiędzy cyklami. Umożliwiało to zaobserwowanie dynamiki odpowiedzi, jednak jest to zbyt długi okres do określenia funkcjonalności materiału jako przetwornik sensora. W celu symulacji obciążeń bliższych do ruchu stawu kolanowego, przeprowadzono 1000 cykli rozciągania o 20% z częstotliwością 0,25 Hz bez okresu relaksacji. Każdy cykl składał się z 2 sekundowego okresu rozciągania z prędkością 0,5 mm/s, po którym następowały 2 sekundy odpuszczania z tą samą prędkością. Wartości rezystancji pod koniec okresu rozciągania, jak i po odpuszczeniu sił rozciągających przedstawiono w formie graficznej dla kolejnych cykli na rys. 19.



Rys. 19. Przebieg rezystancji przy cyklach rozciągania 20% włókna w10-5.

Trend spadkowy wartości rezystancji był nadal zauważalny po 600 cyklach. Naturalnie w okresie 2 sekund powrotu włókna do długości początkowej, wartość rezystancji nie zdążyła się ustabilizować, niemniej pik rezystancji po rozciągnięciu był nadal łatwy do rozróżnienia względem sąsiadujących wartości spoczynkowych.

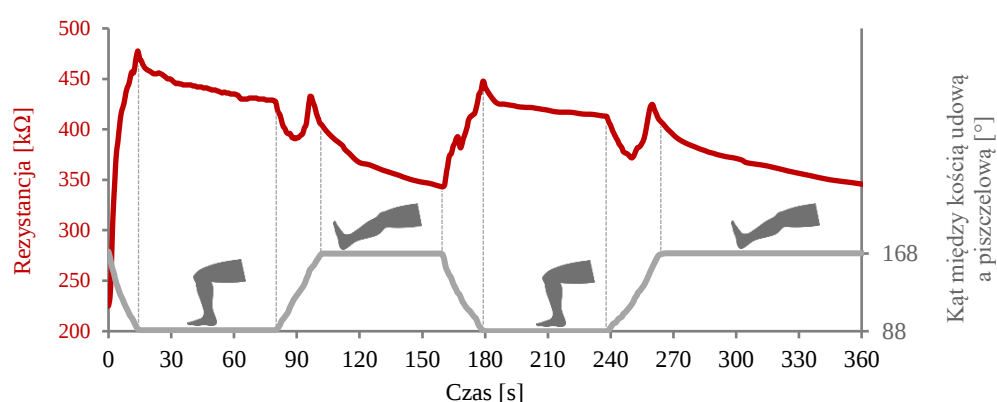
4.3. Testy włókna na opasce stabilizującej

Początkowo przystąpiono do prób maszynowego wszywania włókien w10-5 w materiał opaski stabilizujących przy użyciu maszyny do szycia Łucznik kl. 724 (Łucznik, Polska). Niestety polimerowa osnowa włókna stwarzała zbyt duże opory ruchu w prowadnikach i napinaczu maszyny, skutkując zatrzymaniem ruchu nici lub jej zerwaniem. Z tego względu przystąpiono do ręcznych prób wszywania włókna. Pierwszą próbę przeprowadzono ścięciem prostym typu fastryga (rys. 20). Włókna kompozytowe o średnicy 0,2 mm ulegały zerwaniu natychmiast przy przeszywaniu na drugą stronę dzianiny, dlatego wszystkie dalsze próby wykonano przy użyciu włókien o średnicy 0,5 mm. Podczas noszenia opaski i zginania stawu zauważono, że włókno ulega nierównomiernemu rozciągnięciu na swojej długości - ruch włókna względem opaski jest ograniczony w miejscach przejścia włókna na przeciwną stronę substratu tekstylnego. W efekcie włókno po wewnętrznej stronie materiału ulegało niższemu rozciągnięciu niż na zewnątrz powodując znaczną kumulację naprężeń w punktach przeszycia. Z tego powodu w prototypie zastosowano nieprzeszywany fragment włókna zamocowany na zewnątrz opaski po obu stronach stawu kolanowego (rys. 20). Na krańcach włókno było przyszyte do dzianiny przy pomocy nici ze stali nierdzewnej o grubości 0,4 mm. Rezystancja nici (0,4 Ω /cm) była pomijalnie niska względem rezystancji włókna (>20 k Ω /cm), dlatego posłużyła ona również do stworzenia wyprowadzeń do omomierza.



Rys. 20. Wszywanie włókna ścięciem prostym (lewo); mocowanie włókna na krańcach przy użyciu nici ze stali nierdzewnej (prawo).

Opaskę stabilizującą z zamocowanym włóknem w10-5 założono na staw kolanowy, celem przeprowadzenia piezorezystywnego pomiaru zgięcia stawowego. Za pomocą układu dwóch kamer rejestrujących obraz 30 klatek/s zarejestrowano proces zginania stawu przy jednoczesnym pomiarze rezystancji włókna z użyciem multimetru UNI-T UT51 w trybie omomierza. Poczynając od stawu w stanie wyprostowanym (kąt między kością udową a piszczelową ok. 168°), wykonano zgięcie o kąt ok. 80° . Po 1 minucie utrzymania zgięcia, wykonano ponowny wyprost utrzymywany na czas 60 sekund, a następnie cykl powtórzono. Obraz z kamer przeanalizowano poklatkowo i co 10 klatkę materiału wideo wykonano zapis wartości rezystancji włókna i kąta zgięcia. Przebiegi rezystancji i zmiany kąta filtrowano średnią kroczącą z trzech wartości - uzyskaną charakterystykę przedstawiono na rys. 21.

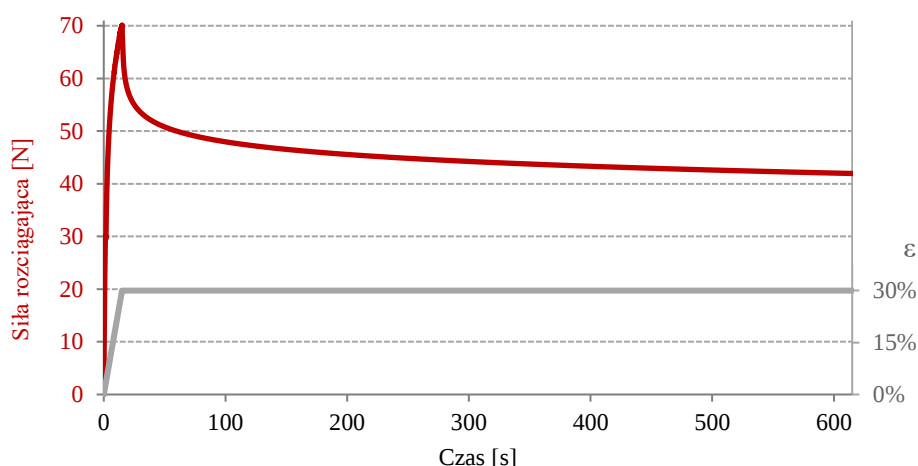


Rys. 21. Wykres przebiegu rezystancji włókna w10-5 podczas zginania i prostowania kolana.

Mimo powolnego tempa zginania i prostowania, które trwały po 15-22 s, rozpoczęcie i zakończenie ruchu powodowały znaczne wahania wartości rezystancji. W 1-minutowych okresach bezruchu, obserwowany jest wyraźny spadek rezystancji o wartość 46 i 29 Ω dla faz zgięcia oraz 62 i 46 Ω dla faz wyprost. Czas niezbędny do ustabilizowania wartości na poziomie $\leq 1\Omega/s$ stanowił kolejno 18 i 7 s przy zgiętym kolanie oraz 20 i 13 s dla stawu wyprostowanego. Przy kryterium stabilności $\leq 2,5\Omega/s$, przedstawione okresy stabilizowania wartości wynoszą odpowiednio 3 i 4 s oraz 7 i 4 s. Zważywszy na dynamikę motoryczności człowieka (na przykład typowy chód, którego wyrok trwa $< 0,6$ s [223]), osiągnięta szybkość odpowiedzi rezystancyjnej włókien SBS jest zdecydowanie niedostateczna do śledzenia ruchu stawowego podczas codziennych aktywności czy rehabilitacji. Doświadczane przez włókno rozciągnięcia nieprzekraczające 35%, były dalekie od granicy wytrzymałości i nie stwierdzono obecności oznak naderwania włókna po pomiarach. Zaobserwowano natomiast plastyczne odkształcenie włókna, które po teście było wyraźnie dłuższe względem początkowego rozmiaru. Stanowiło to motywację do rozpatrywania zjawiska pełzania opracowanych włókien kompozytowych. W uprzednich testach rozciągania włókna oceniono odkształcenie względne,

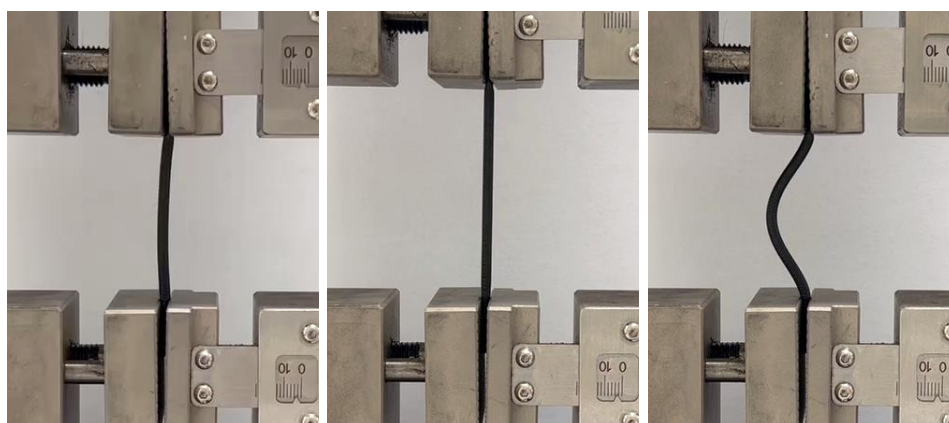
przy którym włókno ulega zerwaniu. Zakres pracy włókna na opasce stabilizującej (rozciągnięcia wzgl. do ok. 30%) jest znacznie niższy od zmierzonego odkształcenia maksymalnego, które przekraczało 200%. Przy ręcznym rozciąganiu w obrębie zakresu pracy, włókno zdawało się doświadczać w pełni odwracalnych odkształceń, stąd przyjęto założenie, że wartość 30% odkształcenia względnego jest poniżej granicy sprężystości włókna. Wiele elastomerów, w tym styrenowo-butadienowe polimery blokowe, wykazują zjawisko pełzania, co oznacza, że przy utrzymaniu niewielkiego naprężenia/odkształcenia (znacznie poniżej granicy sprężystości) z czasem następuje plastyczne odkształcanie materiału. [224] Zjawisko pełzania prawdopodobnie jest przyczyną wydłużenia włókna podczas opisanych testów na opasce stabilizującej. Podatność na pełzanie jest zbadana w przypadku elastomerów z rodziny SBS [225], jednak dodatek napelniaczy węglowych takich jak nanorurki węglowe może znacząco zredukować pełzanie kompozytu [226–229]. Z tego względu, aby ocenić pełzanie kompozytu w10-5 zdecydowano się zbadać materiał na maszynie wytrzymałościowej.

Pełzanie przy rozciąganiu oceniane jest zwykle poprzez zadanie stałej siły rozciągającej i utrzymanie jej przez cały okres badania przy równoczesnym próbkowaniu rozciągnięcia wzdłużnego materiału (ISO 899-1). Taki przebieg badania trafnie ocenia parametry tworzyw sztucznych w zastosowaniach strukturalnych lub instalacjach rurowych, jednak znacznie odbiega od pracy włókna w sensorze rozciągnięcia, w przypadku którego, mimo plastycznych odkształceń, włókno nie ulegnie dalszemu rozciągnięciu niż to podyktowane przez maksymalne zgięcie stawu. Aby trafniej scharakteryzować pełzanie, któremu może ulec włókno w aplikacji sensorycznej, zdecydowano się utrzymać podczas badania stałe odkształcenie, przy jednoczesnym pomiarze ciągłym siły rozciągającej. Znaczny spadek siły rozciągającej w czasie pozwoli ocenić wystąpienie odkształcenia plastycznego włókna. Jako zadane rozciągnięcie względne obrano wartość 30%, która zbliżona jest do maksymalnych odkształceń włókna przymocowanego na opasce stabilizującej. Do testów zastosowano włókno o wyższej średnicy ($\varnothing 3,3$ mm), co ze względu na niższy udział defektów powierzchniowych względem całej objętości próbki, pozwala trafniej niż w przypadku włókien $\varnothing 0,5$ mm ocenić parametry materiałowe. Rozciągany był odcinek długości 50 mm znajdujący się pomiędzy szczękami maszyny wytrzymałościowej Comotech Testing Machines QC-548M2F-M. Włókno było rozciągane z prędkością 1 mm/s przez 15 s, czyli aż do osiągnięcia wartości 30% odkształcenia względnego, które utrzymano przez okres 10 min. Uzyskaną charakterystykę siły i odkształcenia względnego przedstawiono na rys. 22.



Rys. 22. Przebieg wartości siły rozciągającej podczas pełzania włókna w10-5 utrzymanego w odkształceniu 30% względem długości początkowej.

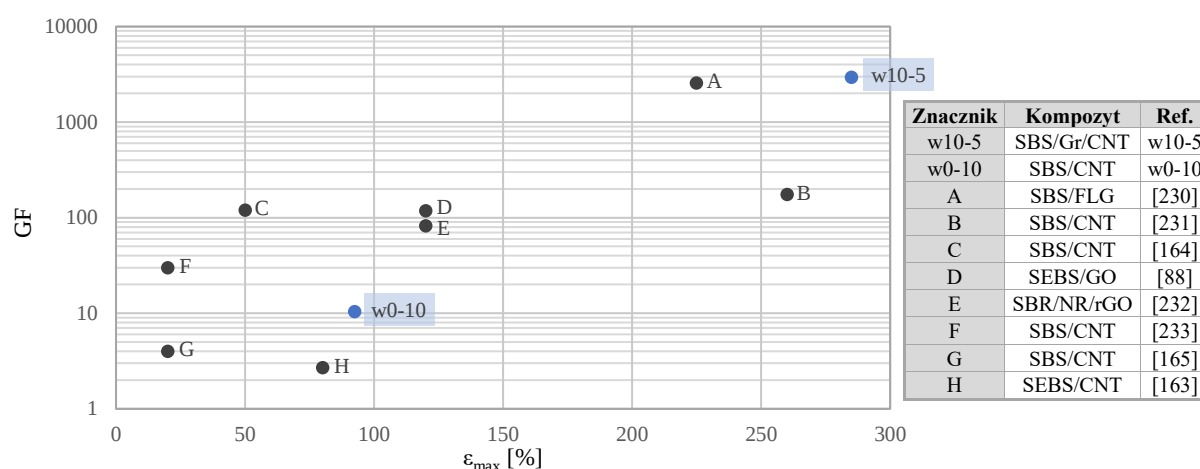
Przed testem punkty włókna przy szczękach oznaczono i po badaniu nie zauważono wysunięcia włókna ze szczęk. Przebieg siły w zakresie rozciągania 0-30% jest względnie liniowy ($\rho=0,91$), na podstawie czego założono, że materiał rozciągany był poniżej granicy sprężystości. Po osiągnięciu rozciągnięcia 30%, wartość siły rozciągającej spadła o 22% w czasie kolejnych 10 sekund i o 40 % w całym 10 minutowym okresie utrzymania rozciągnięcia. Sugeruje to występowanie silnego pełzania włókna kompozytowego. Potwierdził to pomiar długości włókna, który wykazał znaczne odkształcenia plastyczne powstałe w trakcie badania. Odcinek włókna o długości 50 mm rozciągany pomiędzy szczękami zrywarki (rys. 23), który po ustaniu sił rozciągających charakteryzował się permanentnym wydłużeniem o 6-7 mm (12-14%).



Rys. 23. Włókno przed procesem rozciągania (lewo), w stanie rozciągnięcia 30% (środek) i po powrocie szczęk do pozycji początkowej (prawo).

4.4. Podsumowanie właściwości włókien kompozytowych

We wstępnej charakteryzacji (rozdział 4.2) opracowane włókna piezorezystywne charakteryzowały się zadowalającymi parametrami mechanicznymi i elektrycznymi, wykazując potencjał w zastosowaniu do piezorezystywnych sensorów rozciągnięcia. W porównaniu do innych doniesień literaturowych dotyczących piezorezystywnych kompozytów z osnową SBS i węglowym napełniaczem [88,163–165,230–233] otrzymany kompozyt w10-5 prezentował bardzo wysoką wytrzymałość mechaniczną i współczynnik GF (rys. 24).



Rys. 24. Porównanie opracowanych kompozytów w10-5 i w0-10 względem doniesień literaturowych dotyczących innych kompozytów piezorezystywnych z osnową opartą na polimerach styrenowo-butadienowych. NR – kauczuk naturalny; SBR – kauczuk styrenowo-butadienowy; SEBS – kopolimer styren-etylen-butylene-styren; GO – tlenek grafenu; rGO – zredukowany tlenek grafenu; FLG – grafen 1-5 warstwowy.

Materiał kompozytowy na bazie SBS charakteryzował się jednak bardzo silną tendencją do pełzania, co sprawiało, że rozciągnięcia względne na poziomie 30% powodowały permanentne odkształcenie włókna w10-5 o 12-14%. Ponadto przebiegi odpowiedzi dynamicznej rezystancji przy rozciąganiu wykazały znaczny czas (kilka-kilkaset sekund) niezbędny do spadku wartości rezystancji po ustąpieniu naprężeń. Znaczne pełzanie jak i bardzo niska dynamika sygnału dyskwalifikuje opracowany kompozyt do uzyskania powtarzalnego pomiaru w sensorze zgięcia stawu umieszczonego na opasce stabilizującej.

Kolejnym wyzwaniem aplikacji włókien piezorezystywnych w opaskach stabilizujących była technologia integracji z materiałem tekstylnym. Mocowanie na powierzchni materiału jest nie jest skalowalną metodą ze względu na ręczny charakter procesu (w przypadku przysycia) lub konieczność zapewnienia wyprowadzeń włókna (w przypadku przyklejenia do dzianiny). Główną motywacją wytwarzania elementów tekstronicznych w postaci włókien jest możliwość

ich integracji do struktury włóknowej materiału tekstylnego, co wymaga uzyskania nici o średnicy zbliżonej do materiału bazowego (tj. $\sim 50\text{--}400\ \mu\text{m}$). Poszukiwania wszywalnych materiałów elektrycznych odzwierciedlają postępy w rozwoju włóknowych przewodów elektrycznych np. na podstawie nici metalicznych [234,235], modyfikowanych włókien bawełnianych [236–238] czy włókien z CNT lub grafenu [239,240]. W przypadku materiału piezorezystywnego opisanego w celu pracy niezbędne jest uzyskanie znacznie wyższej rozciągliwości od tej wymaganej od włókien stanowiących połączenia elektryczne. Granica sprężystości powyżej 30% ogranicza zakres materiałowy osnowy do elastomerów. Przewodzące kompozyty polimerowo-węglowe oparte na osnowie elastomerycznej są zbyt delikatne i podatne na uszkodzenia przy średnicy dostatecznie niskiej do wszycia w materiał tekstylny. Obrazuje to tabela 12 w której zestawiono wytrzymałość na rozciąganie popularnych w kompozytach przewodzących elastomerów (PDMS, SBC, poliuretan, kauczuk) z typowymi włóknami stosowanymi w przemyśle tekstylnym (bawełna, jedwab, wełna, poliestr, polipropylen, nylon).

Tab. 12. Zestawienie wytrzymałości na rozciąganie wybranych elastomerów stosowanych w kompozytach przewodzących oraz nici i włókien wykorzystywanych w przemyśle tekstylnym.

Material	Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	Źródło
<i>Elastomery osnowy kompozytów przewodzących</i>		
PDMS (<i>silikon</i>)	3,7-12	[241,242]
Kopolimery blokowe styrenu	17-25	[243,244]
Poliuretan	0,5-16	[243,245]
Kauczuk	8,5-25	[246,247]
<i>Nici z włókien naturalnych</i>		
Nić bawełniana	300-700	[248]
Przędza jedwabna (<i>od: jedwabnik morwowy</i>)	400-500	[248]
Przędza wełniana	160-260	[248]
<i>Syntetyczne włókna tekstylne</i>		
Włókno poliestrowe	80-420	[248]
Włókna polipropylenowe	130-600	[248]
Włókno nylonowe	1000-1170	[248]

Szerokie zakresy wartości wytrzymałości mechanicznej w tabeli wynikają z silnej zależności parametrów mechanicznych od dokładnego składu materiału lub struktury mikrogeometrycznej nici. Niemniej, w przedstawionym zestawieniu, włókna powszechnie stosowane w przemyśle tekstylnym charakteryzowały się generalnie wytrzymałością wyższą o 1-2 rzędy wielkości od elastomerów stosowanych w osnowach kompozytów przewodzących.

Pozwala to na wykorzystywanie w przemyśle tekstylnym włókien typowo o średnicy rzędu 0,1-0,4 mm [248–257], co jest prawdopodobnie zbyt niską średnicą do uzyskania dostatecznie trwałych włókien z kompozytów przewodzących na bazie elastomerów. Znalazło to odzwierciedlenie w przeprowadzonych próbach wszywania włókien kompozytowych, w których włókna o średnicy 0,5 mm ulegały zerwaniom podczas szycia maszynowego, natomiast włókna o średnicy 0,2 mm zrywały się nawet przy szyciu ręcznym. Względnie wysoka średnica włókna i jego podatność na zerwania, sprowadziły proces montażu do mocowania na powierzchni opaski. Wówczas lepsze (tj. mniej złożone technologicznie) rozwiązanie stanowi sitodruk warstw kompozytowych bezpośrednio na materiał tekstylny lub poprzez termotransfer warstw sensorycznych na dzianinę. Wytwarzanie metodą sitodruku pozwoli również na zautomatyzowanie wytwarzania wyprowadzeń elektrycznych warstwy piezorezystywnej oraz zapewnienie izolacji elektrycznej układu.

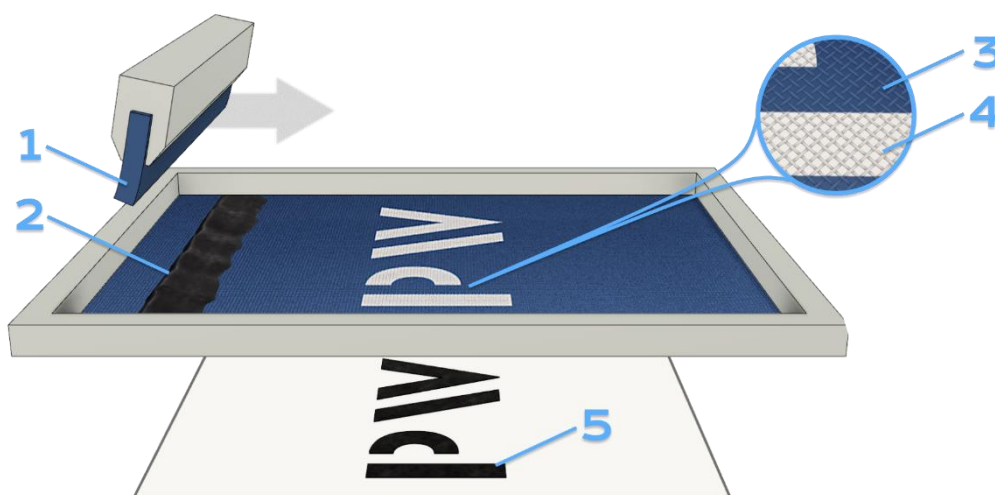
Podsumowując, opracowane włókna piezorezystywne o składzie wagowym 85% SBS, 10% Gr i 5% CNT oferowały szereg atrakcyjnych właściwości. Pozwoliło to na opublikowanie rezultatu badań w czasopiśmie *Sensors* (IF 3.9) w artykule „CNT/Graphite/SBS Conductive Fibers for Strain Sensing in Wearable Telerehabilitation Devices” [153]. Niezwykle wysokie wartości odkształcenia zrywającego współczynnika GF pokazują znaczny potencjał tego materiału do jednokierunkowej detekcji rozciągnięć o niskiej częstotliwości. Uwzględniając jego parametry mechaniczne, taki sensor mógłby znaleźć zastosowanie w monitorowaniu:

- konstrukcji budowlanych: do wykrywania zmian odległości względnej pomiędzy elementami strukturalnymi
- rozciągnięć tekstyliów architektonicznych: w szczególności pokryć hal i zadaszeń stadionów w sezonie zimowym
- struktury rurociągów: zmiany rozciągnięcia mogą wskazywać na ruchy ziemi lub zmiany ciśnienia potencjalnie niebezpieczne dla spójności strukturalnej rurociągu
- ruchu i oddychania osób leżących: włókna o dużej średnicy (rzędu 5-10 mm) mogą stanowić wytrzymałą opaskę zakładaną na klatkę piersiową leżącego. Rejestrowane zmiany rezystancji będą świadczyć o oddychaniu użytkownika lub jego ruchu (np. przewracaniu się na drugi bok). W przypadku niemowląt może to pomóc wykryć epizody bezdechu, które nie tylko mogą prowadzić do sinicy i problemów rozwojowych, ale również stanowią czynnik ryzyka w zespole nagłej śmierci niemowląt. W przypadku osób długotrwale unieruchomionych detekcja ruchu osoby leżącej może pomóc uniknąć odleżyn i związanych z tym powikłań.

Zastosowanie opracowanych włókien w sensorze rozciągnięcia do śledzenia ruchu stawu kolanowego jest obarczone szeregiem dodatkowych wymagań wobec materiału wykraczających poza współczynnik GF i maksymalne rozciągnięcia zrywające. Ocena zgięcia stawu wymaga nie tylko detekcji zmian odkształcenia (pomiaru jakościowego) ale również dokładną ocenę stopnia rozciągnięcia (pomiar ilościowy). Dodatkowo, dynamika ruchu człowieka wymaga detekcji ruchów zachodzących z częstotliwością $<0,5$ Hz, a materiał sensoryczny może być utrzymany w znacznym rozciągnięciu przez długi okres ($>1h$). Te wymogi nie mogły zostać spełnione ze względu na wysoką histerezę rezystywną włókna, zmiany zakresu operacyjnego rezystancji w testach cyklicznych oraz tendencję do pełzania. Do realizacji celu pracy niezbędne było opracowanie innego materiału kompozytowego. Na podstawie przedstawionego w tabeli 12 zestawienia wytrzymałości materiałów oraz wynikającej z tego analizy, a także uwzględniając czasochłonną i nieskalowalną integrację włókien z materiałem opaski, zdecydowano się zmienić technikę wytwarzania materiału piezorezystywnego na sitodruk.

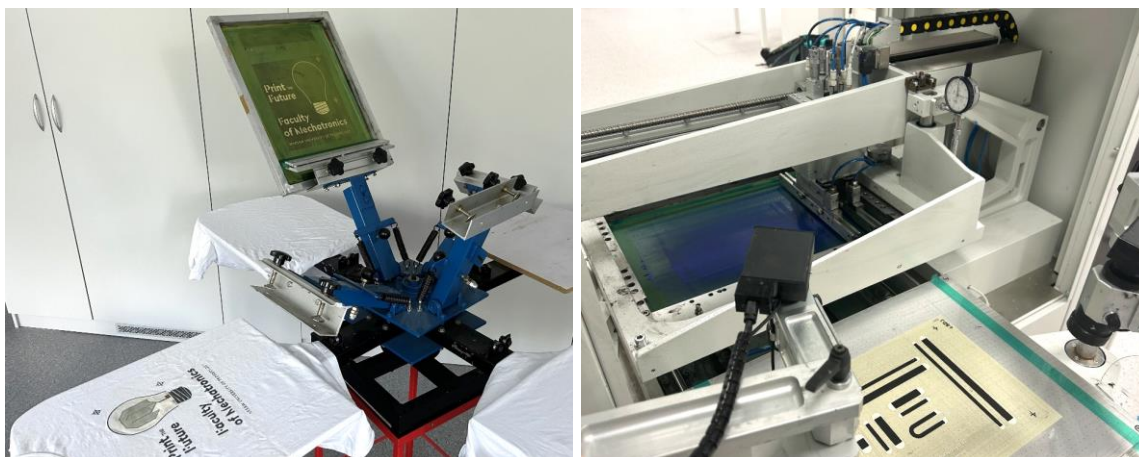
5. Sitodruk kompozytowych warstw piezorezystywnych

Sitodruk jest techniką poligraficzną zaliczaną do kategorii druku farboprzekalnego (ISO 12637-1) [258], powszechnie stosowaną do nadruku powtarzalnych wzorów na plakaty, materiały opakowaniowe, płyty kompaktowe czy ubrania. Proces opiera się na przeciśnięciu pasty drukarskiej na substrat poprzez sito z maską negatywową. (rys. 25)



Rys. 25. Schemat przebiegu sitodruku. (1) rakla - służąca rozprowadzaniu farby; (2) farba/pasta drukarska; (3) część sita pokryta maską; (4) wzór nadruku – niezamaskowana część sita; (5) nadruk na substracie. Strzałką oznaczono tzw. kierunek druku.

Proces może być przeprowadzony ręcznie, półautomatycznie, lub zostać w pełni zautomatyzowany na linii *roll-to-roll*. Aby zapewnić wysoką powtarzalność procesu, opisane w tym rozdziale nadruki przeprowadzono na półautomatycznej sitodrukarce Aurel C920 (AUREL s.p.a., Włochy, rys. 26). Umożliwiało to dokładną kontrolę pozycjonowania nadruku na substracie za pomocą układu wizyjnego, a także precyzyjną regulację parametrów technologicznych sitodruku – m.in. szczeliny sito-substrat, siły nacisku rakli, zakresu ruchu rakli w obu osiach, prędkości ruchu rakli czy interwałów czasowych uniesienia/powrotu rakli. Farby do procesu sitodruku mogą być nośnikiem szerokiej gamy materiałów funkcjonalnych, w tym cząstek przewodzących, co umożliwia nadruk obwodów elektrycznych. Do dobrego odwzorowania wzoru i powtarzalności procesu, kluczowe w kompozycie sitodrukowalnym jest zapewnienie odpowiedniej reologii pasty, w szczególności wysokiej homogeniczności i właściwej dynamiki lepkości względem prędkości ścinania.



Rys. 26. Stanowisko do sitodruku ręcznego (lewo) oraz zastosowana w badaniach sitodrukarka półautomatyczna z pozycjonowaniem wizyjnym (prawo).

Integracja nadrukowanego wzoru z materiałem tekstylnym może być wykonywana bezpośrednim sitodrukiem na tekstylia lub poprzez przeniesienie nadruku z nośnika transferowego. W wykonywanych badaniach wykorzystywano proces termotransferu. Nadruk był drukowany sitodrukiem na folię transferową, a następnie przenoszony był przy podwyższonej temperaturze z użyciem prasy (rys. 27) na docelowy materiał tekstylny. Transfer opiera się na adhezji nadruku do docelowego substratu, dlatego zwykle transferowane są nadruki z kompozytów termoplastycznych, a proces może być wspomagany użyciem klejów termotopliwych.



Rys. 27. Zastosowana do testów prasa termotransferowa Secabo HPC01.

W literaturze dotyczącej elektroniki drukowanej do oceny przewodności nadrukowanych układów często stosowana jest wielkość rezystancji powierzchniowej (lub rezystancji na kwadrat, ang. *sheet resistivity*) [259–262]. W nomenklaturze dotyczącej charakteryzacji materiałów dielektrycznych czy ten sam parametr określany jest mianem rezystywności powierzchniowej [263]. Opisywana jest formułą:

$$R_{\square} = \frac{\rho}{d} \quad (10)$$

gdzie:

ρ – rezystywność, opór elektryczny właściwy,

d – wysokość warstwy nadruku,

W przypadku pomiarów elektrycznych prostokątnej ścieżki, rezystancję na kwadrat można wyrazić wzorem:

$$R_{\square} = R \frac{b}{l} \quad (11)$$

gdzie:

R – rezystancja ścieżki,

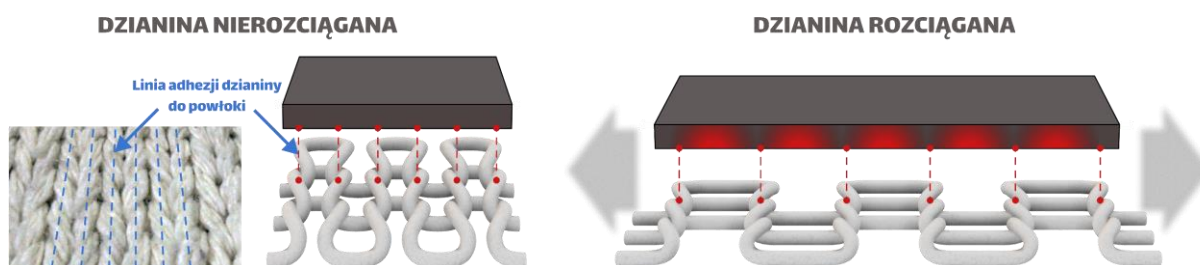
b i l – szerokość i długość ścieżki,

Wymiary szerokości i długości ścieżki są znane na etapie projektu układu elektroniki drukowanej, stąd $R_{\square}$ pozwala na prostą ocenę jakościową układów poprzez pomiar rezystancji. Wartość rezystywności ρ jest bardziej uniwersalnym parametrem jednak jej wyrażenie na podstawie wzoru (11) wymaga również znajomości grubości warstwy. Pomiar wysokości wymaga dodatkowych procedur pomiarowych (np. profilometrii), które są obarczone są błędami wynikającymi ze znacznej chropowatości warstwy, nierównomiernej wysokości w obrębie nadruku, niedodruków i in. Dlatego w niniejszym rozdziale do oceny jakościowej układów wykonanych w technice sitodruku posłużono się wartością rezystywności powierzchniowej wyrażanej w jednostkach $\Omega/\square$.

5.1. Wstępne badania materiałowe

Celem niniejszego rozdziału jest kwalifikacja materiałów w kontekście zastosowania do sitodruku wysokoelastycznej warstwy piezorezystywnej. Głównym wyzwaniem jest znalezienie polimeru osnowy kompozytu, który spełniałby rygorystyczne wymagania aplikacji w sensorze rozciągnięcia na materiale tekstylnym. O ile sensor ten powinien wykazywać się zakresem rozciągnięć względnych do 30% to w przypadku zintegrowania go na powierzchni opaski stabilizującej, lokalne rozciągnięcia kompozytu mogą być znacznie wyższe niż 30% ze względu na anizotropowość rozciągania dzianego materiału opaski (rys. 28). Wyrób dziewiarski swoją elastyczność zawdzięcza przede wszystkim nie rozciągnięciu samego włókna, a ruchowi względnemu włókien i zmianie kształtu oczek. Kompozyt zintegrowany z wierzchnią warstwą dzianiny przy dostatecznie wysokim module Younga i adhezji do substratu może kompensować anizotropowość rozkładu naprężeń - ważne jednak, by nie ograniczał swobody ruchów użytkownika. Natomiast materiał o niskim module Younga może

w pełni „ulec” rozciąganiom materiału dzianiny i wtedy musi wykazywać znaczną granicę plastyczności, aby nie ulec permanentnemu odkształceniu przy ruchu względnym oczek dzianiny.



Rys. 28. Schemat mechanizmu rozciągania materiału tekstylnego (dzianiny) z mocowaną adhezyjnie warstwą.

Z ww. przyczyn ocena fizycznych właściwości materiałowych polimeru nie będzie odzwierciedlać jego funkcjonowania jako warstwy piezorezystywnej na powierzchni opaski. Przeprowadzono zatem testy warstw sitodrukowanych i termotransferowanych zintegrowanych już z materiałem tekstylnym, aby ocenić:

- Spójność struktury przy rozciąganiach min. 30%;
- Występowanie odkształceń plastycznych lub pełzania w zadanym zakresie;
- Adhezję do podłoża;
- Prostotę i skalowalność metod wytwarzania.

Ponadto osnowa oparta na wspomnianym polimerze powinna spełniać wymogi stawiane materiałom przeznaczonym do sitodruku warstw przewodzących:

- Umożliwiać dobrą dyspersję cząstek przewodzących, celem uzyskania przewodności elektrycznej;
- Umożliwiać druk pasty przewodzącej bezpośrednio na dzianinie lub być kompatybilna z procesem termotransferu;
- Charakteryzować się odpowiednią reologią do procesu sitodruku (tzn. wykazywać rozrzedzanie ścinaniem, zob. wartości lepkości poniżej).

Aby osnowa polimerowa była odpowiednim materiałem do zastosowania w paście do sitodruku, powinna wykazywać parametry reologiczne płynu nienewtonowskiego i silną, nieliniową zmianę lepkości w funkcji prędkości ścinania. Przy (niskich) prędkościach ścinania γ odpowiadających statycznej farbie pozostawionej na sicie pasta powinna wykazywać dostatecznie wysoką wartość lepkości η , aby nie przelewać się na drugą stronę sita. Z drugiej strony, podczas procesu sitodruku, pasta doświadczająca wysokich wartości prędkości ścinania,

odpowiadających przeciskaniu farby przez sito, powinna wykazywać lepkość dostatecznie niską, aby przejść przez szablon i w pełni odwzorować wzór sita. Tym samym w oparciu o dostępną literaturę dotyczącą prędkości ścinania występujących w procesie sitodruku, a także doniesień nt. reologii komercyjnych i eksperymentalnych past kompozytowych do sitodruku, kryterium akceptowalnej reologii pasty określono jako lepkość $\eta > 50 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ dla $\dot{\gamma} < 30 \text{ s}^{-1}$ oraz $\eta < 5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ dla $\dot{\gamma} > 400 \text{ s}^{-1}$ [264–269].

Celem znalezienia odpowiedniego materiału przetestowano kompozycję opartą na składzie opracowanych włókien SBS (rozdział 4) i komercyjne pasty przewodzące do sitodruku. Uwzględniając rozpowszechnienie w przemyśle sitodrukarskim farby plastizolowe, przygotowano również autorskie kompozyty na bazie żywicy winylowej. Badania wskazywały na potrzebę opracowania warstw o wyższej elastyczności i niższej tendencji do pękania, dlatego następnie przystąpiono do prac nad pastami drukarskimi o osnowie na bazie elastomerów PDMS i TPU. Do przygotowania past, nadruku i charakteryzacji materiałów wykorzystano szereg urządzeń obróbczych i narzędzi pomiarowych, których zestawienie przedstawiono w tabeli 13.

Tab. 13. Zestawienie sprzętu użytego do przygotowania past, ich nadruku i późniejszej charakteryzacji.

Przeznaczenie	Rodzaj sprzętu	Model	Producent
Homogenizacja past	Trójwałcarka	EXAKT 80E/0413	EXAKT (Stany Zjednoczone)
Homogenizacja past, sonikacja aglomeratów nanocząstek	Homogenizator ultradźwiękowy; sonotroda	Vibra-Cell VCX 500; CV334	SONICS & MATERIALS (Stany Zjednoczone)
Homogenizacja past przed procesem druku	Wysokoobrotowy odśrodkowy mieszalnik planetarny	Kakuhunter SK-350T II	Shashin Kagaku (Japonia)
Charakteryzacja reologiczna	Reometr	Brookfield R/S-CPS+	AMETEK Brookfield (Stany Zjednoczone)
Sitodruk warstw	Sitodrukarka półautomatyczna	C920	Aurel (Włochy)
Suszenie nadruków	Suszarka laboratoryjna	UF55	Memmert (Niemcy)
Transfer na tekstylia	Prasa termotransferowa	HPC01	Secabo (Niemcy)
Charakteryzacja optyczna	Mikroskop optyczny	VHF-900F	Keyence (Japonia)
Charakteryzacja SEM	Ultrawysokorozdzielczy mikroskop SEM	SU8230	Hitachi (Japonia)
Ocena grubości i topologii nadrukowanych warstw	Profilometr stykowy	DektakXT	Bruker (Stany Zjednoczone)
2- i 4-punktowy pomiar rezystancji	Multimetr cyfrowy (rozdzielczość: 6,5 cyfry)	34461A	Keysight (Stany Zjednoczone)
Testy rozciągania	Maszyna wytrzymałościowa	QC-548M2F-M	Cometech Testing Machines (Tajwan)

Nadruki przeznaczone do termotransferu wykonywano na materiale dedykowanym do tego procesu – folii transferowej HCS100/2C-CP (Texo Trade Services, Holandia) oznaczanej

dalej notacją PET-TT. Jest to stabilizowana termicznie folia PET o grubości 100 μm , o matowej powierzchni i powłoce poliestrowej (PES) ułatwiającej odklejanie nadruków w procesie termotransferu.

5.1.1. Kompozyty o osnowie SBS

W oparciu o opisane w rozdziale 4 badania dot. włókien piezorezystywnych o osnowie SBS przystąpiono do przygotowania past drukarskich o analogicznym składzie. W przeciwieństwie do procesu wytłaczania, uplastycznianie kompozytu polimerowego w sitodruku nie może zachodzić termicznie, dlatego do osiągnięcia adekwatnej reologii niezbędne jest rozpuszczenie chemiczne polimeru SBS osnowy. Wstępne testy przeprowadzono z wykorzystaniem granulatu w10-5 przygotowanego zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 4. Materiał zalano chloroformem uzyskując mieszaninę o wagowej zawartości 84% chloroformu, 13,6% SBS, 1,6% grafitu i 0,8% CNT. Rozpuszczenie granulatu wspomagane było sonikacją ultradźwiękową oraz mieszaniem mechanicznym aż do uzyskania jednordnej konsystencji. Przed nadrukiem pasta była homogenizowana odśrodkowym mieszalnikiem planetarnym. Sitodruk kompozytów zakończył się niepowodzeniem ze względu na szybkość odparowywania rozpuszczalnika osnowy. Po pierwszym przeciągnięciu rakli rozprzodającej kompozyt po sicie, drobna ilość pasty pozostająca w oczkach sita natychmiast zastygała, uniemożliwiając przejście pasty przez szablon przy kolejnym nadruku. Pozwoliło to wykonać zaledwie dwa częściowe nadruki przed całkowitym zablokowaniem sita. Mimo uprzedniego mieszania i sonikacji, po nałożeniu warstwy kompozyt wykazywał niską adhezję do substratu PET i silną tendencję do tworzenia aglomeratów. Zastyganie pasty podczas procesu druku rozwiązać można poprzez wykorzystanie rozpuszczalników o niższej lotności. Chloroform charakteryzuje się temperaturą wrzenia 61°C, więc aby spowolnić odparowanie rozpuszczalnika z kompozytu, zastosowano mieszanę chloroformu z octanem 2-(2-butoksyetoksy)etylu (OKB) o temperaturze wrzenia 246°C. Dodatkowo zastosowanie mniej lotnego rozpuszczalnika może przysłużyć się do zredukowania skurczu warstwy podczas suszenia nadruku. Tendencja do aglomeracji opracowanych kompozytów podczas suszenia może być właściwa dla polimeru SBS, ale może również efektem interakcji z podłożem lub wzajemnych oddziaływań fazy przewodzącej. W celu minimalizacji tego zjawiska, zmieniono podłoże nadruków z gładkiej folii PET na PET-TT o porowatej powierzchni; zmieniono materiał napełniacza na sadzę techniczną, wykazującą niższą tendencję do aglomeracji od nanorurek węglowych; zastosowano dodatek surfaktantu (1% wag. względem napełniacza węglowego).

Do przygotowania kolejnych kompozytów drukarskich użyto granulatu kopolimeru blokowego styren-butadien-styren Europrene SOL T 166 (Polimeri Europa, Włochy), surfaktantu AKM-0531 (NOF Corp., Japonia). Sadzę techniczną stanowił Carbon Black o średnim rozmiarze 30 nm zakupiony z Graphene Supermarket (Stany Zjednoczone), natomiast rozpuszczalniki – chloroform i octan 2-(2-butoksyetoksy)etylu (OKB) zostały zakupione odpowiednio od Merck KGaA (Niemcy) oraz BASF SE (Niemcy). Skład kompozytu opartego na granulacie w10-5 (SBS1), kompozytu z sadzą techniczną i surfaktantem (SBS2) oraz kompozytów z dodatkiem OKB (SBS3-5) przedstawiono w tabeli 14.

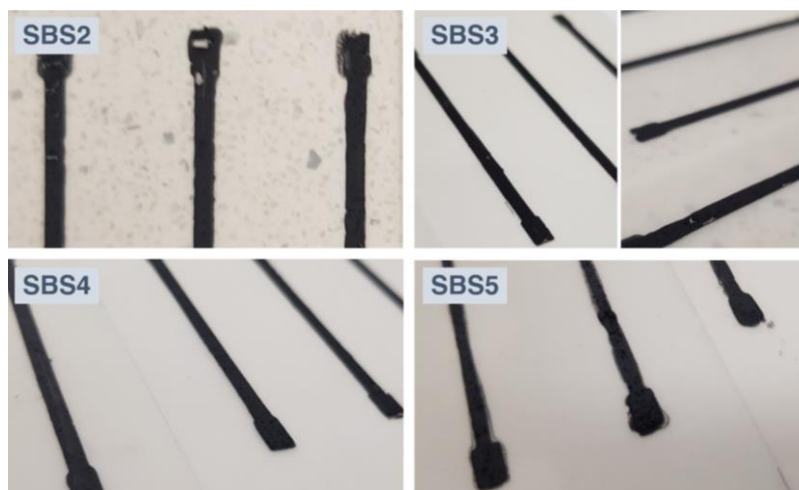
Tab. 14. Zestawienie składów wykonanych kompozytów do sitodruku o osnowie SBS.

Kompozyt	Wagowa zawartość procentowa						
	SBS	Chloroform	OKB	CB	Grafit	CNT	Surfaktant
SBS1	13,60%	84,00%	-	-	1,60%	0,80%	-
SBS2	12,00%	84,00%	-	3,96%	-	-	0,04%
SBS3	12,13%	42,44%	42,44%	2,97%	-	-	0,03%
SBS4	12,00%	42,00%	42,00%	3,96%	-	-	0,04%
SBS5	11,88%	41,56%	41,56%	4,95%	-	-	0,05%

Proces przygotowania kompozytów SBS2-5 rozpoczęto od rozpuszczenia granulatu polimeru w chloroformie, przy SBS stanowiącym 12,5% zawartości wagowej roztworu. Materiał mieszano w zamkniętym naczyniu aż do całkowitego rozpuszczenia SBS. W przypadku kompozytów SBS3-5, część chloroformu odparowano i zastąpiono OKB, tak by uzyskać stosunek wagowy SBS : OKB : chloroform zgodny z tabelą 14. Następnie dodany został dyspersant i CB, po czym całą mieszaninę poddano kolejno mieszaniu (1 h) oraz sonikacji (6 min) celem uzyskania jednorodnego roztworu. Przed procesem druku kompozyt homogenizowano z użyciem odśrodkowego mieszalnika planetarnego.

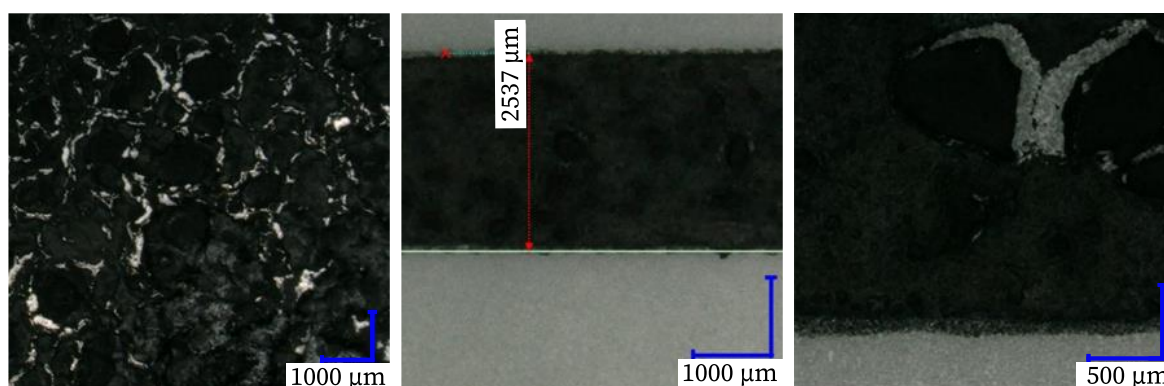
Próby nadruku past poprzez sitodruk wykazały, że dodatek OKB w kompozycie rozwiązał problem zbyt szybkiego zastygania pasty. Niestety kompozyt nie przejawiał charakterystycznej dla kompozytów sitodrukowalnych zmiany lepkości przy wystąpieniu naprężeń ścinających. Nośnik SBS, zawierający zaledwie 12,5% wag. SBS, wymagał tak wysokiej zawartości rozpuszczalników ze względu na granicę rozpuszczalności polimeru. Żeby uzyskać pastę o gęstszej konsystencji, zwiększono zawartość fazy przewodzącej względem udziału nośnika. Niższy udział procentowy osnowy prowadził do zbyt wysokiej lepkości, co uniemożliwiało poprawne rozprowadzanie się kompozytu na sicie oraz powodowało pękanie powierzchni warstwy po wysuszeniu (rys. 29 - SBS5). Wyższa zawartość osnowy, jak w przypadku SBS3, skutkowała natomiast rozlewaniem się materiału na podłożu po przejściu

przez siatkę (rys. 29 - SBS3). Optymalnie pasta powinna wykazywać się wysoką lepkością quasi-statyczną (tj. obecną dla prędkości ścinania bliskich 0) i bardzo niską lepkością dla prędkości ścinania powyżej 200 ms⁻¹. Celem porównania kompozytów SBS3-5 z kompozytem SBS2, nie zawierającym OKB, przeprowadzono próby nadruku ręcznego poprzez szablon. Aby uniknąć zbyt szybkiego odparowania rozpuszczalnika z nadrukowanych substratów, cykl suszenia składał się z trzech 5-minutowych faz w temperaturach kolejno 50, 80 i 120°C. Nadruki kompozytów SBS2-5 po wysuszeniu przedstawiono na rys. 29.



Rys. 29. Widok nadruków kompozytami SBS2, SBS3, SBS4 i SBS5 na podłoże PET-TT.

Z nadrukowanych warstw, jedynie kompozyt SBS4 wykazywał przewodność prądu elektrycznego, o średniej rezystywności powierzchniowej $484 \pm 55 \Omega/\square$ w pomiarze rezystancji 21 ścieżek o wymiarach 50 x 2,5 mm. Kompozyt był bardzo trudny w nanoszeniu sitodrukiem ze względu na jego reologię. Nadruki – w szczególności te wykonane pastami SBS2 i SBS5 o najwyższym stosunku CB do chloroformu – charakteryzowały się licznymi defektami powierzchni (pęknięciami) po wysuszeniu, co zobrazowano mikroskopią optyczną (rys. 30).



Rys. 30. Obrazowanie mikroskopowe kompozytów SBS2 (lewo), SBS4 (środek) i SBS5 (prawo).

Jak zaobserwowano poprzez nadruki kompozytami SBS2-5, tendencja do aglomeracji materiału podczas suszenia nadal występowała, mimo zmiany podłoża, zastosowania surfaktantu i modyfikacji rozpuszczalnika. Optymalnie pasta nie powinna w ogóle zawierać rozpuszczalników o tak niskiej temperaturze wrzenia jak chloroform, ze względu na jego częściowe odparowywanie jeszcze przed ukończeniem nakładania na substrat. Ponadto stosowanie chloroformu jako rozpuszczalnika pasty, ograniczało część procesu do pracy pod wyciągiem laboratoryjnym, z uwagi na lotność i toksyczność par tej substancji. Przeprowadzono próby rozpuszczania SBS przy pomocy toluenu i innych rozpuszczalników, jednak ze względu na wysoką masę cząsteczkową monomeru i strukturę kopolimerową, SBS posiada ograniczony zakres rozpuszczalników. [270,271]. Alternatywy dla chloroformu o podobnej efektywności wobec związków styrenowo-butadienowych [271], również charakteryzują się restrykcjami BHP - np. są wysoce toksyczne (tetrachlorometan), skrajnie łatwopalne (etylobenzen, cykloheksan, pirydyna) lub bardzo lotne (cykloheksan).

Badania rozciągania włókien opartych na polimerze SBS wykazały występowanie znacznych odkształceń plastycznych przy rozciąganiu do 30%, co może występować również w warstwach sitodrukowanych podobnym materiałem. Uwzględniając nieodpowiednią reologię pasty do sitodruku (znikomy stopień rozrzedzania ścinaniem), ograniczony zakres rozpuszczalników oraz potencjalnie zbyt niską granicę sprężystości osnowy, zaniechano optymalizacji kompozytów opartych na kopolimerze blokowym styren-butadien-styren.

5.1.2. Komercyjne pasty do sitodruku

Jedną z gałęzi zastosowań procesu sitodruku jest wytwarzanie ścieżek obwodów elektrycznych, przeważnie na substratach foliowych, co znajduje zastosowanie m.in. przy wytwarzaniu membran klawiatur komputerów osobistych i konsol. Producenci kompozytów sitodrukarskich posiadają w ofercie szereg elektroprzewodzących past do sitodruku przeznaczonych do wytwarzania elastycznych obwodów drukowanych. Do testów użyto produktów LOCTITE EDAG 725A i LOCTITE EDAG PF 407A wytwarzanych przez spółkę Henkel (Niemcy). EDAG 725A jest standardową pastą przewodzącą, o wysokiej zawartości cząstek srebra, zalecanej przez producenta do wytwarzania obwodów klawiatur membranowych, przycisków dotykowych i obwodów elastycznych [272]. Pasta oferuje wysoką przewodność elektryczną ($>2 \cdot 10^6 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$), korzystną do procesu sitodruku reologię i krótki czas suszenia. Pasta PF 407A, oparta na węglowej fazie przewodzącej, jest wyraźnie gęstszym kompozytem drukarskim wykazującym znaczną tiksotropię. Według producenta przeznaczona jest do nadruku rezystorów, membranowych przycisków dotykowych, elementów grzejnych

i elastycznych układów przewodzących [273]. Przed procesem sitodruku pasty poddano homogenizacji z użyciem mieszalnika planetarnego. Wykonano serię nadruków na podłożu transferowe PET-TT stosując parametry technologiczne sitodruku oraz suszenia ustawiono w oparciu o karty katalogowe past [272,273]. Podłożem na który wykonano nadruki testowe stanowiła folia transferowa PET-TT.

Pierwszą warstwę stanowił nadruk charakteryzowanej pasty (EDAG 725A lub PF 407A) wykonany na podłożu transferowe PET-TT. Następnie wykonano nadruk kontaktów elektrycznych z użyciem pasty srebrowej EDAG 725A, aby zapewnić powtarzalność oceny rezystancji z użyciem sondy pomiarowej. Na połowę substratów odpowiadających danej paście, nadrukowano później warstwę farby plastizolowej SICO SPTN 20, dedykowanej do termotransferu. Było to motywowane potencjalną poprawą adhezji do materiału tekstylnego podczas termotransferu. Wysuszone nadruki EDAG 725A i PF 407A przeznaczone do testów rezystancji i termotransferu przedstawiono na rys. 31.



Rys. 31. Przykładowe nadruki charakteryzowanych past, wykonane na substracie PET-TT. Ścieżki koloru czarnego stanowiła pasta PF 407A, srebrne - EDAG 725A. Zastosowana na części próbek farba plastizolowa wyróżnia się kolorem granatowym.

Rezystancje wszystkich ścieżek zmierzono metodą 4-punktową multimetrem cyfrowym (Keysight 34461A). W tabeli 15 przedstawiono uśrednioną rezystywność powierzchniową obu past przy wyszczególnieniu na nadruki z i bez warstwy plastizolowej.

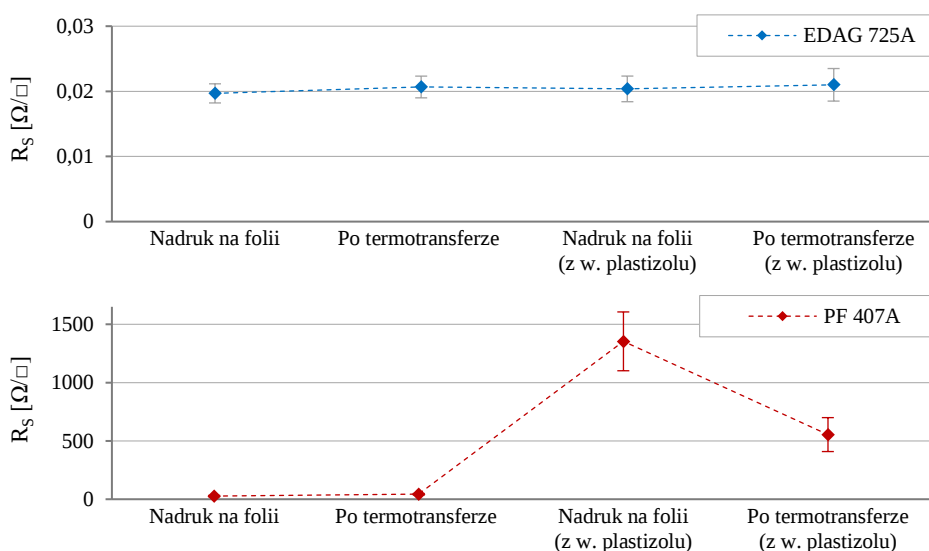
Tab. 15. Rezystywność powierzchniowa kompozytów PF 407A i EDAG 725A. Przedstawiono uśrednione wartości na podstawie pomiaru rezystancji 32 ścieżek każdego typu.

Pasta kompozytowa	Rezystywność powierzchniowa (R_s) ścieżek [$\Omega/\square$]	R_s ścieżek z warstwą plastizolową [$\Omega/\square$]
EDAG 725A	$0,0197 \pm 0,0015$	$0,0204 \pm 0,0020$
PF 407A	$27,1 \pm 5,5$	$1\,350 \pm 250$

Pasta srebrowa EDAG 725A oferowała trzy rzędy wielkości wyższą konduktywność niż węglowa pasta PF 407A. W przypadku kompozytu węglowego, nadruk warstwy plastizolowej

spowodował znaczny wzrost rezystancji ścieżek. Prawdopodobnie naprężenia występujące przy docisku sita do substratu przez raklę spowodowały naruszenie osadzonej wcześniej warstwy. W ocenie mikroskopowej nie zauważono uszkodzeń struktury warstwy węglowej, zatem przypuszczono, że nie wpłynie to decydująco na wytrzymałość mechaniczną warstwy w kwalifikacji materiałowej. Przy późniejszym nadruku sensorów istotne będzie uwzględnienie tego zjawiska podczas nanoszenia warstw i dobranie odpowiednio niskiej siły docisku rakli.

Przeprowadzono termotransfer (170°C, 45 s) nadrukowanych warstw na bawełniane podłoże tekstylne. Celem zwiększenia adhezji nadruków do substratu tekstylnego zastosowano niewielką ilość termotopliwego proszku poliestrowego (PEST-8020, API.PL, Polska). Proces odrywania folii transferowej generował częściowe mikropęknięcia ścieżek srebrowych bez warstwy plastizolowej, jednak wszystkie próbki wykazywały przewodność elektryczną. Podobnie jak wobec nadruków na folii PET-TT, zmierzono rezystancje ścieżek na podłożu bawełnianym i wartości rezystywności powierzchniowej porównano na rys. 32.



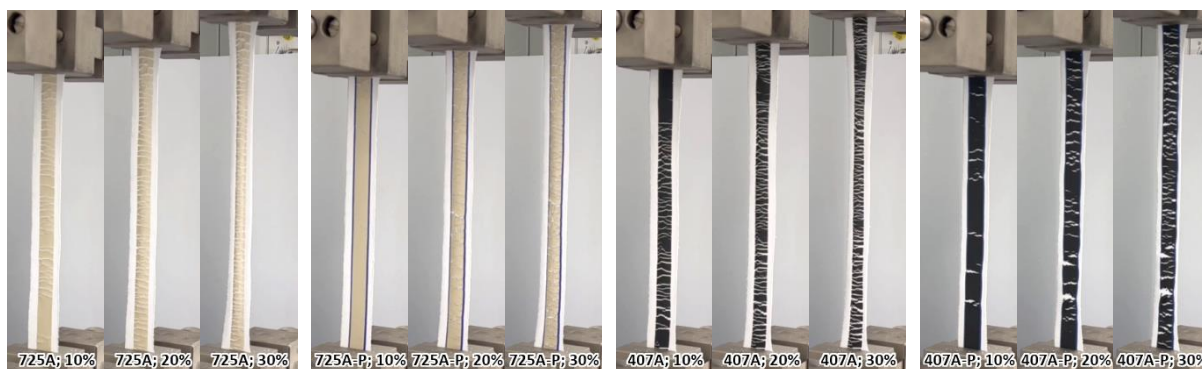
Rys. 32. Porównanie rezystywności powierzchniowej past EDAG 725A i PF 407A przed („nadruk na folii”) i po procesie termotransferu z wyróżnieniem nadruków pokrytych farbą plastizolową.

Do testów rozciągania przygotowano serię próbek ścieżek 150 x 10 mm umieszczonych centralnie na pasmach 22 x 215 mm włókniny bawełnianej (rys. 33).



Rys. 33. *Próbki ścieżek EDAG 725A i PF 407A po termotransferze na podłoże bawełniane.*

Przeprowadzono próby rozciągania ścieżek na maszynie wytrzymałościowej, równocześnie prowadząc akwizycję wideo rozciąganej próbki. Rozciąganiu poddawany był materiał na długości ścieżki (150 mm) z prędkością 1 mm/s aż do rozciągnięcia względnego 30%. Na rys. 34 przedstawiono widok 4 typów ścieżek (2 typy past, z i bez warstwy plastizolowej) przy rozciągnięciu względnym 10, 20 i 30%.



Rys. 34. *Próbki nadruków pastami EDAG 725A (725A) i PF 407A (407A) poddane rozciągnięciu o 10%, 20% i 30%. Notacją 725A-P i 407A-P opisano ścieżki z pośrednią warstwą plastizolową.*

Na podstawie prób rozciągania było jasne, że testowane kompozyty nie są dostatecznie elastyczne do zastosowania w opaskach stabilizujących. Wszystkie ścieżki srebrowe przetransferowane bezpośrednio na materiał tekstylny uległy przerwaniu przy rozciągnięciu <1%, podczas gdy ścieżki przetransferowane za pośrednictwem warstwy plastizolowej uległy zerwaniu w zakresie 5-7%. Podobna tendencja była obserwowana w przypadku kompozytu węglowego, który uległ przerwaniu przy rozciągnięciu <1% dla samej ścieżki i 4-6,5% w przypadku próbek z warstwą plastizolową. Jak opisano we wstępie rozdziału 5, materiał dzianinowy ulega anizotropowemu rozciąganiu głównie poprzez rozszerzenie oczek ściegu, skutkując znikomym rozciągnięciem lokalnym na linii ściegu i odpowiednio wyższym lokalnym rozciągnięciem w obszarze łączących je oczek. Wskutek wyższych lokalnych naprężeń, warstwa kompozytowa uległa zerwaniu przed teoretyczną wartością wytrzymałości

mechanicznej całej ścieżki. Zastosowanie pośredniej warstwy plastizolowej, pozwala na częściową kompensację tego zjawiska i ujednolnienie naprężeń doświadczanych przez ścieżkę srebrową/węglową, co wyjaśnia znacznie wyższą granicę przzerwania w przypadku tych kompozytów. Pasta plastizolowa wykazywała się wyższą elastycznością, doświadczając widocznego przzerwania struktury dopiero w zakresie rozciągnięć względnych 8-12% w przypadku próbek 725A-P i 5-9% w przypadku próbek 407A-P. Komercyjne pasty EDAG 725A, PF 407A i SPTN-20 charakteryzowały się zbyt niską elastycznością do docelowej aplikacji, jednak przeprowadzone testy wykazały korzystny wpływ zastosowania pośredniej plastizolowej warstwy elastycznej pomiędzy materiałem tekstylnym a warstwą sensoryczną.

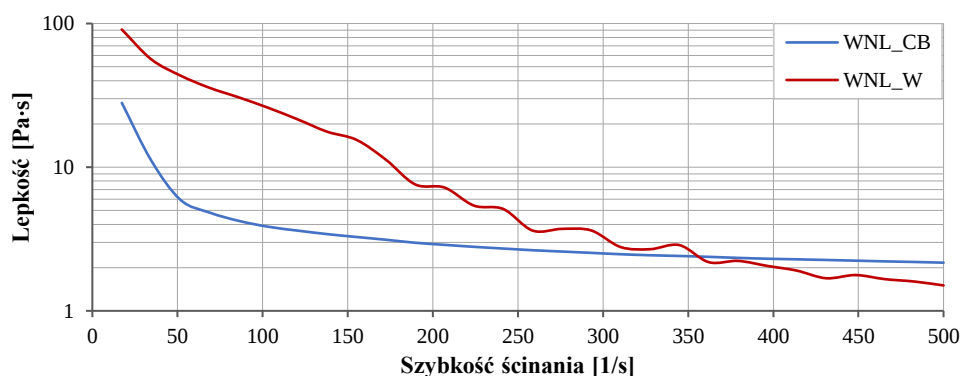
5.1.3. Kompozyty na bazie żywicy winylowej

Testy konwencjonalnych, komercyjnie dostępnych past do sitodruku elektroniki drukowanej wykazały, że wytworzone nimi warstwy charakteryzują się zbyt niską wartością odkształceń zrywających, by zastosować je w piezorezystywnym sensorze zgięcia stawu kolanowego. Wysoce elastycznym polimerem występującym w doniesieniach literaturowych nt. kompozytów przewodzących i materiałów piezorezystywnych są różnego typu polimery oparte na grupach winylowych ($-\text{CH}=\text{CH}_2$), w tym poli(etylen-co-octan winylu) [274,275], poli(alkohol winylowy) (PVA) [166,276–278], polichlorek winylu (PVC) i jego żywice [279,280], poli(fluorek winylidenu) (PVDF) i jego kopolimery [281–284]. Polimery PVA i żywice polichloroku winylu znalazły również zastosowanie w elastycznych kompozytach sitodrukowanych [276,277,280]. Tzw. plastizolowe farby do sitodruku, powszechnie używane na rynku do wykonywania kolorowych nadruków wzorów na odzieży i ich termotransferu, oparte są na uplastycznionym PVC z dodatkami barwników, stabilizatorów i środków poprawiających adhezję to tekstyliów [279]. Stanowiło to uzasadnienie przygotowania formuacji z użyciem dedykowanego do sitodruku nośnika na bazie żywicy winylowej. Nośnik (WNL) bazujący na kopolimerze chlorku winylu z eterem izobutyloowo-winyłowym (CVIBVE) przeznaczony do sitodruku i termotransferu został wykonany na zamówienie przez NovelInks Sp. z o.o. (Polska). Jako fazy przewodzącej opracowanych kompozytów WNL_CB i WNL_W użyto odpowiednio sadzy technicznej (CB) o średnim rozmiarze cząstek 30 nm oraz mieszanki węglowej (W) zalecanej przez producenta nośnika. Materiały zostały uzyskane odpowiednio od dostawców Graphene Supermarket (Stany Zjednoczone) oraz NovelInks (Polska). Na podstawie doświadczeń z zastosowanymi napelniającymi opracowano 2 składy past o osnowie WNL (tab. 16).

Tab. 16. Skład past o osnowie WNL.

Notacja pasty	Faza przewodząca	Udział wagowy fazy przewodzącej	Udział wagowy osnowy WNL
WNL_CB	CB	5%	95%
WNL_W	W	30%	70%

Przygotowanie kompozytu drukarskiego rozpoczęto od wymieszania półpłynnego nośnika WNL z węglowym napełniaczem zgodnie z proporcją przedstawioną w tabeli 16. W celu rozbicia aglomeratów fazy węglowej i ujednoludnienia konsystencji zawiesinę poddano walcowaniu przy szczelinie trójwalcarki ustawionej na szerokość 10 μm . Każdorazowo, bezpośrednio przed procesem druku lub charakteryzacją reologiczną, mieszaninę homogenizowano przy użyciu wysokoobrotowego, odśrodkowego mieszalnika planetarnego. Do oceny kompatybilności reologii pasty z procesem sitodruku, kompozyty WNL_CB i WNL_W poddano pomiarom reometrycznym. Uzyskane krzywe lepkości (rys. 35) wskazują na pożądany w procesie sitodruku spadek lepkości pasty wobec wzrostu prędkości ścinania.



Rys. 35. Charakterystyka lepkości dynamicznej past WNL_CB i WNL_W.

Oba kompozyty wykazywały znaczną lepkość quasi-statyczną, przy czym kompozyt WNL_W w zakresie szybkości ścinania do 200 s^{-1} charakteryzował się wielokrotnie wyższą lepkością od kompozytu napełnionego sadzą techniczną. W efekcie, optymalną do osadzania przez sito lepkość $< 3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ [285], kompozyt WNL_CB wykazuje przy szybkości ścinania wyższej niż 175 s^{-1} natomiast WNL_W dopiero powyżej 300 s^{-1} . W oparciu o te pomiary dopasowano odpowiednio wyższą prędkość ruchu rakli wobec nadruków przy użyciu pasty WNL_W. Ponadto ze względu na lepkość quasi-statyczną i wysoką adhezję do substratu PET-TT zwiększono interwał snap-off (tab. 17), aby umożliwić oderwanie się sita od substratu przed uniesieniem rakli. Parametry sitodrukarki zastosowane do nadruku kompozytów o osnowie WNL przedstawiono w tabeli 17.

Tab. 17. Parametry technologiczne sitodrukarki przy druku kompozytów WNL_CB i WNL_W.

Pasta	Szczelina sito-substrat	Docisk rakli	Prędkość rakli	Interwał pre-print	Interwał snap-off	Interwał post-print
	[mm]	[kg]	[mm/s]	[s]	[s]	[s]
WNL_CB	1,5	15	100	0,2	2	0,2
WNL_W	1,5	15	200	0,2	2	0,2

Interwał pre-print – okres pomiędzy wsunięciem stolika z substratem pod sito, a opuszczeniem rakli do pozycji końcowej w osi Z; interwał snap-off – okres pomiędzy osiągnięciem końcowej pozycji w osi kierunku nadruku, a uniesieniem rakli; interwał post-print – interwał pomiędzy uniesieniem rakli a wysunięciem stolika.

Sitodruk i suszenie warstw kompozytowych przebiegał analogicznie do procesu opisanego w rozdziale 5.1.1. Dla obu past wykonano serię nadruków (rys. 36) na substrat termotransferowy (PET-TT) po czym na połowę substratów każdego typu nadrukowano warstwę farby plastizolowej SPTN 20 (SICO, Polska), w celu potencjalnej poprawy adhezji do tekstyliów w procesie termotransferu. Osnowa past plastizolowych oparta jest na uplastycznionym PVC, dlatego przewidywano wysoką kompatybilność oraz dobrą adhezję do kompozytu z osnową WNL.



Rys. 36. Nadruki węglowych past WNL_CB i WNL_W na podłoże transferowe (lewo) oraz nadruk bezpośredni na dzianinę (prawo).

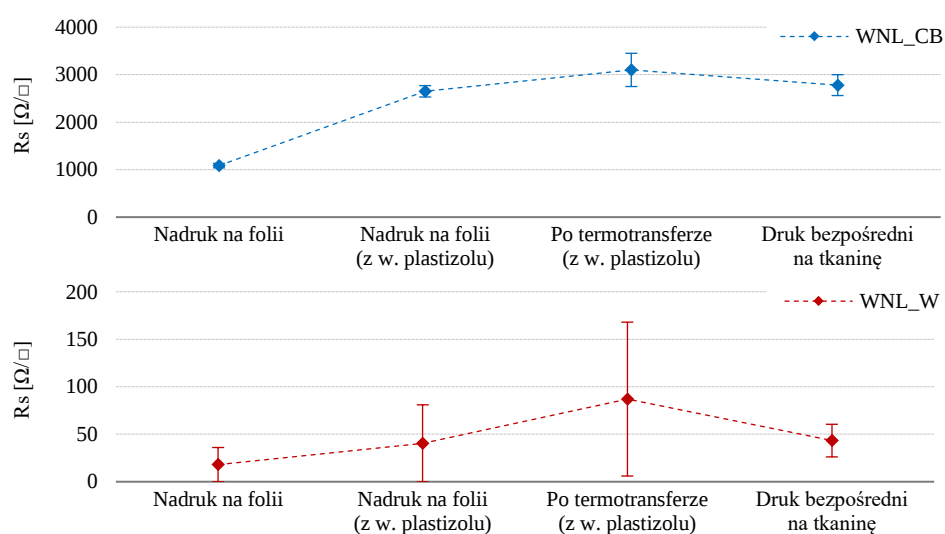
Wszystkie kompozyty wykazywały przewodność elektryczną, co wykazano pomiarem rezystancji metodą dwupunktową przy użyciu multimetru Keysight 34461A. Dla każdego typu kompozytu, na podstawie wartości rezystancji 16 ścieżek, obliczono wartość rezystywności powierzchniowej nadrukowanych warstw, którą przedstawiono w tabeli 18. Podobnie jak w przypadku past komercyjnych (rozdział 5.1.2) ścieżki pokryte warstwą plastizolową wykazywały wyższą rezystancję niż bez dodatkowego nadruku. Kompozyt WNL_W o wyższej lepkości quasi-statycznej niż WNL_CB, wykazywał się znacznie wyższą przewodnością, jednak było to obarczone współczynnikiem zmienności rezystywności powierzchniowej sięgającym 100%.

Tab. 18. Rezystywność powierzchniowa kompozytów o osnowie WNL uśrednione z pomiarów rezystancji 32 ścieżek każdego typu.

Kompozyt	Rezystywność powierzchniowa (R_s) ścieżek [$\Omega/\square$]	R_s ścieżek z warstwą plastizolową [$\Omega/\square$]
WNL_CB	1 085 (± 47)	2 650 (± 120)
WNL_W	18 (± 18)	40 (± 41)

Przebieg termotransferu na bawełniane podłoże tekstylne odpowiadał procesowi zastosowanemu wobec nadruków past komercyjnych (rozdział 5.1.2). Mimo zastosowania termotopliwego proszku poliestrowego celem poprawy adhezji do podłoża tekstylnego, nadruki bez warstwy plastizolowej wykazywały zbyt dużą adhezję do PET-TT, aby ulec przeniesieniu na substrat tekstylny. Nadruki z warstwą plastizolową przetransferowano pomyślnie i ich rezystywność powierzchniową porównano z wartością przed termotransferem na rys. 37.

W przeprowadzonych testach rozciągania, kompozyty na bazie żywicy winylowej wykazały się wyższą elastycznością od warstwy plastizolowej. Z tego względu występujące przerwanie ścieżek WNL_CB/WNL_W mogą być efektem rozrywania łączącej je z materiałem warstwy plastizolowej. Aby trafniej ocenić elastyczność past o osnowie WNL przygotowano próbki dla których kompozyty WNL_CB i WNL_W były sitodrukowane bezpośrednio na materiał tekstylny i suszone przez 15 min w 120°C. Przy sitodruku bezpośrednim część pasty wnika w strukturę materiału, w efekcie prowadząc do osadzenia grubszej warstwy niż w przypadku druku na folii. Dlatego ich wartości rezystywności powierzchniowej (rys. 37) nie są podstawą do porównywania wartości przewodności elektrycznej właściwej wobec pozostałych nadruków.



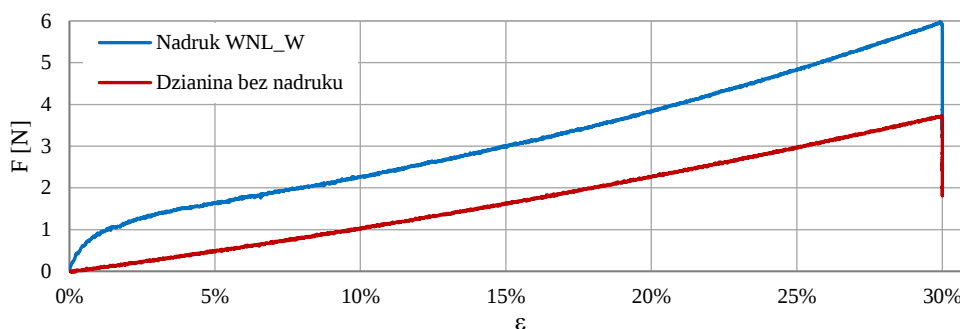
Rys. 37. Porównanie średniej rezystywności powierzchniowej (R_s) kompozytów WNL_CB i WNL_W przy różnych technikach nadruku.

Przeprowadzono testy rozciągania analogicznie do procesu opisanego w rozdziale 5.1.2. Kompozyty WNL_CB i WNL_W wykazywały się wyższą elastycznością od pośredniej warstwy plastizolowej, która już przy odkształceniu powyżej 15% ulegała deformacji plastycznej. Z tego powodu w przedstawionych na rys. 38 testach rozciągania porównano wyłącznie próbki wykonane bezpośrednim sitodrukiem na substrat tekstylny.



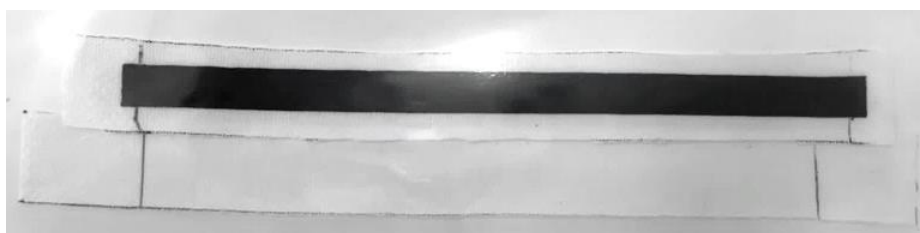
Rys. 38. Widok próbek kompozytów WNL_CB i WNL_W przy rozciągnięciu 10, 20 i 30%.

Jak przedstawiono w celu pracy (rozdział 3) zastosowany materiał piezorezystywny będzie poddawany wielokrotnemu rozciąganiu podczas aplikacji sensora na opaskę stabilizującą. Z tego powodu kluczowa jest jego zdolność utrzymania wymiarów podczas znacznych (>20%) rozciągnięć względnych. W doniesieniach literaturowych nie znaleziono informacji bezpośrednio na temat charakterystyki starzeniowej czy pełzania polimeru VCIBVE, jednak publikacje dotyczące polimerów z o grupach winylowych i podobnych żywic wskazują na ich znaczną tendencję do pełzania [286–288]. Z drugiej strony napełnienie kompozytu dodatkową fazą (np. CB, CNT, włóknem węglowym lub włóknem szklanym) poprawia odporność na pełzanie w porównaniu do samego polimeru. [226–229]. Z tego względu sprawdzono zdolność nadrukowanych warstw do rozciągnięć, po których oceniono stabilność wymiarową. Na rys. 39 przedstawiono przebieg siły przy rozciąganiu nadruku WNL_W na koszulce do 30% i następnie utrzymanie tego rozciągnięcia przez okres 5 minut. Pozostałe parametry (wymiary próbki, mocowanie, prędkość rozciągania) były takie same jak w przypadku prób opisanych wcześniej w niniejszym rozdziale. Występujące naprężenia są silnie uzależnione od substratu włókninowego, który również może ulec odkształceniom plastycznym, dlatego przebieg siły porównano charakterystyką dzianiny bawełnianej bez nadruku. Próbką kontrolną została poddana temu samemu procesowi suszenia, a wymiary i orientacja ściegu utrzymano niezmiennie względem próbek z nadrukiem.



Rys. 39. Przebieg siły w funkcji rozciągnięcia dla dzianiny z nadrukiem pastą WNL_W i próbki kontrolnej bez nadruku.

Wyznaczenie wytrzymałości mechanicznej, granicy sprężystości czy charakterystyki pełzania jest trudne w przypadku warstw wytworzonych metodą sitodruku, ponieważ nie występują one niezależnie od materiału podłoża, na którym są drukowane, a ich oderwanie od substratu po nadruku może wprowadzić uszkodzenia materiału wpływające na własności mechaniczne. Dlatego przeprowadzone próby rozciągania służą wstępnej ocenie ich sprężystości w warunkach zbliżonych do zastosowania w opaskach stabilizujących – czyli przy rozciąganiu na materiale tekstylnym. Charakterystyka siły rozciągającej (rys. 39) nie wskazuje zatem bezpośrednio parametrów mechanicznych warstwy, jednak na podstawie zmniejszenia nachylenia charakterystyki w zakresie 0-3%, można przypuszczać, że już w tym zakresie warstwa kompozytu WNL ulegała odkształceniom plastycznym. Po zakończeniu rozciągania stwierdzono, że zarówno warstwa nadrukowana jak i dzianina bawełniana ulegała niesprężystym odkształceniom po rozciągnięciu 30%. Próbki po testach rozciągania przedstawiono poglądowo na rys. 40, gdzie linią oznaczono rozciągany odcinek materiału o inicjalnej długości 150 mm.



Rys. 40. Próbki po testach rozciągania.

Odcinek 150 mm, rozciągany do 130% jego długości, po odpuszczeniu naprężeń powrócił do ~104% pierwotnego rozmiaru w przypadku próbki bez nadruku i ~111% w przypadku materiału z warstwą WNL_W. Mimo znakomitej reologii pasty i świetnej adhezji do materiału tekstylnego, kompozyty o osnowie WNL były zdecydowanie zbyt mało elastyczne do zastosowania jako materiał sensoryczny pracujący w zakresie odkształceń do 30%.

5.1.4. Kompozyty o osnowie PDMS

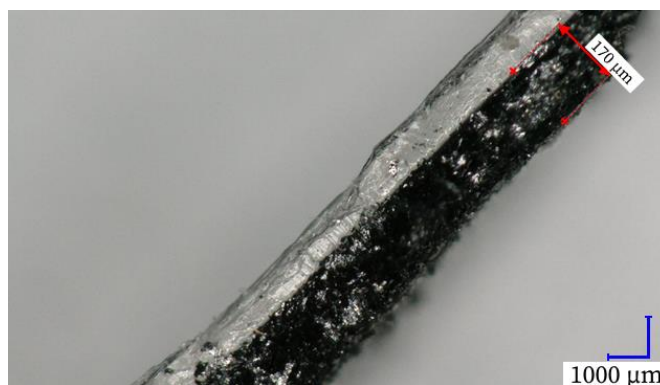
Przeprowadzone badania kompozytów opartych na żywicy winylowej oraz kompozytach z kopolimerem styren-butadien-styren wykazały, że do opracowania sensora rozciągnięcia do pomiaru zgięcia stawu niezbędne jest znalezienie innego wysoce elastycznego elastomeru o niższej tendencji do pęcznienia. Uwzględniając doniesienia literaturowe (rozdział 2.3) oraz znane parametry mechaniczne polimerów zdecydowano się przeprowadzić próby zastosowania polidimetylosiloksanu (PDMS, silikon) jako materiału osnowy kompozytu piezorezystywnego. Użyto w tym celu silikonu jednoskładnikowego Dowsil 3140 RTV (Dow Corning, Stany Zjednoczone). Mechanizm sieciowania tego polimeru osnowy wymagał obrania całkiem innych metod wytwarzania niż w przypadku osnowy uplastycznianej termicznie (rozdział 4) lub past rozpuszczalnikowych (rozdziały 5.1.1 - 5.1.3). Jednoskładnikowe silikony typu RTV (ang. room-temperature-vulcanizing; wulkanizujące w temperaturze pokojowej) zawierają krótkie łańcuchy polimerowe zakończone grupami hydroksylowymi. [289] W mieszaninie zawarty jest również środek sieciujący, metylotriacetoksylan, który jest podatny na hydrolizę. W kontakcie z wodą (lub wilgocią z powietrza) tworzy się kwas octowy i grupy hydroksylowe z wody dołączone zostają do grup acetyloksylowych. Ostatecznie grupy hydroksylowe ze środka sieciującego ulegają kondensacji z grupami hydroksylowymi krótkich łańcuchów polimerowych skutkując sieciowaniem całej mieszaniny. [289] Sieciowanie silikonu RTV zachodzi zatem od zewnętrznej powierzchni materiału, która pochłania wodę z otaczającego ją powietrza. W przeciwieństwie do wcześniej stosowanych materiałów osnowy moment utwardzenia zastosowanego PDMS nie możliwy do kontroli poprzez zmiany temperatury celem odparowania rozpuszczalnika. Zsieciowany silikon jest mało podatny na rozpuszczanie chemiczne [290], a dodanie do sieciującej mieszaniny polimeru cieczo o niskiej kompatybilności może spowodować powstawanie aglomeratów i niehomogenicznej struktury zaschniętej warstwy. Dlatego, w ramach wstępnych badań materiałowych zdecydowano się na nierozcieńczanie osnowy polimerowej a dostosowanie technologii wytwarzania do wysokiej gęstości zastosowanej osnowy silikonowej.

Badania włókien piezorezystywnych (rozdział 4) pokazały, że odpowiednie parametry mechaniczne i piezorezystywne można uzyskać dzięki zastosowaniu kombinacji nanorurek węglowych i grafitu jako materiału fazy przewodzącej. Jednak z uwagi na znaczną objętość nasypową nanorurek węglowych ich dodatek do materiału osnowy o tak wysokiej lepkości jak stosowany PDMS uniemożliwiałby uzyskanie przewodzącej pasty o odpowiedniej do druku reologii. Z tego względu zamiast mieszaniny cząstek o niskim współczynniku kształtu (Gr)

i cząstek o wysokim współczynniku kształtu (CNT) zdecydowano się zastosować pojedynczy materiał fazy przewodzącej – nanopłatki grafenowe (GNP). Ten materiał charakteryzował się znacznym współczynnikiem kształtu, jednak struktura płatkowa skutkowała niższą gęstość nasypową od nanorurek węglowych. Do testów użyto płatków GNP M15 o średniej średnicy 15 μm (GNP15) i M25 o średniej średnicy 25 μm (GNP25) dostarczonych przez XG Sciences (USA). Deklarowana przez producenta grubość płatków wynosiła 6 nm, co jest równoznaczne ze współczynnikiem kształtu na poziomie 2500 dla GNP15 i 4167 dla GNP25. We wstępnych badaniach zaobserwowano, że dodatek środka dyspersyjnego i sonikacja ultradźwiękowa fazy przewodzącej skutkowała ponad 100-krotną poprawą przewodności na przykładzie kompozytu o 10-procentowej zawartości GNP15, dlatego uwzględniono tę procedurę do wszystkich kompozytów o osnowie PDMS. Rezultat tych eksperymentów jest spójny z innymi doniesieniami literaturowymi dotyczącymi kompozytów grafenowych [291,292]

Proces przygotowania kompozytu rozpoczynał się od przygotowania zawiesiny GNP w acetonie. Następnie do zlewki dodawano dyspersant AKM-0531 (NOF Corp., Japonia) stanowiący wagowo 3% względem GNP. Roztwór poddawano sonikacji w płuczce ultradźwiękowej przez okres 60 min w celu rozpicia aglomeratów GNP. Następnie mieszaninę suszono w temperaturze 100°C aż do całkowitego odparowania acetonu. Tak przygotowane płatki grafenowe mieszano z PDMS w danym stosunku wagowym (tabela 19). Proces mieszania był prowadzony ręcznie w moździerzu agatowym przez 10 min celem rozbicia aglomeratów i uzyskania homogenicznej pasty drukarskiej. Ze względu na znaczną gęstość mieszaniny, reologia pasty nie była odpowiednia do druku przez sito, więc próby wykonano poprzez druk szablonowy. Substrat, na który wykonano nadruki, stanowiła folia PET Melinex 453 (TEKRA, Stany Zjednoczone).

Rezystancje zbadano dla każdego z kompozytów na podstawie pomiarów 9 ścieżek przewodzących o szerokości 2 mm i długości 100 mm między polami kontaktowymi. Konduktywność kompozytu oszacowano na podstawie średniej grubości warstwy wyznaczonej w pomiarach mikroskopowych na 170 μm (rys. 41). Pomiar rezystancji wykonano metodą dwupunktową miernikiem uniwersalnym UT 804 (UNI-T, Polska). Porównanie płatków GNP15 i GNP25 na przykładzie rezystywności powierzchniowej kompozytów o napełnieniu wagowym 30% i 35% przedstawiono w tabeli 19.



Rys. 41. Obrazowanie mikroskopowe przekroju poprzecznego nadrukowanej warstwy kompozytowej GNP/PDMS. Zmierzona grubość warstwy wynosiła średnio 170 μm .

Tab. 19. Porównanie wartości rezystancji na kwadrat kompozytów zawierających różny typ płatków grafenowych

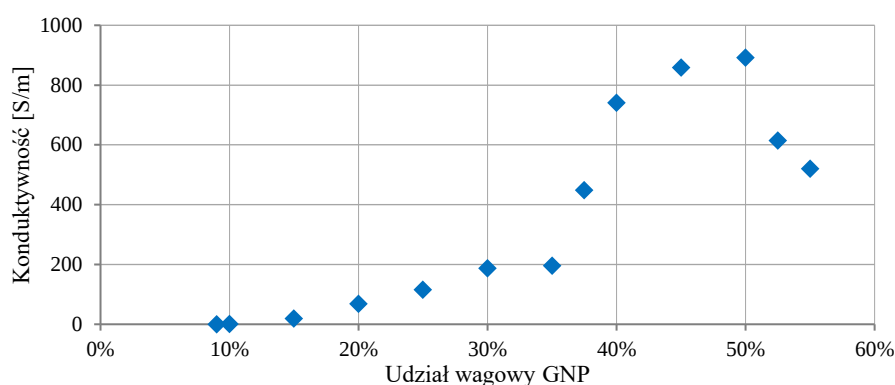
Zawartość wagowa napelniacza	Rezystywność powierzchniowa [$\Omega/\square$] ($\pm$ współczynnik zmienności)	
	GNP15	GNP25
30%	182 ($\pm 33\%$)	33 ($\pm 30\%$)
35%	91 ($\pm 100\%$)	30 ($\pm 68\%$)

Nanopłatki grafenowe o wyższym współczynniku kształtu wykazywały znacznie lepszą przewodność kompozytu dla danego napełnienia, co jest spójne z doniesieniami empirycznymi [293] i modelami numerycznymi [205,294]. Co kluczowe dla powtarzalności wytwarzania sensorów, kompozyty zawierające GNP25, wykazywały niższy rozrzut wartości rezystywności, dlatego w dalszych pracach nad kompozytami PDMS fazę funkcjonalną stanowiło GNP25. Wykonano serię kompozytów z GNP25 o napełnieniach wagowych: 5%; 7%; 8%; 9%; 10%; 15%; 20%; 25%; 30%; 35%; 37,5%; 40%; 45%; 50%; 52,5%; 55%; co pozwoliło oszacować próg perkolacji kompozytu. Na podstawie klasycznej teorii perkolacji, wartość progu obliczono na poziomie 5,2% zawartości procentowej GNP, równoznaczne z 10,4-procentowym napełnieniem wagowym [295]. Było to zbliżone do uzyskanej eksperymentalnie wartości progu perkolacji wynoszącej 9% wagowo. [295] Kompozyty poniżej 9% zawartości wagowej GNP nie wykazywały przewodności elektrycznej, natomiast kompozyty o napełnieniu powyżej 35% były tak gęste, że ich problematyczne było uzyskanie jednorodnej warstwy w procesie druku. Tabela 20 zawiera przewodność i rezystywność powierzchniową kompozytów o napełnieniu wagowym 9-35%.

Tab. 20. Porównanie parametrów przewodności i jej powtarzalności dla kompozytów o różnym stopniu napełnienia grafenową fazą przewodzącą

Udział wagowy GNP	Rezystywność powierzchniowa [$\Omega/\square$]	Współczynnik zmienności	Konduktywność [S/m]
9%	19000	64%	0,31
10%	8900	62%	0,66
15%	316	24%	18,6
20%	87	27%	68
25%	51	27%	115
30%	31	31%	187
35%	30	68%	200

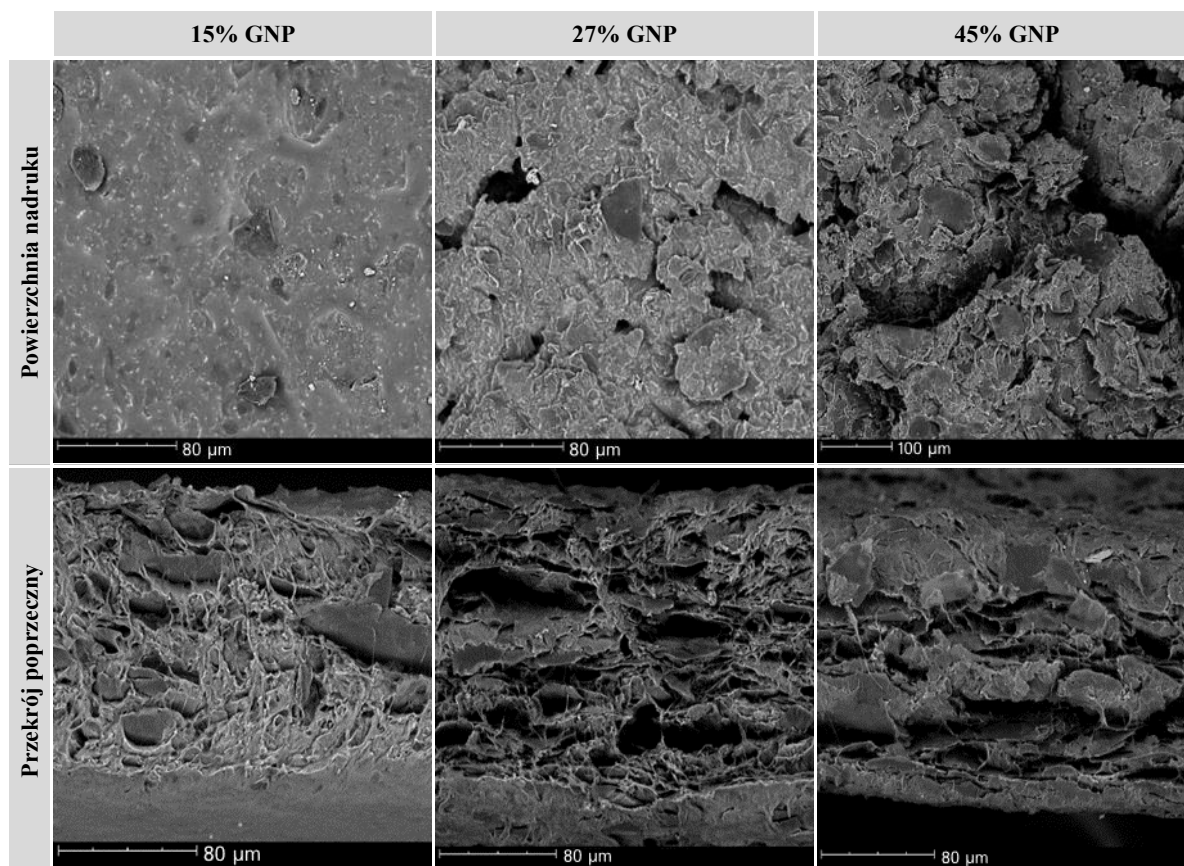
Przy wyższych napełnieniach kompozytu fazą przewodzącą, znacznie spadała powtarzalność rezystancji. Powyżej 50% udziału wagowego GNP przewodność znacząco spadała mimo wzrostu napełnienia fazą przewodzącą. Zależność konduktywności od napełnienia kompozytu przedstawiono na rys. 42.



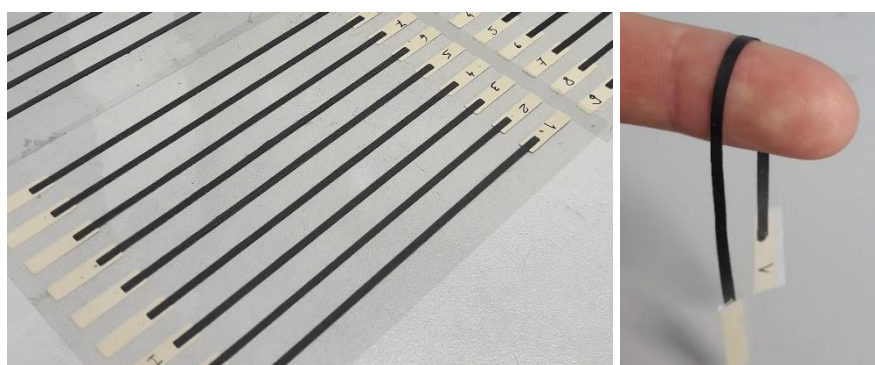
Rys. 42. Konduktywność kompozytu względem zawartości fazy przewodzącej.

Podejrzewano, że spadek przewodności powyżej może być spowodowany tym, że powyżej 50% napełnienia kompozytu zawartość materiału osnowy nie jest dostateczna, aby zapewnić spójność morfologiczną warstwy. W efekcie tworzące się mikropęknięcia zmniejszają liczbę ścieżek przewodnictwa i obniżają przewodność materiału. Teoria ta została potwierdzona obrazowaniem mikroskopowym SEM. W tabeli 21 porównano widok powierzchni zewnętrznej i przekroju poprzecznego kompozytów o napełnieniu wagowym 15%, 27% i 45%. W wypadku kompozytów zawierających 45% fazy funkcjonalnej można zaobserwować mikropęknięcia powierzchni kompozytu.

Tab. 21. Porównanie powierzchni i przekroju kompozytów o różnym udziale fazy funkcjonalnej w obrazowaniu skaningową mikroskopią elektronową.



Nadrukowane ścieżki o osnowie PDMS o napełnieniu 9-20%_{m/m} wykazywały się bardzo silną spójnością struktury, podobną do samego materiału osnowy. Umożliwiło to oderwanie ścieżek od substratu PET, celem uzyskania niezależnych od podłoża ścieżek piezorezystywnych (rys. 43). Pola kontaktowe na krańcach ścieżki pozostawiono dla ułatwienia pomiarów rezystancji sondą.



Rys. 43. Zdjęcie nadrukowanych ścieżek grafenowych (lewo) oraz ścieżka użyta do testów rozciągania (prawo).

Oderwane od podłoża ścieżki poddano rozciąganiu w celu określenia ich właściwości piezorezystywnych. Do testów użyto kompozytu PDMS/GNP25 o napełnieniu 15%_{m/m},

wykazującego najlepsze parametry mechaniczne i najwyższą powtarzalność rezystancji (tab. 20). Wartości względnej zmiany rezystancji oraz GF dla poszczególnych wartości rozciągnięcia względnego ścieżki przedstawiono w tabeli 22.

Tab. 22. Zmiany rezystancji kompozytu PDMS/GNP25 o napełnieniu 15%_{m/m} poddanego rozciąganiu. Zestawiono wartości względnej zmiany rezystancji β i gauge factor (GF) dla zadanego rozciągnięcia względnego ε .

	Odpowiedź rezystancyjna kompozytu PDMS/GNP25 na rozciąganie		
	dla $\varepsilon = 4,5\%$	dla $\varepsilon = 9,0\%$	dla $\varepsilon = 13,5\%$
β	55%	599%	3545%
GF	12,2	66,6	263

Testowane ścieżki ulegały zerwaniu w zakresie rozciągnięcia względnego 14-20%. Zastosowanie kompozytu o wyższej zawartości fazy przewodzącej skutkowało uzyskaniem niższych rozciągnięć zrywających, ponieważ to materiał osnowy zapewniał kohezję struktury i wytrzymałość mechaniczną. Kompozyty o niższej zawartości GNP wykazywały większą odporność na rozciąganie, jednak charakteryzowały się bardzo niepowtarzalną odpowiedzią piezorezystywną, nierzadko tracąc przewodność już przy 5% rozciągnięcia. Ze względu na bardzo wysoki próg perkolacji kompozytu na poziomie 9-10%_{m/m}, kompozyty o napełnieniach w jego pobliżu miały znaczny rozrzut przewodności i niską powtarzalność odpowiedzi piezorezystywnej ze względu na mechanizmy opisane w rozdziałach 2.1 i 2.2. Natomiast kompozyt o napełnieniu 15%_{m/m} posiadał już niedostateczną zawartość PDMS, aby dawać wymaganą elastyczność ($\varepsilon > 20\%$). Mimo obiecujących właściwości PDMS/GNP, oceniono, że osiągnięcie niezbędnych parametrów mechanicznych do zastosowania w tekstronicznym sensorze rozciągnięcia wymaga materiału o niższym progu perkolacji. Dlatego podjęto dalsze badania celem znalezienia innego polimeru osnowy kompozytu, po których prace skierowano na klasę poliuretanów.

5.1.5. Kompozyty na bazie TPU

Termoplastyczny poliuretan (TPU) jest elastomerem zaliczanych do poliuretanowych tworzyw sztucznych charakteryzujący się wysoką granicą sprężystości, niską tendencją do pełzania i zdolnością do niedegradującego uplastyczniania termicznego. Jest to zapewnione przez strukturę stanowiącą kopolimer blokowy zbudowany z tzw. miękkich segmentów (długie łańcuchy polimerowe o niskiej polarności) połączonych z segmentami twardymi (krótsze łańcuchy o wysokiej polarności). Termoplastyczność i wysoka elastyczność sprawiają, że TPU znajduje zastosowanie przy wytwarzaniu pasów napędowych, obuwia, węży gaśniczych, etui

telefonów komórkowych, a także jako materiał powłoki kół skrętnych, czy uchwytów elektronarzędzi. Przemysłowo TPU jest zwykle kształtowane termicznie (formowanie wtryskowe), jednak możliwe jest też rozpuszczanie TPU w szerokiej gamie polarnych substancji: m.in. octanie etylu, octanie izobutyli, dimetyloformamidzie (DMF), tetrahydrofuranie, chloroformie, cykloheksanonie, pirydynie, a w pewnym stopniu również w acetonie i butanonie [296].

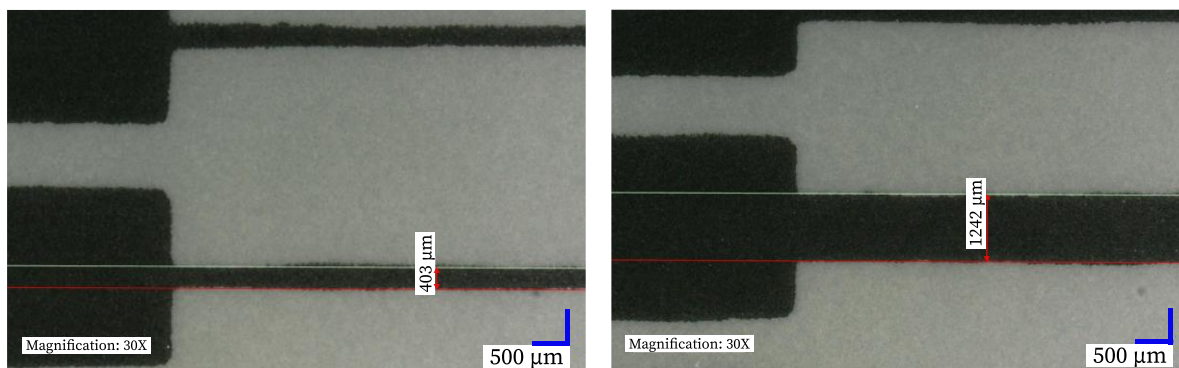
Jako materiał osnowy zastosowano granulaty TPU Elastollan® Soft 35A 12P000 producenta BASF (Niemcy) który poddano suszeniu w 80°C przez 2h celem odparowania potencjalnie obecnej wilgoci. Przygotowanie nośnika pasty rozpoczęto od rozpuszczenia TPU w DMF w stosunku 22:78 – utrzymując temperaturę 50°C roztwór mieszano aż do uzyskania jednolitej konsystencji. Następnie nośnik rozcieńczono OKB tak by uzyskać roztwór o stężeniu TPU na poziomie 15%_{m/m}. Ta operacja pozwalała uzyskać lepszą do sitodruku reologię nośnika, a także zapobiegała przedwczesnemu zastygnięciu pasty drukarskiej. Nośnik wymieszano z fazą funkcjonalną – sadzą techniczną (CB) lub nanorurkami węglowymi (CNT) – zgodnie ze składem kompozytów zawartym w tabeli 23. Sadzę techniczną stanowił Carbon Black o średnim rozmiarze 30 nm zakupiony od dostawcy Graphene Supermarket (Stany Zjednoczone), natomiast nanorurki węglowe to MWCNT (OD 20-30 nm; L 10-30µm) zakupione od Cheap Tubes (Stany Zjednoczone).

Tab. 23. Udział masowy składowych past kompozytowych o osnowie TPU

Notacja kompozytu	Faza funkcjonalna		Nośnik		
	CB	MWCNT	TPU	DMF	OKB
A-0	3,00%	-	14,55%	51,59%	30,86%
A-1	5,00%	-	14,25%	50,52%	30,23%
A-2	6,00%	-	14,10%	49,99%	29,91%
A-3	7,00%	-	13,95%	49,46%	29,59%
A-4	8,00%	-	13,80%	48,93%	29,27%
A-5	9,00%	-	13,65%	48,40%	28,95%
A-6	-	11,00%	13,35%	47,33%	28,32%

Z wykorzystaniem past kompozytowych A0-6 przeprowadzono próby sitodruku ścieżek o różnej szerokości na podłożu PET-TT. Pasta A-5 charakteryzowała się zbyt wysoką lepkością by przeprowadzić z powodzeniem nadruk, ale pozostałe kompozycje pozwoliły wytworzenie spójnych warstw kompozytowych. W procesie druku i suszenia zastosowano te same urządzenie i parametry technologiczne co w przypadku kompozytu WNL_W opisanego w rozdziale 5.1.3). Długość wytworzonych ścieżek pomiędzy polami kontaktowymi stanowiła

50 mm, a ich średnia szerokość wynosiła 0,4, 0,75, 1,25 i 2,2 mm jak oceniono na drodze pomiarów mikroskopowych (rys. 44).



Rys. 44. Obrazowanie mikroskopowe nadruków A-3 o osnowie TPU do wstępnej oceny materiałowej.

Przedstawiono pomiar szerokości ścieżki 0,4 mm (lewo) i ścieżki 1,25 mm (pravo) nadrukowanych na podłożu PET-TT.

Rezystancja wszystkich ścieżek nadrukowanych przy pomocy kompozytów A-0 wykaczała poza zakres pomiarowy multimetru 100 MΩ, a w przypadku kompozytu A-1 zmierzenie rezystancji możliwe było jedynie dla ścieżek szerokości 2 mm. Na tej podstawie oceniono, że zawartość fazy funkcjonalnej CB na poziomie 5% wag. i niższej nie jest dostateczna do uzyskania przewodnictwa warstwy w przyjętym procesie wytwarzania. Empirycznie wyznaczony próg minimalnej szerokości ścieżek wykonanej kompozytami A-2-6 mieścił się pomiędzy 0,4 a 0,75 mm. Ścieżki 0,4 mm w większości wydruków posiadały rezystancję powyżej 100 MΩ, a w przypadku kompozytów, których ścieżki szerokości 0,4 mm wykazywały przewodność (A-3 i A-6) ich rozrzut był zbyt wysoki, aby miarodajnie ocenić rezystywność materiału (współczynniki zmienności rezystywności powierzchniowej A-3 i A-6 odpowiednio 100% i 157%). W tabeli 24 przedstawiono średnie wartości rezystywności powierzchniowej ścieżek nadrukowanych na folię PET-TT przy pomocy kompozytów A-1, A-2, A-3, A-4 i A-6. Zastosowane w tabeli 24 oznaczenie „-” oznacza brak przewodnictwa tj. rezystancję ścieżki powyżej 100 MΩ. Dla szerokości ścieżek 0,4, 0,75, 1,25 i 2,2 mm odpowiada to wartościom rezystywności powierzchniowej 800, 1500, 2200 i 4000 kΩ/□.

Tab. 24. Rezystywność powierzchniowa kompozytów o osnowie TPU nadrukowanych na folię PET-TT.

	Rezystywność powierzchniowa kompozytu [kΩ/□]				
	A-1	A-2	A-3	A-4	A-6
Ścieżki o szerokości 0,4 mm	-	-	9,2 (± 9,2)	-	32 (± 50)
Ścieżki o szerokości 0,75 mm	-	1,07 (± 0,14)	0,690 (± 0,085)	1,60 (± 0,22)	1,41 (± 0,19)
Ścieżki o szerokości 1,25 mm	-	0,815 (± 0,068)	0,628 (± 0,046)	1,61 (± 0,18)	1,36 (± 0,22)
Ścieżki o szerokości 2,2 mm	1 500 (± 2 000)	0,570 (± 0,057)	0,634 (± 0,072)	1,56 (± 0,35)	0,98 (± 0,10)

Z wykorzystaniem nadruków A-2, A-3, A-4 i A-6 przystąpiono do procesu termotransferu. Ścieżki kompozytowe transferowano na włókna poliestrowe dzianiny opaski stabilizującej w temperaturze prasy 175°C i czasie prasowania 30 s. Zaobserwowano bardzo dobrą adhezję warstw o osnowie TPU do podłoża tekstylnego. Otrzymanie jednak spójnej strukturalnie ścieżki po procesie termotransferu było znacznym wyzwaniem ze względu na znaczną falistość makrogeometrii powierzchni dzianiny (rys. 45).



Rys. 45. Obrazowanie mikroskopowe dzianiny poliestrowej stanowiącej materiał opaski stabilizującej.

Przeprowadzono próby transferu nadruków z warstwą folii TPU o grubości 125 μm (Adhesive Films, Inc., Stany Zjednoczone) znajdującą się pomiędzy warstwą piezorezystywną nadruku a substratem tekstylnym. Celem rozróżnienia od kompozytów węglowo-TPU, niniejsza warstwa – powstała wskutek termotransferu folii TPU na substrat – została określana w bieżącym rozdziale jako warstwa pośrednia lub warstwa f-TPU. Wystąpienie pośredniej warstwy polimerowej pokrywającej nierówności materiału tekstylnego znalazło odwzorowanie w geometrii powierzchni transferowanego nadruku, co przedstawiono na rys. 46 na przykładzie transferu ścieżek z warstwą farby plastizolowej (rozdział 5.1.3).



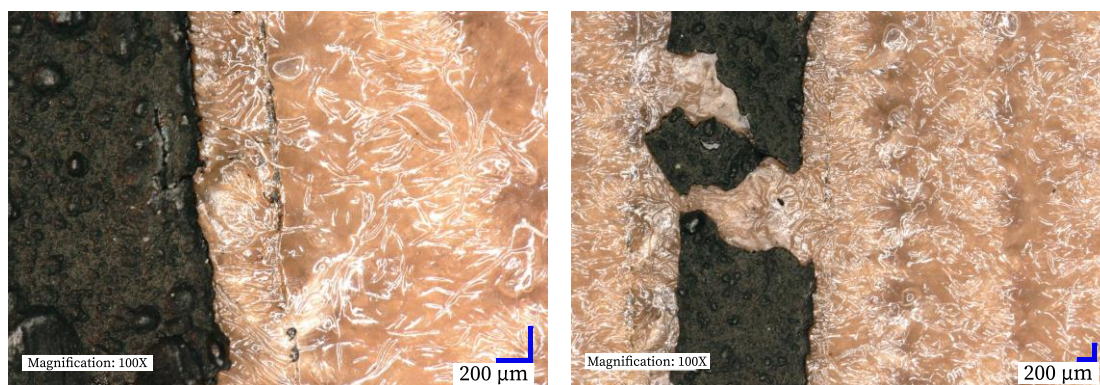
Rys. 46. Porównanie powierzchni nadruku transferowanej pośrednio i bezpośrednio na materiał tekstylny.

Przeprowadzono pomiary rezystancji warstw po transferze na materiał tekstylny. W tabeli 0 porównano uśrednione wartości rezystywności powierzchniowej kompozytów A-2, A-3, A-4 i A-6 przed procesem termotransferu, po procesie termotransferu bezpośrednio na dzianinę, a także po termotransferze na warstwę pośrednią (f-TPU).

Tab. 25. Średnia rezystywność powierzchniowa ścieżek o różnej szerokości (0,4 – 2,2 mm) nadrukowanych przy pomocy past A-2, A-3, A-4 i A-6. W tabeli wyszczególniono pomiary przeprowadzone dla warstw na folii po sitodruku, warstw na dzianinie po termotransferze, a także warstw po termotransferze na warstwę f-TPU umieszczoną na dzianinie.

	Rezystywność powierzchniowa [$k\Omega/\square$]											
	A-2			A-3			A-4			A-6		
	$R_{\square 0}$	$R_{\square TT}$	$R_{\square TT-P}$	$R_{\square 0}$	$R_{\square TT}$	$R_{\square TT-P}$	$R_{\square 0}$	$R_{\square TT}$	$R_{\square TT-P}$	$R_{\square 0}$	$R_{\square TT}$	$R_{\square TT-P}$
Ścieżki 0,4 mm	-	-	-	9,20	-	4,20	-	-	-	32,40	-	22,10
Ścieżki 0,75 mm	1,07	4,45	1,20	0,69	4,55	0,83	1,60	12,76	1,80	1,41	17,35	4,00
Ścieżki 1,25 mm	0,82	2,74	0,92	0,63	3,58	0,81	1,61	9,48	1,81	1,36	10,75	3,10
Ścieżki 2,2 mm	0,57	1,51	0,70	0,63	2,70	0,92	1,56	5,88	1,91	0,98	6,01	2,46

Obecność warstwy pośredniej między nadrukiem a substratem tekstylnym pozwoliła na 3- do 4-krotne obniżenie rezystywności powierzchniowej ścieżek 0,75-2 mm. W przypadku najcieńszych ścieżek, warstwa pośrednia była niezbędna do uzyskania przewodnictwa transferowanej warstwy. Próby rozciągania układu na podłożu tekstylnym wykazały, że zastosowana w warstwie pośredniej folia TPU znacznie ogranicza rozciągnięcia materiału opaski stabilizującej. Zaobserwowano ulega plastycznym odkształceniom już przy 15-20% rozciągnięcia względnego i w tym zbliżonym zakresie kompozyt tracił przewodność. Ścieżki transferowane bez warstwy pośredniej ulegały zerwaniu nie przekraczając 8% odkształcenia względnego, co podejrzewa się, że jest efektem m.in. bardzo nierównej powierzchni podłoża tekstylnego i jego anizotropowej natury odkształcenia. Z drugiej strony nieprzewodzący kompozyt A-0 o zawartości CB na poziomie 3% wag., wykazywał się wysoką elastycznością i nie ulegał zerwaniu nawet przy odkształceniu 30%. Jasne jest zatem, że zawartość fazy funkcjonalnej jest detrymentalna dla elastyczności kompozytów o osnowie TPU. Po testach rozciągania przeprowadzono mikroskopową obserwację warstw (rys. 47), które porównano z warstwami nierozciąganymi.



Rys. 47. Obrazowanie mikroskopowe ścieżki A-6 na podłożu tekstylnym (lewo) i jej uszkodzeń struktury po testach rozciągania (prawo).

Obrazowanie mikroskopowe wykazało obecność licznych aglomeratów we wszystkich nadrukowanych warstwach. Nie były one obecne przy obserwacji zastygniętej osnowy TPU, więc stanowią one zgrupowane cząsteczki sadzy technicznej/nanorurek węglowych. Aglomeraty cząstek stałych napelnacza mogą być miejscem koncentracji naprężeń podczas rozciągania sensora i tym samym źródłem propagacji pęknięcia warstwy. Co więcej, homogeniczne rozłożenie fazy przewodzącej w kompozycie zwiększa przewodność materiału. Dobra dyspersja cząstek sadzy, może zatem pozwolić na zmniejszenie udziału wagowego napelnacza niezbędnego do uzyskania ścieżek przewodnictwa, tym samym skutkując wyższą elastycznością kompozytu. Aglomeraty CB były również widoczne w kompozycie A-0, jednak ze względu na niskie napełnienie kompozytu nie wpływały w tak dużym stopniu na wytrzymałość mechaniczną i umożliwiły jego rozciągnięcie do 30%, przy zachowaniu spójności warstwy. Pomiary siły podczas rozciągania warstwy A-0 wykazały sprężystość powstających odkształceń i znikome pełzanie ($\Delta F_{300s} < 5\%$).

Przeprowadzone badania wykazały, że kompozyty o osnowie TPU są możliwe do sitodruku warstw o wysokiej sprężystości, niskim pełzaniu i dobrej adhezji do tekstyliów w procesie termotransferu. Opracowane pasty kompozytowe A-2, A-3, A-4 i A-6 pozwoliły na nadruk przewodzących ścieżek, jednak wyzwaniem było wytworzenie warstwy o jednocześnie wysokiej elastyczności i dostatecznym przewodnictwie elektrycznym. Zaadresowania wymagają problemy aglomeracji fazy przewodzącej a także znacznej falistości dzianiny, na które przeprowadzany jest proces termotransferu. Rezultaty opisane w niniejszym rozdziale wykazały potencjał elastomeru TPU do zastosowania w wysokoelastycznych warstwach piezorezystywnych. Aby zaadaptować technologię sitodruku do wytwarzania sensorów na opaskach stabilizujących, niezbędne jest wykonanie szeregu badań i optymalizacji przygotowania nośnika, doboru i preparacji napelnacza węglowego, a także procedury druku, suszenia i transferu warstw na tekstylia. Przeprowadzona w dalszych badaniach optymalizacja składu i metody wytwarzania kompozytu przewodzącego, opisana w rozdziale 5.2 pozwoliła na nadruk warstw zdolnych do przewodności elektrycznej przy rozciągnięciu 30% jak przedstawiono przykładowo na rys. 48.



Rys. 48. Pomiar rezystancji ścieżki kompozytowej o osnowie TPU przy rozciągnięciu o 10% (lewo) i o 30% (prawo).

Przygotowane warstwy kompozytowe na bazie TPU po rozciągnięciu powracały do swojej pierwotnej długości i nie zauważono zjawiska pełzania polimeru jaki występował w przypadku żywic winylowych (rozdz. 5.1.3). Na podstawie przeprowadzonych testów zauważono, że parametry materiału i powtarzalność procesu druku jest silnie zależna od technologii przygotowania pasty – w szczególności dyspersji cząstek przewodzących, ich kształtu, a także obranych rozpuszczalników nośnika. Te kwestie zostały opisane w kolejnym rozdziale poświęconym opracowaniu metodologii wytwarzania pasty.

5.2. Opracowanie procesu wytwarzania pasty piezorezystywnej

Na podstawie badań wstępnych oceniono, że TPU wykazuje odpowiednią adhezję do tekstyliów, wysoką elastyczność i dobre parametry mechaniczne do zastosowania w sensorze rozciągnięcia. Pasty kompozytowe opracowane w badaniach wstępnych (rozdział 5.1.5) pozwoliły nadrukować przewodzące ścieżki kompozytowe, jednak nie uzyskano warstw kompozytowych, która charakteryzowałaby się jednocześnie wysoką przewodnością i elastycznością. Potencjalnymi przyczynami były:

- aglomeracja fazy napełniacza,
- aglomeracja fazy nośnika,
- nieodpowiednia do sitodruku reologia pasty,
- zbyt wysoki próg perkolacji mieszaniny do uzyskania przewodzącego kompozytu przy zachowaniu elastyczności.

Aglomeraty cząstek napełniacza są źródłem kumulacji naprężeń przy rozciąganiu kompozytu i tym samym skutkują zmniejszeniem jego wytrzymałości mechanicznej. Ponadto homogeniczny rozkład fazy przewodzącej w kompozycie pozwala na uzyskanie przewodności elektrycznej przy niższym udziale wagowym napełniacza, skutkując przy tym wyższą

elastycznością warstwy kompozytowej [115,297,298]. Również konsystencja kompozytów przedstawionych w rozdziale 5.1.5, nie była optymalna do procesu sitodruku. Kompozyty A-3, A-4 i A-6 charakteryzowały się znaczną gęstością, jednak przy nadruku nie zaobserwowano dostatecznego rozrzedzania ścinaniem, opisanego w rozdziale 5.1. Niezbędne jest zatem zaprojektowanie procesu wytwarzania kompozytu drukarskiego, tak by zapewnić odpowiednią reologię i homogeniczność kompozytu.

Dodatkowo, podczas rozciągania, włóknowa struktura dzianiny powoduje występowanie wyższych lokalnych naprężeń znajdującej się na niej warstwy kompozytowej, aniżeli wynikałoby to z globalnego odkształcenia materiału. To zjawisko może być kompensowane umieszczeniem warstwy pośredniej pomiędzy opaską a warstwą piezorezystywną jak empirycznie wskazano w rozdziałach 5.1.3 i 5.1.5. Dlatego, poza opracowaniem materiału sensorycznego przygotowano również kompatybilny kompozyt stanowiącego warstwę pośrednią w procesie termotransferu.

Wykorzystane w procesie przygotowania pasty rozpuszczalniki N,N-Dimetyloformamid (DMF), aceton i izopropanol uzyskano od firmy Merck KGaA (Niemcy), natomiast octan 2-(2-butoksyetoksy)etylu (OKB) sprowadzono od BASF SE (Niemcy). Ośnowę kompozytu stanowił termoplastyczny poliuretan „Elastollan soft 35 A 12 P 000” producenta BASF SE (Niemcy). Sadzę techniczną (CB) o średnim rozmiarze cząstek 30 nm zakupiono z Graphene Supermarket (Stany Zjednoczone). Jako dyspersant cząsteczek pasty zastosowano środek powierzchniowo czynny (surfaktant) dodecylosiarczan sodu (SDS) kupiony pod nazwą handlową „SDS ultra pure” producenta Carl Roth (Niemcy). Zastosowana aparatura laboratoryjna jest zbieżna ze sprzętem wyszczególnionym w tabeli 13 (rozdział 5.1).

5.2.1. Opracowanie fazy funkcjonalnej kompozytu

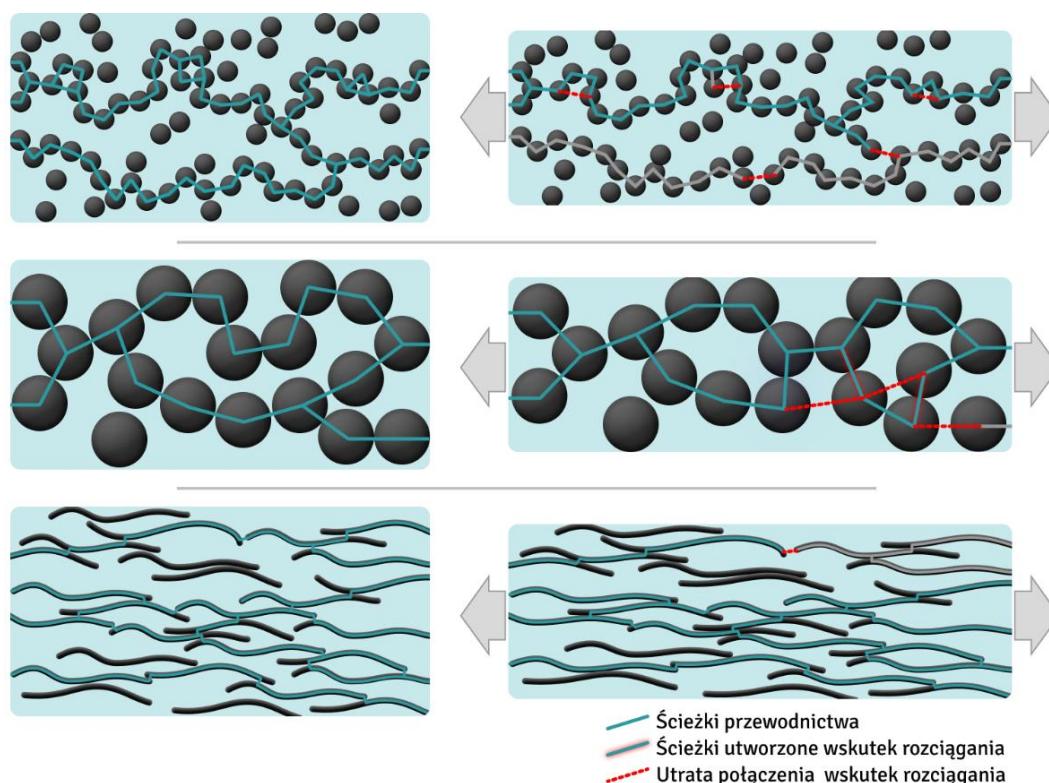
Jak wykazano w badaniach wstępnych, zarówno nanorurki węglowe (CNT), grafen (GNP) jak isadza techniczna (CB) są odpowiednimi materiałami do uzyskania kompozytu polimerowo-węglowego wykazującego przewodność elektryczną. Do uzyskania materiału do sensora piezorezystywnego niezbędne jest dodatkowo rozpatrzenie właściwości napełniacza węglowego, które decydują parametrach sensorycznych kompozytu. Na zakres pracy, czułość i powtarzalność odpowiedzi rezystancyjnej wpływają:

1. Stopień napełnienia kompozytu
2. Kształt i rozmiar fazy węglowej
3. Siła oddziaływań między fazą węglową a polimerem
4. Stopień dyspersji cząstek

Ad. 1. Najwyższa czułość kompozytu polimerowo-węglowego jest obserwowana przy zawartości napełniacza nieznacznie powyżej progu perkolacji [115,118–120] tak, by ograniczyć liczbę ścieżek przewodnictwa oraz maksymalizować wpływ zmiany gęstości tunelowania i hoppingu w mechanizmie zmian rezystancji. Jak opisano w rozdziale 2, ta strategia osiągnięcia wysokiej czułości nie jest odpowiednia do projektowania powtarzalnego procesu wytwarzania sensorów [120]. Ponadto, jak sugerują doniesienia empiryczne, operowanie w okolicy progu perkolacji powoduje znaczny dryft odpowiedzi rezystancyjnej przy kilkukrotnym rozciągnięciu, ze względu na niewielką liczbę inicjalnych ścieżek w sieci przewodnictwa [116,119,120,123]. Wyższy stopień napełnienia kompozytu zmniejsza współczynnik GF, jednak wykazuje bardzo duży wpływ na powtarzalność odpowiedzi sensora. Dla kompozytów TPU napełnionych grafenem, zespół H. Liu i Z. Guo zaobserwowali, że po wykonaniu 20 cykli rozciągania wartość rezystancji odpowiadająca $\varepsilon=5\%$ zmieniła się o ok. 7% dla materiału o zawartości 0,2%_{m/m} grafenu, ok. 5% w przypadku kompozytu o napełnieniu 0,4%_{m/m} i ok. 4% dla 0,6%_{m/m} [123]. Zespół H. Deng i Q. Fu, opisując kompozyty SBS/CNT wytwarzane metodą przetwórstwa w stanie stopionym, po 20 cyklach rozciągnięć pomiędzy $\varepsilon=10\%$ i $\varepsilon=50\%$ zaobserwował zmianę wartości piku rezystancji o ponad 95% w przypadku kompozytu o zawartości 3% CNT i ok. 20% dla zawartości 10%_{m/m} CNT [132]. Tendencja do spadku powtarzalności odpowiedzi materiału wraz z niższym napełnieniem kompozytu jest spójna z innymi publikacjami dotyczącymi elastomerowych kompozytów zawierających CNT lub CB poddawanych cyklicznym rozciągnięciom [116,133,135]. Z uwagi na powtarzalność wskazań sensora, a także odtwarzalność właściwości piezorezystywnych w procesie wytwarzania przy opracowywaniu składu kompozytu, zdecydowano się na operowanie znacznie powyżej teoretycznego i empirycznego progu perkolacji [116,122,299,300], a właściwości sensoryczne uzyskano poprzez odpowiedni dobór cząstek węglowych i ich preparację.

Ad. 2. Operując powyżej progu perkolacji wpływ tunelowania jest niższy [130] i przeważającym mechanizmem zmiany rezystancji kompozytu przewodnik-izolator podczas rozciągania jest zmniejszenie liczby ścieżek przewodnictwa, wynikające ze wzajemnego oddalania się cząstek przewodzących [124–127,132,301]. Ponadto, jak opisują w swoich publikacjach zespoły B. De Vivo [110] oraz L. Duana [132], utrata kontaktów przewodzących jest dominującym mechanizmem piezorezystancji niezależnie od napełnienia w przypadku znacznych (>5%) rozciągnięć materiału i może być uzasadniana obserwowaną nieliniową charakterystyką sensora - stąd kształt cząstek fazy przewodzącej ma istotny wpływ na zmiany rezystancji rozciąganego kompozytu. Rozpatrując czysto geometryczny model i napełnienie

kompozytu odpowiadające równej przewodności, cząstki o podłużnej budowie, takie jak nanorurki węglowe, nie utracą kontaktu z sąsiadującymi cząstkami fazy przewodzącej tak szybko, jak w przypadku cząstek sferycznych. W oparciu o modele przytaczane w doniesieniach literaturowych [87,118,122,123,134,137,161,302–304] opracowano wizualizacje zmiany rezystancji dla różnych wymiarów fazy przewodzącej (rys. 49). Zależnie od przyjętego modelu przewodności, zaznaczone na schemacie przerwanie ścieżki przewodnictwa jest interpretowane jako utrata kontaktu pomiędzy cząstkami przewodzącymi lub znikoma wartość przewodnictwa poprzez tunelowanie wskutek oddalenia się cząstek węglowych ($d > \text{tunneling cutoff distance}$) [125,126,301,303–308].



Rys. 49. Geometryczna reprezentacja przewodnictwa kompozytu przewodnik-izolator poddanego rozciąganiu, w zależności od kształtu cząstek przewodzących.

Dodatkowo, splątanie nanorurek węglowych zmniejsza ich zdolność do utraty kontaktów w wyniku rozciągnięcia, co jest przytaczane jako mechanizm wyjaśniający wyniki licznych badań empirycznych [116,132,133]. Na podstawie przedstawionych modeli, kompozyty piezorezystywne napełnione nanorurkami węglowymi będą wykazywać się niższą względną zmianą rezystancji przy rozciąganiu względem materiałów napełnionych grafitem czy sadzą techniczną. Potwierdzają to liczne badania empiryczne [87,116,136,137], a także opisane w niniejszej rozprawie badania piezorezystywne włókien w50-0 i w0-10 (rozdział 4). W opracowaniu doniesień literaturowych R. Zhang konkludował, że kompozyty

piezorezystywne oparte na cząstkach o niskim współczynniku kształtu, takich jak CB, charakteryzują się wyższym współczynnikiem GF [136]. Tendencję tę wskazywał również zespół R. Ansari na podstawie własnych prac eksperymentalnych, innych doniesień empirycznych oraz opracowanego modelu Monte-Carlo, uzasadniając obserwowane zależności analityczno-geometrycznym modelem perkolacji [304]. Zespół K. Dai i C. Shen, w badaniach porównujących napełnienie cząstkami CB vs CNT w kompozytach o osnowie TPU wykazał, że względem kompozytów zawierających nanorurki węglowe, kompozyty z CB osiągały 60% wyższą wartość współczynnika GF przy rozciągnięciu o 20% i ponad 150% wyższą przy rozciągnięciu o 60% [137]. Ponadto kompozyty z CNT wykazywały się znacznym dryftem wartości odpowiedzi rezystancyjnej w 100 cyklach rozciągania (zmiana o blisko 50%), który w przypadku kompozytów z sadzą techniczną był znikomy (ok. 5%). Analogicznie, lepszą czułość i powtarzalność odpowiedzi kompozytów elastomerowych z CB względem tych zawierających CNT wykazali J. Chen w materiałach opartych na gumie izoprenowej [116] oraz Y. Zheng stosując osnowę PDMS [87]. Obie te publikacje opisują nie tylko dryft odpowiedzi, ale również fluktuacje i zakłócenia przejawiane przez kompozyty z CNT. W przypadku porównania cząstek nanopłatków grafenowych z nanorurkami węglowymi, ponownie znacznie wyższa czułość będzie obserwowana dla cząstek o niższym współczynniku kształtu (GNP), co uzasadnił analizą numeryczną A. Gbaguidi wraz z zespołem [305]. W empirycznych badaniach piezorezystywności kompozytów z CNT o różnej długości, F. Avilés wykazał kilkukrotnie wyższą czułość dla krótszych nanorurek, co argumentował geometrycznym modelem cząstek podpartych kompleksową analizą obrazowania SEM [161]. Na podstawie powyższej analizy literaturowej i uzasadnionego empirycznie modelu mechanizmu przewodzenia oceniono, że do uzyskania wysokiej czułości kompozytu preferowanym napełniaczem są cząstki węglowe o niskim współczynniku kształtu, takie jak sadza lub grafit. Pożądany jest przy tym również możliwie niski rozmiar tych cząstek, ponieważ pozwala to na obniżenie progu perkolacji kompozytu [117,122,302,309] i tym samym uzyskanie lepszych parametrów mechanicznych materiału przy tej samej przewodności.

Ad. 3. Oddziaływania międzyfazowe kompozytów przewodnik-izolator również stanowią kluczowy aspekt piezorezystywności kompozytu. Przede wszystkim, wysoka wartość oddziaływań międzycząsteczkowych pomiędzy fazą funkcjonalną a polimerem poprawia dyspersję cząstek węglowych w kompozycie, w efekcie poprawiając jego zakres pracy i czułość [138–140]. Wiązania z osnową pozwalają z kolei ograniczyć ruch cząstek przewodzących w elastomerze, co umożliwia zachowanie struktury materiału pomimo występowania naprężeń i tym samym zapewnia powtarzalność odpowiedzi rezystancyjnej [132,135]. Wiązania między

cząstkami węgla a fazą polimerową tworzą najsłabsze ogniwo struktury kompozytów polimerowo-węglowych [138,310–314], dlatego istotne jest uwzględnienie oddziaływań międzyfazowych przy doborze składu kompozytu. Podstawowym czynnikiem interfejsu pomiędzy fazą węglową a osnową są siły powierzchniowe, takie jak tarcie i adhezja [138,310,314,315]. Stąd też głównym parametrem do oceny spójności struktury kompozytu jest współczynnik zwilżalności cząstek węglowych przez materiał osnowy, pozwalający na kalkulacje energii międzyfazowej [138,310,314,316–318]. Jak wynika z równań Younga, zarówno CNT jak i CB mają dodatnie współczynniki zwilżalności wobec termoplastycznego poliuretanu [135,310,319], dzięki czemu wykazują kompatybilność w kompozytach opartych na TPU [123,135,299,318,320,321]. Immanentnie, cząsteczki sadzy technicznej (CB) charakteryzują się powinowactwem wobec TPU, ponieważ zawierają grupy $-OH$, $C=O$ oraz $-COOH$, które tworzą wiązania wodorowe z uretanowymi i estrowymi grupami TPU [321]. Nieznaczna polarność TPU [135] sprawia, że cząstki węglowe mogą być modyfikowane zasadą potasową, benzenem lub kwasem fosforowym (V), celem zwiększenia ich współczynnika polarności (γ^p lub γ/γ^+) i tym samym zwiększenia oddziaływań międzycząsteczkowych z osnową [139,310]. W doniesieniach można znaleźć analogiczne funkcjonalizacje cząstek węglowych grupami m.in. karboksylowymi, hydroksylowymi oraz halogenowymi, które promują tworzenie wiązań kowalencyjnych z osnową [133,314,322]. Są to procedury bardziej istotne dla nanorurek węglowych aniżeli sadzy technicznej. Wynika to z występującego w przypadku nanorurek splątania wewnątrz fazy polimerowej, które może utrudniać powrót do pierwotnego rozmieszczenia cząstek na ścieżkach przewodnictwa po przerwaniu wiązań z osnową [87,116], tym samym zmieniając odpowiedź rezystancyjną w cyklach rozciągania. Dlatego cząstki zerowymiarowe [116,323], będą charakteryzować się niższym wpływem siły wiązań międzyfazowych na utrzymanie pierwotnej struktury sieci przewodnictwa. Dla obu typów cząstek, po przerwaniu wiązań z osnową na skutek naprężeń, możliwy jest ich anizotropowy ruch wewnątrz wiskoelastycznej osnowy [87,118,123,132,133,135,140,321]. Biorąc pod uwagę znaczną energię powierzchniową cząstek węglowych, można spodziewać się ich potencjalnej reaglomeracji po ustąpieniu naprężeń, co negatywnie wpłynie nie tylko na powtarzalność, ale również czułość takiego materiału [87,116,135,323,324]. Ten problem może być mitygowany poprzez preparację cząstek węglowych środkami powierzchniowo czynnymi – zaadsorbowane na powierzchni grupy funkcyjne (np. siarczanowe, sulfonowe, czwartorzędowe związki amoniowe) tworzą wokół cząstek elektrostatyczną barierę, która zapobiega ich reaglomeracji [133,324–326]. Na podstawie wyżej opisanych mechanizmów, hipotetyczne cząsteczki CB spreparowane surfaktantem i otoczone matrycą polimerową, po

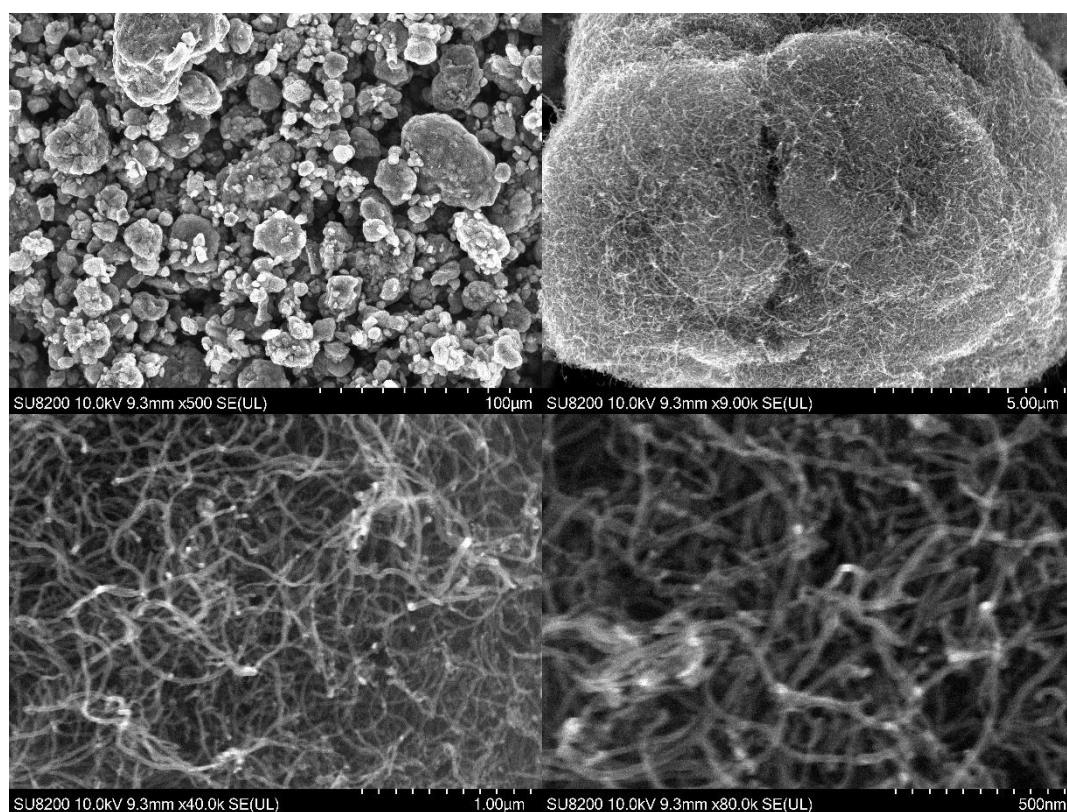
zakończeniu cykli rozciągania powrócą do pierwotnej sieci przewodnictwa, nawet po przerwaniu wiązań z fazą węglową. [116,133,140,187,327] Założeniem tego modelu jest zerowymiarowy rozmiar cząstek oraz brak aglomeratów węglowych w strukturze kompozytu, co ponownie potwierdza, że kluczowe jest stosowanie cząstek o możliwie niskim rozmiarze i współczynniku kształtu oraz ich wzajemna dyspersja.

Ad. 4. Poza korzystnym wpływem na powtarzalność odpowiedzi sensora, dyspersja cząstek jest najważniejszym czynnikiem poprawiającym przewodność kompozytu przewodnik-izolator [115,297,298,304] oraz czułość materiału piezorezystywnego [120,132,328]. Kompleksowo uzasadnił to modelami numerycznymi M. Haghgoo wraz z zespołem, rozpatrując wpływ stopnia aglomeracji fazy przewodzącej na przewodność i zmiany rezystancji przy rozciąganiach kompozytów z nanorurkami węglowymi i sadzą techniczną [297,308,328]. Znajduje to odzwierciedlenie w badaniach empirycznych opisywanych przez zespół L. Duana, gdzie modyfikacja stopnia dyspersji była skutkiem implementacji różnych technik wytwarzania: przetwórstwa w stanie stopionym oraz odlewania rozpuszczonego chemicznie polimeru. Jak potwierdzono obrazowaniem SEM i TEM, druga z tych metod skutkowała znacznie lepszą dyspersją cząstek napełniacza i w efekcie pozwalała na uzyskanie przewodności rzędu wielkości wyższej, a także poprawę stabilności odpowiedzi sensora i korelacji sygnału rezystancji z rozciąganiem [132]. Zjawisko to opisywał również J. Narongthong, porównując rozbijanie aglomeratów CB różnymi czasami mieszania roztworu kompozytu oraz dodatkami cieczy jonowej (IL) w różnych stężeniach [120]. W cyklicznych testach rozciągania wykazał, że wraz ze wzrostem stopnia deaglomeracji cząstek (tj. przy dłuższym mieszanii/wyższym stężeniu IL) obserwowana jest redukcja artefaktów sygnału, zmniejszenie dryftu odpowiedzi piezorezystywnej oraz poprawa czułości kompozytu.

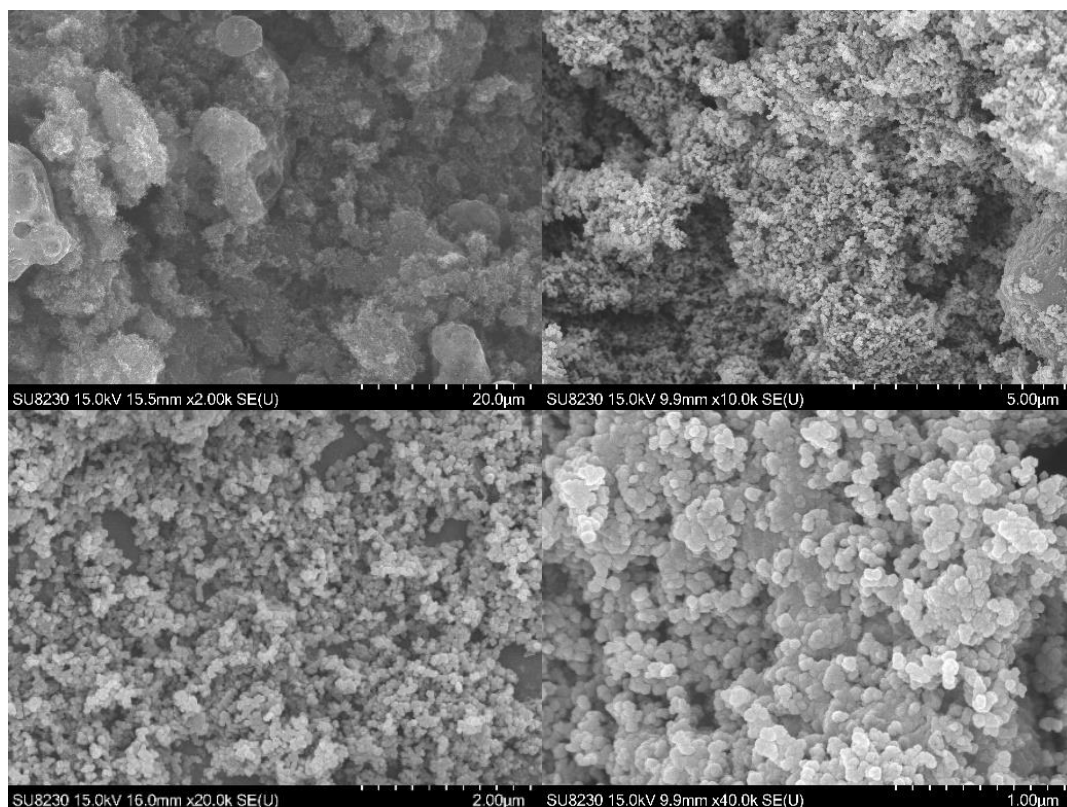
Rozpatrywanie dyspersji cząstek jest szczególnie ważne w przypadku kompozytów węglowo-polimerowych, ponieważ CB, CNT i GNP charakteryzują się inherentną tendencją do aglomeracji ze względu na wysoką energię powierzchniową, oddziaływania elektrostatyczne oraz oddziaływania π - π [115,298,324,329–331]. Stąd też tendencja do aglomeracji będzie wyższa w przypadku grafenu niż CB i przeważnie jeszcze wyższa dla CNT ze względu na wyższy stosunek powierzchni cząstki do objętości σ_v . Dodatkowo, CNT i GNP charakteryzują się rozległymi obszarami zhybrydizowanych atomów węgla sp^2 ze zdelokalizowanymi elektronami π , co przyczynia się do ich znaczących oddziaływań π - π promujących wzajemne przyciąganie cząsteczek. Płaska struktura GNP pozwala na bardziej rozległe nakładanie się chmur elektronów π w porównaniu do cylindrycznej struktury CNT, dlatego GNP zazwyczaj wykazują jeszcze silniejsze oddziaływania π - π . [297,331,332] W przypadku cząstek sadzy

technicznej dominuje struktura amorficzna z losowo rozmieszczonymi obszarami grafitowymi [333,334], stąd CB charakteryzuje się znacznie niższymi oddziaływaniami π - π , przy czym nadal może ulegać aglomeracji przez m.in. oddziaływania van der Waalsa [297,335]. Z powyższych powodów często stosowana jest funkcjonalizacja fazy węglowej lub adsorpcja surfaktantów na ich powierzchni, co promuje separację pojedynczych cząsteczek poprzez oddziaływania elektrostatyczne lub redukcję liczby wzajemnych oddziaływań π - π [133,322,324,336]. Cząsteczki węglowe niepoddane tym procedurom przyjmują w swobodnym proszku formę aglomeratów o rozmiarach zależnych przede wszystkim od typu cząstki i stopnia rozwinięcia powierzchni [297,322,324,331,333,337]. Przedstawiono to na rys. 50 i rys. 51 obrazowaniem skaningowym mikroskopem elektronowym (Hitachi SU8230) cząsteczek sadzy technicznej i nanorurek węglowych stosowanych w badaniach wstępnych.

Obrazowanie SEM proszku MWCNT pokazało występowanie nanorurek w formie aglomeratów o wymiarach typowo z zakresu 3-60 μm . Bardzo wysoki stopień aglomeracji nanorurek węglowych wyjaśnia uzyskanie w badaniach wstępnych pasty o tak wysokim wypełnieniu (11% wag.), która wykazywała podobną lepkość do kompozytu CB zawierającego zaledwie 7% zawartości masowej fazy przewodzącej. Obrazowanie SEM wskazywało na tendencje do aglomeracji również w przypadku sadzy technicznej, ukazując cząstki w rozmiarach przeważnie od 1 do 20 μm .



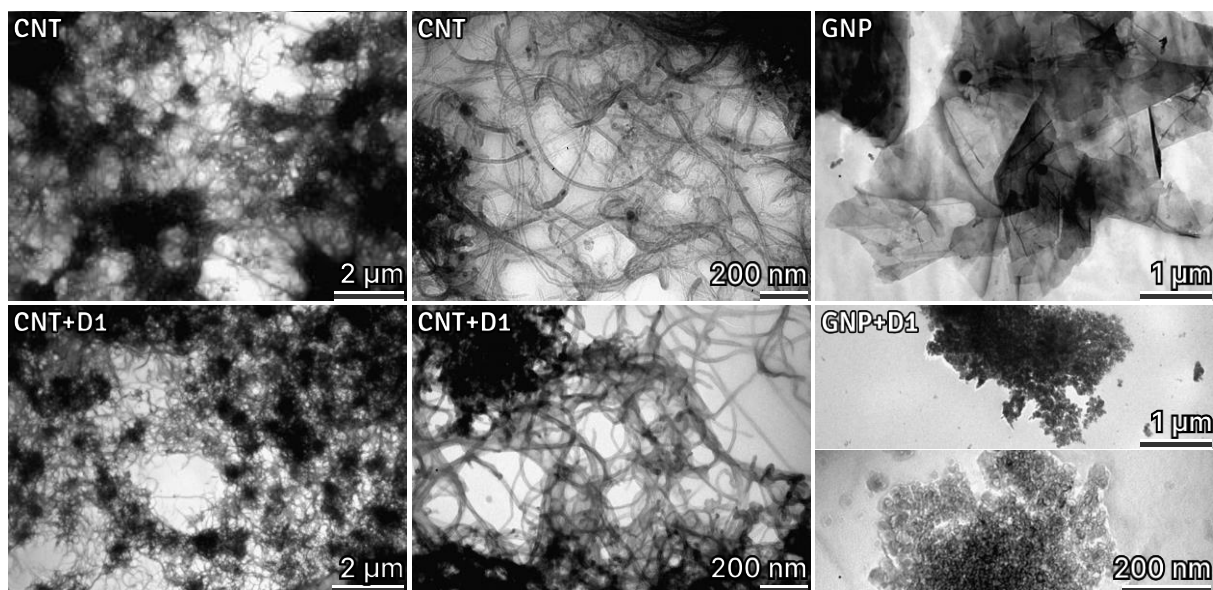
Rys. 50. Obrazowanie SEM proszku wykorzystanych nanorurek węglowych.



Rys. 51. SEM stosowanej sadzy technicznej.

Poza powierzchnią właściwą cząsteczek σ_v oraz siłą oddziaływań π - π wynikającą z formy alotropowej, na skalę aglomeracji wpływa też fizyczny kształt cząstek. Planarna forma GNP umożliwia ich złożenie lub zwinięcie, powodując mechaniczne zazębienie z sąsiadującymi płatkami [338,339], natomiast nanorurki węglowe ze względu na swoją podłużną strukturę ulegają wzajemnemu splątaniu [115,116,132,337,340]. W efekcie aglomeraty CNT są trudniejsze do rozbicia aniżeli CB metodami homogenizacji mechanicznej, takimi jak rozcieranie czy walcowanie [336,341–344]. W porównaniu wpływu sonikacji na cząsteczki CB, CNT i GNP, J. Zhong i in. wykazali, że sonikacja miała niewielki wpływ na dyspersję GNP, w przeciwieństwie do CB i CNT, natomiast najlepszą dyspersją w kompozycie polimerowym charakteryzowały się cząsteczki CB [345]. Aglomeraty nanorurek węglowych mogą być rozbijane chemicznie (np. poprzez mieszanie z rozpuszczalnikami, polimerami czy dodatek surfaktantów), jednak celem uzyskania homogenicznego kompozytu te metody będą systematycznie efektywniejsze wobec CB ze względu na brak splątania cząsteczek [346–349]. Aby zobrazować to zjawisko, na rys. 52 przedstawiono obrazowanie transmisyjnym mikroskopem elektronowym (TEM) nanorurek węglowych i grafenu, porównując wpływ surfaktantu na obecność aglomeratów w zawiesinie acetonowej. Na przedstawionych obrazach TEM nie zaobserwowano zauważalnego wpływu surfaktantu na obecność aglomeratów CNT. W przypadku GNP po dodatku surfaktantu zauważono znacznie wyższą obecność cząsteczek

o niższej frakcji – w rozmiarze ok. 30 nm, bliskim deklarowanej przez producenta średnicy płatków (25 nm).



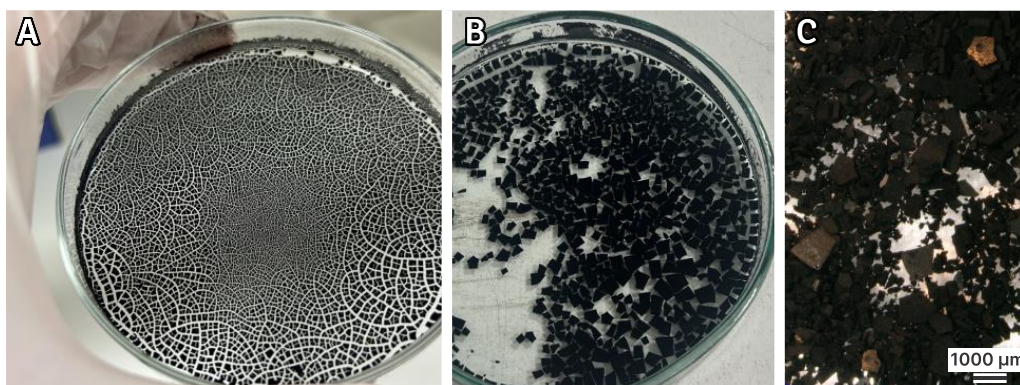
Rys. 52. Obrazowanie TEM aglomeratów CNT i GNP przed i po dodatku surfaktantu. Nanorurki węglowe MWCNT o deklarowanej średnicy 10-20 nm i długości 10-30 μm , tak jak GNP o śr. grubości 10 nm i śr. średnicy 15 μm zakupiono od Cheap Tubes Inc, natomiast użytym surfaktantem jest Malialim SC-0505K (NOF Corporation). Zobrazowane próbki stanowią zawiesinę materiału węglowego (z lub bez surfaktantu) w acetonie.

Według doniesień empirycznych dotyczących kompozytów polimerowych zawierających CNT oraz CB, nanorurki węglowe charakteryzują się wyższą tendencją do aglomeracji aniżeli te z sadzą techniczną [350,351]. Równocześnie, uwzględniając opisany powyżej wpływ na próg perkolacji, czułość kompozytu i powtarzalność odpowiedzi piezorezystywnej, preferowanym napełniaczem do opisanego w celu pracy kompozytu są cząstki węglowe o niewielkim rozmiarze i możliwie niskim współczynniku kształtu. Dlatego w dalszych pracach nad kompozytem piezorezystywnym stosowano sprawdzoną w badaniach wstępnych (rozdziały 5.1.3 i 5.1.5) sadzę techniczną o średnim rozmiarze cząstek 30 nm. Celem rozbicia aglomeratów i poprawy jednorodności rozkładu cząstek w docelowym kompozycie, materiał węglowy poddano preparacji, obejmującej sonikację ultradźwiękową i dodatek dyspersantu. Jako dyspersant obrano surfaktant anionowy laurylosiarczan sodu (siarczan dodecyłu sodu, SDS), który jest sprawdzonym środkiem do deaglomeracji CB podczas sonikacji [350,352,353] oraz zapewnia stabilną dyspersję cząstek [352,354,355].

Preparacja fazy przewodzącej do wykorzystania w paście piezorezystywnej rozpoczynała się od wymieszania materiału węglowego z dimetyloformamidem, prowadząc do uzyskania rzadkiej zawiesiny zawierającej 1,5%_{m/m} CB. Po dodaniu surfaktantu SDS, w ilości stanowiącej

4% masy CB, zawiesinę wymieszano ręcznie i poddano cyklowi mieszania w odśrodkowej wirówce planetarnej. Następnie materiał poddano sonikacji sonotrodą kontaktową (100W, 20 kHz) przez okres 4 minut, którą przeprowadzono w 2 cyklach po 2 min, aby uniknąć zagotowania rozpuszczalnika. Następnie odparowano DMF z mieszaniny w suszarce próżniowej (50 mbar) w cyklu suszenia w temperaturze 40°C przez 24 h, a następnie w 110°C przez kolejne 24 h. W analogiczny sposób przygotowano drugą próbkę spreparowanej sadzy technicznej, wykorzystując aceton zamiast dimetyloformamidu. Wysuszony materiał CB-SDS przedstawiono na rys. 53.

Przeprowadzenie różnych metod deaglomeracji było podyktowane faktem, że aceton może potencjalnie wykazywać lepszą dyspersję cząstek węglowych od DMF ze względu na niższą lepkość i niższą masę cząsteczkową, która ma korzystny wpływ na mieszalność cząstek stałych zawiesiny (m.in. samoistnego dyfundowania pod wpływem gradientu stężenia) [356,357]. Z drugiej strony proces rozbijania aglomeratów sonikacją jest skuteczniejszy dzięki adsorpcji surfaktantu i cząstek kompatybilnego wobec cząstki rozpuszczalnika do eksfoliowanego fragmentu aglomeratu [358]. Przy tym dimetyloformamid jest wobec cząstek węglowych bardziej kompatybilnym nośnikiem, aniżeli aceton, co potwierdza model HSP (*Hansen Solubility Parameters*) [359], analizy molekularne [360] oraz liczne doniesienia empiryczne [346,361,362]. DMF jest aprotycznym rozpuszczalnikiem polarnym tworzącym względnie silne oddziaływania van der Waalsa z materiałami węglowymi, co skutkuje szybką penetracją rozpuszczalnika w strukturę aglomeratu węglowego i uzyskiwaniem stabilnych zawiesin [346,361,362]. Dimetyloformamid wykazuje przy tym bardzo dobrą rozpuszczalność laurosianu sodu, znacznie wyższą niż aceton [363]. Z przedstawionych analiz można przypuszczać, że preparacja z użyciem DMF będzie skutkować wyższą homogenicznością kompozytu. W dalszych etapach faza przewodząca jest mieszana z nośnikiem (zawierającym DMF) i ponownie poddawana sonikacji, dlatego nie zauważono wpływu użytego rozpuszczalnika na reologię pasty, ani na przewodność uzyskiwanych sitodrukiem warstw kompozytowych. Aby ograniczyć liczbę odczynników używanych przy wytwarzaniu pasty, do dalszych badań wykorzystywano sadzę techniczną deaglomerowaną w zawieszynie DMF.



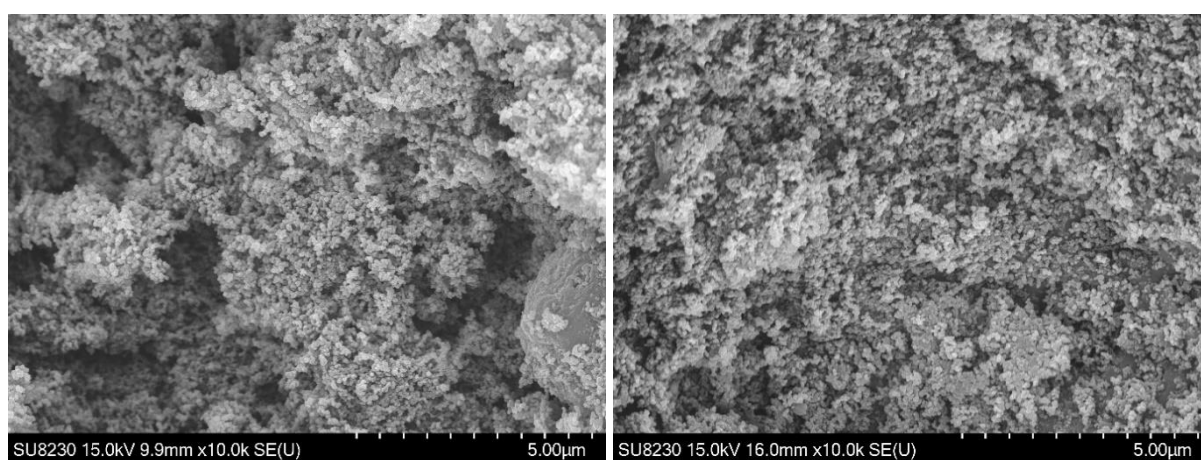
Rys. 53. Sadza techniczna z surfaktantem SDS po procesie suszenia. A – próbka przygotowana z użyciem acetonu; B – próbka przygotowana z wykorzystaniem DMF; C – obrazowanie mikroskopem optycznym.

Po całkowitym odparowaniu rozpuszczalników, pozostały materiał węglowy przyjmował formę „kryształków”. Jest to efektem obecności SDS: przy odparowaniu rozpuszczalnika stężenie SDS w roztworze wzrasta [364] i przy stężeniu przekraczającym rozpuszczalność SDS ulega rekrytalizacji [363,365]. Fakt, że wraz z surfaktantem formę kryształków przyjął również materiał węglowy, sugeruje duże powinowactwo SDS do CB i świadczy o pomyślnym preparowaniu CB surfaktantem. Tak przygotowany materiał węglowy w obecności fazy ciekłej, takiej jak nośnik pasty lub rozpuszczalnik DMF, ulega dyspersji na skutek wzajemnych oddziaływań surfaktantu. Aby potwierdzić rozbitcie obserwowanych aglomeratów w DMF, przygotowano zawiesinę 1%_{m/m} opracowanych cząstek CB-SDS w DMF. Po dokładnym wymieszaniu, kroplę 5 µl zawiesiny nałożono na powierzchnię szkiełka mikroskopowego i rozprowadzono poprzez dociśnięcie drugiego szkiełka mikroskopowego. Obrazowanie mikroskopowe tak przygotowanych próbek (rys. 54B) wykazało, że aglomeraty uległy rozbiciu względem formy obserwowanej po suszeniu. Aby zwizualizować wpływ surfaktantu na dyspersję cząstek w zawieszynie, otrzymane zdjęcia porównano z wynikami otrzymanymi z analogicznej próbki CB bez dodatku dyspersantu (rys. 54A).



Rys. 54. Zdjęcie i obrazowanie mikroskopowe 5 µl kropli umieszczonej pomiędzy szkiełkami mikroskopowymi dla zawiesiny 1%_{m/m} CB w DMF bez surfaktantu (A) oraz 1%_{m/m} CB w DMF z cząstkami węglowymi modyfikowanymi SDS zgodnie z opracowaną procedurą (B).

Po odparowaniu rozpuszczalnika z przygotowanych próbek wykonano ich pomiar skaningowym mikroskopem elektronowym (rys. 55). Należy mieć na uwadze, że obrazowanie z rys. 54 oraz rys. 55 jedynie poglądowo obrazuje wpływ surfaktantu i nie odzwierciedla w pełni stopnia dyspersji CB w medium nośnika pasty. Niewielki rozmiar kropli i jej rozproszczenie na możliwie dużej powierzchni wykonano celem ograniczenia ruchu cząsteczek węglowych podczas suszenia, na wskutek oddziaływań van der Waalsa z powierzchnią szkła. Niemniej niewielka warstwa płynu na powierzchni umożliwia pewną mobilność i ponowne tworzenie aglomeratów wskutek krystalizacji SDS. Ten mechanizm będzie znacznie ograniczony w przypadku zastygania pasty ze względu na opisywane wcześniej oddziaływania między cząstkami węglowymi a TPU, a także dzięki wysokiej lepkości nośnika, która minimalizuje mobilność cząstek w kompozytach węglowo-polimerowych podczas zastygania [366]. Obrazowanie SEM cząsteczek CB w medium tak lotnego rozpuszczalnika jak DMF jest niemożliwe ze względu na konieczność utrzymania wysokiej próżni w komorze pomiarowej, natomiast w przypadku obrazowania SEM wysuszonej warstwy pasty, widoczność cząstek węglowych jest znikoma ze względu na otaczający je polimer (rys. 55).



Rys. 55. Wpływ surfaktantu na dyspersję cząstek CB. Obrazowanie SEM próbki bez środka powierzchniowo czynnego (lewo) oraz próbki CB spreparowanego SDS (pravo).

Przeprowadzona analiza literaturowa pozwoliła na wyselekcjonowanie typu cząstek fazy przewodzącej odpowiedniego do uzyskania kompozytu piezorezystywnego o wysokiej czułości i wysokiej powtarzalności odpowiedzi w kolejnych cyklach rozciągania. Wybrany materiał napelnacza charakteryzuje się przy tym dobrą kompatybilnością z osnową TPU poprzez silne oddziaływania międzyfazowe. Na podstawie publikacji z dziedziny nanomateriałów, opracowano efektywny proces deaglomeracji cząstek opierający się na sonikacji oraz adsorpcji środka powierzchniowo czynnego – laurosiarczanu sodu – na powierzchni sadzy technicznej.

Obecność surfaktantu oraz zastosowanie w składzie nośnika polarnego rozpuszczalnika DMF skutkuje synergiczną poprawę dyspersji cząstek w paście i utrzymanie ich izotropowego rozkładu w trakcie zastygania nadrukowanej warstwy kompozytowej.

5.2.2. Przygotowanie nośników past

Ze względu na to, że TPU nie jest konwencjonalnie stosowanym materiałem osnowy past do sitodruku [367,368] niezbędnym było opracowanie od podstaw właściwej mieszaniny rozpuszczalników oraz dopasowanie reologii nośnika do znacznej zawartości napelniaczy. Konwencjonalne pasty z kolorowymi pigmentami zawierają w sobie ok. 2-4% wag. pigmentu [369–371], natomiast dotychczasowe pasty kompozytowe na nośniku TPU wymagały 6-7% udziału wagowego napelniacza do osiągnięcia przewodności elektrycznej. Wykorzystane w przytoczonych źródłach [369–371] pigmenty charakteryzują się gęstością 1,4-5 g/cm³, natomiast stosowane dotychczas w opracowywanych kompozytach materiały węglowe miały gęstość w zakresie 0,08-0,75 g/cm³. Oznacza to kilkukrotnie wyższy udział objętościowy napelniaczy węglowych w opracowanych dotąd kompozytach niż pigmentu w farbách komercyjnych. Niezbędne jest zatem opracowanie nośnika, który będzie kompatybilny z tak wysoką zawartością materiału napelniacza. Kluczowe w tym procesie było wykorzystanie dimetyloformamidu, który nie tylko wykazuje bardzo wysoką rozpuszczalność TPU [372–374], ale również zapewnia znakomitą dyspersyjność wobec struktur węglowych [375].

Kolejnym wyzwaniem w procesie optymalizacji nośnika jest uzyskanie odpowiedniej reologii. Pasta drukarska powinna wykazywać wysoką lepkość statyczną i znaczne rozrzedzanie przy wzroście prędkości ścinania. Nośnik, stanowiący >90% udziału masowego pasty drukarskiej, jest głównym składnikiem odpowiedzialnym za reologię i tiksotropię kompozytu drukarskiego. W tym celu istotne jest homogeniczne rozpuszczenie polimeru w rozpuszczalniku, a także zapewnienie wysokiej czystości mieszaniny usuwając potencjalne zanieczyszczenia granulatu polimerowego, takie jak śladowe ilości smarów, czy wilgoć. Dodatkowo stosowanie rozpuszczalników o oleistej konsystencji takich jak terpentyna, acetofenon, benzen czy octan etylu, może pomóc uzyskać pożądaną dynamikę lepkości kompozytu, a także poprawić poziomowanie warstwy po przejściu przez sito.

Ostatecznie nośnik odgrywa kluczową rolę w procesie utwardzania warstw wytworzonych z past rozpuszczalnikowych. Zawiera on rozpuszczalnik, którego odparowanie w procesie suszenia, skutkuje zastygnięciem warstwy. Jeśli szybkość parowania rozpuszczalnika jest zbyt wysoka w temperaturze, w której prowadzony jest sitodruk, pasta może zastygać w trakcie nadruku, zapychać sito lub znacznie zmieniać reologię pomiędzy

kolejnymi nadrukami serii. Ponadto zbyt szybkie odparowanie rozpuszczalnika może skutkować znacznym skurczem nadrukowanej warstwy i wystąpieniem pęknięć struktury. Do wstępnej oceny szybkości parowania cieczy w temperaturze pokojowej może służyć jej temperatura wrzenia. Wykorzystane w nośniku rozpuszczalniki dimetyloformamid (DMF) i octan 2-(2-butoksyetoksy)etylu (OKB) charakteryzowały się temperaturą wrzenia odpowiednio 153 i 246°C. Parametrem do dokładniejszej oceny szybkości parowania jest prężność par cieczy e_T , ze względu na liniową korelację $\ln(e_T)$ z logarytmem naturalnym szybkości parowania [376,377]. W temperaturze 25°C prężność par DMF wynosi 490-520 Pa [378], natomiast OKB wykazuje wartość z zakresu 0,8-5,5 Pa [379–381], sugerując znacznie niższą szybkości parowania.

Do wytworzenia nośnika pasty zastosowano termoplastyczny poliuretan w formie granulatu. Materiał oczyszczono z potencjalnych olejowych zanieczyszczeń produkcyjnych przy pomocy alkoholu izopropylowego i sonikacji, a następnie wysuszono w temperaturze pokojowej. TPU wykazuje niewielkie właściwości higroskopijne [382] i może ulegać hydrolizie [383,384], dlatego granulatu poddano suszeniu próżniowemu w 100°C przez 24 h celem odparowania zaabsorbowanej wilgoci. TPU zalane DMF homogenizowano na mieszadło magnetycznym w temperaturze 50°C aż do całkowitego rozpuszczenia polimeru (rys. 56).



Rys. 56. Granulatu TPU po procesie suszenia (lewo) i nośnik w trakcie procesu mieszania (prawo).

Celem dalszych prac nad nośnikiem było uzyskanie niższej zawartości DMF na rzecz OKB aniżeli w opracowanych uprzednio nośnikach na bazie TPU (rozdz. 5.1.5). OKB charakteryzuje się znacznie niższą szybkością parowania, a jego wyższa masa cząsteczkowa (204 vs 73) pozwala uzyskać korzystniejszą do sitodruku reologię wynikowej pasty. OKB nie wykazuje jednak dostatecznej rozpuszczalności TPU, aby być jedynym rozpuszczalnikiem w nośniku. Przeprowadzono zatem próby redukcji ilości DMF stosowanej do rozpuszczenia

polimeru. Rozpoczynając od sprawdzonego w badaniach wstępnych składu 22%_{m/m} TPU, 78%_{m/m} DMF, przygotowano mieszaniny zawierające 77%, 76% i 75% udziału wagowego dimetyloformamidu. Po 48 godzinach mieszania w podwyższonej temperaturze, żadna z mieszanin o zawartości DMF niższej niż 78% nie pozwoliła na całkowite rozpuszczenie polimeru z widocznymi aglomeratami na powierzchni cieczy. Prawdopodobnie stanowiły je łańcuchy polimerowe z twardych segmentów poliuretanu (np. polimocznik), które charakteryzują się niższą rozpuszczalnością. Termoplastyczny poliuretan składa się z różnych łańcuchów polimerowych, dzielonych na twarde i miękkie segmenty. W przypadku TPU o tak niskiej twardości (35A) segmenty miękkie stanowią poliole polieterowe lub poliestrowe, natomiast twarde segmenty mogą zawierać diizocyjaniany lub mocznik, które charakteryzują się niższą rozpuszczalnością w DMF [385,386]. Trudnorozpuszczalne łańcuchy polimocznika lub biurety powstałe na skutek reakcji mocznika z izocyjanami mogą wyjaśniać obserwowane na powierzchni mieszaniny aglomeraty [385,386]. Po utworzeniu tych związków, wymagana do uzyskania jednorodnej mieszaniny zawartość rozpuszczalnika będzie wyższa aniżeli w przypadku rozpuszczania początkowego granulatu TPU.

W oparciu o wykonane badania, przygotowanie nośnika pasty dielektrycznej rozpoczęto od wyjściowej kompozycji zawierającej 22%_{m/m} TPU, która uległa całkowitemu rozpuszczeniu. Następnie dodano OKB w ilości odpowiadającej 33% początkowej masy mieszaniny. Przy ciągłym mieszaniu roztworu utrzymywanego w temperaturze 80°C, przeprowadzono odparowanie części obecnych w niej rozpuszczalników, redukując masę o 21,2 %. Po 30 min mieszania, nośnik pozostawiono do wystygnięcia do temperatury pokojowej. Skład uzyskanego w tej procedurze nośnika kompozytu dielektrycznego, przedstawiony w tabeli 26 (poz. A), został obliczony na drodze porównania wzajemnych prędkości parowania OKB i DMF, co opisano szerzej w dalszej części rozdziału. Po 48 h od ostygnięcia mieszaniny nie zaobserwowano separacji faz nośnika ani żadnych cząstek stałych na powierzchni. Wnioskowano na tej podstawie, że stosunek TPU do DMF na poziomie 21 : 45 przy obecności OKB jest dostateczny do uzyskania roztworu stabilnego w temperaturze pokojowej.

Do przygotowania kompozytu piezorezystywnego nośnik A wykazywał się zbyt gęstą konsystencją, aby dodać wystarczającą ilość napełniacza węglowego lub zapewnić adekwatną dyspersję fazy przewodzącej. Dlatego do opracowania pasty piezorezystywnej wykorzystano rozcieńczony roztwór TPU, a odparowanie nadmiaru rozpuszczalników przeprowadzono dopiero po wymieszaniu z fazą przewodzącą, jak opisano w rozdziale 5.2.3. Przygotowanie nośnika rozpoczęto od rozpuszczenia TPU w DMF w stosunku 1:4 przy ciągłym mieszaniu. Po uzyskaniu jednorodnego roztworu o zawartości 20%_{m/m} TPU, do mieszaniny dodano OKB

celem otrzymania zawartości 15%_{m/m} TPU. Tak przygotowany nośnik B (tab. 26, poz. B), po połączeniu z fazą przewodzącą, posłużył do przygotowania past D1-4.

Wstępne testy druku oraz badania lepkości (rozdział 5.2.3) wykazały konieczność opracowania pasty o wyższej gęstości niż kompozycje D1-4. Poczyniono to poprzez odparowanie części rozpuszczalników z pasty D4 tak by zawartość fazy funkcjonalnej w paście wzrosła z 3%_{m/m} do 4%_{m/m}, co jest równoznaczne z ubytkiem 25% całkowitej masy pasty i 25,81% masy nośnika. Procedurę odparowywania wraz z pozostałymi procesami wytwarzania pasty D4R opisano w rozdziale 5.2.3. Zastosowanie rozcieńczonego nośnika i odparowanie części rozpuszczalników dopiero po wymieszaniu z fazą funkcjonalną pozwoliło na bardziej efektywną dyspersję cząstek napelnacza poprzez interakcje między DMF i surfaktantem a także ułatwiało mechaniczną homogenizację pasty dzięki jej niższej gęstości początkowej. Przy odparowywaniu mieszaniny 2 rozpuszczalników jej składowe ulegną odparowaniu z różną szybkością zależnie od ich właściwości fizykochemicznych rozpuszczalników i warunków, w których się znajdują. OKB i DMF charakteryzują się dobrą wzajemną mieszalnością, podobną gęstością, a naczynie było poddane ciągłemu mieszaniu na mieszadle magnetycznym, dlatego przyjęto, że oba rozpuszczalniki doświadczają tych samych parametrów otoczenia (temperatury, ciśnienia, przepływu powietrza, powierzchni kontaktu z powietrzem). Wzajemne porównanie szybkości parowania (V_p) może być zatem uproszczone do porównania prężności par (e_r) rozpuszczalnika w danej temperaturze ze względu na liniową korelację $\ln(V_p)$ z $\ln(e_r)$ [376,377]. Rozpuszczalniki odparowywano zapewniając nieprzerwane mieszanie pasty, utrzymując temperaturę 80°C kontrolowaną za pośrednictwem termopary wewnątrz materiału. Prężność par DMF w temperaturze 80°C wynosi 9,7-9,9 kPa [387,388], natomiast w przypadku zastosowanego OKB jest to 129 Pa [381]. Na tej podstawie oszacowano proporcje mas odparowanego DMF : OKB na poziomie 76 : 1, która jest niezależna od prędkości ruchu powietrza czy mieszania cieczy [389–391]. W ten sposób obliczono zawartość procentową faz osnowy pasty D4R przedstawioną w tab. 26 (poz. C). Obserwacja interakcji faz nośnika była w tym wypadku utrudniona ze względu na obecność CB w emulsji, jednak wnioskowano, że roztwór nie ulegnie separacji fazowej w temperaturze pokojowej, ponieważ stosunek rozpuszczalników względem TPU pozostawał wyższy w D4R niż w przypadku nośnika D1, przy tym charakteryzując się zbliżonym stosunkiem masowym DMF : TPU.

Tab. 26. Udział masowy składowych nośników pasty dielektrycznej i past piezorezystywnych.

Nośnik		Udział wagowy faz nośnika		
		TPU	DMF	OKB
A	Nośnik pasty dielektrycznej	21,00%	47,85%	31,15%
B	Nośnik past D1, D2, D3, D4	15,00%	60,00%	25,00%
C	Nośnik pasty D4R	20,22%	46,54%	33,24%

5.2.3. Dostosowanie reologii past kompozytowych

Odpowiednia reologia pasty jest nie tylko kluczowym parametrem pasty umożliwiającym jej sitodruk, ale również jest wiodącym czynnikiem zapewniającym jego powtarzalność [392]. Kompozyt powinien charakteryzować się nieliniowym przebiegiem lepkości η od szybkości ścinania $\dot{\gamma}$, a ustanowione we wstępie rozdziału 5.1. kryterium odpowiedniej reologii do procesu sitodruku to $\eta > 50 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ dla $\dot{\gamma} < 30 \text{ s}^{-1}$ oraz $\eta < 5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ dla $\dot{\gamma} > 400 \text{ s}^{-1}$. Ze względu na wysoce nieliniową charakterystykę lepkości, w niniejszym rozdziale lepkość przy bardzo niskich szybkościach ścinania odpowiadającym np. rozplywaniu grawitacyjnemu czy opadaniu cząstek fazy przewodzącej jest określana jako lepkość quasi-statyczna.

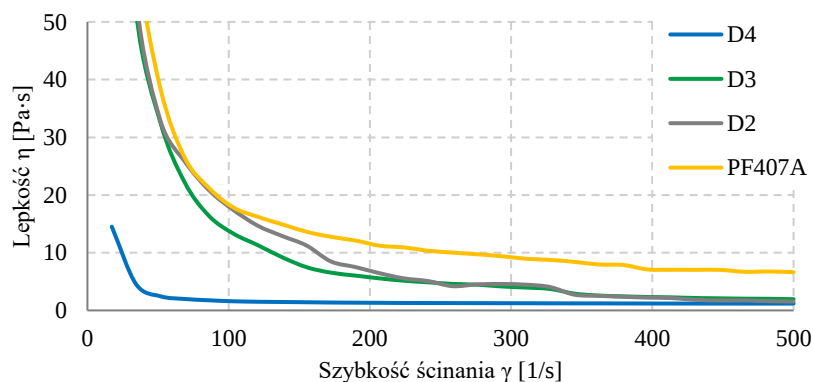
Poza wpływem na proces sitodruku, lepkość heterofazowej pasty zawierającej cząstki przewodzące wpływa na mobilność fazy przewodzącej wewnątrz pasty zanim zajdzie jej zastygnięcie. Jak wykazał S. Rwei wraz z zespołem lepkość kompozytu polimerowo-węglowego podczas zastygania jest kluczowa dla jakości dyspersji CB w otrzymanej warstwie [366]. W przypadku zawiesiny CB w osnowie polimerowej o niskiej lepkości cząsteczki fazy przewodzącej mogą ulegać reaglomeracji w zwartą sieć, skutkując kilkukrotnie niższym progiem perkolacji od teoretycznego progu dla homogenicznego rozkładu cząstek [366,393]. Ten mechanizm potwierdzają również inne doniesienia literaturowe dotyczące suszonego CB w polimerowych osnowach, wskazujące na rolę reologii nośnika jak i dyspersantów. [394–397].

Dostosowanie reologii pasty rozpoczęto od przygotowania serii kompozytów na podstawie uprzednio wyselekcjonowanego nośnika B (rozdział 5.2.2, tab. 26). Opracowano kompozycje D1, D2, D3 i D4, zawierające odpowiednio 7,5%, 6%, 6,5%, oraz 3% wag. CB, których skład przedstawiono w tabeli 27. W przypadku kompozytów D1-3 jako fazę przewodzącą zastosowano sadzę techniczną bez dyspersantu, natomiast w przypadku D4 zastosowano CB spreparowaną zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 5.2.1. Po wymieszaniu nośnika pasty z sadzą techniczną, zawiesinę poddano homogenizacji na odśrodkowym mieszadle planetarnym, po czym wykonano testy druku.

Tab. 27. Udział wagowy nośnika, napelniacza i surfaktantu w kompozycjach D1-4.

	TPU	DMF	OKB	Nośnik B (sumarycznie)	Sadza techniczna (CB)	Dyspersant (SDS)
D1	13,88%	55,50%	23,13%	92,50%	7,50%	-
D2	14,10%	56,40%	23,50%	94,00%	6,00%	-
D3	14,03%	56,10%	23,38%	93,50%	6,50%	-
D4	14,53%	58,13%	24,22%	96,88%	3,00%	0,12%

Podobnie jak kompozyty z badań wstępnych, pasty D1-3 były trudne do sitodruku ze względu na wysokie napelnienie fazą węglową. Konsystencja pasty D1, zawierającej 7,5%_{m/m} CB, uniemożliwiała przecięnięcie przez sito w procesie sitodruku, dlatego została wykluczona z dalszej analizy. Warstwy wykonane pastami D2 i D3 wykazywały znaczną kruchość i pękały podobnie jak kompozyty przedstawione w badaniach wstępnych (rozdział 5.1.5). Kompozyt D4, o znacznie niższej zawartości fazy przewodzącej, wykazywał natomiast zbyt niską lepkość quasi-statyczną, aby przeprowadzić proces druku – po rozprowadzeniu na sicie samoistnie przepływał grawitacyjnie na drugą stronę siatki. Pomimo obecności surfaktantu w paście D4, obrazowanie mikroskopowe ukazywało istnienie licznych aglomeratów fazy przewodzącej. Celem oceny reologii przeprowadzono pomiar lepkości past D2, D3 i D4, których charakterystyki porównano z komercyjną pastą węglową (PF407A) na rys. 57. Pomiar wykonano przy użyciu reometru Brookfield R/S-CPS+ w trybie rotacyjnym, wykorzystując układ pomiarowy typu stożek-płytki.

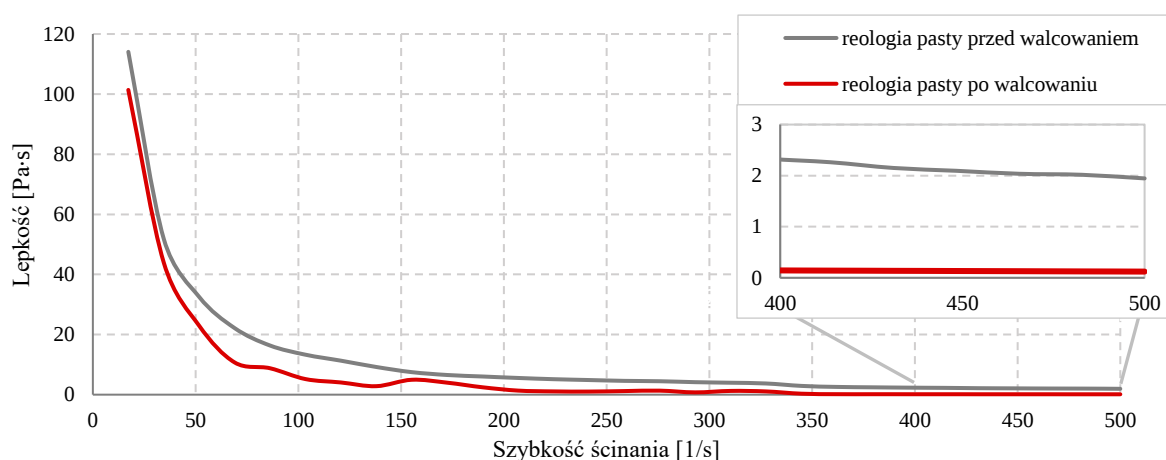


Rys. 57. Charakterystyka lepkości past D2, D3, D4 oraz komercyjnej pasty węglowej PF407A.

Pasty wykazywały rozrzedzanie ścinaniem oraz odpowiednio niską lepkość dla szybkości ścinania $\gamma > 400 \text{ s}^{-1}$. Porównując jednak kompozyty D2-4 z komercyjną pastą węglową zauważono, że pomiary reologii nie odzwierciedlały ich jakości w procesie sitodruku. Kompozycje D2 i D3 charakteryzowały się bliższą pożądanej krzywą lepkości, lecz pasta PF407 wykazywała znacznie wyższą zdolność do tworzenia jednorodnych warstw oraz lepszą jakość odwzorowania szablonu. Jak opisali C. Yüce i N. Willenbacher [268] w przypadku past do sitodruku o wysokim napelnieniu cząstkami stałymi, w szczególności o dużej średnicy, testy

reometryczne mogą niemiernie odwzorowywać faktyczną lepkość pasty ze względu na znaczną skalę poślizgu na styku z płytką reometru i wypływ odśrodkowy. Ponadto pomiar lepkościomierzem obrotowym nie charakteryzuje zjawisk takich jak kompresja, lawinowanie, poślizg i tiksotropia past, które pełnią dużą rolę w procesie sitodruku [268]. Biorąc to pod uwagę, do oceny kompozytów, przedkładano próby druku ponad pomiary reometryczne.

Pastę D4 poddano procesom mającym na celu rozbitcie potencjalnie występujących aglomeratów, zapewnienie wysokiej homogeniczności, a także zwiększenie gęstości pasty i jej lepkości quasi-statycznej. Po opisanym procesie mieszania z nośnikiem B, kompozyt D4 poddano sonikacji ultradźwiękowej w 2 cyklach po 30 s, przy sonotrodzie zanurzonej w kompozycie. Następnie, celem zwiększenia gęstości pasty, przeprowadzono proces odparowania rozpuszczalnika w ilości stanowiącej 25% masy całkowitej mieszaniny. Pastę umieszczono w otwartej zlewce pod wyciągiem i poddano nieustannemu mieszaniu na mieszadle magnetycznym. W trakcie tego procesu materiał był utrzymywany w temperaturze 80°C regulowanej za pośrednictwem zanurzonej w paście termopary. Odparowanie części rozpuszczalników dopiero po wymieszaniu z fazą funkcjonalną pozwala na efektywniejszą dyspersję cząstek napelnacza poprzez interakcje między DMF i surfaktantem SDS, a ponadto ułatwia mechaniczną homogenizację pasty dzięki jej niższej gęstości początkowej. Po odparowaniu przeprowadzono walcowanie pasty na trójwalcalce, przy szczelinach między wałkami z węgla krzemu ustawionymi na 15 i 5 μm . Proces walcowania jest czasochłonny i obarczony stratami materiału, jednak ma istotny wpływ na rozbitcie aglomeratów fazy węglowej [398] i uzyskanie pożądanej reologii pasty [266,399,400]. Jak przedstawiono na przykładzie pasty D3 (rys. 58), dzięki walcowaniu, lepkość kompozytu może obniżyć się blisko 10-krotnie w zakresie szybkości ścinania występujących przy ruchu rakli.

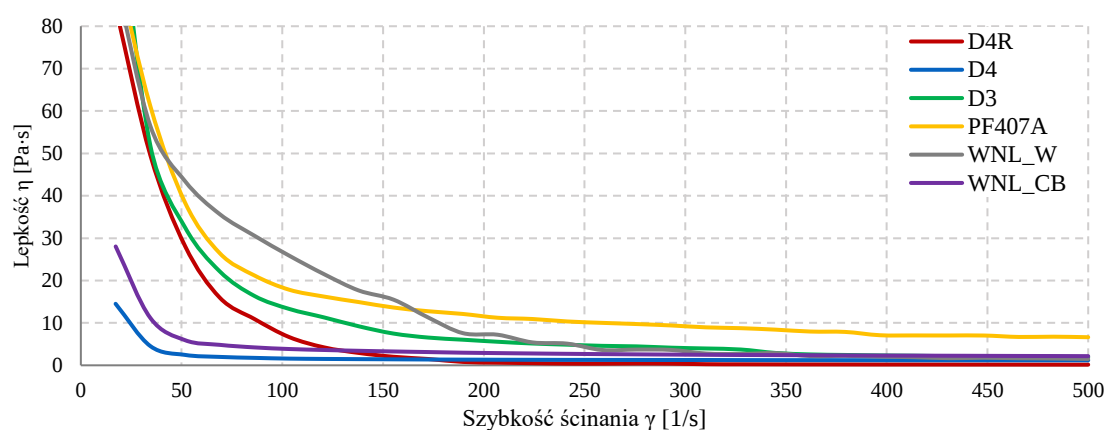


Rys. 58. Wpływ walcowania na reologię pasty na przykładzie pasty D3.

Każdorazowo, bezpośrednio przed procesem druku pasta była homogenizowana z użyciem odśrodkowego mieszalnika planetarnego. W oparciu o kalkulacje stosunku odparowanych DMF i OKB (rozdział 5.2.2), ostateczny skład przygotowanej w opisanej procedurze pasty piezorezystywnej D4R przedstawiono w tabeli 28. Na rys. 59 porównano charakterystyki lepkości D4R z opisanymi w rozdziale 5.1.3 kompozytami o osnowie winylowej oraz komercyjną pastą węglową PF-407A.

Tab. 28. Udział wagowy składowych pasty piezorezystywnej D4R.

Pasta D4R					
TPU	DMF	OKB	Nośnik C (sumarycznie)	CB	Dyspersant
19,38%	44,60%	31,86%	95,84%	4,00%	0,16%



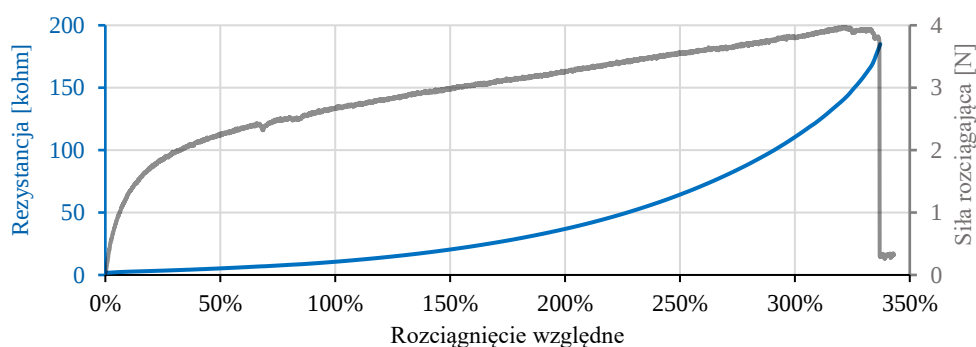
Rys. 59. Lepkość past o osnowie TPU (D3, D4, D4R), past o osnowie winylowej (WNL_W, WNL_CB) oraz komercyjnej pasty PF407A.

Opracowana pasta piezorezystywna D4R charakteryzowała się znakomitą do sitodruku konsystencją, co potwierdziły testy druku. W badaniach reometrycznych wykazywała się lepkością powyżej 60 Pa·s dla szybkości ścinania $<30 \text{ s}^{-1}$ oraz lepkością na poziomie 0,19-0,15 Pa·s dla γ z zakresu 400-500 s^{-1} , w związku z czym spełniał kryteria postawione w rozdziale 5.1. Przygotowana pasta kompozytowa charakteryzowała się jednorodną konsystencją, połyskliwą powierzchnią i głęboką, intensywnie czarną barwą (rys. 60).



Rys. 60. Zdjęcie opracowanej pasty D4R.

Sprawdzenie parametrów mechanicznych i piezorezystywnych warstw, wykonanych z użyciem pasty D4R na opaskach stabilizujących, wymaga opracowania technologii integracji nadruku z materiałem opaski, czemu poświęcono kolejne rozdziały pracy 5.2.4 i 5.4. Ponadto niezbędne jest dostosowanie parametrów procesu sitodruku celem zapewnienia wysokiej powtarzalności procesu i odpowiedniej morfologii warstw co opisano w rozdziałach 5.3 i 6. Przed przeprowadzeniem ww. badań wykonano testy mające na celu wstępną ocenę elastyczności warstw wykonanych z pomocą przygotowanej pasty D4R. Już kompozyt TPU opracowany w badaniach wstępnych wytrzymywał maksymalne rozciągnięcia na jakie pozwala podłoże w postaci dzianiny bawełnianej (rozdział 5.1.5). Po zerwaniu materiału tekstylnego lub folii na których znajduje się warstwa kompozytowa, pozostały w szczękach substrat powraca sprężysto do niższej długości tym samym powodując przerwanie ścieżki piezorezystywnej w miejscu zerwania folii/dzianiny. Wówczas zachowanie spójności warstwy kompozytowej jest podyktowane wytrzymałością na rozciąganie materiału podłoża i nie dostarcza informacji nt. elastyczności samego kompozytu. Aby sprawdzić jego parametry mechaniczne wykonano zatem nadruki pastą D4R na folię PET-TT, które po procesie suszenia przeniesiono termotransferem na folię PVA (poli(alkohol winylowy)). Pozwala to na rozpuszczenie materiału, na którym znajduje się warstwa kompozytowa pod strumieniem bieżącej wody i w efekcie uzyskanie samodzielnych ścieżek TPU/CB. Próby rozciągania przygotowanych ścieżek przeprowadzono przy równoczesnym pomiarze rezystancji oraz nagrywaniu wideo, aby uchwycić utratę przewodności, a także ocenić sposób propagacji naprężeń i odkształcenie zrywające. Na rys. 61 przedstawiono przebieg siły i rezystancji w funkcji rozciągnięcia względnego ścieżki o szerokości 5,02 mm i grubości 108,31 μm (zmierzonej profilometrią stykową).

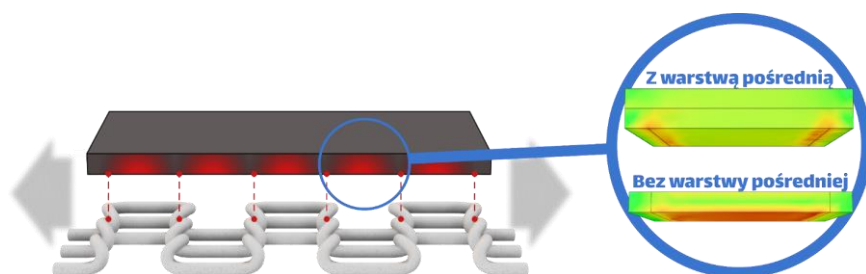


Rys. 61. Przebieg rezystancji i siły podczas rozciągania (1 mm/s) kompozytowej warstwy TPU/CB wykonanej sitodrukiem pastą D4R. Początkowa odległość między szczękami zrywarki wynosiła 30 mm, przy czym pomiar odkształcenia rozpoczynał się w momencie przekroczenia siły rozciągającej powyżej 0,1 N.

Nagranie warstwy kompozytowej podczas rozciągania pokazywało równomierne, izotropowe rozciąganie materiału i nie zaobserwowano formowania pęknięć struktury przed odkształceniem $\epsilon=185\%$. Co istotne materiał utrzymywał przewodność elektryczną aż do jego zerwania przy $\epsilon=336,9\%$. Pozwoliło to na ocenę, że opracowany materiał będzie jest dostatecznie elastyczny, aby nie ulec zerwaniu na opasce stabilizującej – w trakcie zginania materiał okalający powierzchnię rzepki rozciąga się do ok. 26%, natomiast rozciągnięcie zrywające tą części dzianiny zmierzono zrywarką na wartość ok. 110%. Następnie warstwę TPU/CB poddano testom pełzania przeprowadzonym w sposób analogiczny badań kompozytów na bazie żywic wynylowych (rozdz. 5.1.3). Nie zaobserwowano zjawiska pełzania i po zakończeniu okresu 5 min rozciągnięcia $\epsilon=30\%$ materiał powrócił do swojej pierwotnej długości.

5.2.4. Przygotowanie kompatybilnej pasty dielektrycznej

Jak wykazano w rozdziale 5.1.2, wystąpienie warstwy pośredniej między warstwą sensoryczną a materiałem tekstylnym pozwala na kompensowanie nierównomiernego rozkładu naprężeń przy rozciąganiu, umożliwiając w efekcie wyższe rozciągnięcie bez utraty kontaktów w ścieżce. Warstwa sensoryczna charakteryzuje się wysoką zawartością fazy funkcjonalnej, aby umożliwić przepływ prądu elektrycznego i pomiar piezorezystywny. Wykazano, że warstwa plastizolowa poprawiała adhezję nadruku do tekstyliów w procesie termotransferu (rozdział 5.1.3), a także rozszerzała zakres pracy rozciągnięć warstwy sensorycznej (5.1.2). Wysoka elastyczność i dobra adhezja do dzianiny są łatwiejsze do uzyskania w dedykowanym do tego kompozycie niż w paście piezorezystywnej, ze względu na brak wymogu obecności fazy przewodzącej. Dodatkowo, jak przedstawiono schematycznie na rys. 62, warstwa pośrednia może stanowić bufor lokalnych naprężeń doświadczanych przez nadruk na styku z dzianiną, które są wyższe aniżeli wynikałoby z globalnego odkształcenia materiału. Minimalizacja koncentracji naprężeń może zredukować liczbę potencjalnych pęknięć struktury w trakcie cyklicznych rozciągnięć, poprawiając przy tym powtarzalność odpowiedzi rezystancyjnej. Ostatecznie, wspomniany kompozyt może stanowić warstwę dielektryczną do izolacji odsłoniętych części obwodu elektrycznego.



Rys. 62. Wizualizacja naprężeń warstwy na rozciągany podłożu tekstylnym (dżianinie) oraz wpływ warstwy pośredniej między warstwą węglową a dżianiną na rozkład naprężeń.

Jak wykazano w poprzednich badaniach (rozdział 5.1.2-5.1.3), dedykowany do termotransferu plastizol nie wykazuje dostatecznej elastyczności do aplikacji przy rozciąganiach do 30%. Przygotowano zatem autorski kompozyt dielektryczny, oparty na opracowanym uprzednio nośniku A (rozdział 5.2.2). Jak wiadomo z badań wstępnych, TPU wykazuje dostateczną adhezję do tekstyliów poliestrowych podczas termotransferu, a wykorzystanie tego samego polimeru osnowy zapewni wysoką kompatybilność z warstwami piezorezystywnymi nakładanymi na warstwę dielektryczną. Sam nośnik wykazywał jednak niedostateczną lepkość do zastosowania jako samodzielna pasta drukarska. Ponadto warstwy wykonane z użyciem mieszanki TPU/DMF/OKB były praktycznie bezbarwne, co utrudniało proces pozycjonowania wizyjnego kolejnych warstw na sitodrukarce półautomatycznej. Te problemy rozwiązano poprzez dodanie do mieszaniny błękitnego pigmentu (1% zaw. wag.) i surfaktantu SDS stanowiącego 6% masy pigmentu. Proces mieszania i sonikacji przebiegał analogicznie do procesu przygotowania pasty węglowej (rozdział 5.2.3). Skład przygotowanej pasty dielektrycznej, oznaczanej dalej notacją DIEL, przedstawiono w tabeli 29.

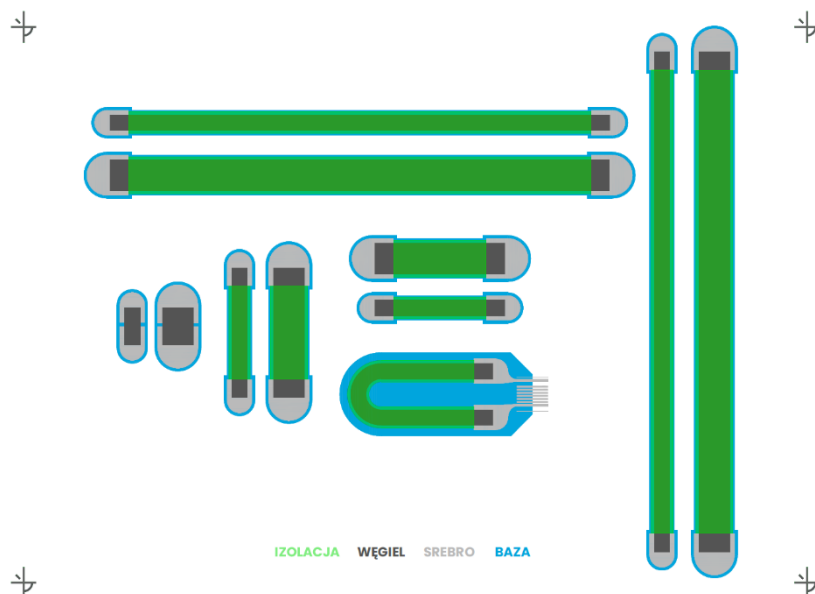
Tab. 29. Udział wagowy składowych pasty dielektrycznej kompatybilnej do pasty piezorezystywnej.

Pasta DIEL					
TPU	DMF	OKB	Nośnik A (sumarycznie)	Pigment	Dyspersant
20,78%	47,34%	30,82%	98,97%	1,00%	0,06%

5.3. Parametry sitodruku i struktura warstwowa sensora

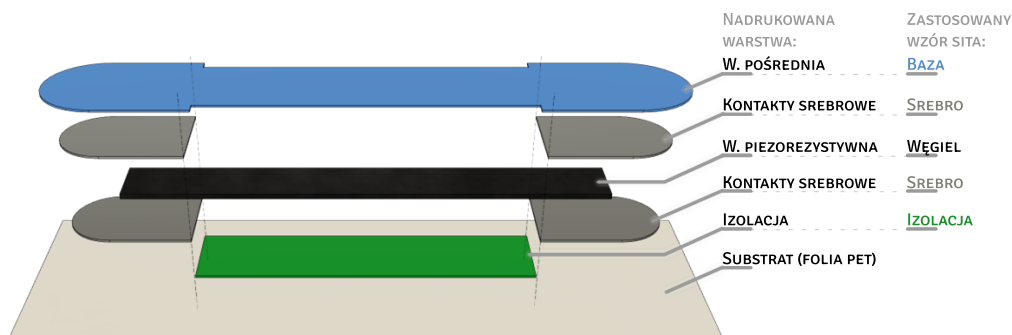
Do charakteryzacji mechanicznej i elektrycznej warstw kompozytowych przygotowano projekt sita przedstawiony na rys. 63. Projekt zawierał ścieżki węglowe o szerokości 5 i 10 mm rozłożone pomiędzy polami srebrowymi odległymi o 30 i 150 mm. Ścieżki zostały ustawione w dwóch orientacjach, aby sprawdzić czy kierunek druku wpływa na parametry elektryczne lub jakość warstw. Najkrótsze ścieżki znajdujące się na sąsiadujących ze sobą kontaktach srebrowych wykonano, aby ocenić i – jeśli to konieczne – skompensować wpływ rezystancji

pól kontaktowych na wykonywane pomiary. W projekcie zawarto również ścieżkę U-kształtną stanowiącą układ do prototypu sensora. Proces sitodruku sensora był zorientowany na późniejszy termotransfer warstw – upraszcza to nadruk wielowarstwowych struktur i niweluje wpływ nierówności substratu tekstylnego przy nakładaniu pasty.



Rys. 63. Projekt wzoru do sitodruku kompozytów piezorezystywnych do oceny parametrów elektrycznych. Każdy z czterech kolorów warstw koreluje z odrębnym sitem zastosowanym do nadruku danego wzoru: „izolacja”, „węgiel”, „srebro” lub „baza”.

Warstwy projektu odpowiadały wzorom czterech sit do nadruku dielektrycznej warstwy pośredniej, izolacji elektrycznej, kontaktów srebrowych oraz piezorezystywnej warstwy węglowej. Na przykładzie pojedynczej ścieżki, na rys. 64 przedstawiono strukturę nadruków z wyszczególnieniem kolejności warstw nakładanych na folię termotransferową. Warstwa piezorezystywna, nadrukowywana przez sito o wzorze „węgiel”, może być nałożona kilkakrotnie, umożliwiając kontrolę grubości warstwy sensorycznej.

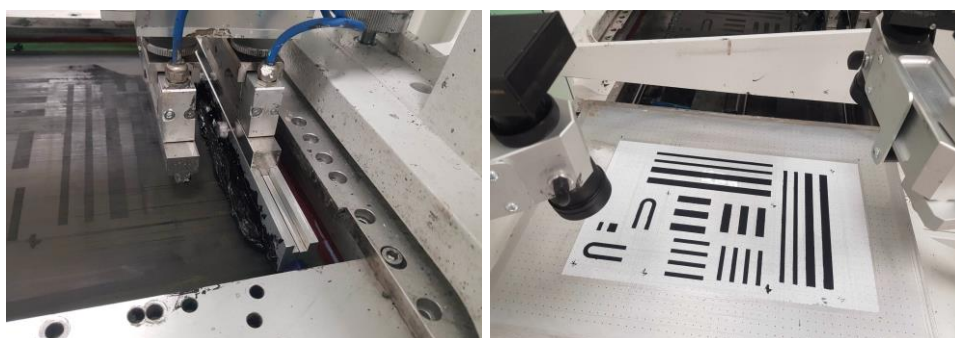


Rys. 64. Struktura warstwowa nadruków z korelującymi wzorami sit.

Warstwa pośrednia, pokrywająca nadruk celem poprawy termotransferu, była drukowana dopiero po wykonaniu pomiarów rezystancji na folii. Po wykonaniu termotransferu kolejność

warstw ulegała odwróceniu i kontakty srebrowe były odsłonięte, umożliwiając przyłożenie sond multimetru. Warstwa piezorezystywna była sitodrukowana opracowaną pastą kompozytową D4R poprzez sito o gęstości 43T o wzorze „węgiel”. Wzory „baza” i „izolacja” nadrukowano pastą dielektryczną DIEL opracowaną w rozdziale 5.2.4, z użyciem siatki o gęstości 77T. Kontakty elektryczne i wyprowadzenia układu wykonano komercyjną pastą LOCTITE EDAG 725A nakładaną przez siatkę 77T ze wzorem „srebro”.

Kluczowym aspektem w prowadzonych badaniach jest zapewnienie powtarzalności procesu druku. W przypadku wielowarstwowych nadruków pastą D4R niezbędne jest zapewnienie wysokiej dokładności pozycjonowania, aby zachować wymiary gabarytowe osadzonej we wszystkich warstwach powłoki piezorezystywnej. W tym celu, w projekcie wszystkich wzorów sit (rys. 63) zawarto w rogach krzyżowe markery, służące do wzajemnego pozycjonowania kolejno drukowanych warstw, za pośrednictwem układu wizyjnego (rys. 65). Umożliwiało to osiągnięcie powtarzalności pozycjonowania nadruków na stole roboczym $<0,1$ mm, co pozwoliło zminimalizować wpływ rozrzutu wymiarów ścieżek podczas dalszej charakteryzacji.



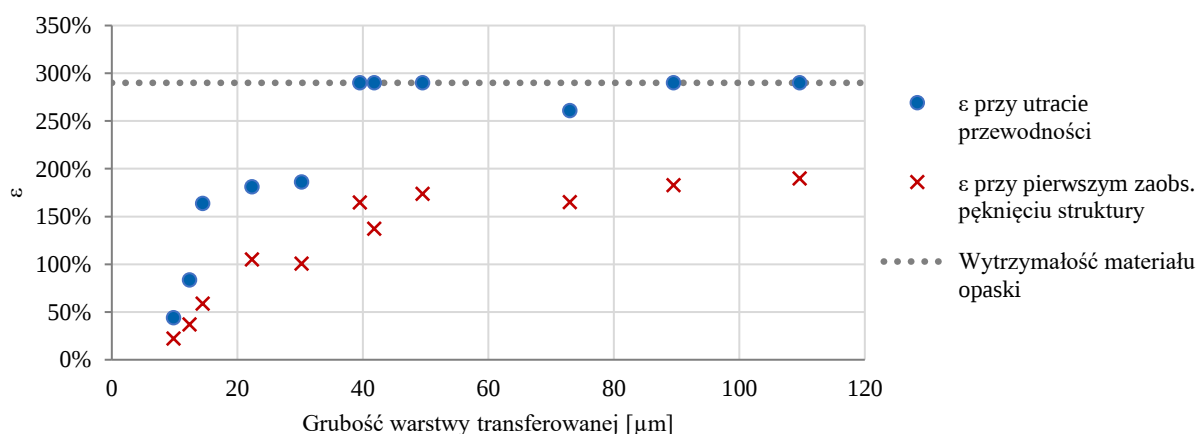
Rys. 65. Widok sita przy nadruku warstwy węglowej (lewo); pozycjonowanie substratu systemem wizyjnym (pravo).

Celem zachowania powtarzalności procesu wytwarzania, wszystkie nadruki wykonane zostały przez jednego operatora, z użyciem sitodrukarki półautomatycznej, przy stałych parametrach technologicznych. Dobrane na podstawie reologii past oraz badań wstępnych parametry druku przedstawiono w tabeli 30.

Tab. 30. Parametry technologiczne podczas druku struktur sensorycznych.

Pasta	Szczelina sito-substrat [mm]	Docisk rakli [kg]	Prędkość rakli [mm/s]	Interwał pre-print [s]	Interwał snap-off [s]	Interwał post-print [s]
D4R	1,5	15	50	0,5	2	0,5
DIEL	1,5	15	150	0,2	0,2	0,2
EDAG 725A	1,5	15	150	0,2	0,2	0,2

Na skutek anizotropowego rozciągania przylegającej dzianiny, warstwa sensoryczna doświadcza znacznych naprężeń lokalnych jak opisano w rozdziałach 5.1 i 5.2.4. Częściową mitygację naprężeń na styku z materiałem tekstylnym zapewnia pośrednia warstwa dielektryczna, jednak do zachowania spójności struktury istotna jest również całkowita grubość transferowanej warstwy. Przeprowadzono próby termotransferu wykonanych nadruków na opaskę stabilizującą, celem sprawdzenia wytrzymałości mechanicznej kompozytu na powierzchni dzianiny. W testach użyto warstwy kompozytowe o różnych grubościach – od 9,81 μm do 109,59 μm – zmierzonych profilometrią stykową przed procesem transferu. Równocześnie przy rozciąganiu prowadzony był pomiar rezystancji próbki oraz nagrywanie wideo – służyły one do wyznaczenia odkształcenia powodującego utratę przewodności oraz wystąpienie pęknięć w warstwie kompozytowej. Punkt odkształcenia odpowiadający obserwowanym na nagraniu kamery naruszeniu próbki jest oceną subiektywną, jednak pozwala oszacować granicę odwracalnych odkształceń materiału. Jak wykazały pomiary na zrywance, dzianina opaski stabilizującej okalająca powierzchnię rzepki ulegała zerwaniu przy rozciągnięciu ok. 110%, dlatego warstwy piezorezystywne transferowano na najbardziej elastyczny fragment opaski stabilizującej o ε_{max} ok. 290%. Warstwy piezorezystywne o grubości 39,49, 41,80, 49,48, 89,51 i 109,59 μm uległy zerwaniu dopiero po przerwaniu materiału tekstylnego, dlatego ich przedstawioną na rys. 66 granicę utraty przewodności ustalono na wartość 290%.



Rys. 66. Testy zrywania ścieżek piezorezystywnych przeniesionych termotransferem na powierzchnię opaski stabilizującej. Ścieżki o szerokości 10 mm znajdujące się na dzianinie o szerokości 27 mm, rozciągano z prędkością 1 mm/s. Początkowa odległość między szczękami zrywarki wynosiła 42 mm jednak pomiar odkształcenia rozpoczął się w momencie przekroczenia progu siły rozciągającej powyżej 0,1 N.

Wykonane badanie pokazało wyraźny wpływ grubości transferowanej na jej elastyczność. Warstwa o wyższym przekroju poprzecznym posiada wyższą wytrzymałość

mechaniczną, jednak nie wyjaśnia to różnicy w wartości odkształcenia zrywającego. Jedno z proponowanych wyjaśnień opiera się na różnicy stosunku pola powierzchni do objętości w warstwach o różnej grubości. Podejrzewa się, że większość defektów struktury warstw sitodrukowanych powstaje w pobliżu powierzchni zewnętrznej na skutek nakładania przez sito lub suszenia. W efekcie warstwy o wyższej grubości będą zawierały mniej defektów względem całkowitej objętości struktury. Drugie z proponowanych wyjaśnień opiera się na wytrzymałości mechanicznej i nierównomiernej adhezji warstwy do anizotropowej powierzchni dzianiny. Materiał tekstylny, jak zobrazowano na rys. 45 (rozdz. 5.1.5), zawiera mikrogeometryczne doliny sięgające 0,4 mm, co wynika z włókninowej struktury materiału. Termotransferowana na dzianinę warstwa kompozytowa będzie wykazywać wyższą adhezję do włókien stanowiących piki makrogeometrii, aniżeli do powierzchni w okolicy dolin. Podejrzewa się, że podczas rozciągania próbki warstwa transferowana ulega częściowemu oderwaniu od dzianiny w lokalnych obszarach niższej adhezji, pozostając przy tym nadal przyklejona do wzniesień włókien (rys. 62, rozdz. 5.2.4). Skutkuje to rozłożeniem lokalnych maksimów odkształceń pochodzących od dzianiny na większą powierzchnię warstwy piezorezystywnej, co w efekcie zmniejsza lokalne naprężenia struktury. Proces częściowego odrywania od substratu dzianinowego zajdzie w wyższym stopniu dla warstw o wyższej grubości ze względu na wyższą siłę niezbędną do ich rozciągnięcia. Ponadto we wstępnych próbach zauważono, że wyższa grubość warstwy zapewnia wyższą powtarzalność rezystywności warstwy i wyższą dynamikę odpowiedzi rezystancyjnej podczas cyklu rozciągania i relaksacji.

Istnieją sposoby na modyfikacje grubości warstwy poprzez dostosowanie sposobu wykonania sitodruku. Jednym z nich jest modyfikacja prześwitu oczek i grubości włókien sita. Ilość przechodzącej przez sito pasty może być obliczona na podstawie wzoru: [264]

$$TIV = 2D_s - \frac{\pi}{2} \cdot D^2 \cdot TPM \sqrt{1 + TPM^2 \cdot D_s^2} \quad (12)$$

gdzie:

TIV – *Theoretical Ink Volume* wyrażona w μm lub cm^3/m^2 , równoważna ilorazowi przechodzącej przez sito objętości pasty przez powierzchnię nadruku,

TPM – gęstość splotu siatki wyrażona w liczbie włókien na $1 \mu\text{m}$ [$1/\mu\text{m}$],

D – średnica włókna siatki [μm],

D_s – średnica włókna siatki skompresowanego na splocie włókien [μm].

Do precyzyjnego obliczenia grubości warstw zalecany jest pomiar średnicy *D_s* skompresowanego włókna dla danego sita. Wartość $2D_s$ w przedstawionym wzorze (12)

odpowiada grubości siatki. W przypadku siatek poliestrowych, grubość siatki stanowi średnio 1,64 średnicy włókien [392], stąd przyjęto średnicę skompresowanego włókna D_s równe $0,82D$. Wartość TPM (ang. *Threads Per Micron*) może być obliczona z gęstości siatki T , odpowiadającej liczbie włókien na centymetr splotu. Estymuje się, że ok. 30% objętości pasty pozostaje na sicie po oderwaniu od substratu [264], stąd grubość osadzonej sitodrukiem warstwy można oszacować formułą:

$$G = 1,148D - \pi D^2 T \cdot \sqrt{1,225 \cdot 10^{-9} + 8,2369 D^2 T^2 \cdot 10^{-18}} \quad (13)$$

gdzie:

G – szacowana grubość osadzonej na substrat warstwy [μm],

D – średnica włókna siatki wyrażona w μm ,

T – gęstość siatki odpowiadająca liczbie włókien na centymetr splotu.

Gęstość siatki jest powiązana ze średnicą stosowanego w niej włókna – siatki o rzadszym splocie zwykle złożone są z większych włókien i vice versa. W wypadku zastosowanych sit o deklarowanych przez dostawcę gęstościach siatek 43T, 77T i 150T, zmierzone mikroskopowo średnice włókien poliestrowych stanowiły odpowiednio 81 μm , 58 μm i 32 μm . Oszacowana dla nich grubość osadzonej warstwy (na podstawie wzoru (13)) wynosiła 60,7 μm dla siatki 43T, 36,3 μm dla 77T i 18,6 μm dla siatki 150T. Powyższy prosty model teoretyczny nie bierze pod uwagę parametrów takich jak reologia pasty, kąt natarcia rakli ani prędkości druku, które również wpływają na grubość osadzonej warstwy [392,401–403]. Do dokładnej oceny grubości warstwy są zatem niezbędne fizyczne pomiary grubości, niemniej przygotowane oszacowania wykazały duże znaczenie właściwego doboru sita. Do nadruku warstwy piezorezystywnej wskazane jest zastosowanie siatki o niskiej gęstości i grubych włóknach, skutkujące nadrukiem warstw o wyższej grubości, co z kolei korzystnie wpłynie na funkcjonowanie sensora (jak uzasadniono w rozdziałach 5.1.5 i 5.2.4). Z drugiej strony, siatki o niskiej gęstości limitują rozdzielczość nadruku i pogarszają jakość odwzorowania szablonu. Na podstawie prób nadruku oceniono, że siatka 43T jest limitem jakości odwzorowania szablonu podczas nadruku. Z tych względów do wytworzenia sita „węgiel” zastosowano siatkę 43T, natomiast pozostałe wzory naświetlono na siatkę o gęstości 77T.

W trakcie procesu suszenia zachodzi odparowanie rozpuszczalnika, skutkujące zmniejszeniem objętości i tym samym grubości powłoki. Aby oszacować grubość warstwy piezorezystywnej, obliczono zawartość objętościową składowych pasty D4R przedstawioną w tabeli 31.

Tab. 31. Udział wagowy i objętościowy składowych pasty piezorezystywnej D4R.

	TPU	DMF	OKB	CB	SDS
Zawartość wagowa	19,38%	44,60%	31,86%	4,00%	0,16%
Gęstość [g/cm ³]	1,15 [404]	0,95 [378]	0,97 [379]	2,02 [405]	0,79 [406]
Udział objętości	17,05%	47,50%	33,23%	2,00%	0,20%

Jak przedstawiono w tabeli 28, cząstki stałe pasty (TPU, CB, SDS) stanowią 19,26% zawartości objętościowej pasty. Zakładając zatem całkowite odparowanie rozpuszczalników przy pominięciu zmian szerokości ścieżki podczas suszenia, można spodziewać się ok. pięciokrotnego spadku grubości wysuszonego kompozytu względem grubości osadzonej warstwy. Uwzględniając obliczoną wcześniej dla siatki 43T wartość TIV (60,7 μm), szacowana grubość warstwy piezorezystywnej po wysuszeniu to 11,7 μm . Ze względu na wspomniany uprzednio szereg zmiennych nieuwzględnionych w stosowanym modelu matematycznym podana wartość jest estymacją – wymaga weryfikacji empirycznej, która stanowiła przedmiot rozdziału 6.1. Poza zmianami sita, grubość warstwy można również zwiększać wykonaniem kolejnego nadruku na poprzednio wysuszoną warstwę. Dlatego do charakteryzacji warstw piezorezystywnych (rozdział 6) wykonano zarówno pojedyncze warstwy kompozytowe, jak i powłoki o dwóch, trzech, czterech i pięciu nadrukowanych na sobie warstwach.

5.4. Integracja z podłożem tekstylnym i wyprowadzenia elektryczne

Próbki przeznaczone do termotransferu ścieżek i charakteryzacji piezorezystywnej wykonywane były na substracie PET-TT. Pierwszy etap stanowił nadruk warstwy opracowanym kompozytem dielektrycznym (rozdział 5.2.3) zgodnie ze schematem przedstawionym na rysunku rys. 64 (rozdział 5.3). Umożliwiało to poprawę adhezji do materiału tekstylnego i skuteczne przeprowadzenie transferu z folii. Proces termotransferu składał się z ułożenia PET-TT z nadrukiem na materiał tekstylny, sprasowania ich w prasie w podwyższonej temperaturze, a następnie oderwania folii transferowej po ostygnięciu próbki. Na rys. 67 przedstawiono przykładowy transfer ścieżki z kompozytu D4R na podłoże dzianinowe opaski stabilizującej. Do testów termotransferu, jak i dalszych badań (rozdz. 6 i 7) wykorzystano opaski stabilizujące SP-167K (Special Protectors Co., Tajwan), o deklarowanym składzie: 12% jedwab, 38% poliester, 23% guma elastyczna, 21% nylon, 6% spandex. Zewnętrzną powierzchnię, na którą przeprowadzano transfer ścieżek, składała się z włókien poliestrowych w formie dzianiny.



Rys. 67. Transfer ścieżki piezorezystywnej z folii transferowej na materiał dzianiny.

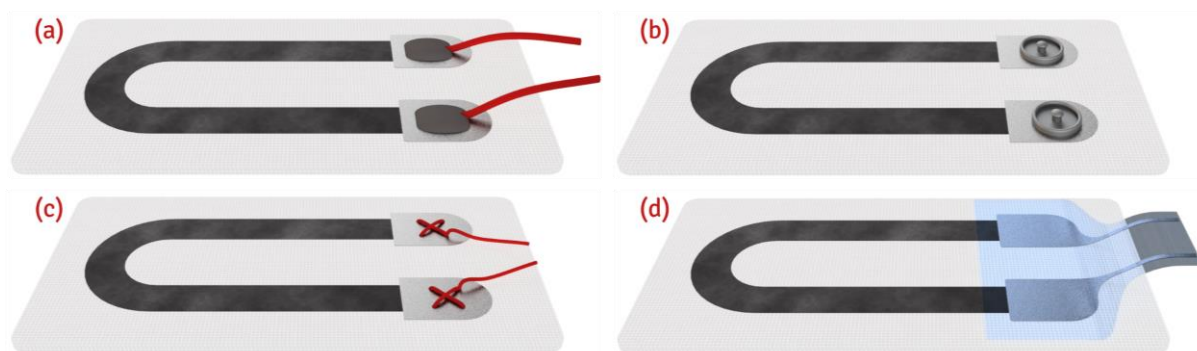
W trakcie badań zauważono, że zbyt wysoka temperatura prasy termotransferowej powoduje degradację polimeru osnowy, co przekłada się na zmniejszenie jego elastyczności i występowanie zerwań ścieżek przy rozciągnięciach znacznie niższych od wymaganych 30%. Z drugiej strony, w zbyt niskiej temperaturze TPU nie ulega uplastycznieniu i adhezja do materiału tekstylnego nie jest dostateczna, aby przeprowadzić proces transferu. Aby dobrać odpowiednie parametry procesu przeprowadzono testy termotransferu dla temperatur z zakresu 130 do 200°C i czasu nagrzewania 10 – 60 sekund (tabela 32). Substrat, na który przeprowadzano termotransfer, stanowiły fragmenty dzianiny opaski stabilizującej, uprzednio sprasowane w prasie (150°C, 50 s). Przerwanie transferowanej warstwy oceniano przy rozciągnięciu 30% z wykorzystaniem maszyny wytrzymałościowej.

Tab. 32. Ocena termotransferu dla różnych parametrów procesu. Symbol „X” oznacza brak transferu lub tylko częściową adhezję do materiału tekstylnego; „-/-” oznacza zerwanie warstwy przetransferowanej przy rozciągnięciu o 30%; „✓” oznacza prawidłowy termotransfer bez zaobserwowanej degradacji mechanicznej warstwy.

		Temperatura [°C]							
		130	140	150	160	170	180	190	200
Czas nagrzewania [s]	10	X	X	X	X	X	X	X	X
	20	X	X	X	X	X	X	-/-	-/-
	30	X	X	X	✓	✓	✓	-/-	-/-
	40	X	X	X	✓	✓	-/-	-/-	-/-
	50	X	X	X	✓	✓	-/-	-/-	-/-
	60	X	✓	✓	✓	-/-	-/-	-/-	-/-

Obrane na podstawie testów parametry temperatury i czasu termotransferu to odpowiednio 160°C i 40 sekund. Z ich wykorzystaniem przeprowadzono proces transferu wobec wszystkich kolejnych próbek w prowadzonych badaniach. Po transferze na materiał tekstylny, odsłonięte srebrowe pola kontaktowe stanowiły obszar styku dla sond multimetru oraz miejsce zacisków stanowiska badań piezorezystywnych. Do zastosowania w prototypie sensora rozciągnięcia, niezbędne jest jednak zapewnienie wyprowadzeń elektrycznych do

układu przetwarzania danych lub komunikacji. W doniesieniach literaturowych najczęściej stosowane metody połączenia układu tekstronicznego z konwencjonalną płytką drukowaną opierają się na przyklejeniu przewodów pastą srebrową (rys. 68a) [84,152,168] lub wszyciu nici metalicznej (rys. 68 c) [407]. W procesie testów zdecydowano się również na wykorzystanie złącza w postaci nap (rys. 68 b) oraz wykorzystanie folii, na której wykonano nadruk, jako wyprowadzenie w formacie przewodów taśmowych (rys. 68 d).

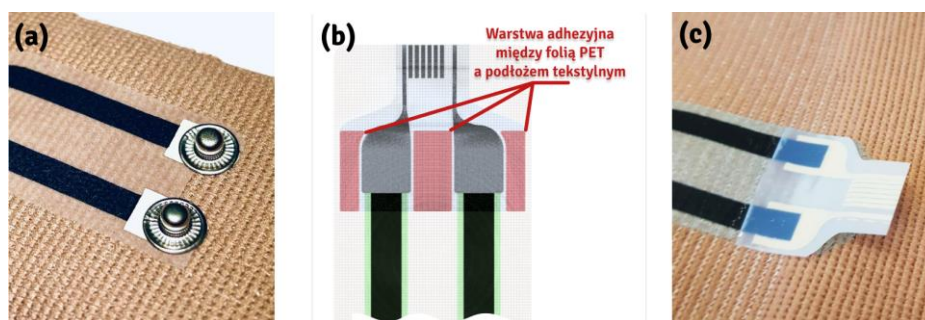


Rys. 68. Różne metody połączenia ścieżki piezorezystywnej z układem przetwarzania danych:
 (a) połączenie klejone/lutowane; (b) montaż moletki na kontakty do połączenia napowego;
 (c) wszycie nici przewodzącej; (d) wyprowadzenie na folii.

Do połączenia pól kontaktowych ścieżki z przewodami użyto klejów Loctite 3888, Loctite ECI 1014, MG Chemicals 8330 i Amepox Elpox 15. Zastosowane kleje zapewniały połączenie o wysokiej wytrzymałości mechanicznej i bardzo niskiej rezystancji ($<0,1 \Omega$). Ze względu na niższy od podłoża moduł Younga, przy rozciąganiu klej nie ulegał odkształceniu w tym samym stopniu co materiał tekstylny czy wykonany sitodrukiem kontakt srebrowy. Ponadto sama warstwa srebrowa kontaktu nie jest tak elastyczna jak warstwa piezorezystywna i nie jest możliwe jej cykliczne rozciąganie o 30% bez uszkodzenia struktury. W efekcie podczas testów rozciągania, połączenie klejone odrywało się od dzianiny wraz z kontaktem srebrowym. Do połączenia wykonanego poprzez wszywanie (rys. 68 c) użyto nici z włókien stali nierdzewnej (Adafruit 603). Przeprowadzenie nici przewodzącej przez powierzchnie kontaktu srebrowego wprowadzało przerwy struktury warstwy srebrowej, które później były źródłem propagacji pęknięć warstwy przy rozciąganiu. Dodatkowo powierzchnia styku nici z polem kontaktowym, jest względnie niska, zależna od liczby wykonanych przeszyci i średnicy nici. Obie powyższe metody wymagały wysokiej precyzji i ręcznego pozycjonowania, będąc przy tym trudne do automatyzacji. Montaż nap jest natomiast bardzo szybkim procesem i powszechnie stosowanym do wytwarzania zapięć w odzieży tekstylnej. Mocowanie moletki na pole kontaktowe umożliwiło uzyskanie dużej powierzchni styku między warstwą srebrową a łącznikiem. Oceniono to jako dobrą metodę połączeń układów tekstronicznych przy

zapewnieniu np. kompatybilnej żeńskiej strony napy przylutowanej do układu PCB. Przykładowe połączenie z użyciem moletki napy o rozmiarze 10 mm, wykonanej ze stali nierdzewnej, zostało przedstawione na rys. 69 (a).

Metoda przedstawiona schematycznie na rysunku rys. 68 d, wykorzystuje fakt, że nadruk układu wykonywany jest na folii, a jego przeniesienie na materiał tekstylny zachodzi dopiero podczas termotransferu. W efekcie możliwe jest wykonanie tylko częściowego transferu i pozostawienie fragmentu układu na pierwotnym substracie foliowym. Pozostały fragment może być dostosowany pod dostępne handlowo złącza do przewodów taśmowych typu FPC/FFC (ang. Flexible Printed Circuit/Flexible Flat Cable). Ponadto zastosowanie kleju między materiałem tekstylnym a folią może pozwolić zredukować rozciąganie materiału na powierzchni pól kontaktowych, które nie wykazują się dostateczną elastycznością. Taka warstwę adhezyjną może stanowić klej termotopliwy, nakładany jako dodatkowa warstwa w procesie sitodruku. Nałożenie kleju w miejsca sąsiadujące ze ścieżką lub polami kontaktowymi, zgodnie ze schematem przedstawionym na rys. 69 (b), nie wpływa bezpośrednio na strukturę warstwową samej ścieżki piezorezystywnej. Wykonane w ten sposób połączenie z poliestrowym klejem termotopliwym (PES/DMF) i wyprowadzeniem na folii pod złącze FPC 10 pin przedstawiono na rys. 69 (c). Do nadruku tego układu wykorzystano zwykłą folię PET, zamiast folii transferowej. Ten substrat zapewniał wysoką adhezję wyprowadzeń srebrnych do folii, a przy tym nadal możliwy był termotransfer części układu na materiał dzianiny.



Rys. 69. (a) Połączenie napowe; (b) schemat umiejscowienia nadruku warstwy kleju termotopliwego; (c) wykonane wyprowadzenie foliowe układu do złącza FPC/FFC.

W prowadzonych badaniach, wycinanie kształtu folii do prototypu prowadzono ręcznie, jednak przy wyższym nakładzie ten proces można łatwo skalować z użyciem wykrojników lub ploterów, stosowanych powszechnie m.in. przy wycinaniu etykiet lub nalep. Uwzględniając dokładność głębokości cięcia przemysłowych ploterów mechanicznych do folii ($<15\text{ }\mu\text{m}$ [408,409]), możliwe jest również nacięcie folii, bez przerywania nadrukowanej

warstwy, celem łatwego oderwania części PET zbędnej po przeprowadzeniu procesu termotransferu.

Przeprowadzone testy integracji sitodrukowanego kompozytu piezorezystywnego z podłożem tekstylnym wykazały potencjał opracowanej technologii do uzyskania tekstronicznego sensora rozciągnięcia opaski stabilizującej, który nie wpływa na swobodę ruchów użytkownika. Wyprowadzenia w postaci nap rys. 69 (a) oraz zintegrowane wyprowadzenie typu FPC/FFC rys. 69 (c) pozwalały na stabilne połączenie z układem akwizycji i charakteryzowały się dostateczną wytrzymałością mechaniczną wobec odkształceń materiału. Przy tym obie z powyższych metod mogą być w prosty sposób dostosowane do skali produkcyjnej, zapewniając przy tym niski kosztu wyrobu. Przedstawione złącza pozwalały na wielokrotne podłączanie i odłączanie materiału sensorycznego. Jest to istotne, ponieważ przewiduje się, że żywotność modułu pomiarowego, przekraczać będzie okres użytkowania opaski stabilizującej i wytrzymałość układu tekstronicznego. W dalszych badaniach zdecydowano się stosowanie wyprowadzeń układu w postaci zintegrowanego wyprowadzenia FFC/FPC (rys. 69 (c)), co było podyktowane krótszym czasem wykonania i niższą liczbą komponentów.

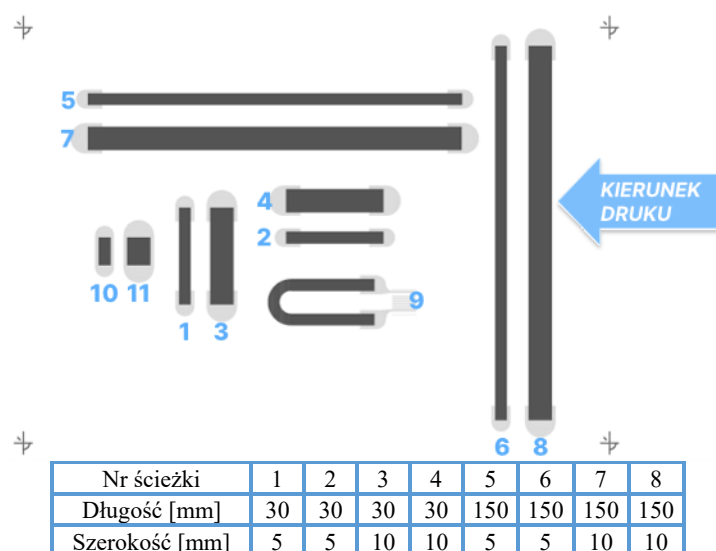
6. Charakteryzacja warstw piezorezystywnych

Opracowanymi pastami D4R i DIEL oraz pastą srebrową wykonano sitodruk, stosując sita i parametry opisane w rozdziale 5.3. Seria obejmowała próbki o warstwie piezorezystywnej nadrukowanej przy pomocy pasty D4R 1-, 2-, 3-, 4- i 5-krotnie, co w dalszej części pracy adresowano jako nadruki 1-, 2-, 3-, 4- i 5-warstwowe. Różna liczba warstw pozwalała ocenić wpływ grubości warstwy na przewodnictwo a także parametry sensoryczne warstwy. Nadruki przeprowadzono na wykorzystywanym uprzednio (rozdział 5) podłożu PET oraz na folii termotransferowej (PET-TT). Próbki wytworzone na podłożu PET-TT posłużyły do termotransferu ścieżek do dalszych testów piezorezystywności, natomiast nadruki na substracie PET użyto do przygotowania prototypu układu sensorycznego ze zintegrowanym na folii wyprowadzeniem FPC/FFC (jak opisano uprzednio, w rozdziale 5.4). Część z nadruków poddanych charakteryzacji przedstawiono na rys. 70.



Rys. 70. Nadruki warstw piezorezystywnych po procesie suszenia.

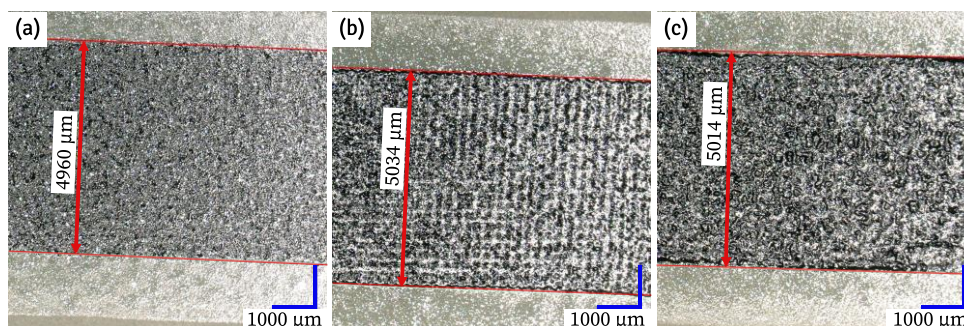
W niniejszym rozdziale wobec próbek stosowana jest notacja TT_x3A, gdzie pierwszy człon oznacza substrat, na którym wykonano nadruk, czyli gładką folię (PET) lub folię termotransferową PET-TT (TT); drugi człon „xN” oznacza liczbę (N) nadrukowanych warstw, natomiast ostatnia litera służy rozróżnieniu folii o tych samym podłożu i liczbie warstw. Przy odniesieniu do wielu nadruków danego typu, np. TT_x3A, TT_x3B, TT_x3C.... TT_x3F zastosowano denotację TT_x3A-F. Poza ukształtną ścieżką o szerokości 5 mm, przeznaczoną do prototypu sensora na staw kolanowy (segment nr 9, rys. 71), nadruki zawierały ścieżki o długościach 30 mm i 150 mm – każda z nich o dwóch szerokościach (5 i 10 mm) i w dwóch orientacjach względem ruchu rakli (kierunek druku). Ich wymiary (które tyczą się nominalnych wymiarów naświetlonego na sicie szablonu) wraz z notacją numeryczną oraz orientacją względem druku przedstawiono na rys. 71.



Rys. 71. Rozkład ścieżek względem kierunku druku i zastosowana notacja.

6.1. Analiza topografii nadruków

Przeprowadzono serię pomiarów mikroskopowych ścieżek (1) i (2) (rys. 71) dla każdego z 1-, 2-, 3-, 4- i 5-warstwowych nadruków piezorezystywnych. Zastosowany został mikroskop optyczny Keyence VHF-900F z cyfrową obróbką obrazu. Dla każdego z nadruków oceniono szerokość poprzez pomiar odległości między równoległymi liniami aproksymującymi krawędzie ścieżki (rys. 72). Nie znaleziono statystycznie znaczącej korelacji między liczbą warstw a szerokością nadrukowanej warstwy, co wskazuje na wysoką ($<0,1$ mm) dokładność pozycjonowania nadruków.

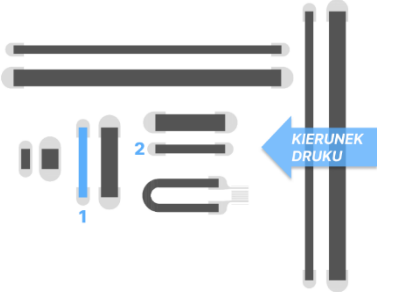
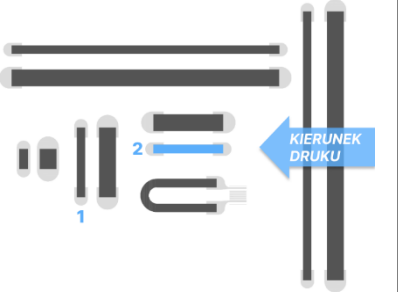
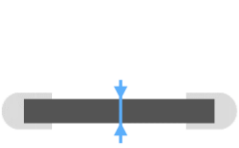


Rys. 72. Obrazowanie mikroskopowe i szerokość ścieżki nr 2 dla (a) wydruku jednowarstwowego (b) wydruku 3-warstwowego; (c) wydruku 5-warstwowego.

Specyfika nakładania warstw metodą sitodruku charakteryzuje się anizotropią nadruków przez istnienie preferowanego kierunku druku wzorów podłużnych – wzdłuż osi ruchu rakli [264]. Dysproporcja rozmiarów ułożonych wzdłuż i w poprzek kierunku ruchu rakli może być niwelowana poprzez odpowiednią reologię pasty. Wysoka lepkość statyczna kompozytu, ulegająca wielokrotnemu zmniejszeniu przy wzroście szybkości ścinania, pozwala paście

jednorodnie przejść przez cały kształt szablonu siatki i nie ulec rozlaniu po osadzeniu na substrat, niemniej bliższe odwzorowanie sita będzie obserwowane dla wymiarów ułożonych w poprzek ruchu rakli. Potwierdziły to porównania zmierzonych szerokości ścieżek (1) i (2) (rys. 71) o nominalnej szerokości wzoru 5 mm. Ścieżki (2) ułożone wzdłuż kierunku ruchu rakli, których szerokość była wymiarem poprzecznym wobec kierunku ruchu, charakteryzowały się szerokością 5,00 mm z odchyleniem standardowym 0,03 mm. Ścieżki (1) ułożone w poprzek kierunku ruchu charakteryzowały się zbliżonym wymiarem, lecz wyższym rozrzutem wartości (tab. 33).

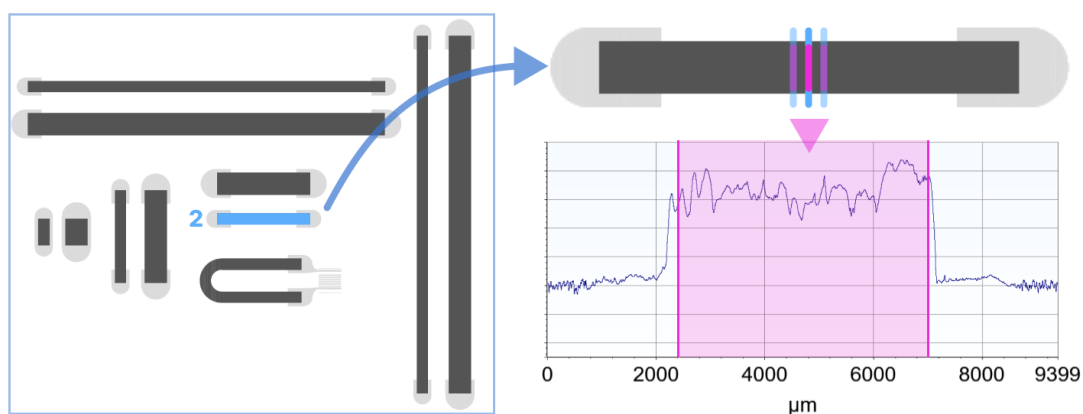
Tab. 33. Porównanie wymiarów ścieżek ułożonych wzdłuż i w poprzek kierunku ruchu rakli.

Ścieżka	nr 1 - w poprzek ruchu rakli	nr 2 - wzdłuż ruchu rakli
Orientacja przy druku		
Mierzony wymiar		
Średnia szerokość ścieżki	5,03±0,17 mm	5,00±0,03 mm

Wykazano, że proces termotransferu nie wpływa znacząco na rozmiary gabarytowe ścieżki – zmiana szerokości ścieżki po jej transferze zawierała się w zakresie od -0,6% do 1,3%. Odstępstwa zmierzonych rzeczywistych wymiarów ścieżek od wymiarów nominalnych wzorów, zarówno przed i po termotransferze, nie odbiegały bardziej niż $\pm 3\%$ od projektu sita, stanowiąc pomijalne błędy w stosunku do rozrzutu wartości rezystancji (rozdział 6.2). Na podstawie pomiarów mikroskopowych przyjęto do dalszych obliczeń rezystancji powierzchniowej, że nominalne wymiary wzoru sita dostatecznie dokładnie odzwierciedlają szerokość i długość nadrukowanych ścieżek.

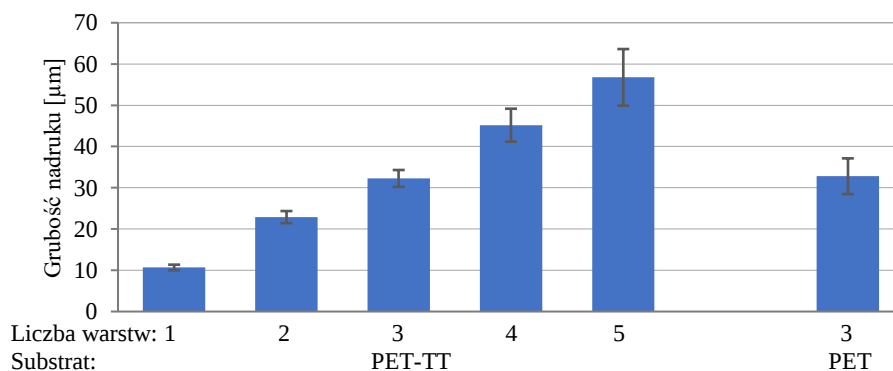
Grubość warstw piezorezystywnych i makrogeometrię powierzchni scharakteryzowano metodą profilometrii stykowej. Użyto w tym celu profilometru stykowego DektakXT z igłą o średnicy 12,5 μm . Pomiary przeprowadzono z naciskiem igły 5 mg ($\sim 4.9 \times 10^{-5}$ N) oraz

prędkością skanu 78,3 $\mu\text{m/s}$, która korelowała z rozdzielczością wzdłużną skanu na poziomie 0,261 μm . Zgodnie z danymi producenta, w wybranym zakresie pomiarowym wysokości (0-524 μm) teoretyczna rozdzielczość przetwornika wysokości profilu wynosi 8 nm. Pomiar przeprowadzono skanem odcinka o długości 9,4 mm, wycentrowanym względem ścieżki nr 2 (rys. 71) o teoretycznej szerokości 5 mm. Obliczona dla danego profilu grubość warstwy stanowiła średnią wysokość punktów profilu znajdujących się w środkowym zakresie 4,6 mm profilu, względem linii wyznaczonej metodą najmniejszych kwadratów przez punkty na skrajnych 2 mm profilu odpowiadających substratowi (rys. 73). Procedurę powtórzono dla dwóch kolejnych skanów przeprowadzonych równolegle, w odległości 1 mm od początkowego skanu. Wartość grubości wysokości jednego nadruku stanowiła średnią arytmetyczną wyników z 3 wyżej opisanych pomiarów.



Rys. 73. Wybrana do pomiarów ścieżka (lewo) z i odcinek charakteryzowany profilometrią stykową (prawo). Przykładowy profil z oznaczonym odcinkiem pomiaru średniej wysokości warstwy i chropowatości R_a .

Zgodnie z opisaną metodologią wykonano pomiary profilometryczne dla sześciu oddzielnych nadruków każdego typu. Na rys. 74 przedstawiono uśrednione wartości grubości odpowiadające nadrukům 1-, 2-, 3-, 4- i 5-warstwowym na podłożu PET-TT, a także 3-warstwowym na podłożu PET.



Rys. 74. Uśrednione wartości grubości warstw piezorezystywnych wykonanych metodą sitodruku.

Zmierzone grubości warstw wykazywały niski rozrzut, przy współczynniku zmienności od 6,4% do 12,1% w przypadku nadruków wykonanych na podłożu PET-TT. Aby zobrazować zmianę grubości warstwy przy każdym kolejnym nadruku (Δd), wyniki opracowano w formie tabelarycznej (tab. 34). Ocena grubości powłoki piezorezystywnej o danej liczbie nadrukowanych warstw została wykonana dla oddzielnych próbek. Stąd wartości d przedstawione w tab. 34 są wielkościami niezależnymi i odchylenie standardowe parametru Δd zostało obliczone formułą odpowiadającą zmiennym niezależnym (współczynnik korelacji Pearsona równy 0). Średnia grubość pojedynczo nadrukowanej warstwy wynosiła 11,28 μm , co jest zgodne z oszacowaną w rozdziale 5.3 wartością teoretyczną (11,70 μm).

Tab. 34. Wyniki pomiarów profilometrii stykowej

Notacja nadruków	Podłoże	Liczba warstw	Chropowatość R_a [μm]	Grubość nadruku d [μm]	Współczynnik zmienności d	Δd [μm] (1 warstwa)
TT_x1A-F	PET-TT	1	$2,17 \pm 0,44$	$10,68 \pm 0,69$	6,4%	$10,68 \pm 0,69$
TT_x2A-F	PET-TT	2	$2,79 \pm 0,19$	$22,89 \pm 1,46$	6,4%	$12,22 \pm 1,29$
TT_x3A-F	PET-TT	3	$3,03 \pm 0,46$	$32,27 \pm 2,04$	6,3%	$9,38 \pm 1,42$
TT_x4A-F	PET-TT	4	$4,89 \pm 0,81$	$45,17 \pm 3,99$	8,8%	$12,90 \pm 3,43$
TT_x5A-F	PET-TT	5	$6,21 \pm 0,99$	$56,76 \pm 6,87$	12,1%	$11,58 \pm 5,59$
PET_x3A-F	PET	3	$3,32 \pm 0,77$	$32,80 \pm 4,33$	13,2%	$10,93 \pm 1,44$

Z każdym nadrukiem grubość warstwy kompozytowej rosła – średnia obserwowana wartość Δd dla substratu TT wynosiła 11,28 μm . Przy tym, wraz ze wzrostem grubości warstwy obserwowany był wzrost jej odchylenia standardowego (SD_d), a także wyraźny wzrost chropowatości powierzchni. Sugerowanym wyjaśnieniem tego zjawiska jest specyfika techniki sitodruku. Przeciskanie pasty kompozytowej przez matrycę sita może powodować częściowe odwzorowanie siatki na wytwarzanym materiale, co potwierdza przedstawione wcześniej obrazowanie mikroskopowe (rys. 72). Przy nadruku kolejnej warstwy na taką powierzchnię, przechodzącą przez sito pasta w pierwszej kolejności osiadzie na wyższych punktach profilu. Powoduje to dodatnie sprzężenie zwrotne i wzrost chropowatości w kolejnych cyklach nadruku. Ta niejednorodność morfologii może powodować wariacje ilości osadzonej pasty, co uzasadnia współzmiennność SD_d z chropowatością (współczynnik korelacji Pearsona 0,99).

Wyższa chropowatość jest niepożądana nie tylko ze względu na korelację z rozrzutem wymiarów warstwy – zwiększa również ryzyko uwieszenie bąbelków powietrza wewnątrz kompozytów w procesie druku. Powoduje to spadek anizotropii i przewodności warstwy, a przy tym taki defekt struktury może stanowić źródło propagacji pęknięcia kompozytu w stanie naprężenia. Zaobserwowano, że wzrost R_a i SD_d jest nieliniowy względem grubości warstwy. W przypadku warstw 1-3 chropowatość i rozrzut wartości grubości można uznać za nieznaczny,

jednak te wartości szybko rosną w przypadku 4-tej i 5-tej warstwy. Odzwierciedla to dobrze współczynnik zmienności d , który jest najniższy dla nadruków 3-warstwowych.

Charakteryzacja mikroskopowa i profilometryczna pozwoliła ocenić powtarzalność warstw wytwarzanych przy pomocy pasty D4R metodą sitodruku. Najniższy rozrzut grubości wykazywały nadruki 1-warstwowe, przy czym nadruki 3-warstwowe charakteryzowały się najniższym współczynnikiem zmienności. Do wyznaczenia właściwej grubości warstwy niezbędne jest rozpatrzenie tych materiałów pod kątem właściwości elektrycznych i mechanicznych. Znajomość wymiarów geometrycznych warstw pozwoliła na kalkulacje rezystywności powierzchniowej oraz oporności właściwej warstw kompozytowych, co jest przedmiotem kolejnego rozdziału.

6.2. Przewodność kompozytów

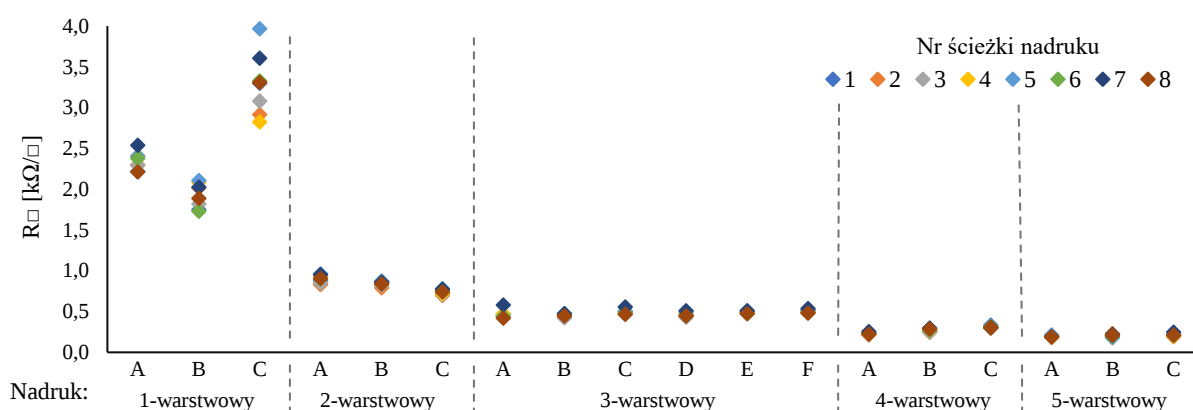
Wykonane nadruki 1-, 2-, 3-, 4- i 5-warstwowe poddano pomiarom rezystancji z użyciem multimetru cyfrowego Keysight 34461A. Ze względu na rezystancje ścieżek w zakresie 0,5-100 k Ω do pomiarów stosowano metodę 2-punktową. W tabeli 35 zestawiono zmierzone wartości rezystancji wszystkich ścieżek zgodnie z ich notacją przyjętą na początku rozdziału 6. Segmenty oznaczone numerami 10 i 11 na rys. 71, znajdujące się na stykających się ze sobą polach srebrowych, wykazywały rezystancję <0,1 Ω . Na tej podstawie rezystancja kontaktu pola srebrowego z warstwą piezorezystywną, rezystancja styku sondy z polem srebrowym i rezystancja miernika zostały pominięte w charakteryzacji rezystancji nadruków.

Tab. 35. Rezystancja ścieżek z nadruków wykonanych opracowaną pastą piezorezystywną.

Nr ścieżki:		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Kierunek wzgl. druku:		w poprzek	wzdłuż	w poprzek	wzdłuż	wzdłuż	w poprzek	wzdłuż	w poprzek	-
Długość:		30	30	30	30	150	150	150	150	-
Szerokość:		5	5	10	10	5	5	10	10	-
Nadruk	Folia	Rezystancja [k Ω]								
Warstw: 1 Podłoże: PET-TT Kompozyt: D4R	A	13,3	13,8	6,88	7,23	72,2	71,4	38,1	33,2	44
	B	10,5	12,1	5,46	6,25	63,2	51,9	30,4	28,3	38,1
	C	19,8	17,5	9,24	8,48	119	99,8	54,1	49,6	47,7
Warstw: 2 Podłoże: PET-TT Kompozyt: D4R	A	5,31	5	2,56	2,81	28,9	27,1	14,3	13,6	14,4
	B	5,2	4,75	2,47	2,56	26,3	25,4	12,9	12,6	14,2
	C	4,33	4,18	2,12	2,17	23,4	22,6	11,6	11,1	12,5
Warstw: 3 Podłoże: PET-TT Kompozyt: D4R	A	2,81	2,75	1,38	1,41	13,2	13,2	8,73	6,3	7,44
	B	2,63	2,79	1,27	1,38	14,3	13,8	7,14	6,74	7,58
	C	3,03	2,88	1,41	1,49	15,1	14,5	8,35	7	8,09
	D	2,69	2,74	1,29	1,43	15	14	7,67	6,73	7,6
	E	2,94	2,88	1,43	1,5	15,3	14,6	7,67	7,14	8,43
	F	3,1	2,89	1,49	1,48	15,6	14,8	8,05	7,27	8,59

Warstw: 4 Podłoże: PET-TT Kompozyt: D4R	A	1,41	1,3	0,681	0,692	7,15	6,91	3,8	3,38	3,82
	B	1,54	1,49	0,749	0,815	8,24	8,28	4,45	4,28	4,47
	C	2	1,78	0,926	0,899	9,13	9,42	4,55	4,62	5,13
Warstw: 5 Podłoże: PET-TT Kompozyt: D4R	A	1,26	1,12	0,608	0,561	5,98	5,73	2,87	2,83	3,16
	B	1,16	1,38	0,609	0,629	5,46	5,95	3,31	3,12	3,28
	C	1,27	1,15	0,621	0,600	6,30	6,40	3,68	3,18	3,42
Warstw: 3 Podłoże: PET Kompozyt: D4R	A	2,59	2,44	1,22	1,22	12,9	13,2	5,74	6	6,78
	B	2,59	2,38	1,23	1,27	12,9	12,6	6,15	6,29	7,48
	C	3,93	2,62	1,27	1,37	13,7	13	8,84	6,64	7,59
	D	2,48	2,39	1,19	1,26	12,7	12,7	7,39	6,11	7,08
	E	2,57	2,53	1,26	1,35	13,5	13	6,8	6,34	7,69
	F	2,44	2,42	1,17	1,27	14,8	12,6	10,4	5,55	7,24

Jak wykazano obrazowaniem mikroskopowym (rozdział 6.1), rozmiar fizyczny ścieżek odpowiadał wymiarom nominalnym szablonu, dlatego do obliczenia rezystywności powierzchniowej posłużono się wymiarami projektów mask sit. Na podstawie danych rezystancji (tabeli 35) oraz wzoru (11) nakreślono dla nadruków na substracie PET-TT wartości $R_{\square}$ wszystkich ścieżek (rys. 75).

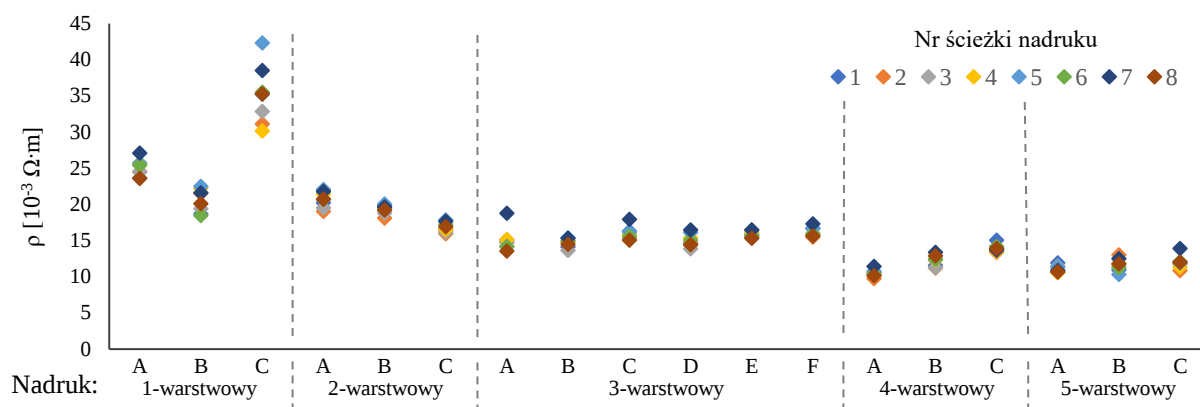


Rys. 75. Rezystywność powierzchniowa ścieżek nadrukowanych pastą D4R na podłożu PET-TT.

Jak można zaobserwować na powyższym wykresie, rezystywność powierzchniowa ścieżek w obrębie próbek o tej samej liczbie warstw była bardzo zbliżona w przypadku nadruków 2-5 warstwowych. Pojedyncza warstwa kompozytu wykazywała natomiast zdecydowanie wyższe $R_{\square}$ ze znacznym rozrzutem wartości. Sugeruje to, że sitodruk na chropowatą powierzchnię kompozytu skutkuje istotnie wyższą powtarzalnością objętości osadzonej pasty aniżeli nadruk na gładką powierzchnię folii. Analizując przedstawione wyniki nie zauważono wpływu umiejscowienia ścieżki na sicie ani jej orientacji względem kierunku druku na jej rezystywność powierzchniową. W obrębie wszystkich folii nie zaobserwowano również trendu ścieżki o danym numerze do wykazywania niższych lub wyższych wartości rezystywności powierzchniowej. Potwierdza to bardzo wysoką powtarzalność procesu nadruku zarówno w obrębie poszczególnych ścieżek wzoru jak i pomiędzy nadrukami.

Rezystywność powierzchniowa jest wartością zależną od grubości warstwy, jednak rezystywność (oporność elektryczna właściwa) jest właściwością fizyczną materiału i jest wartością stałą, niezależną od wymiaru geometrycznego. Opierając kalkulacje rezystywności wyłącznie na podstawie pomiaru rezystancji, długości i szerokości próbki, możemy zaobserwować rozbieżność wartości $R_{\square}$ od oczekiwanej, gdyż w równaniach (10) i (11) stosowany jest średni, gabarytowy rozmiar ścieżek. W efekcie najniższa obliczona z wartości rezystywności będzie obliczona dla warstw idealnie jednorodnych, izotropowych i będzie rosła wraz ze wzrostem chropowatości powierzchni zewnętrznych, defektów struktury makroskopowej (np. pęknięcia) i niejednorodności morfologii (np. aglomeraty cząstek przewodzących, luki takie jak pęcherzyki powietrza). Wysoka wartość rezystywności względem minimalnej zaobserwowanej wartości może być zatem wskaźnikiem anizotropii powłoki i defektów struktury.

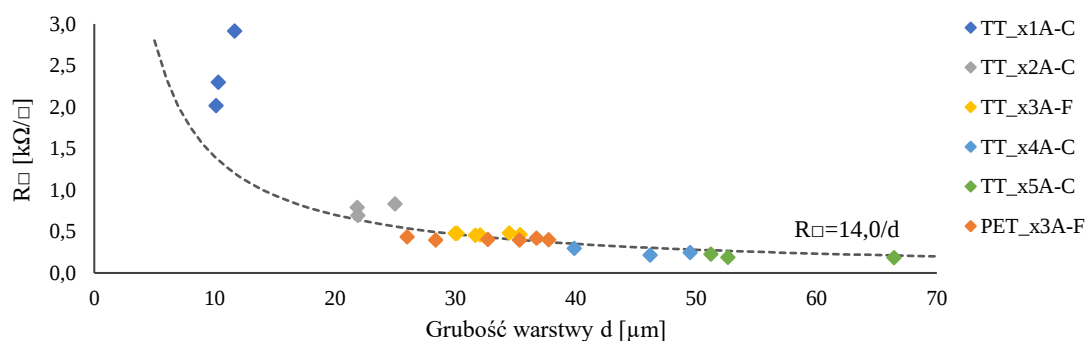
Na podstawie opisywanej rezystywności powierzchniowych, a także grubości wyznaczonych w rozdziale 6.1, obliczono rezystywność ρ (opór elektryczny właściwy) ścieżek. Jest ona bardzo dobrą metryką materiałów elektrycznych, jednak kalkulacja ρ ze wzoru (10) może być obciążona dużym błędem ze względu na charakter warstw i sposób wyznaczania grubości nadruku. Pierwszym potencjalnym źródłem błędu jest znaczna chropowatość badanych warstw co opisano w rozdziale 6.1. Po drugie, przyjęta metoda wyznaczania grubości nadruku nie odzwierciedla kompletnie przekroju przewodnika – grubość była określana oddzielnie dla każdej z próbek, jednak pomiar trzech profili jednej ze ścieżek może być niemiernodajny wobec pozostałych ścieżek danego nadruku. Dokładne określenie rezystywności materiału wymagałoby zmapowania całej powierzchni wszystkich ścieżek nadruków. Ze względu na niską emisyjność warstw zawierających sadzę techniczną jest to obciążone dużym błędem w przypadku profilometrii optycznej, natomiast stosując profilometrię stykową proces obejmowałby ponad 2000 godzin. Z tego względu posłużono się wartością grubości określaną na podstawie trzech profili z każdej próbki, natomiast rozpatrując obliczone poniżej wartości rezystywności należy uwzględniać ich potencjalną rozbieżność od wartości rzeczywistych. Wyznaczone w ten sposób wartości rezystywności nakreślono na rys. 76, a wartości uśrednione dla danego typu substratu zamieszczono w tabeli 36.



Rys. 76. Rezystywność ścieżek nadrukowanych pastą kompozytową D4R na podłożu PET-TT.

Obserwowany jest spadek średniej wartości rezystywności wraz ze wzrostem liczby warstw. Szczególnie wyraźna zmiana jest następuje po nadruku drugiej warstwy; kolejne wpływają na rezystywność w znacznie niższym stopniu. Jest to spójne z poprzednimi obserwacjami sugerującymi, że drugi cykl sitodruku stanowi próg jakościowy izotropowości struktury kompozytu piezorezystywnego. Średnia wartość rezystywności dla próbek 2-, 3-, 4- i 5- warstwowych na podłożu PET-TT stanowiła $14,7 \Omega\text{m}$. Uwzględniając nadruki PET_x3A-F średnia ρ wynosiła $14,6 \Omega\text{m}$.

Inną metodą przybliżenia wartości ρ kompozytu jest dopasowanie krzywej do wartości $R_{\square}$ w funkcji grubości warstwy d . Zgodnie z zależnością (10) istnieje korelacja $R_{\square} \sim 1/d$, co stanowiło podstawę przedstawionego na rys. 77 wykresu. Z aproksymacji metodą najniższych kwadratów wykluczono nadruki jednowarstwowe ze względu na ich wysoki rozrzut wartości, natomiast uwzględniono próbki przygotowane na substracie PET (PET_x3A-F). Wśród punktów pomiarowych znalazły się wyłącznie ścieżki nr 2 (notacja: rys. 71), dla których przeprowadzono pomiary profilometryczne. Wyznaczona w ten sposób paraboliczna linia trendu wyznaczała szukaną wartość rezystywności na poziomie $14,0 \Omega\text{m}$. Przeprowadzone badania przewodności warstw podsumowano w tabeli 36.



Rys. 77. Zależność rezystywności powierzchniowej od grubości warstwy wraz z paraboliczną linią trendu dopasowaną dla nadruków o 2-5 warstwach.

Tab. 36. Podsumowanie rezystywności powierzchniowej, rezystywności i przewodności warstw piezorezystywnych.

Typ nadruku pastą D4R	Rezystywność powierzchniowa [k Ω / $\square$]	Współczynnik zmienności $R_{\square}$	Współczynnik zmienności $R_{\square}$ w obrębie folii	Rezystywność [10 ⁻³ Ω ·m]	Konduktywność [S/m]
Warstwy: 1 Podłoże: PET-TT	2,52 $\pm$ 0,61	24%	7%	27,3	36,6
Warstwy: 2 Podłoże: PET-TT	0,829 $\pm$ 0,077	9%	4%	19,0	52,5
Warstwy: 3 Podłoże: PET-TT	0,480 $\pm$ 0,032	7%	5%	15,5	64,6
Warstwy: 4 Podłoże: PET-TT	0,270 $\pm$ 0,032	12%	5%	12,1	82,5
Warstwy: 5 Podłoże: PET-TT	0,204 $\pm$ 0,032	7%	6%	11,5	86,8
Warstwy: 3 Podłoże: PET	0,437 $\pm$ 0,032	14%	9%	14,3	69,9

Przewodność kompozytów rosła wraz z liczbą nadrukowanych warstw i najwyższą wartość osiągnęły próbki 5-warstwowe na podłożu PET-TT. Nadruki o pojedynczej warstwie wykazywały duży rozrzut wartości $R_{\square}$ ścieżek na trzech substratach (wsp. zm. 24%), jednak współczynnik zmienności $R_{\square}$ dla ścieżek z jednej próbki był na poziomie 7%. Niski współczynnik zmienności w obrębie wskazuje na właściwie wypoziomowane sito i prawidłowo przeprowadzony proces nadruku. Nadruk drugiej warstwy kompozytu D4R znacząco poprawił rozrzut rezystywności powierzchniowej pomiędzy próbkami – najniższa wartość współczynnika zmienności (7%) obserwowana była dla nadruków 3- i 5-warstwowych.

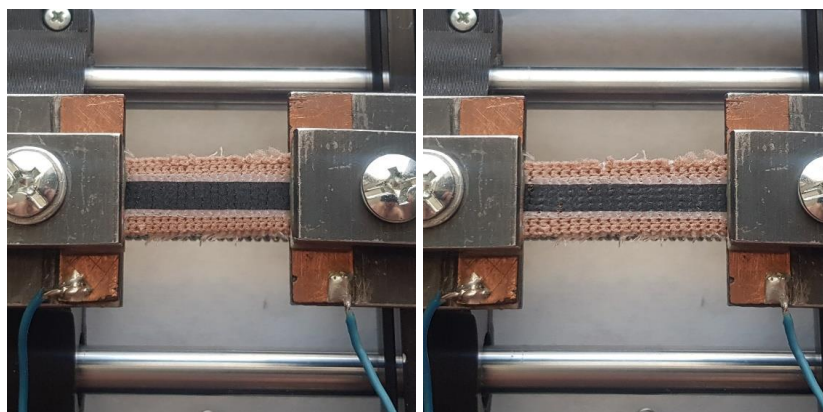
Na podstawie przedstawionej analizy uznano, że nadruki 3-warstwowe stanowią kompromis między czasochłonnością procesu wytwarzania a metrykami morfologii i rezystywności ścieżek. Charakteryzowały się najwyższą powtarzalnością grubości i najniższą chropowatością powierzchni. Przy tym wykazywały najniższy rozrzut $R_{\square}$ i względnie niską rezystywność (pozorną), która może stanowić wskaźnik izotropowości materiału [410–412]. Do doboru grubości ścieżki piezorezystywnej sensora rozciągnięcia niezbędne jest porównanie odpowiedzi rezystancyjnej kompozytu na rozciągnięcie, co jest przedmiotem kolejnego rozdziału dysertacji. Ze względu na znacznie odbiegającą od średniej wartość rezystywności, a także znaczny rozrzut wartości rezystywności powierzchniowej, nadruki jednowarstwowe uznano za zbyt mało powtarzalne i odrzucono je z dalej prowadzonych analiz właściwości piezorezystywnych.

6.3. Charakteryzacja właściwości piezorezystywnych

Opracowany materiał kompozytowy był zdolny do rozciągnięć powyżej 330% (rys. 61, rozdz. 5.2.3). Ta wytrzymałość nie odzwierciedla jednak wytrzymałości warstwy piezorezystywnej, jak pokazały testy przedstawione na rys. 66 w rozdziale 5.3 – jest to efektem zjawisk zachodzących na styku materiału kompozytowego z powierzchnią dzianiny opisanych w rozdziałach 5.1 i 5.2.4. Ponadto wytrzymałość na zerwanie ani wytrzymałość zmęczeniowa, nie opisują zdolności materiału na utrzymanie przewodnictwa po odkształceniach. Do oceny niezawodności sensora niezbędna jest zatem charakteryzacja elektryczna wykonywana podczas cyklicznego rozciągania kompozytu piezorezystywnego znajdującego się już na materiale tekstylnym.

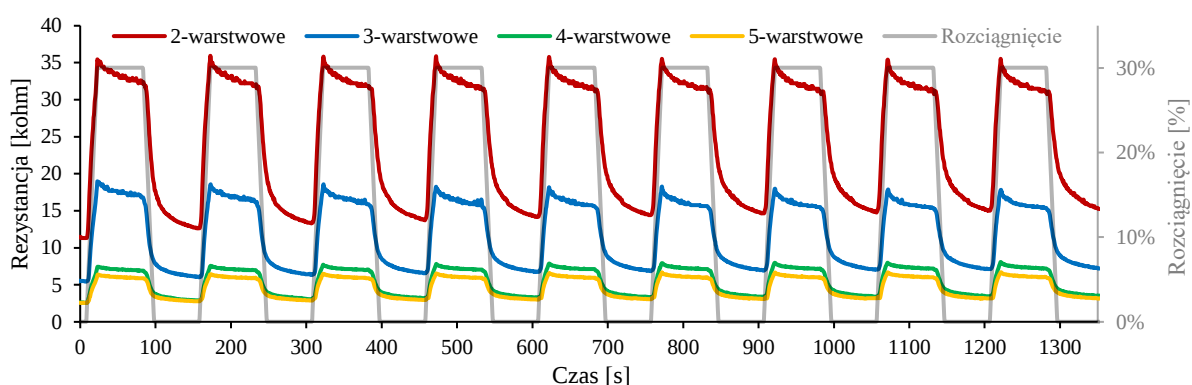
Celem zbadania czułości, współczynnika GF oraz stabilności odpowiedzi przy zadawanych rozciągnięciach przygotowano próbki kompozytu piezorezystywnego zintegrowane z docelowym substratem dzianiny. Zastosowano wydrukowane pastą D4R ścieżki o szerokości 5 mm i długości 30 mm (nr 1 i 2 zgodnie z notacją rys. 71), które przetransferowano z PET-TT na materiał opaski stabilizującej (rozdział 5.4). Każda z nich była wycinana z podobnego rejonu dzianiny, a materiał był przycinany w tej samej orientacji względem przebiegu rzędów oczek i o tej samej liczbie oczek względem szerokości i długości próbek. Po wyprasowaniu dzianiny przeprowadzono termotransfer ścieżki na centralną część dzianiny zgodnie z wcześniej opisaną procedurą (rozdział 5.4). Następnie próbkę umieszczono w szczękach stanowiska pomiarów piezorezystywnych, tak że oba kontakty srebrowe były w kontakcie ze stykami elektrycznymi urządzenia. W ten sposób za pośrednictwem przetwornika analogowo-cyfrowego mierzona była rezystancja ścieżki. Pomiarom ścieżek znajdujących się na zwartych ze sobą polach srebrowych (segmenty 10 i 11 na rys. 71) wykazano, że rezystancja styków była w tym wypadku pomijalnie mała ($<1\ \Omega$). Szczęki trzymające próbkę umieszczone były na prowadnicach liniowych, a ruch karetki realizowany był przez silnik krokowy za pośrednictwem przekładni śrubowej. Układ mechaniczno-pomiarowy sterowany był przez mikrokontroler, który umożliwiał odczyt wartości rezystancji dla danego kąta obrotu silnika krokowego. Dalej kąt obrotu przeliczano na przesunięcie liniowe karetki, które było podstawą obliczeń względnego rozciągnięcia ε . Akwizycja punktów pomiarowych wykonywana była z częstotliwością 40 Hz. Zastosowany przetwornik analogowo-cyfrowy, i podłączony do niego przetwornik rezystancji ograniczał rozdzielczość pomiaru rezystancji do wartości $127\ \Omega$, co stanowiły przyczynę skokowych zmian wartości przebiegu $R(t)$. Z tego względu przedstawione w tym rozdziale charakterystyki rezystancji zostały przefiltrowane średnią ruchomą z 19

punktów pomiarowych co odpowiada uśrednianiu w zakresie 0,48 s. Próbkę umieszczoną w szczękach stanowiska, przed i w trakcie procesu pomiaru, przedstawiono na rys. 78.



Rys. 78. Próbkę warstwy piezorezystywnej na dzianinie umieszczoną na stanowisku do pomiarów piezorezystywnych; w stanie początkowym (lewo) i rozciągniętym (prawo).

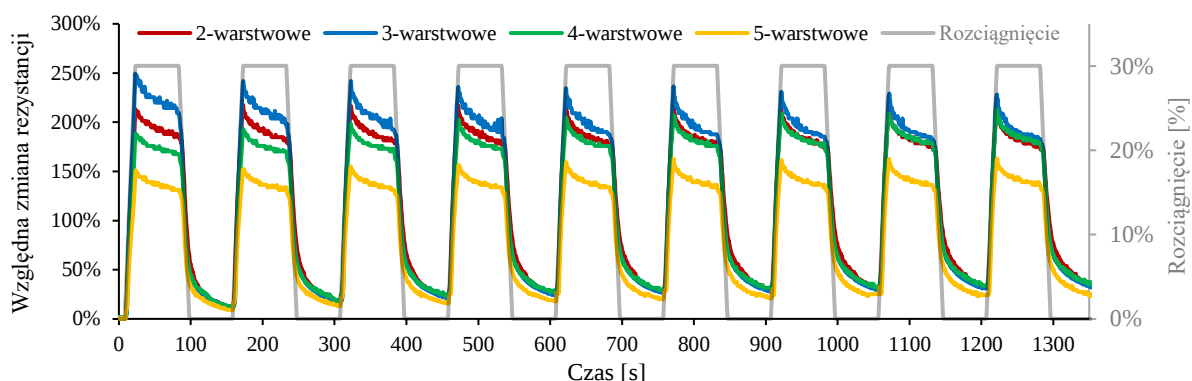
Pozycja początkowa szczęk odpowiadała ich dystansowi względnemu 30 mm, co przyjęto jako długość próbki w stanie nierozciągniętym. Podczas pomiaru próbka rozciągana była z prędkością 0,61 mm/s, aż do rozciągnięcia względnego 30%. W tej pozycji próbka była utrzymana przez 1 minutę, po czym następował powrót do pozycji początkowej z prędkością 0,61 mm. Po 1 minucie okresu relaksacji cykl powtarzano. Pomiarom poddano próbki 2-, 3- 4- i 5-warstwowe, z których wszystkie przetrwały serię 20 cykli rozciągania. Przebieg wartości rezystancji w czasie w 9 reprezentatywnych cyklach każdego typu nadruku przedstawiono na rys. 79.



Rys. 79. Przebieg zmian rezystancji w funkcji rozciągnięcia dla próbek o różnej liczbie nadrukowanych warstw piezorezystywnych.

Wstępne cykle wykazały wysoką powtarzalność odpowiedzi rezystancyjnej na zadawane rozciągnięcia. Przeprowadzone testy pokrywają się z modelem teoretycznym [413]: warstwy o niższej grubości (równoznacznej z niższą średnią liczbą ścieżek przewodnictwa) wykazują wyższą bezwzględną zmianę rezystancji. Warto przy tym zauważyć, że badane struktury

o wyższej grubości charakteryzują się szybszym powrotem rezystancji do wartości wyjściowej w okresie relaksacji. Na rys. 80 porównano charakterystyki względnej zmiany rezystancji β dla próbek 2-, 3- 4- i 5-warstwowych przy zmianach rozciągnięcia względnego ε w czasie.



Rys. 80. Przebieg zmian rezystancji w funkcji rozciągnięcia dla próbek o różnej liczbie nadrukowanych warstw piezorezystywnych.

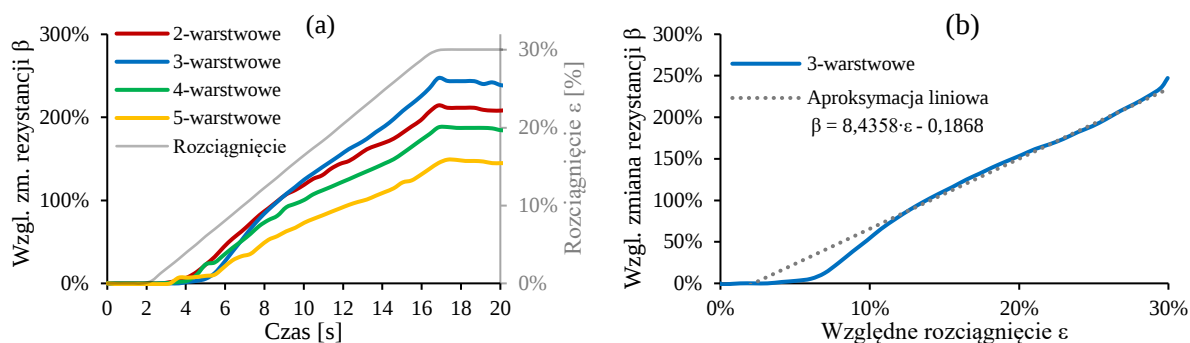
Próbki 2-warstwowe, o zdecydowanie najwyższej wartości bezwzględnej zmiany rezystancji (rys. 79), charakteryzowały się niższą wartością względnej zmiany rezystancji β od nadruków 3-warstwowych (rys. 80). Na podstawie pików odpowiedzi rezystancyjnej przedstawionych na rys. 80 oraz rezystancji początkowej warstw, obliczono współczynniki GF każdej z próbek, której uśrednioną wartość przedstawiono w tabeli 37.

Tab. 37. Wartość współczynnika GF dla nadruków piezorezystywnych.

	Typ nadruków			
	2-warstwowe	3-warstwowe	4-warstwowe	5-warstwowe
Średnia wartość GF ($\pm$ współczynnik zmienności)	6,99 ($\pm 1\%$)	7,61 ($\pm 3\%$)	6,53 ($\pm 4\%$)	5,18 ($\pm 3\%$)

Nadruki 3-warstwowe charakteryzowały się najwyższą wartością współczynnika GF i dostateczną powtarzalnością odpowiedzi piezorezystywnej. Nadruki 4-warstwowe wykazywały się natomiast nieznacznie wyższą stabilnością odpowiedzi piezorezystywnej. 5-warstwowe próbki wykazywały się najszybszym powrotem do rezystancji początkowej w okresie relaksacji, jednak obarczone to było znacznie niższą czułością na rozciągnięcie. Mimo, że w powyższych zestawieniach (rys. 79, rys. 80, tab. 37) pominięto nadruki jednowarstwowe, one również zostały poddane cyklicznym rozciągnięciom, przy czym większość z nich (4 z 5) uległa przerwaniu przed upływem 20 cykli rozciągnięć. Z tego powodu obawiano się, że nadruki 2-warstwowe charakteryzują się zbyt niską grubością warstwy, aby sprostać wymaganej w celu pracy liczbie cykli rozciągania. Przy wyborze liczby warstw właściwej dla docelowego sensora należy również uwzględnić zwiększenie czasu wytwarzania powiązane z liczbą nadruków pastą piezorezystywną. Jako kompromis wytrzymałości warstwy

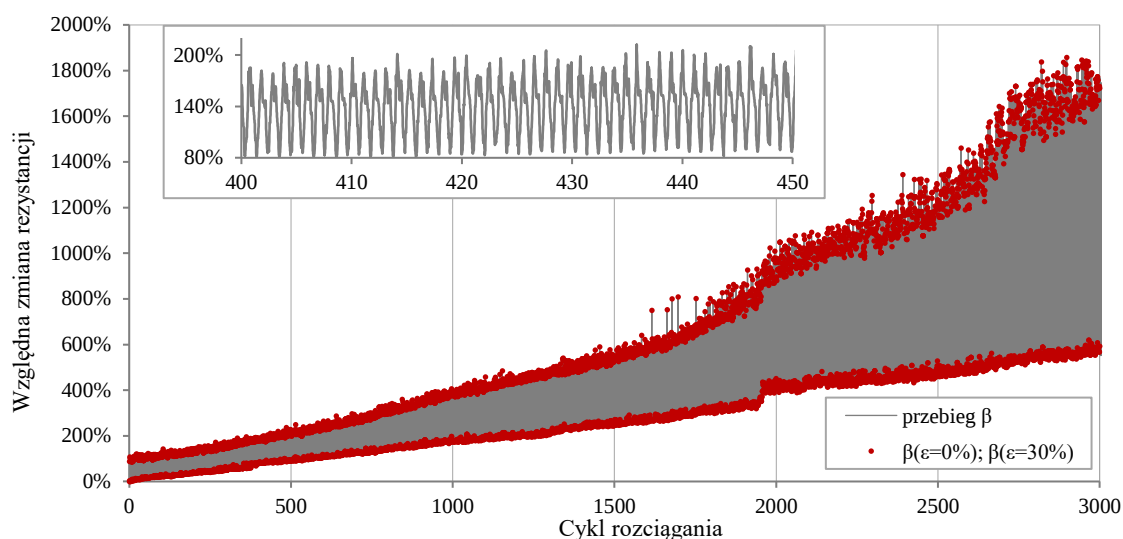
powiązanej z jej grubością, wartością współczynnika GF oraz czasem wytwarzania wyznaczono nadruki 3-warstwowe, które posłużyły do dalszej analizy. Celem oceny dynamiki sensora przedstawiono krzywą przebiegu względnej zmiany rezystancji β podczas jednego cyklu (rys. 81 (a)) oraz przebieg β w funkcji rozciągnięcia względnego ε (rys. 81 (b)).



Rys. 81. (a) charakterystyka względnej zmiany rezystancji warstw przy liniowej zmianie ε ;
(b) przebieg β w funkcji ε dla nadruku 3-warstwowego.

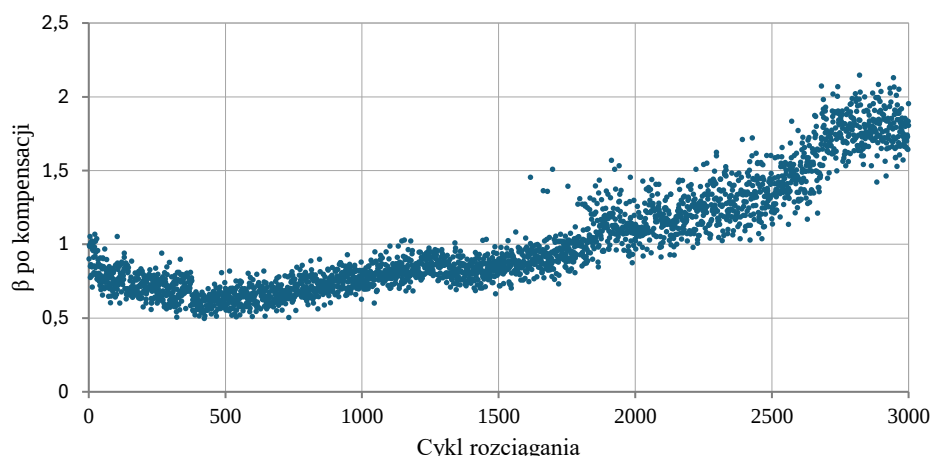
Charakterystyka zmian β w funkcji ε była zbliżona do liniowej w środkowej części przebiegu (ε z zakresu 10-28%). Dla początkowej fazy rozciągania (0-5%) widoczna jest znikoma zmiana β , która teoretycznie uniemożliwiałaby pomiar rozciągnięcia w tym zakresie. Na ten rezultat znaczny wpływ ma sposób przeprowadzania pomiaru, w szczególności pomiar rozciągnięcia względnego, który de facto był obliczany na podstawie względnej zmiany odległości między szczękami stanowiska, a nie na podstawie fizycznego rozciągnięcia próbki. Rozciągnięcie względne w wysokości 5% odpowiada długości zaledwie 1,5 mm, zatem możliwe, że brak zmian β w początkowym zakresie jest efektem długości początkowej materiału wyższej od odległości między szczękami. Przy tak niewielkich odległościach trudne jest dokładniejsze umieszczenie próbki w szczękach, szczególnie, że na skutek zacisku szczęk część materiału jest wypychana do środkowej części próbki. Przytoczone problemy wynikają z przedstawionego w tym rozdziale układu pomiarowego – mogą niewystępować podczas działania materiału w sensorze na opasce stabilizującej, dlatego dalszą analizę zmian β w początkowym zakresie rozciągnięć względnych pozostawiono do testów układu prototypowego.

Po wytypowaniu do zastosowania w sensorze nadruków 3-warstwowych, oceniono ich wytrzymałość oraz zmiany β podczas serii 3000 cykli rozciągania. Każdy cykl obejmował rozciągnięcie do $\varepsilon=30\%$ z prędkością 2,4 mm/s i następujący po tym powrót do pozycji wyjściowej z tą samą prędkością. Przebieg rezystancji nadruku 3-warstwowego podczas 3000 cykli rozciągania przedstawiono na rys. 82.



Rys. 82. Przebieg względnej zmiany rezystancji nadruku 3-warstwowego podczas 3000 cykli rozciągania i odpuszczania. W lewym górnym rogu zawarto zbliżenie na cykle 600-650. Czerwonymi punktami oznaczono wartości β w skrajnych położeniach karetki stanowiska, czyli przy rozciągnięciu względnym 0 oraz 30%.

Opracowany kompozyt piezorezystywny wykazał się dostateczną wytrzymałością mechaniczną, aby nie ulec przerwaniu w testach cyklicznego rozciągania. Co więcej, na przestrzeni 3000 cykli nadal charakteryzował się przewodnością elektryczną oraz wyraźną odpowiedzią rezystancyjną na zadane rozciągnięcie. W obrębie wszystkich cykli wykonanych w ramach testu widoczny jest trend wzrostu rezystancji próbki w stanie nierozciągniętym. Również wartość β odpowiadająca rozciągnięciu względnemu 30% ulega zwiększeniu - od 90% dla pierwszego cyklu do 1854% dla cyklu 3000. Jednak jak można zaobserwować w górnej części rys. 82, w obrębie kilkudziesięciu cykli, które składają się na dzienny zestaw ćwiczeń, zmiana rezystancji dla $\epsilon=0\%$ jest znikoma i również odpowiedź rezystancyjna na rozciągnięcie nie wykazuje wyraźnego trendu wzrostu. Zatem celem kompensacji wzrostu początkowej rezystancji kompozytu możliwy jest odczyt początkowej wartości rezystancji materiału w momencie uruchomienia modułu pomiarowego (czyli w momencie rozpoczęcia ćwiczeń) i dostosowanie wskazań kąta zgięcia stawu odpowiednim algorytmem kompensującym. W najprostszej formie taki algorytm obejmowałby przyjęcie wartości rezystancji dla materiału piezorezystywnego w stanie nierozciągniętym (tj. dla wyprostowanego stawu) jako wartość rezystancji początkowej, używanej do kalkulacji względnej zmiany rezystancji β . Żeby zobrazować wpływ opisanego sposobu kompensacji na pomiar opracowano rys. 83, przedstawiający wartości β odpowiadające rozciągnięciu względnemu 30% w każdym cyklu, w przypadku którego zmiana rezystancji β liczona była względem rezystancji przy $\epsilon=0\%$ w poprzednim cyklu.



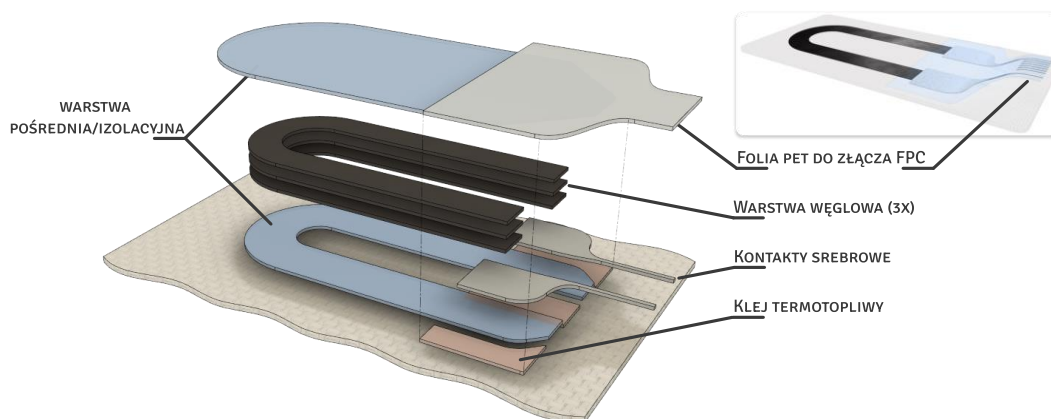
Rys. 83. Przebieg wartości β dla maksymalnego rozciągnięcia próbki ($\varepsilon = 30\%$), gdzie zmiana rezystancji obliczona została względem poprzedzającej rezystancji odpowiadającej $\varepsilon = 0\%$.

Przedstawiana poprzednio (rys. 82) wartość β dla maksymalnego rozciągnięcia ulegała 20-krotnemu zwiększeniu w obrębie 3000 cykli. Zastosowana prosta kompensacja pozwoliła na ograniczenie wartości β dla $\varepsilon=30\%$ w zakresie od 0,5 do 2,1, a względem pierwszego cyklu, wartość β piku rozciągnięcia w cyklu 3000 wzrosła zaledwie 2,2-krotnie. Pokazuje to, że wyraźną poprawę wskazań sensora może przynieść prosta kalibracja, przy czym do przeprowadzenia wiarygodnego pomiaru niezbędne jest opracowanie lepszej metodyki estymacji wielkości mierzonej na podstawie rezystancji materiału piezorezystywnego. Docelową wielkością mierzoną nie jest jednak rozciągnięcie względne materiału a kąt zgięcia stawu kolanowego, dlatego dalsze prace nad kalibracją przedstawiono w kolejnym rozdziale pracy, opisującym działanie opracowanego materiału zintegrowanego z opaską stabilizującą na staw kolanowy.

7. Tekstroniczny sensor śledzenia ruchu stawu

Na drodze badań, opisanych w rozdziałach 5.1-5.3, opracowano piezorezystywny kompozyt sitodrukowalny oraz dostosowano technologię jego wytwarzania tak, by otrzymać warstwę sensoryczną o zadowalających parametrach mechanicznych i elektrycznych. Ponadto w rozdziale 5.4 opisano metodologię integracji materiału piezorezystywnego z dzianinową powierzchnią opaski stabilizującej, po czym przetestowano różne sposoby połączenia warstwy sensorycznej z modułem pomiarowym.

Struktura warstw układu sensorycznego jest bardzo zbliżona do układów transferowanych w rozdziale 5.2 i obejmuje 3 warstwy kompozytu piezorezystywnego. Jedyną różnicą wobec prototypu sensora jest budowa wyprowadzenia elektrycznego, które w oparciu o testy opisane w rozdziale 5.4 wykonano na folii PET i dostosowano pod format FPC/FFC (ang. Flexible Printed Circuit/Flexible Flat Cable) w rastrze 1 mm. W tym celu nadruki wykonywano na folii PET o grubości 0,25 mm, której fragment pozostawiała zintegrowany z dzianiną po procesie termotransferu, stanowiąc połączenie układu piezorezystywnego z jednostką procesorową. Część pozostałej po termotransferze folii była przymocowana do materiału opaski warstwą sitodrukowalnego kleju termotopliwego (PES/DMF), natomiast jej koniec z wyprowadzeniami złącza FPC nie był poddany procesowi termotransferu, aby umożliwić jego uniesienie ponad dzianiną do złącza przetwornika (rys. 84).



Rys. 84. Struktura układu sensorycznego wraz z wyprowadzeniem do modułu akwizycji danych i komunikacji bezprzewodowej.

Warstwa sensoryczna zintegrowana z powierzchnią dzianiny (rys. 85), nie ograniczała elastyczności opaski i nie wpływała na ruch stawu użytkownika. Wyprowadzenie na powierzchni folii i złącze typu FPC pozwalało na połączenie z przymocowanym do dzianiny kompaktowym modułem elektronicznym.



Rys. 85. Układ sensoryczny zintegrowany z opaską stabilizującą.

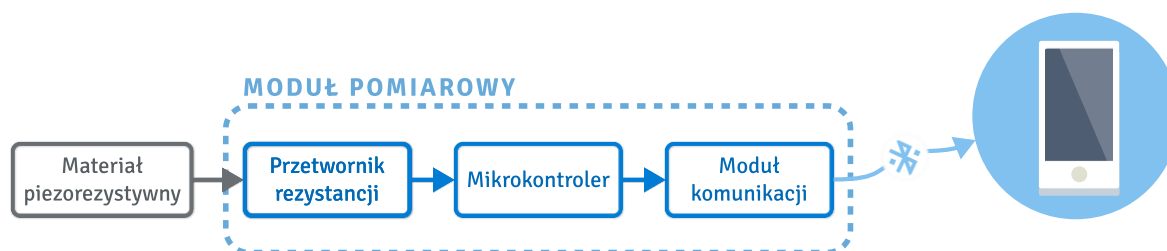
Następny etap pracy stanowiło opracowanie modułu obejmującego układ elektryczny do pomiaru rezystancji warstwy sensorycznej oraz system akwizycji danych i komunikacji bezprzewodowej.

7.1. Układ pomiarowy

Opisany w celu pracy sensor pozwalający na ocenę zgięcia stawu kolanowego wymaga dedykowanego układu do pomiaru rezystancji opracowanego kompozytu piezorezystywnego. Układ ten powinien być dostatecznie kompaktowy, by mógł być noszony na opasce stabilizującej. Jak uzasadniono w celu pracy (rozdział 3), wizualizacja danych odbywać się będzie za pomocą smartfona, dlatego zdecydowano, że będzie on również jednostką odpowiedzialną za zapis pomiaru do bazy danych. Układ pomiarowy powinien więc obejmować:

- Opracowany materiał piezorezystywny;
- Przetwornik rezystancji – odpowiedzialny za przetworzenie rezystancji materiału piezorezystywnego na sygnał elektryczny do interpretacji przez przetwornik analogowo-cyfrowy mikrokontrolera;
- Układ mikrokontrolera z przetwornikiem analogowo-cyfrowym – odpowiedzialny za akwizycję sygnału z przetwornika rezystancji, przetwarzanie sygnału, sterowanie pomiarem, a także sterowanie układem komunikacji bezprzewodowej;
- Układ komunikacji bezprzewodowej – umożliwiający bezprzewodową komunikację mikrokontrolera z urządzeniem mobilnym;
- Smartfon – urządzenie mobilne odpowiedzialne za wyświetlanie danych w trakcie pomiaru, a także zapis pomiaru do bazy danych i ich archiwizację.

Za wyjątkiem materiału piezorezystywnego oraz smartfona, całość układu pomiarowego będzie zawarta w jednym, noszonym przez użytkownika module, który dla uproszczenia określano mianem modułu pomiarowego. Schemat blokowy układu przedstawiono na rys. 86.



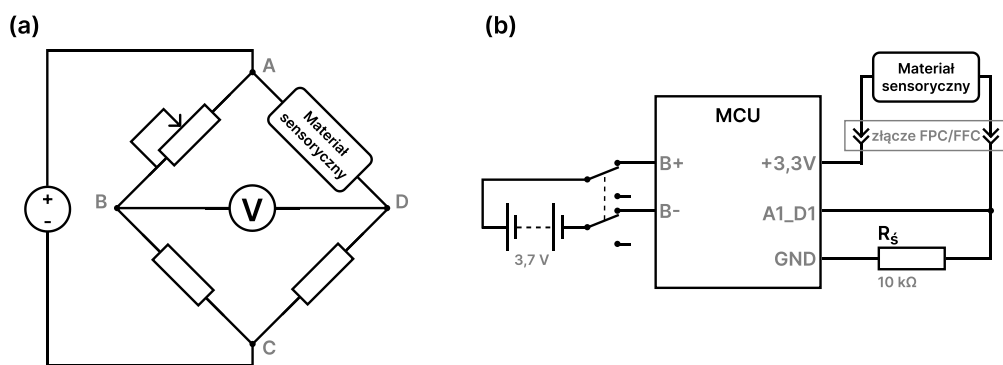
Rys. 86. Schemat blokowy układu pomiarowego.

Wybór odpowiedniego przetwornika rezystancji, mikrokontrolera i układu komunikacji bezprzewodowej jest wzajemnie powiązany, dlatego opisano je wspólnie, w rozdziale 7.1.1, dotyczącym schematu elektrycznego i sposobu prowadzenia pomiaru rezystancji.

7.1.1. Budowa układu elektrycznego

Jako odbiornik sygnału z elementu pomiarowego o zmiennej rezystancji w przypadku sensorów rozciągnięcia (np. belek tensometrycznych) najczęściej stosowany jest układ mostka, najpowszechniej mostka Wheatstone’a [100]. Umożliwia to przetworzenie z wysoką dokładnością [100] wartości rezystancji na sygnał napięciowy odczytywany przez wysokoimpedancyjny miernik – np. oscyloskop lub woltomierz. Przetwornik rezystancji w postaci mostka Wheatstone’a, przedstawiony na rys. 87a, był zastosowany do weryfikacji wskazań dalej opracowywanego układu. Jako źródło napięcia zastosowano zasilacz Keithley 2231-30-3, a odczyt napięcia prowadzono oscyloskopem UNI-T UTD2102CEX+. Regulacja potencjometru umożliwia zrównoważenie mostka (tj. dążenie do wskazania „0” miernika), co prowadzi do najwyższej czułości pomiaru rezystancji.

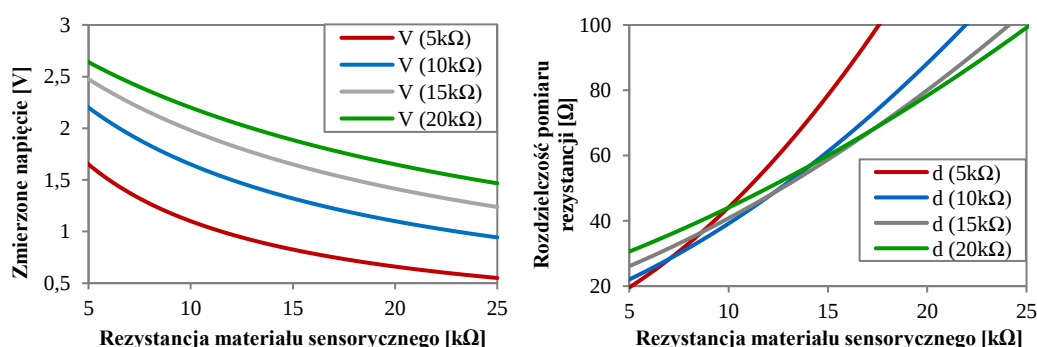
Celem minimalizacji rozmiarów modułu pomiarowego prototyp, przeznaczony do noszenia na opasce stabilizującej, oparto na mikrokontrolerze (MCU) z wbudowanym układem komunikacji bezprzewodowej. Przetworzenie rezystancji na sygnał napięciowy realizowane jest przez połączenie materiału sensorycznego, rezystora R_s (tzw. ściąającego) i źródła w układ dzielnika napięcia (rys. 87b). Układ zawiera baterię, przy czym zasilanie dzielnika napięcia odbywa się za pośrednictwem pinów płytki mikrokontrolera o stabilizowanym sygnale napięciowym. Port A1_D1 (rys. 87b), poprzez wbudowany w układ mikrokontrolera przetwornik analogowo-cyfrowy, umożliwia odczyt napięcia (względem potencjału GND), zmieniającego się wraz z rezystancją materiału sensorycznego (piezorezystywnego).



Rys. 87. (a) Układ mostka Wheatstone'a. (b) Schemat układu modułu pomiarowego.

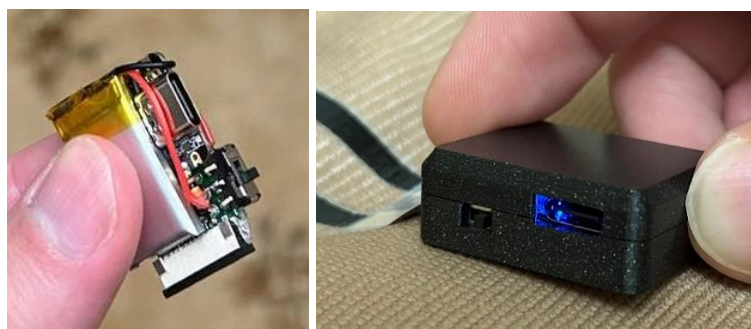
Układ mikrokontrolera z przetwornikiem analogowo-cyfrowym i układ komunikacji bezprzewodowej stanowiła płytką rozwojową Seeed Studio XIAO nRF52840 (nr producenta: 102010448) o kompaktowych wymiarach 17,7 x 22,5 x 4,5 mm. Charakteryzowała się kompatybilnością z Bluetooth 5.0, wbudowaną anteną, a także komunikacją szeregową i ładowaniem baterii poprzez wspólny USB-C. Zasilanie układu zapewniał kompaktowy akumulator litowo-polimerowy 3,7 V i pojemności 85 mAh. Regulator napięcia zawarty w płytce mikrokontrolera stabilizuje wartość napięcia zewnętrznego do wartości 3,3 V, która też stanowi napięcie odniesienia przetwornika analogowo-cyfrowego (ADC).

Wbudowany w mikrokontrolerze przetwornik ADC charakteryzuje się 10-bitową rozdzielczością, co przy napięciu referencyjnym 3,3 V skutkuje rozdzielczością pomiaru napięcia na poziomie 3,2 mV. Ta wartość przekłada się nieliniowo na rozdzielczość pomiaru rezystancji, która w dodatku jest uzależniona od wartości rezystora ściągającego. Celem wyznaczenia R_s , właściwego do modułu pomiarowego, opracowano dla różnych wartości R_s charakterystyki wartości napięcia odczytywanej przez ADC w funkcji rezystancji materiału sensorycznego (rys. 88).



Rys. 88. Charakterystyki pomiaru rezystancji materiału piezorezystywnego poprzez przetwornik analogowo-cyfrowy. Przedstawiono wartości mierzonego napięcia V oraz rozdzielczości pomiaru rezystancji d dla wartości R_s równej 5, 10, 15 i 20 kΩ.

Przytoczone charakterystyki zostały opracowane przy założeniu idealnego układu i zerowej rezystancji przewodów. Rozdzielczość pomiaru rezystancji jest na rys. 88 rozumiana jako wynikająca z modelu matematycznego zmiana rezystancji przypadająca na najniższą zmianę odczytu przetwornika analogowo-cyfrowego. Ze względu na spodziewany zakres zmian rezystancji materiału piezorezystywnego, wynoszący ok. 8-15 k Ω , dobrano rezystor ściągający o wartości 10 k Ω , charakteryzujący się najlepszą rozdzielczością w tym przedziale. Przystąpiono do realizacji projektu obwodu modułu pomiarowego – zmontowany układ przedstawiono na rys. 89.



Rys. 89. Układ elektroniczny modułu pomiarowego.

Wskazania otrzymywane z prototypu układu pomiarowego zweryfikowano przy użyciu opisanego wcześniej układu mostka Wheatstone’a przy napięciu źródła 3,3 V. W tym celu, na gałęziach mostka umieszczono rezystory o oporze 10 k Ω , a mostek zrównoważono potencjometrem znajdującym się między węzłami A i B (rys. 87a). Następnie port mikrokontrolera A1_D1 (rys. 87b) podłączono do węzła D mostka Wheatstone’a (rys. 87a), co pozwoliło na przeprowadzenie przez mikrokontroler pomiaru równoważnego z tym wykonywanym w docelowym w docelowym układzie (rys. 87b). Wartość potencjału odczytana z portu A1_D1 była konwertowana przez ADC, a następnie przeliczana przez program mikrokontrolera na rezystancję materiału zgodnie ze wzorem (14). Dla wartości potencjału GND wskazanie ADC wynosiło 0, dlatego pominięto ten parametr w równaniu.

$$R_m = \frac{V_\varepsilon \cdot R_\xi}{A1} - R_\xi \quad (14)$$

gdzie:

R_m – rezystancja materiału piezorezystywnego,

V_ε – wartość wyjściowa ADC odpowiadająca napięciu źródła 3,3V równa 1023,

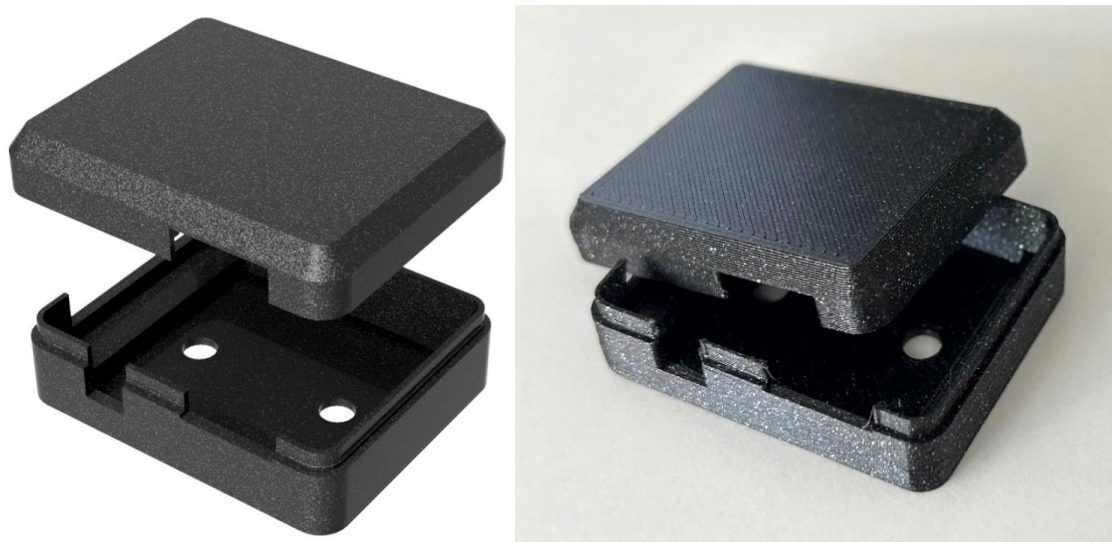
A1 – wartość wyjściowa ADC z bieżącego pomiaru,

R_ξ – rezystancja rezystora ściągającego.

Do obliczeń, zamiast wartości nominalnej rezystora, użyto rezystancji zmierzonej multimetrem Keysight 34461A, a rezystancję przewodów pominięto. Akwizycja danych z płytki rozwojowej odbywała się poprzez przewodowe połączenie z komputerem i analizę w monitorze portu szeregowego platformy Arduino IDE. Podczas spoczynku i nieznacznego rozciągania kompozytu nie zaobserwowano we wskazaniach rezystancji obu układów różnic wykraczających ponad $60\ \Omega$, co uznano za dostatecznie niski błąd zważając na zakres zmian rezystancji materiału piezorezystywnego. Aby umożliwić bezprzewodową akwizycję danych i wygodny dla użytkownika odczyt wartości, opracowano dedykowany program układu mikrokontrolera i aplikację mobilną, czemu poświęcony jest rozdział 7.1.3 rozprawy. W pierwszej kolejności do testów urządzenia podczas noszenia niezbędne było wytworzenie obudowy elektroniki dostosowanej do montażu na opaskę stabilizującą.

7.1.2. Obudowa i montaż

Do modułu pomiarowego zaprojektowano obudowę, obejmującą wyjście na układ typu FPC, dostęp do włącznika oraz port USB-C. Render projektu oraz wykonaną część przedstawiono na rys. 90. Obudowę wytworzono w technice tzw. druku 3D metodą osadzania topionego materiału (FDM, ang. *fused deposition modelling*).



Rys. 90. Projekt 3D obudowy modułu elektrycznego (lewo) i jego realizacja techniką FDM (prawo).

Spód obudowy posiada dwa otwory o średnicy 3,2 mm kompatybilne z napami, handlowo oznaczanymi jako typ 655. Umożliwia to prosty montaż i demontaż modułu pomiarowego z opaski stabilizującej, co przedstawia rys. 91.



Rys. 91. Sposób montażu obudowy do opaski stabilizującej.

Ze względu na niską wagę (10 g) i kompaktowy rozmiar (32,5 x 26,4 x 11,9 mm) układ był nieodczuwalny w trakcie noszenia na kończynie (rys. 92). Dysponując funkcjonalnym układem elektronicznym, w obudowie umożliwiającej montaż na opasce, przystąpiono do opracowania programu mikrokontrolera i dedykowanej aplikacji mobilnej. Umożliwią one bezprzewodową akwizycję danych i wygodny dla użytkownika odczyt wartości mierzonej.



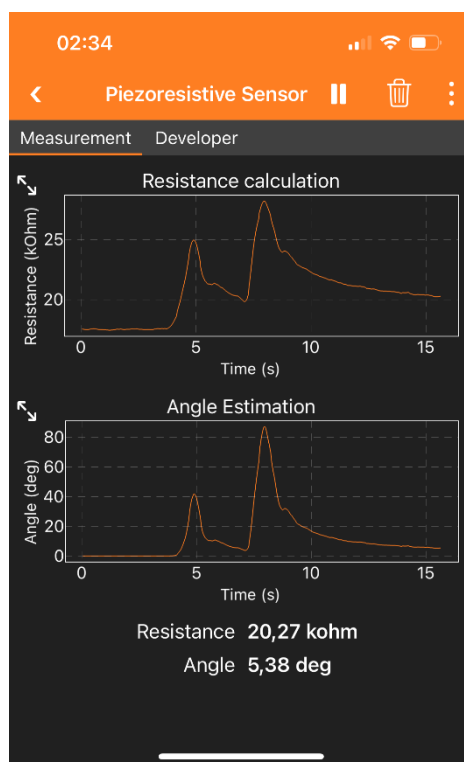
Rys. 92. Opracowane rozwiązanie sensoryczne w trakcie użytkowania.

7.1.3. Aplikacja mobilna do obsługi sensora

Jak przedstawiono w celu pracy, opracowywany sensor powinien umożliwiać bezprzewodową akwizycję danych oraz odczyt poprzez smartfon. Dlatego, poza programem mikrokontrolera niezbędne, było opracowanie aplikacji mobilnej. Zdecydowano się do tego wykorzystać platformę Phyphox, która umożliwia instalację dedykowanego programu w pamięci smartfona z systemem Android lub iOS bez potrzeby przewodowego połączenia

z modulem pomiarowym ani komputerem. Do obsługi modułu wymagane jest jedynie pobranie na urządzenie mobilne aplikacji Phyphox (dostępnej poprzez platformy Google Store i Apple App Store), a następnie podłączenie się poprzez Bluetooth do modułu pomiarowego. Opracowanie aplikacji przeprowadzono w wariancie języka C++, w środowisku Arduino IDE, z wykorzystaniem bibliotek dedykowanych do Phyphox.

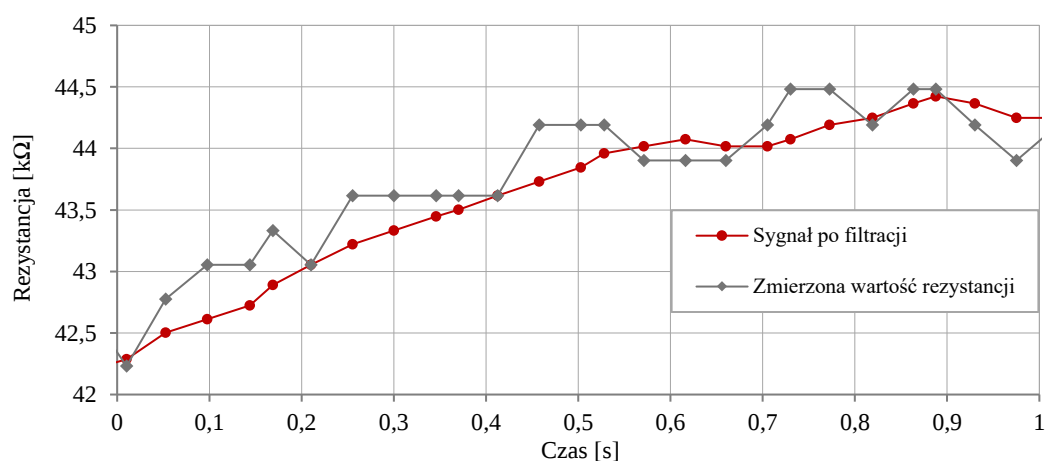
W trakcie pomiaru program mikrokontrolera był odpowiedzialny za odczyt wartości z materiału piezorezystywnego w czasie, przetworzenie tych danych (filtracja, przeliczanie na ugięcie stawu) i wysłanie ich do aplikacji mobilnej. Aplikacja mobilna umożliwiała wyświetlanie tych danych użytkownikowi w trakcie pomiaru, kontrolę startu i zatrzymania akwizycji danych a także ich zapis do pliku .csv (plik wartości liczbowych rozdzielanych przecinkami) lub .xls (arkusz programu MS Excel). Widok ekranu smartfona w trakcie korzystania z aplikacji przedstawiono na rys. 93.



Rys. 93. Widok główny aplikacji podczas prowadzenia pomiaru.

W momencie rozpoczęcia pomiaru w aplikacji mobilnej zapisywany jest czas systemowy i program rozpoczyna akwizycję danych z mikrokontrolera. Na podstawie sygnału ADC program mikrokontrolera wyznacza wartość rezystancji zgodnie z zależnością (14). Celem minimalizacji szumów pomiarowych wartość była filtrowana średnią kroczącą. Następnie ta wartość była przeliczana na kąt zgięcia stawu - opis tego algorytmu przedstawiono w rozdziale 7.2. Wartość z ADC, wartości rezystancji przed i po filtrowaniu oraz wartość kąta

zgięcia były przesyłane protokołem Bluetooth do smartfona. Po otrzymaniu paczki danych aplikacja przypisywała jej wartość czasu jaka upłynęła od rozpoczęcia programu na podstawie zegara systemowego. W ten sposób punkty pomiarowe były zapisywane w pamięci i wyświetlane na bieżących wykresach i wskazaniach liczbowych. Program mikrokontrolera czekał 40 ms przed kolejnym odczytem co w praktyce pokrywało się ze średnim okresem akwizycji danych aż do piątej cyfry znaczącej na przestrzeni 10 minutowego pomiaru. Częstszy zapis danych uznano za redundantny w kontekście śledzenia ruchu stawu z dokładnością 5° . Ze względu na specyfikę przesyłu bezprzewodowego i opisanego przypisywania znaczników czasu nie jest możliwa kontrola czasu akwizycji danych poniżej kilkunastu milisekund. Stąd błąd standardowy wskazań t pomiędzy sąsiednimi próbkami wynosił aż 10 ms. Nie występuje jednak kumulacja błędów: przesunięcie poprzedniego znacznika nie rzutuje jednak na kolejną paczkę danych, która otrzymuje nowy znacznik na podstawie czasu systemowego. Przykładowo w okresie 10 minutowego pomiaru średni okres pomiędzy 5 próbkami wynosił 200,0 ms z odchyleniem standardowym 9,4 ms. Dlatego błędy wynikające z nierównomierności próbkowania minimalizowano filtrując sygnał rezystancji średnią kroczącą z pięciu próbek. W przeprowadzonych testach zaobserwowano, że mimo uśredniania, dynamika wskazań jest wystarczająca do prowadzenia pomiaru ruchu stawowego i pracy na opasce stabilizującej. Wpływ filtracji na przebieg zmian rezystancji przedstawiono na rys. 94.



Rys. 94. Przebieg rezystancji przed i po zastosowaniu filtracji średnią kroczącą.

Aby przedstawić poglądowo pracę aplikacji w trakcie użytkowania, wykonano nagranie wideo użytkownicy z równoczesnym nagrywaniem ekranu smartfona. Zestawienie klatek tych nagrań przedstawiono na rys. 95.



Rys. 95. Wskazania aplikacji w trakcie noszenia opracowywanego sensora.

W trakcie powyższych badań wstępnych wskazanie kąta zgięcia było obliczane prostą funkcją wielomianową na podstawie zmian rezystancji materiału piezorezystywnego. Do poprawnego działania materiału jako sensora zgięcia niezbędne było opracowanie algorytmu przetwarzania wartości rezystancji na kąt zgięcia stawu. Wymagało to walidacji przy pomocy innej metody pomiaru kąta zgięcia i opartej na tym kalibracji wskazań zgięcia kolana.

7.2. Testy prototypu i kalibracja

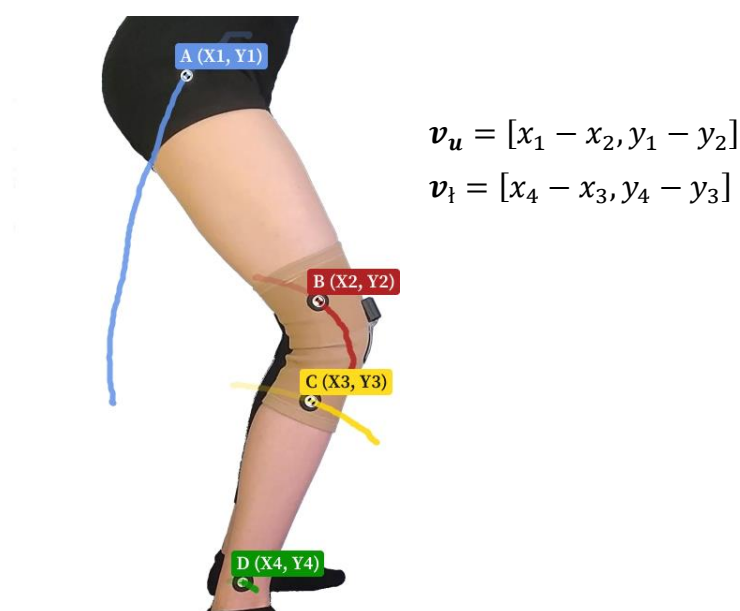
Przeprowadzone badania rozciągnięcia materiału opaski stabilizującej podczas noszenia wykazały trudność w powiązaniu rozciągnięcia liniowego dzianiny względem kąta ugięcia stawu. Jest to spowodowane m.in. ruchem opaski względem ciała, anizotropowym rozciągnięciem wzdłuż mierzonego odcinka, a także wysoką podatnością na wpływ rozmiaru kończyny i umiejscowienia opaski. Opracowanie w pełni funkcjonalnego prototypu z komunikacją bezprzewodową umożliwiło pomiar rezystancji materiału piezorezystywnego w trakcie ruchu użytkownika, przy równoczesnym pomiarze kąta zgięcia stawu układem wizyjnym. Z tych powodów obliczania kąta zgięcia, opierające się na zależnościach: kąt zgięcia — rozciągnięcie opaski, rozciągnięcie materiału piezorezystywnego — względna zmiana rezystancji, zdecydowano się zastąpić bezpośrednim powiązaniem kąta zgięcia stawu ze zmianami rezystancji. Pozwala to na zwiększenie dokładności pomiaru poprzez zastosowanie dedykowanych algorytmów przetwarzania sygnału, a także kalibracji wstępnej, która uwzględnia wstępne rozciągnięcie materiału piezorezystywnego po założeniu opaski na kończynę.

Kąt zgięcia stawu był walidowany pomiarem układem wizyjnym z markerowym śledzeniem ruchu typu Motion Capture. Na kończynie z założoną opaską umieszczono markery

równoległe do osi mechanicznych uda i piszczeli [414], w oparciu o opracowania dotyczące akwizycji ruchu kończyny dolnej systemami wizyjnymi [169–178]. Prawa noga była nagrywana z częstotliwością 30 klatek na sekundę, z perspektywy prawego boku, w odległości 2 m od osoby badanej. Nagranie poddano poklatkowemu przetwarzaniu obrazu i za pośrednictwem oprogramowania *Kinovea* opracowano macierz pozycji (w pikselach) każdego z markerów w funkcji czasu. Posłużyła ona do uzyskania przebiegu zmian kąta zgięcia stawu, zgodnie z formułą:

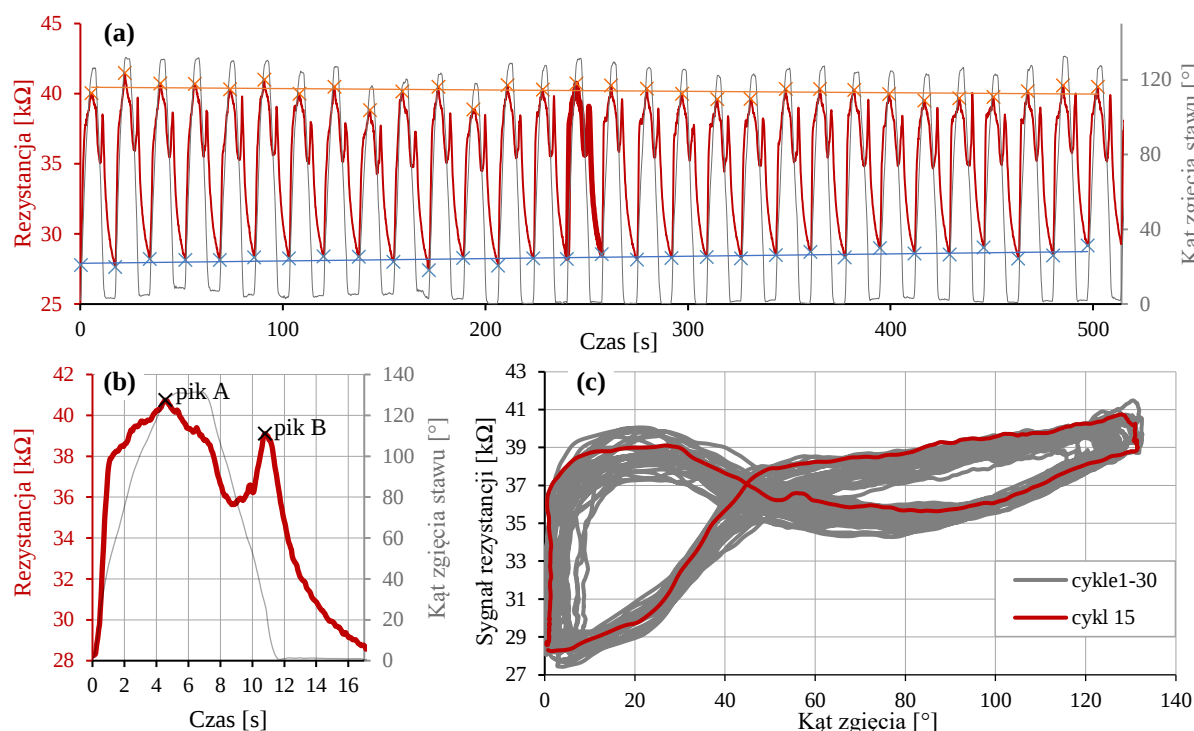
$$\theta = \theta_0 - \arccos \frac{\mathbf{v}_u \cdot \mathbf{v}_t}{|\mathbf{v}_u| |\mathbf{v}_t|} \quad (15)$$

Gdzie θ_0 to kąt zmierzony w fazie pełnego wyprostu uda, natomiast $\mathbf{v}_u$ oraz $\mathbf{v}_t$ to wektory wyznaczone na podstawie współrzędnych położenia markerów (rys. 96).



Rys. 96. Rozmieszczenie markerów na kończynie oraz wyznaczone przez nie wektory wzdłuż osi mechanicznych uda i łydki.

Wraz z kończyną nagrywano równocześnie ekran smartfona wykonującego pomiar rezystancji, co posłużyło do synchronizacji pomiaru wizyjnego z pomiarem rezystancji. Dokładność tej synchronizacji jak i dokładność pomiaru wizyjnego zgięcia stawu jest ograniczona częstotliwością nagrywania obrazu (30 kl./s), dlatego do kalibracji opracowano protokół ćwiczenia o odpowiednio niskiej dynamice ruchu. Badana osoba wykonywała kolejno: powolny przysiad do końca zakresu ruchu (5s), utrzymanie pozycji przykucniętej (2 s), powrót do postawy stojącej (5 s), utrzymanie pozycji stojącej (5 s). Wartości względnej zmiany rezystancji β oraz kąt zgięcia stawu θ , odczytany w trakcie 30 cykli wyżej opisanego ruchu, przedstawiono na rysunku rys. 97.



Rys. 97. Wskazania rezystancji sensora podczas sesji przysiadów. (a) Przebieg rezystancji oraz rejestrowanego wizyjnie kąta zgięcia stawu w czasie 30 przysiadów z wyróżnionym cyklem 15; linią pomarańczową i niebieską oznaczono interpolację liniową metodą najmniejszych kwadratów odpowiednio wartości maksymalnych i minimalnych w każdym cyklu odpowiadających pełnemu zgięciu stawu. (b) Wskazania rezystancji i kąta w obrębie wybranego (15-go) cyklu przysiadu z wyróżnionymi lokalnymi pikami rezystancji. (c) Przebieg rezystancji materiału piezorezystywnego w funkcji kąta zgięcia stawu.

Przedstawiona na rys. 97a charakterystyka wykazuje dobrą powtarzalność odpowiedzi sensora – charakter sygnału rezystancji był podobny w kolejnych cyklach przysiadów. Współczynnik kierunkowy linii trendu maksymalnych i minimalnych wartości rezystancji w każdym cyklu wskazywały na wzrost/spadek nie większy niż 3% wartości rezystancji na przestrzeni pomiaru. Nie zaobserwowano wyraźnego dryftu sygnału na przestrzeni pomiarów.

Modelowo w trakcie zginania stawu materiał piezorezystywny ulega rozciąganiu, co wiąże się ze wzrostem jego rezystancji – jest to obserwowane w testach na opasce stabilizującej (rys. 97b). Analogicznie przy wyprostowaniu stawu materiał sensoryczny zintegrowany z opaską ulega skróceniu, więc przewidywano monotoniczny spadek rezystancji analogiczny do przebiegu obserwowanego w testach rozciągania na stanowisku laboratoryjnym (rys. 79, rozdz. 6.3). Pomiar na osobie wykonującej ćwiczenia wykazały jednak istnienie lokalnego wzrostu rezystancji przy prostowaniu kolana występującego w każdym cyklu przy prostowaniu kolana (pik B, rys. 97b). Powtarzał się on również przy ponownie przeprowadzonych

pomiarach, badaniu z użyciem innej opaski z sensorem, a także przy pomiarach wykonanych na dwóch innych użytkownikach.

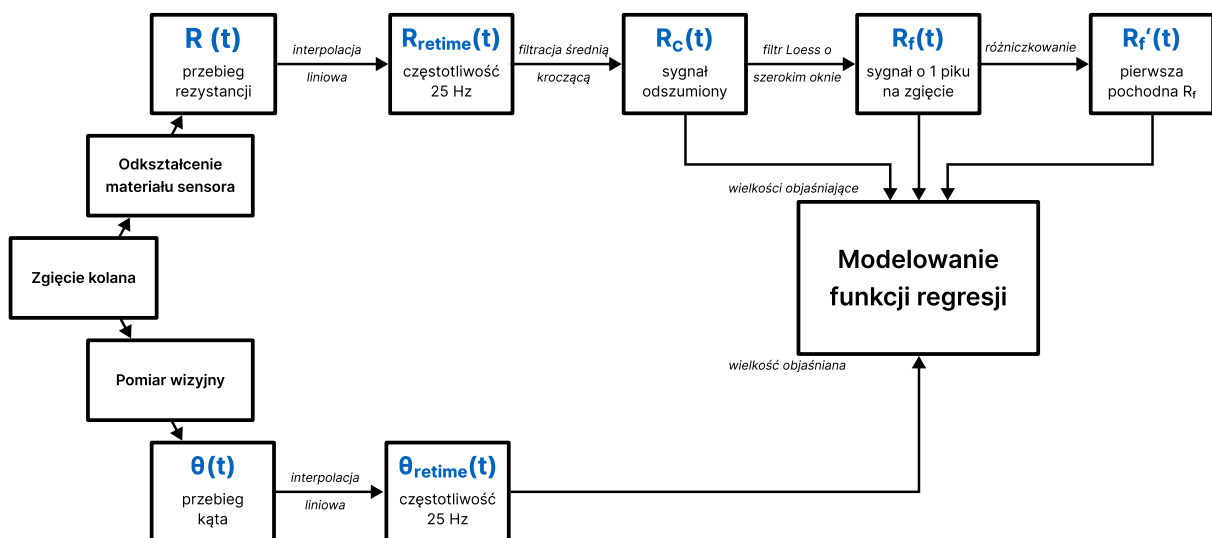
Występowanie drugiego piku rezystancji jest opisywane w niektórych publikacjach dotyczących kompozytów piezorezystywnych [116,123,132,133,135,137,163,187,299,415], w których jest on określany mianem „*shoulder peak*”. Geneza efektu nie jest do końca zrozumiana [123,137,415], jednak przyjmuje się, że jest to skutek zachodzących konkurencyjnie zjawisk przerywania i rekonstrukcji ścieżek przewodnictwa [116,123,132,133,135,137,415]. Analizy empiryczne wskazują, że ten efekt jest intensywniejszy dla wyższych rozciągnięć materiału [137,187,415] oraz dla wyższej prędkości odkształceń [123]. Co ciekawe, widoczny na rys. 97b „*shoulder peak*” nie występował dla analogicznych warstw przy próbach na stanowisku laboratoryjnym (rozdz. 6.3). Użytkowanie na opasce stabilizującej wprowadza pewne zmiany w sposobie odkształcania materiału piezorezystywnego. Przede wszystkim kompozyt, poza rozciąganiem, poddawany jest wówczas również zginaniu, zwiększając naprężenia doświadczane w osi normalnej do płaszczyzny warstwy. Ponadto, podczas ustępowania naprężeń (prostowanie stawu), materiał musi podążać za ruchem kończyny, w przeciwieństwie do swobodnego rozprężania, które miało miejsce w testach na stanowisku. Umożliwia to dodatkowe interakcje pomiędzy cząstkami sadzy technicznej w osi normalnej na wskutek kompresji a tym samym tworzenie i przerywanie nowych ścieżek przewodnictwa [129,327].

Obecność opisywanego piku utrudnia interpretację sygnału rezystancji, jednak przez wzgląd na jego wysoce powtarzalny charakter – nie uniemożliwia oceny zgięcia stawu. Analiza zakresu ruchu stawu (ROM) ustanowiona w celu pracy (rozdział 3) możliwa jest przy ruchu stawu wyłącznie w kierunku zginającym, co, na podstawie przytoczonej charakterystyki, można zrealizować nieskomplikowaną korelacją wartości kąta z rezystancją. Natomiast do pomiarów złożonych sekwencji ruchu możliwe jest wykorzystanie nieliniowych modeli regresji. Poniżej przedstawiono proces takiej kalibracji i jej wpływ na dokładność pomiaru. Autor zaznacza, że uniwersalne zapewnienie wysokiej dokładności sensora wymagałoby szeroko zakrojonych badań klinicznych przy różnych aktywnościach ruchowych, z dużą liczbą pacjentów i uwzględnienie m.in. różnych rozmiarów kończyny. Wykracza to ponad zakres niniejszej dysertacji, dotyczącej opracowania technologii wytwarzania sensorów rozciągnięcia technikami elektroniki drukowanej. Jakkolwiek występowanie opisywanego piku rezystancji, w obliczu spadku rzeczywistego kąta zgięcia stawu, utrudnia wyznaczenie kąta zgięcia na podstawie zmian rezystancji, zastosowanie metod przetwarzania sygnału pozwoliło na eliminację tej trudności i spełnienie przyjętych w rozdziale 3 założeń dot. dokładności pomiaru.

Na potrzeby przedstawienia funkcjonalności sensora w ramach modelowego cyklu zginania i prostowania, lokalny pik rezystancji odfiltrowano z przebiegu filtrem dolnoprzepustowym, zgodnie z poniższą procedurą obliczeniową:

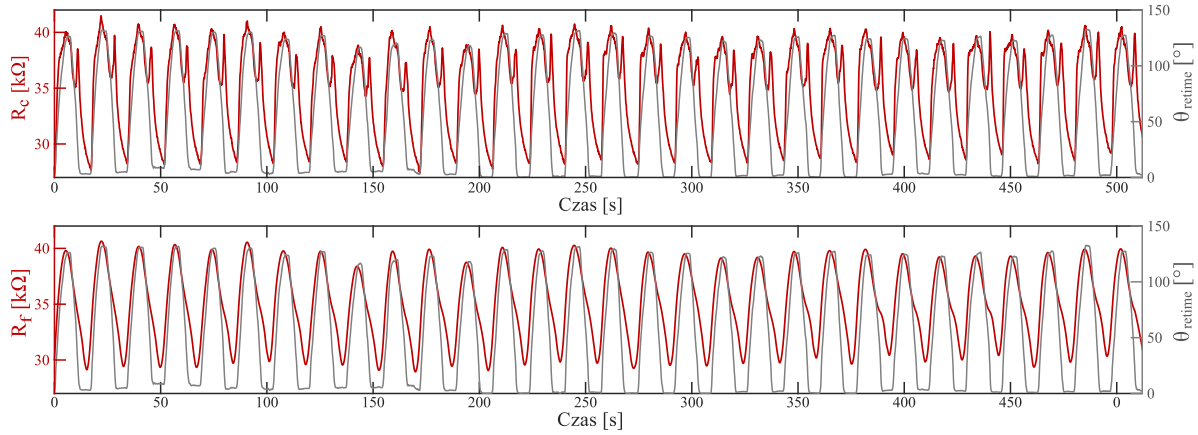
1. Ze względu na ograniczenia równomierności czasowej wysyłania danych droga bezprzewodową, odbierany sygnał rezystancji $R(t)$ interpolowano liniowo do funkcji $R_{\text{retime}}(t)$, o stałym czasie próbkowania 40 ms.
2. Sygnał $R_{\text{retime}}(t)$ filtrowano średnią kroczącą z 5 próbek celem eliminacji drobnych wahań rezystancji o wysokiej częstotliwości (szumów). Uzyskany sygnał $R_c(t)$ stanowił podstawę do estymacji rzeczywistej wartości rezystancji materiału piezorezystywnego.
3. Aby wyeliminować z przebiegu sygnału pik B (rys. 97b), sygnał przetworzono filtrem Loess z oknem 11 s. Pozwoliło to uzyskać funkcję $R_f(t)$, której monotoniczność dobrze korelowała z monotonicznością zmian kąta zgięcia.
4. Obliczono pierwszą pochodną funkcji $R_f(t)$, uzyskując sygnał $R_f'(t)$, który znacząco zwiększył dokładność opracowanego w dalszych krokach modelu regresyjnego, dzięki temu, że swoją monotonicznością jest zbliżony do przebiegu kąta zgięcia.

Filtracja dolnoprzepustowa jest operacją stratną i operacja $R_c(t) \rightarrow R_f(t)$ wpływa na zdolność rejestrowania zmian sygnału krótszych niż długość okna, dlatego mimo dalszych filtracji, sygnał $R_c(t)$ pozostawał najważniejszym nośnikiem informacji dotyczącej kąta zgięcia stawu (tab. 38). Przy konstruowaniu modelu regresyjnego wartość oczekiwaną zmiennej objaśnianej stanowiła kąt zgięcia stawu uzyskana w pomiarze wizyjnym, którą interpolowano liniowo z częstotliwości 30 Hz na 25 Hz. Schemat przetwarzania sygnałów składowych do trenowania modelu regresyjnego przedstawiono na rys. 98.



Rys. 98. Schemat przetwarzania sygnałów składowych do trenowania modelu regresyjnego.

Wykorzystane do modelowania funkcji regresji przebiegi $R_c(t)$ oraz $R_f(t)$ nakreślono na tle zmian funkcji $\theta_{retime}(t)$ na rys. 99.



Rys. 99. Przebieg funkcji $R_c(t)$ przed i po filtracji Loess oraz przebieg kąta $\theta_{retime}(t)$ w trakcie cyklicznych zgięć stawu.

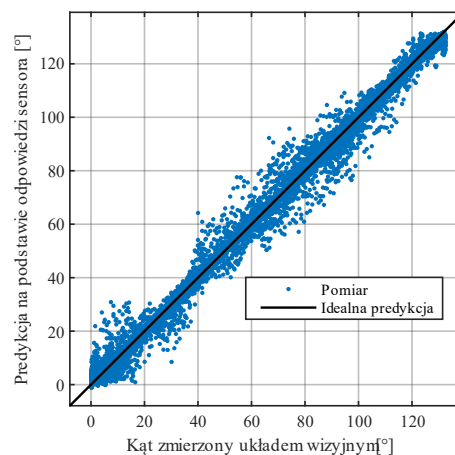
Poprawne wskazanie kąta zgięcia na podstawie względnej zmiany rezystancji wymaga również uwzględnienia znacznej histerezy sensora. W tym celu zastosowano modele uczenia maszynowego. Zmienne objaśniające $R_c(t)$, $R_f(t)$, $R_f'(t)$ oraz zmienna objaśniana $\theta_{retime}(t)$ stanowiły zbiór uczący modeli regresji. Z wykorzystaniem programu MATLAB R2024a (The MathWorks, Inc) trenowano modele regresji w oparciu o metody *Optimizable GPR*, *Optimizable Neural Network*, *Trilayered Neural Network*, *Optimizable Tree*, *Fine Tree*, *Medium Tree*, *Bilayered Neural Network*, *Least Squares Regression Kernel*, *Medium Gaussian SVM* oraz *Optimizable SVM* (opis algorytmów dostępny jest w dokumentacji programu [416]). W tabeli 38 zestawiono wartości błędów średniokwadratowych (RMSE) walidacji krzyżowej każdego z modeli. Aby przedstawić zasadność wykorzystania wszystkich trzech sygnałów $R_c(t)$, $R_f(t)$, $R_f'(t)$ w zbiorze uczącym, w zestawieniu uwzględniono również modele konstruowane na ograniczonej liczbie zmiennych objaśniających, selekcjonowane na podstawie najniższej wartości RMSE walidacji krzyżowej modelu.

Tab. 38. Trenowane modele regresji służące predykcji kąta zgięcia stawu na podstawie sygnałów pochodnych z rezystancji opracowanego materiału piezorezystywnego.

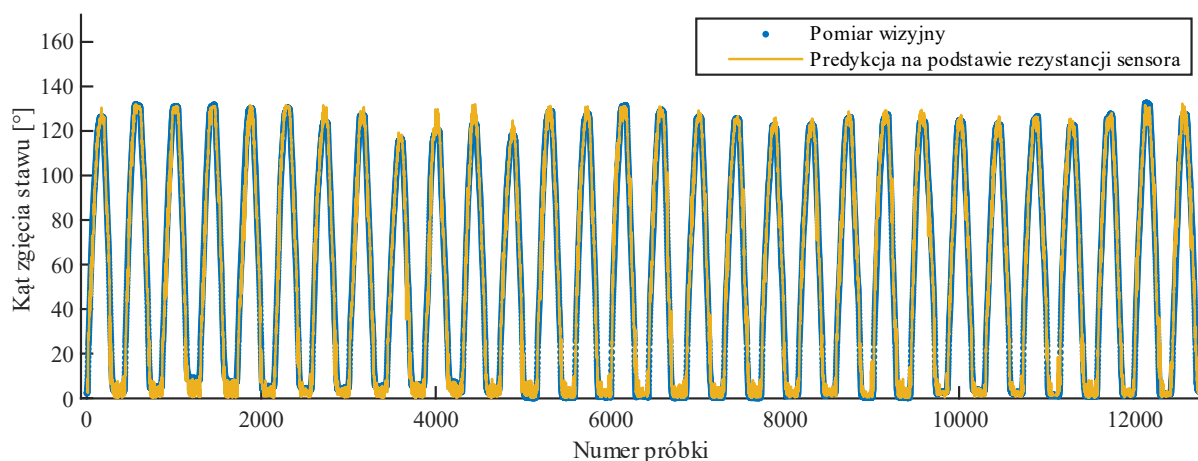
Lp	Przestrzeń decyzyjna	Algorytm uczenia maszynowego [416]	Wielkości objaśniające	RMSE [°]
1	Uczenie Bayesowskie	Optimizable GPR	$R_c(t)$, $R_f(t)$, $R_f'(t)$	3,20
2	Sieć neuronowa	Optimizable Neural Network	$R_c(t)$, $R_f(t)$, $R_f'(t)$	3,83
3	Sieć neuronowa	Trilayered Neural Network	$R_c(t)$, $R_f(t)$, $R_f'(t)$	4,28
4	Drzewo decyzyjne	Optimizable Tree	$R_c(t)$, $R_f(t)$, $R_f'(t)$	4,47

5	Drzewo decyzyjne	Fine Tree	$R_c(t), R_f(t), R_f'(t)$	4,47
6	Drzewo decyzyjne	Medium Tree	$R_c(t), R_f(t), R_f'(t)$	4,47
7	Sieć neuronowa	Bilayered Neural Network	$R_c(t), R_f(t), R_f'(t)$	4,64
8	Aproksymacja jądra	Least Squares Regression Kernel	$R_c(t), R_f(t), R_f'(t)$	5,01
9	Metoda wektorów nośnych	Medium Gaussian SVM	$R_c(t), R_f(t), R_f'(t)$	5,33
10	Metoda wektorów nośnych	Optimizable SVM	$R_c(t), R_f(t), R_f'(t)$	14,28
11	Probabilistyczna	Optimizable GPR	$R_c(t), R_f(t)$	5,69
12	Metoda wektorów nośnych	Medium Gaussian SVM	$R_f(t)$	13,0
13	Metoda wektorów nośnych	Medium Gaussian SVM	$R_c(t)$	25,6

Porównując modele 1-9, oparte na trzech zmiennych objaśniających, z modelem 13, wiodącym spośród algorytmów opartych wyłącznie na przebiegu R_c , zaobserwować można, że przeprowadzona uprzednio filtracja sygnału znacząco przyczynia się do dokładności predykcji kąta zgięcia. Najlepszy pod kątem RMSE w walidacji krzyżowej algorytm pozwolił na osiągnięcie błędu średniokwadratowego kąta zgięcia na poziomie $3,20^\circ$. Predykcje kąta zgięcia stawu wykonane przez niniejszy model regresji na podstawie przedstawionego zestawu danych rezystancji przedstawiono na rys. 100 oraz rys. 101. Przeprowadzono po tym testy opracowanych modeli regresji na niezależnych względem zbioru uczącego pomiarów wykonanych w trakcie cykli przysiadów. Wartości błędu średniokwadratowego modelu regresji były silnie zależne od zastosowanego zestawu danych zawierając się w zakresie $2-10^\circ$. Przy tym zaobserwowano, że model wytrenowany na podstawie drzewa decyzyjnego, nie ustępował dokładnością znacznie bardziej złożonemu obliczeniowo i trudniejszemu do interpretacji analitycznej algorytmom probabilistycznym, sieciom neuronowym czy opartym na metodzie wektorów nośnych.



Rys. 100. Porównanie predykcji modelu regresji z oczekiwaną wartością uzyskaną pomiarem wizyjnym.



Rys. 101. Predykcja kąta zgięcia na podstawie danych uczących model regresji (rezystancji zmierzonej przez opracowany sensor) w trakcie cykli przysiadów.

Opracowane algorytmy filtracji i modele regresji pozwoliły dobrze odwzorować zmiany kąta zgięcia stawu. Celem dalszego zwiększenia dokładności sensora, szczególnie w przypadku innych aktywności ruchowych niezbędne jest wielokrotne zwiększenie zestawu danych pomiarowych z równoległym pomiarem wizyjnym. Zapewnienie uniwersalnej funkcjonalności sensora wymagałoby również szeroko zakrojonych badań klinicznych z pacjentami o różnych rozmiarach kończyn. Ponadto dokładność wskazań kąta za pośrednictwem modeli regresyjnych ograniczona jest również błędami wynikającymi z metody walidacji tj. zastosowanego pomiaru wizyjnego.

8. Podsumowanie pracy i wnioski

Przedmiotem pracy było opracowanie technologii wytwarzania sensorów rozciągnięcia technikami elektroniki drukowanej do zastosowań telerehabilitacyjnych. We wstępie dysertacji dotyczącym stanu telemedycyny i telerehabilitacji opisano liczne walory posiadanych przez pacjenta urządzeń medycznych, m.in.: szybsza, zdalna diagnostyka; walidacja postępów terapii; motywacja oraz biofeedback. Zauważono istotną lukę rynkową w skierowanych do sprzedaży pacjentom niedrogich urządzeń śledzenia ruchu stawów i na podstawie doniesień literaturowych przedstawiono szereg korzyści płynących z implementacji takich urządzeń w leczeniu. Następnie przeanalizowano wiele potencjalnych metod pomiarowych detekcji ruchu stawu kolanowego w kontekście zastosowania w telerehabilitacji ortopedycznej. Z tej aplikacji wynika szereg wymagań wobec układu pomiarowego obejmujący, m.in.: niski koszt, mobilność urządzenia, łatwość obsługi, niewielki rozmiar i brak wpływu na motorykę użytkownika. Te warunki spełnia tekstroniczny sensor na opasce stabilizującej oparty na materiale piezorezystywnym. Przeprowadzony przegląd literaturowy wskazuje na to, że nie powstały tego typu kompletne jednostki pomiarowe o wymaganej powtarzalności, dokładności i funkcjonalności, które równocześnie rozpatrują montaż komponentów oraz dobór metod wytwarzania zorientowany na skalę produkcyjną. Określono problem badawczy oraz cel pracy, stanowiący opracowanie nowatorskiego sensora rozciągnięcia opartego na kompozycie piezorezystywnym, przeznaczonego do detekcji ruchu stawu w zastosowaniach telerehabilitacyjnych. Na podstawie literatury medycznej, konsultacji z lekarzami oraz na drodze badań wstępnych zdefiniowano wymagania techniczne opracowywanego rozwiązania. Wśród nich kluczowymi były rozciągliwość kompozytu piezorezystywnego (30%), wytrzymałość cykliczna (3000), dokładność sensora (10°), rozmiary urządzenia (poniżej 40x40x15 mm), waga urządzenia (poniżej 20 g), a także czas pracy bez ładowania (min. 2 h). Na podstawie tego powstała wstępna koncepcja urządzenia, opierająca się na materiale piezorezystywnym zintegrowanym z opaską stabilizującą staw kolanowy, który w połączeniu z modułem elektronicznym umożliwi pomiar kąta zgięcia stawu i wyświetlanie danych za pośrednictwem smartfona.

Pierwszy etap wytwarzania sensora stanowiło opracowanie składu i technologii wytwarzania kompozytu piezorezystywnego. Początkowo badania ukierunkowano na metodę wytłaczania ze względu na jej skalowalność, niski koszt oraz kształtowanie materiału w postaci włókien, które potencjalnie mogłyby zostać wszyte w materiał opaski. Sprawdzone szereg autorskich kompozytów o osnowie kopolimeru styren-butadien-styren i fazie funkcjonalnej

obejmującej nanorurki węglowe i grafit. Na podstawie ich przewodności wyselekcjonowano materiały, które dalej poddano charakteryzacji mechanicznej i elektrycznej, a następnie sprawdzono ich odpowiedź rezystancyjną na zadane rozciągnięcie liniowe. Wybrany materiał zintegrowano z dzianiną opaski stabilizującej staw kolanowy i zbadano zmiany rezystancji włókna w trakcie wykonywania przez użytkownika serii przysiadów. Opracowany materiał wykazywał bardzo powolny spadek odpowiedzi rezystancyjnej po odpuszczeniu naprężeń. W połączeniu z zaobserwowanym efektem pełzania kompozytu wykluczało go to z zastosowania w sensorze zgięcia stawu. Niemniej, jego wysoka rozciągliwość i wartość współczynnika GF wskazują, że jest on obiecującym materiałem do innych aplikacji sensorycznych, takich jak monitorowanie struktur budowlanych czy rozciągnięć tekstyliów architektonicznych. Ze względu na jego szczególne właściwości, badania nad włóknami grafit-CNT-SBS opublikowano w czasopiśmie *Sensors* (IF 3,9) [153]. Ostatecznie przeprowadzono analizę innych termoplastycznych elastomerów możliwych do zastosowania jako materiał osnowy wysoce rozciągliwego włókna piezorezystywnego, która wraz z przeprowadzonymi testami wskazywała na liczne ograniczenia technologiczne wykorzystania wytłaczania do realizacji celu pracy. Było to przyczyną ukierunkowania badań na sitodruk jako metodę wytwarzania warstw piezorezystywnych na materiale tekstylnym.

Dostępne komercyjnie pasty do sitodruku nie pozwoliły na wykonanie warstw przewodzących o dostatecznej rozciągliwości i czułości, dlatego obrana metoda wytwarzania wymagała opracowania nowatorskiej pasty kompozytowej. Rozpoczęto to od wstępnych badań materiałowych, mających na celu wyznaczenie właściwego dla osnowy elastomeru. Sporządzono szereg past z wypełniaczami węglowymi, opartych na polimerach SBS, żywicy winylowej, PDMS oraz TPU. Wyselekcjonowany spośród nich termoplastyczny poliuretan był podstawą wieloaspektowej analizy właściwego materiału fazy przewodzącej, w rezultacie której wybrano sadzę techniczną. Opracowano technologię wytwarzania pasty zapewniając odpowiednią dyspersję cząstek przewodzących i reologię dostosowaną do techniki sitodruku. Przygotowano również kompatybilną pastę dielektryczną, służącą do izolacji elektrycznej układu, a także do ujednoludnienia naprężeń zadawanych warstwie sensorycznej przez dzianinę opaski. Po dostosowaniu parametrów termotransferu przeprowadzono szereg badań warstw piezorezystywnych wytworzonych z użyciem opracowanej pasty obejmujących pomiary: morfologii powierzchni, grubości nadrukowywanych warstw, przewodności kompozytów, maksymalnego rozciągnięcia zrywającego, a także charakterystykę piezorezystywną. Pozwoliło to na dostosowanie technologii druku sensora i wyznaczenie odpowiedniej grubości warstwy sensorycznej. Dzięki temu opracowano strukturę warstw nadruku przeznaczoną do

aplikacji na opaskę stabilizującą. Warstwa kompozytowa zintegrowana z dzianiną wykazywała się wysoką elastycznością, czułością i pozwalała na rejestrowanie zmian rezystancji w obrębie 3000 cykli rozciągnięć o 30%. Po przygotowaniu wyprowadzeń elektrycznych materiału piezorezystywnego skupiono się na układzie elektronicznym, służącym do pomiaru jego rezystancji w docelowym sensorze. Wykonano kompaktowy, przymocowany do opaski stabilizującej moduł, pozwalający na wielogodzinną akwizycję rezystancji sensora oraz komunikację bezprzewodową ze smartfonem. Wymagało to wytworzenia układu elektronicznego, zaprogramowania mikrokontrolera, a także opracowania aplikacji mobilnej do wyświetlania danych i sterowania pomiarem.

Celem wyznaczenia kąta zgięcia stawu na podstawie wskazań rezystancji sensora, znajdującego się na opasce stabilizującej, przeprowadzono równoczesny pomiar wizyjny ruchu stawu. Przygotowany układ *motion-capture*, oparty na widzeniu maszynowym z materiału wideo, umożliwiał rejestrowanie współrzędnych markerów umieszczonych na kończynie. Obliczony w ten sposób kąt zgięcia stawu stanowił zmienną objaśnianą modelem regresji rezystancji sensora. Szereg filtracji sygnału i uczenie Bayesowskie pozwoliły na wytrenowanie modelu o błędzie średniokwadratowym w walidacji krzyżowej na poziomie $3,2^\circ$. Stwierdzono na tej podstawie, że spełniony został cel pracy dotyczącej opracowania technologii wytwarzania sensorów rozciągnięcia technikami elektroniki drukowanej do zastosowań telerehabilitacyjnych. Do realizacji celu pracy niezbędne było rozwiązanie szeregu problemów badawczych:

- Opracowanie metody wytwarzania warstw piezorezystywnych zorientowanej na skalowalność i powtarzalność: Dobrana metoda powinna pozwalać na wytworzenie kompozytów o wysokiej elastyczności, a przy tym być metodą wysoce powtarzalną i możliwą do automatyzacji i przeskalowania na proces produkcji. Porównano empirycznie techniki sitodruku i wytłaczania, a następnie na podstawie wytrzymałości warstw i potencjału do automatyzacji montażu, wyselekcjonowano metodę sitodruku. Celem zapewnienia wysokiej powtarzalności procesu dostosowano reologię pasty kompozytowej, oraz dobrano właściwą grubość warstw na podstawie charakterystyki morfologicznych, mechanicznych i elektrycznych.
- Dobór osnowy kompozytu: Przeprowadzono szeroko zakrojone badania materiałowe, które pozwoliły na wybranie właściwego elastomeru, kompatybilnego z obraną techniką wytwarzania i zapewniającego pożądane parametry mechaniczne sensora.
- Dobór fazy funkcjonalnej: Kompleksowa analiza literaturowa pozwoliła dobrać kompatybilny względem osnowy napełniacz kompozytu, a wybrana technika preparacji

cząstek sadzy technicznej pozwoliła na zapewnienie wysokiego stopnia dyspersji cząstek, przekładając się tym samym na wyższą czułość sensora.

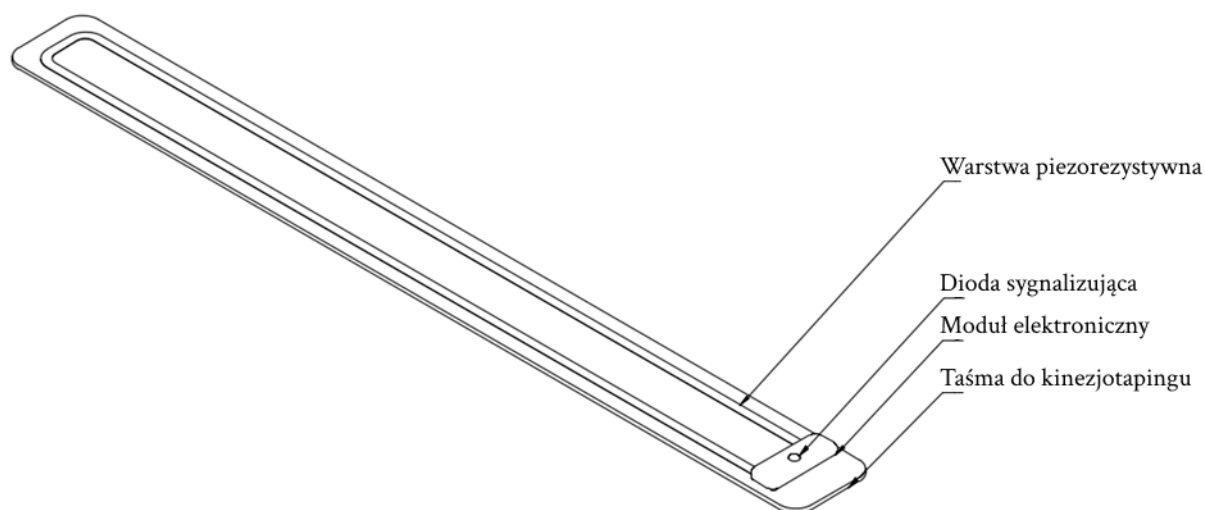
- Zwiększenia dokładności pomiarowej. Wymagało to opracowania pomiaru kąta zgięcia układem kamer oraz zaprojektowania algorytmu kalibracyjnego i modelu regresji.

W odróżnieniu od kompozytów piezorezystywnych z doniesień literaturowych, opracowana technologia wytwarzania sensora piezorezystywny była dostosowana do skali produkcyjnej, rozpatrywała aspekty montażu komponentów, a rozwiązanie stanowiło kompleksowy system do śledzenia ruchu stawowego. Opisane w dysertacji urządzenie tekstroniczne do pomiaru kąta zgięcia stawu kolanowego oddano do testów chirurgowi ortopedzie, prof. nzw. dr hab. n. med. Andrzejowi Koteli, celem zaopiniowania funkcjonalności i oceny potencjału rozwiązania do zwiększenia efektywności kinezyterapii kończyn dolnych. W opinii eksperta, przedstawionej w załączniku 1 niniejszej pracy, przedstawione rozwiązanie sensoryczne ma niezaprzeczalny potencjał stworzenia klinicznie użytecznego narzędzia wspomagającego rehabilitację. Podkreślono, że forma urządzenia oraz prostota obsługi aplikacji są odpowiednie do wykorzystania w procesie terapeutycznym. Wskazano, że zaimplementowana funkcjonalność pomiaru zakresu ruchu stanowi kluczowy aspekt oceny postępów w rehabilitacji stawu kolanowego w szerokim spektrum sytuacji klinicznych, m.in. w leczeniu urazów, po alloplastyce stawu kolanowego oraz po rekonstrukcjach więzadłowych.

Przeprowadzone badania pozwoliły na opracowanie sensora, który spełnia wszystkie postawione w celu pracy wymagania, obejmujące m.in. wytrzymałość cykliczną, dokładność i częstotliwość pomiaru, a także czas pracy urządzenia. Piezorezystywna warstwa sensoryczna jest w pełni zintegrowana z dzianiną opaski stabilizującej, przez co nie wpływa w istotny sposób na jej elastyczności i komfort noszenia. Moduł elektroniczny jest na tyle lekki (10 g) i kompaktowy (32,5 x 26,4 x 11,9 mm), że nie zakłóca naturalnego ruchu pacjenta. Ponadto przygotowana aplikacja mobilna oferuje prostą obsługę urządzenia i wygodny zapis danych pomiarowych. Pozwala to na łatwe przeprowadzenie pomiarów zgięcia stawu i tym samym śledzenie postępów kinezyterapii, w warunkach domowych, przez pacjenta. Przy obecnym stanie rozwiązań komercyjnych jest to możliwe wyłącznie z wykorzystaniem układów kosztujących od kilku- do kilkudziesięciu tysięcy złotych. Dzięki opracowanej technologii wytwarzania, opisane w dysertacji rozwiązanie charakteryzuje duży potencjał wdrożenia na rynek telerehabilitacyjny w formie niedrogiego urządzenia osobistego. Perspektywami rozwoju przygotowanego sensora są:

- Poprawa dokładności wskazań i zmniejszenie ich opóźnienia poprzez:
 - rozbudowę topologii ścieżek piezorezystywnych na opasce;
 - zwiększenie zestawu danych uczących model regresji tj. wykonanie badań walidacyjnych na dużej grupie pacjentów;
- Rozbudowanie aplikacji mobilnej o:
 - interfejs umożliwiający śledzenie wykonywanych aktywności i automatyczną ocenę postępów terapii;
 - przeglądarkę ćwiczeń rehabilitacyjnych;
 - system komunikacji z lekarzem ortopedą lub fizjoterapeutą;
 - sztuczną inteligencję uczącą się na danych pomiarowych i informującą o poprawności realizowania terapii;
- Przeprowadzenie badań przedwdrożeńowych obejmujących:
 - skalowanie procesu wytwarzania;
 - obliczenie kosztów wdrożenia;
 - analizę zapotrzebowania rynkowego i potrzeb konsumenckich;
 - testy porównawcze ze stosowanymi w zaawansowanych gabinetach systemami wizyjnymi.

Kompozyt piezorezystywny charakteryzuje się fenomenalnymi parametrami mechanicznymi i wysoką czułością, dlatego może znaleźć zastosowanie również w innych rejonach rehabilitacji. Przykładem tego jest wykorzystanie na taśmach do kinezytapingu. Dzięki wysokiej rozciągliwości kompozytu możliwy jest pomiar stopnia odkształcenia taśmy przed jej aplikacją na skórę rehabilitanta. Właściwe rozciągnięcie taśmy do kinezytapingu jest kluczowe dla skuteczności działania na tkanki miękkie, dlatego proponowane rozwiązanie poprawia jakość usług profesjonalistów a także pozwala na poprawną aplikację taśmy przez osoby niewyszkolone. Koncepcja tego urządzenia oraz skład kompozytów piezorezystywnych objęty jest zgłoszeniem patentowym P.446613 złożonym do Urzędu Patentowego Rzeczypospolitej Polskiej. Schemat budowy układu przedstawia rys. 102.



Rys. 102. Schemat ideowy sensora rozciągnięcia opartego na opracowanym kompozycie piezorezystywnym jako układu do pomiaru rozciągnięcia taśmy do kinezjotapingu (zgłoszenie patentowe P.446613).

Poza zastosowaniami medycznymi, opracowany kompozyt wykazuje się parametrami odpowiednimi do wielu innych aplikacji sensorycznych. Ze względu na swoją elastyczność, rozciągliwość i niski koszt wytwarzania, szczególnie konkurencyjny będzie w zastosowaniach wymagających pomiaru zmian rozciągnięcia o niewielkiej szybkości ($<1\%/min$) i dużej amplitudzie ($>1\%$), które eliminują przy tym złożoność przetwarzania danych modelami regresji. Potencjalnymi rejonami zastosowania są pomiary rozciągnięcia tekstyliów architektonicznych: w szczególności pokryć hal namiotowych i zadaszeń stadionów w sezonie zimowym, a także hal pneumatycznych i balonów sportowych, które ulegają znacznym odkształceniom pod wpływem pompowania powietrza. Dostosowanie kompozytu piezorezystywnego do wytwarzania techniką sitodruku pozwala na prosty transfer technologii na linię roll to roll i wytwarzanie warstw sensorycznych wzdłuż całej powierzchni pokrycia tekstylnego. Aktualnie, opracowane rozwiązanie sensora piezorezystywnego, jest rozwijane we współpracy z producentem pokryć hal pneumatycznych Geo-Hap P.S.A. w pracach nad czujnikiem wykrywającym rozciągnięcia materiałów tekstylnych. Monitorowanie ich odkształcenia pozwala na zwiększenie bezpieczeństwa, ocenę stanu powłoki, a także – poprzez implementacje w układzie sterowania systemem nadmuchu – na poprawę wydajności energetycznej.

Załączniki

Załącznik 1. Opinia dr hab. n. med. Andrzeja Koteli – profesora Uniwersytetu Kardynała Stefana Wyszyńskiego w Warszawie – nt. opracowanego w dysertacji sensora

”

Wraz z obserwowanym rozwojem cywilizacyjnym powstają coraz to nowsze rozwiązania technologiczne, które nieodwracalnie i w szybkim tempie zmieniają oblicze współczesnej medycyny. W ostatnich latach szczególnym zainteresowaniem cieszy się telemedycyna, która pozwala na przeprowadzenie procesu diagnostycznego, leczenia, a także profilaktyki i kontroli stanu zdrowia „na odległość”. Korzyści związane z rozwojem tej dziedziny medycyny są wieloaspektowe i dotyczą niemal każdej specjalności medycznej, w tym również ortopedii i rehabilitacji. Schorzenia układu ruchu stanowią obecnie główną przyczynę obniżenia tzw. „związanej ze zdrowiem jakości życia”, dlatego możliwie pełne wykorzystanie potencjału rozwiązań telemedycznych w tym obszarze może przyczynić się do znacznej poprawy sytuacji zdrowotnej i socjoekonomicznej całego społeczeństwa. W mojej ocenie każdy „głos w dyskusji” w zakresie rozwoju szeroko rozumianej telemedycyny jest niezwykle istotny i potrzebny, dlatego już samą inicjatywę opracowania sensorów rozciągnięcia do zastosowań w telerehabilitacji przyjąłem z ogromną radością i uznaniem. Koncepcja podjętych badań świadczy o umiejętności dostrzegania oraz odwadze rozwiązywania interdyscyplinarnych zagadnień o dużym znaczeniu dla jakości i dobrostanu życia ludzkiego, co – jak sądzę – stanowić powinno istotę i najważniejszą funkcję praktyczną wszelkich dociekań naukowych.

Opracowana przez mgr inż. Piotra Waltera koncepcja sensora oraz przedstawiony niskokosztowy sposób wytwarzania urządzenia bezsprzecznie posiadają potencjał stworzenia kompleksowego, klinicznie użytecznego systemu śledzenia ruchu stawu kolanowego. Forma urządzenia (niska masa, niewielki rozmiar) oraz prostota obsługi aplikacji są adekwatne do wykorzystania w procesie terapeutycznym. Zaimplementowana funkcjonalność pomiaru zakresu ruchu stanowi kluczowy aspekt oceny postępów w rehabilitacji stawu kolanowego w szerokim spektrum sytuacji klinicznych, m.in. w leczeniu różnego typu urazów, po alloplastyce stawu kolanowego czy też rekonstrukcjach więzadłowych. Funkcja „feedback” dotycząca ruchu stawu może stanowić istotny czynnik motywujący pacjenta do wykonywania ćwiczeń, przyczyniając się do przestrzegania ustalonego planu rehabilitacji oraz wpływając na poprawność wykonywania ćwiczeń. Należy wreszcie podkreślić wysoki potencjał rozwojowy tego rodzaju urządzenia, zarówno materiałowy jak i pod względem dodawania kolejnych funkcjonalności, np. w kierunku opracowywania inteligentnych baz danych i algorytmów sieci neuronowych.

Po zapoznaniu się z obsługą, funkcjonalnością i działaniem opracowanego rozwiązania nie mam wątpliwości co do potencjalnych korzyści wynikających z możliwości wspomagania rehabilitacji omawianą technologią. Gratuluję osiągnięcia i gorąco zachęcam do jego dalszego rozwoju, w kierunku systemu skutecznie wspomagającego profilaktykę oraz leczenie schorzeń układu ruchu wśród możliwie największej liczby osób.

 ”

Bibliografia

1. Nittari, G.; Khuman, R.; Baldoni, S.; Pallotta, G.; Battineni, G.; Sirignano, A.; Amenta, F.; Ricci, G. Telemedicine Practice: Review of the Current Ethical and Legal Challenges. *Telemedicine and e-Health* **2020**, *26*, 1427–1437, doi:10.1089/tmj.2019.0158.
2. Joshi, H.S.; Singh, A.; Agarwal, M.; Singh, A.P.; Shanker Joshi, H.; Kaur, P. Online Medical Consultation: A Review. *researchgate.net* **2018**, *5*, 1230–1232, doi:10.18203/2394-6040.ijcmph20181195.
3. Seron, P.; Oliveros, M.J.; Gutierrez-Arias, R.; Fuentes-Aspe, R.; Torres-Castro, R.C.; Merino-Osorio, C.; Nahuelhual, P.; Inostroza, J.; Jalil, Y.; Solano, R.; et al. Effectiveness of Telerehabilitation in Physical Therapy: A Rapid Overview. *Phys Ther* **2021**, *101*, 1–18, doi:10.1093/PTJ/PZAB053.
4. Su, Z.; Li, C.; Fu, H.; Wang, L.; Wu, M.; Feng, X. Development and Prospect of Telemedicine. *Intelligent Medicine* **2024**, *4*, 1–9, doi:10.1016/J.IMED.2022.10.004.
5. Grandizio, L.C.; Foster, B.K.; Klena, J.C. Telemedicine in Hand and Upper-Extremity Surgery. *J Hand Surg Am* **2020**, *45*, 239–242, doi:10.1016/J.JHSA.2019.09.007.
6. Hailey, D.; Roine, R.; Ohinmaa, A. Systematic Review of Evidence for the Benefits of Telemedicine. *J Telemed Telecare* **2002**, *8 Suppl 1*, 1–30, doi:10.1258/1357633021937604.
7. Hailey, D.; Roine, R.; Ohinmaa, A. Systematic Review of Evidence for the Benefits of Telemedicine. *J Telemed Telecare* **2002**, *8 Suppl 1*, 1–30, doi:10.1258/1357633021937604.
8. Hjelm, N.M. Benefits and Drawbacks of Telemedicine. *Introduction to Telemedicine: Second Edition* **2017**, 135–150.
9. Arandia, N.; Garate, J.I.; Mabe, J. Monitoring of Vital Signs in the Home Environment: A Review of Current Technologies and Solutions., doi:10.5220/0011646700003414.
10. Cranny, A.; Beriain, A.; Solar, H.; Tartarisco, G.; Pioggia, G. Vital Sign Sensing Technology. *Systems Design for Remote Healthcare* **2014**, 55–92, doi:10.1007/978-1-4614-8842-2_3.
11. Tun, S.Y.Y.; Madanian, S.; Parry, D. Clinical Perspective on Internet of Things Applications for Care of the Elderly. *Electronics* **2020**, *Vol. 9, Page 1925* **2020**, *9*, 1925, doi:10.3390/ELECTRONICS9111925.

12. Scheffler, M.; Hirt, E. Wearable Devices for Telemedicine Applications. <http://dx.doi.org/10.1258/1357633054461994> **2005**, *11*, 11–14, doi:10.1258/1357633054461994.
13. Duncan, P.W.; Bernhardt, J. Telerehabilitation: Has Its Time Come? *Stroke* **2021**, *52*, 2694–2696, doi:10.1161/STROKEAHA.121.033289.
14. Laver, K.E.; Adey-Wakeling, Z.; Crotty, M.; Lannin, N.A.; George, S.; Sherrington, C. Telerehabilitation Services for Stroke. *Cochrane Database of Systematic Reviews* **2020**, *2020*, doi:10.1002/14651858.CD010255.pub3.
15. Suter, L.G.; Paltiel, A.D.; Rome, B.N.; Solomon, D.H.; Thornhill, T.S.; Abrams, S.K.; Katz, J.N.; Losina, E. Placing a Price on Medical Device Innovation: The Example of Total Knee Arthroplasty. *PLoS One* **2013**, *8*, e62709, doi:10.1371/JOURNAL.PONE.0062709.
16. Gousgounis, Y.Y.L.; Neubert, M. Price-Setting Strategies and Practice for Medical Devices Used by Consumers. *Journal of Revenue and Pricing Management* **2020**, *19*, 218–226, doi:10.1057/S41272-019-00220-7/METRICS.
17. Rosen, M.J. Telerehabilitation. *Telemedicine and e-Health* **2004**, *10*, 115–117, doi:10.1089/TMJ.2004.10.115.
18. Peretti, A.; Amenta, F.; Tayebati, S.K.; Nittari, G.; Mahdi, S.S. Telerehabilitation: Review of the State-of-the-Art and Areas of Application. *JMIR Rehabil Assist Technol* **2017**, *4*, e7511, doi:10.2196/rehab.7511.
19. Taito, S.; Yamauchi, K.; Kataoka, Y. Telerehabilitation in Subjects With Respiratory Disease: A Scoping Review. *Respir Care* **2021**, *66*, 686–698, doi:10.4187/RESPCARE.08365.
20. Stampa, S.; Thienel, C.; Tokgöz, P.; Razum, O.; Dockweiler, C. Factors Facilitating and Inhibiting the Implementation of Telerehabilitation—A Scoping Review. *Healthcare (Switzerland)* **2024**, *12*, 619, doi:10.3390/HEALTHCARE12060619/S1.
21. Seron, P.; Oliveros, M.J.; Gutierrez-Arias, R.; Fuentes-Aspe, R.; Torres-Castro, R.C.; Merino-Osorio, C.; Nahuelhual, P.; Inostroza, J.; Jalil, Y.; Solano, R.; et al. Effectiveness of Telerehabilitation in Physical Therapy: A Rapid Overview. *Phys Ther* **2021**, *101*, 1–18, doi:10.1093/PTJ/PZAB053.
22. Pastora-Bernal, J.M.; Martín-Valero, R.; Barón-López, F.J.; Estebanez-Pérez, M.J. Evidence of Benefit of Telerehabilitation After Orthopedic Surgery: A Systematic Review. *J Med Internet Res* **2017**; *19*(4):e142 <https://www.jmir.org/2017/4/e142> **2017**, *19*, e6836, doi:10.2196/JMIR.6836.

23. Havran, M.A.; Bidelsbach, D.E. Virtual Physical Therapy and Telerehabilitation. *Phys Med Rehabil Clin N Am* **2021**, *32*, 419–428, doi:10.1016/J.PMR.2020.12.005.
24. Cottrell, M.A.; Galea, O.A.; O’Leary, S.P.; Hill, A.J.; Russell, T.G. Real-Time Telerehabilitation for the Treatment of Musculoskeletal Conditions Is Effective and Comparable to Standard Practice: A Systematic Review and Meta-Analysis. <http://dx.doi.org/10.1177/0269215516645148> **2016**, *31*, 625–638, doi:10.1177/0269215516645148.
25. Cox, N.S.; McDonald, C.F.; Hill, C.J.; O’Halloran, P.; Alison, J.A.; Zanaboni, P.; Macdonald, H.; Holland, A.E. Telerehabilitation for Chronic Respiratory Disease. *Cochrane Database of Systematic Reviews* **2018**, *2018*, doi:10.1002/14651858.CD013040/INFORMATION/EN.
26. Velayati, F.; Ayatollahi, H.; Hemmat, M. A Systematic Review of the Effectiveness of Telerehabilitation Interventions for Therapeutic Purposes in the Elderly. *Methods Inf Med* **2020**, *59*, 104–109, doi:10.1055/S-0040-1713398/ID/JR19020006-9/BIB.
27. Carlbring, P.; Andersson, G.; Cuijpers, P.; Riper, H.; Hedman-Lagerlöf, E. Internet-Based vs. Face-to-Face Cognitive Behavior Therapy for Psychiatric and Somatic Disorders: An Updated Systematic Review and Meta-Analysis. *Cogn Behav Ther* **2018**, *47*, 1–18, doi:10.1080/16506073.2017.1401115.
28. Cramer, S.C.; Dodakian, L.; Le, V.; See, J.; Augsburger, R.; McKenzie, A.; Zhou, R.J.; Chiu, N.L.; Heckhausen, J.; Cassidy, J.M.; et al. Efficacy of Home-Based Telerehabilitation vs In-Clinic Therapy for Adults After Stroke: A Randomized Clinical Trial. *JAMA Neurol* **2019**, *76*, 1079–1087, doi:10.1001/JAMANEUROL.2019.1604.
29. Seron, P.; Oliveros, M.J.; Gutierrez-Arias, R.; Fuentes-Aspe, R.; Torres-Castro, R.C.; Merino-Osorio, C.; Nahuelhual, P.; Inostroza, J.; Jalil, Y.; Solano, R.; et al. Effectiveness of Telerehabilitation in Physical Therapy: A Rapid Overview. *Phys Ther* **2021**, *101*, doi:10.1093/PTJ/PZAB053.
30. Tun, S.Y.Y.; Madanian, S.; Mirza, F. Internet of Things (IoT) Applications for Elderly Care: A Reflective Review. *Aging Clin Exp Res* **2021**, *33*, 855–867, doi:10.1007/S40520-020-01545-9/METRICS.
31. Baroni, M.P.; Jacob, M.F.A.; Rios, W.R.; Fandim, J. V.; Fernandes, L.G.; Chaves, P.I.; Fioratti, I.; Saragiotto, B.T. The State of the Art in Telerehabilitation for Musculoskeletal Conditions. *Arch Physiother* **2023**, *13*, 1–14, doi:10.1186/S40945-022-00155-0/TABLES/3.

32. Lee, A.C.; Deutsch, J.E.; Holdsworth, L.; Kaplan, S.L.; Kosakowski, H.; Latz, R.; McNeary, L.L.; O'Neil, J.; Ronzio, O.; Sanders, K.; et al. Telerehabilitation in Physical Therapist Practice: A Clinical Practice Guideline From the American Physical Therapy Association. *Phys Ther* **2024**, *104*, doi:10.1093/PTJ/PZAE045.
33. Tsvyakh, A.I.; Hospodarsky, A.J. Telerehabilitation of Patients with Injuries of the Lower Extremities. <https://home.liebertpub.com/tmj> **2017**, *23*, 1011–1015, doi:10.1089/TMJ.2016.0267.
34. Menolotto, M.; Komaris, D.S.; Tedesco, S.; O'flynn, B.; Walsh, M. Motion Capture Technology in Industrial Applications: A Systematic Review. *Sensors (Switzerland)* **2020**, *20*, 1–25, doi:10.3390/s20195687.
35. Sellers, W.I.; Hirasaki, E. Markerless 3D Motion Capture for Animal Locomotion Studies. *Biol Open* **2014**, *3*, 656–668, doi:10.1242/BIO.20148086.
36. Zhao, P.; Lu, C.X.; Wang, B.; Trigoni, N.; Markham, A. 3D Motion Capture of an Unmodified Drone with Single-Chip Millimeter Wave Radar. *Proc IEEE Int Conf Robot Autom* **2021**, *2021-May*, 13769–13775, doi:10.1109/ICRA48506.2021.9561738.
37. Mélo, J.; Naftel, A.; Bernardino, A.; Santos-Victor, J. Detection and Classification of Highway Lanes Using Vehicle Motion Trajectories. *IEEE Transactions on Intelligent Transportation Systems* **2006**, *7*, 188–199, doi:10.1109/TITS.2006.874706.
38. Deepa, R.; Tamilselvan, E.; Abrar, E.S.; Sampath, S. Comparison of Yolo, SSD, Faster RCNN for Real Time Tennis Ball Tracking for Action Decision Networks. *Proceedings of the 2019 International Conference on Advances in Computing and Communication Engineering, ICACCE 2019* **2019**, doi:10.1109/ICACCE46606.2019.9079965.
39. Luo, Q. Application of Motion Capture Instruments in Modern Sports. *Applied Mechanics and Materials* **2013**, *378*, 573–578, doi:10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/AMM.378.573.
40. He, C.; Zhang, X.; Gui, Y.; Liu, Y.; Zhang, W. Mathematical Modeling and Simulation of Table Tennis Trajectory Based on Digital Video Image Processing. *Advances in Mathematical Physics* **2021**, *2021*, doi:10.1155/2021/7045445.
41. Yamaguchi, N.; Aiuchi, K.; Morita, N.; Miyashita, J.; Moriya, M.; Maeda, K.; Uchiyama, N. Calibration of Robotic Woodworking Machinery Using a Motion Capture System. *2022 IEEE/SICE International Symposium on System Integration, SII 2022* **2022**, 657–661, doi:10.1109/SII52469.2022.9708733.

42. Lee, J.J.; Shinozuka, M. A Vision-Based System for Remote Sensing of Bridge Displacement. *NDT & E International* **2006**, *39*, 425–431, doi:10.1016/J.NDTEINT.2005.12.003.
43. Herwan, J.; Kano, S.; Ryabov, O.; Sawada, H.; Kasashima, N.; Misaka, T. Retrofitting Old CNC Turning with an Accelerometer at a Remote Location towards Industry 4.0. *Manuf Lett* **2019**, *21*, 56–59, doi:10.1016/J.MFGLET.2019.08.001.
44. Maffiuletti, N.A.; Bizzini, M.; Schatt, S.; Munzinger, U. A Multi-Joint Lower-Limb Tracking-Trajectory Test for the Assessment of Motor Coordination. *Neurosci Lett* **2005**, *384*, 106–111, doi:10.1016/J.NEULET.2005.04.064.
45. Shin, J.H.; Ong, J.N.; Kim, R.; Park, S. min; Choi, J.; Kim, H.J.; Jeon, B. Objective Measurement of Limb Bradykinesia Using a Marker-Less Tracking Algorithm with 2D-Video in PD Patients. *Parkinsonism Relat Disord* **2020**, *81*, 129–135, doi:10.1016/J.PARKRELDIS.2020.09.007.
46. Corazza, S.; Mündermann, L.; Gambaretto, E.; Ferrigno, G.; Andriacchi, T.P. Markerless Motion Capture through Visual Hull, Articulated ICP and Subject Specific Model Generation. *Int J Comput Vis* **2010**, *87*, 156–169, doi:10.1007/S11263-009-0284-3/METRICS.
47. Spörri, J.; Schiefermüller, C.; Müller, E. Collecting Kinematic Data on a Ski Track with Optoelectronic Stereophotogrammetry: A Methodological Study Assessing the Feasibility of Bringing the Biomechanics Lab to the Field. *PLoS One* **2016**, *11*, e0161757, doi:10.1371/JOURNAL.PONE.0161757.
48. Ogris, G.; Leser, R.; Horsak, B.; Kornfeind, P.; Heller, M.; Baca, A. Accuracy of the LPM Tracking System Considering Dynamic Position Changes. *J Sports Sci* **2012**, *30*, 1503–1511, doi:10.1080/02640414.2012.712712.
49. Tian, Y.; Meng, X.; Tao, D.; Liu, D.; Feng, C. Upper Limb Motion Tracking with the Integration of IMU and Kinect. *Neurocomputing* **2015**, *159*, 207–218, doi:10.1016/J.NEUCOM.2015.01.071.
50. Bilesan, A.; Owlia, M.; Behzadipour, S.; Ogawa, S.; Tsujita, T.; Komizunai, S.; Konno, A. Marker-Based Motion Tracking Using Microsoft Kinect. *IFAC-PapersOnLine* **2018**, *51*, 399–404, doi:10.1016/J.IFACOL.2018.11.575.
51. Beshara, P.; Anderson, D.B.; Pelletier, M.; Walsh, W.R. The Reliability of the Microsoft Kinect and Ambulatory Sensor-Based Motion Tracking Devices to Measure Shoulder Range-of-Motion: A Systematic Review and Meta-Analysis. *Sensors* **2021**, *21*, 8186, doi:10.3390/S21248186/S1.

52. Takeda, R.; Tadano, S.; Natorigawa, A.; Todoh, M.; Yoshinari, S. Gait Posture Estimation Using Wearable Acceleration and Gyro Sensors. *J Biomech* **2009**, *42*, 2486–2494, doi:10.1016/J.JBIOMECH.2009.07.016.
53. Majumder, S.; Jamal Deen, M. Wearable IMU-Based System for Real-Time Monitoring of Lower-Limb Joints. *IEEE Sens J* **2021**, *21*, 8267–8275, doi:10.1109/JSEN.2020.3044800.
54. Tarabini, M.; Marinoni, M.; Mascetti, M.; Marzaroli, P.; Corti, F.; Giberti, H.; Villa, A.; Mascagni, P. Monitoring the Human Posture in Industrial Environment: A Feasibility Study. *2018 IEEE Sensors Applications Symposium, SAS 2018 - Proceedings* **2018**, *2018-January*, 1–6, doi:10.1109/SAS.2018.8336710.
55. Yang, K.; Jebelli, H.; Ahn, C.R.; Vuran, M.C. Threshold-Based Approach to Detect Near-Miss Falls of Iron Workers Using Inertial Measurement Units. *Congress on Computing in Civil Engineering, Proceedings* **2015**, *2015-January*, 148–155, doi:10.1061/9780784479247.019.
56. Sorriento, A.; Porfido, M.B.; Mazzoleni, S.; Calvosa, G.; Tenucci, M.; Ciuti, G.; Dario, P. Optical and Electromagnetic Tracking Systems for Biomedical Applications: A Critical Review on Potentialities and Limitations. *IEEE Rev Biomed Eng* **2020**, *13*, 212–232, doi:10.1109/RBME.2019.2939091.
57. Bottlang, M.; Madey, S.M.; Steyers, C.M.; Marsh, J.L.; Brown, T.D. Assessment of Elbow Joint Kinematics in Passive Motion by Electromagnetic Motion Tracking. *Journal of Orthopaedic Research* **2000**, *18*, 195–202, doi:10.1002/JOR.1100180206.
58. Liu, Y.; Zhang, S.; Gowda, M. NeuroPose: 3D Hand Pose Tracking Using EMG Wearables. *The Web Conference 2021 - Proceedings of the World Wide Web Conference, WWW 2021* **2021**, 1471–1482, doi:10.1145/3442381.3449890.
59. Peppoloni, L.; Filippeschi, A.; Ruffaldi, E.; Avizzano, C.A. A Novel Wearable System for the Online Assessment of Risk for Biomechanical Load in Repetitive Efforts. *Int J Ind Ergon* **2016**, *52*, 1–11, doi:10.1016/J.ERGON.2015.07.002.
60. Liu, Y.; Zhang, S.; Gowda, M. A Practical System for 3-D Hand Pose Tracking Using EMG Wearables With Applications to Prosthetics and User Interfaces. *IEEE Internet Things J* **2023**, *10*, 3407–3427, doi:10.1109/JIOT.2022.3223600.
61. Menolotto, M.; Komaris, D.-S.; Tedesco, S.; Flynn, B.O.; Walsh, M. Motion Capture Technology in Industrial Applications: A Systematic Review. *Sensors* **2020**, *20*, 1–25, doi:10.3390/s20195687.

62. Movella DOT Set | Movella Available online: <https://shop.movella.com/product-lines/wearables/products/movella-dot-set> (accessed on 21 May 2023).
63. Xsens Cuts the Price of Its pro Inertial Mocap Systems | CG Channel Available online: <https://www.cgchannel.com/2021/04/xsens-cuts-price-of-its-entry-level-inertial-mocap-systems/> (accessed on 21 May 2023).
64. OptiTrack - Flex 3 - An Affordable Motion Capture Camera Available online: <https://optitrack.com/cameras/flex-3/> (accessed on 21 May 2023).
65. OptiTrack - Motive - Pricing Available online: <https://optitrack.com/software/motive/pricing.html#2> (accessed on 20 August 2024).
66. OptiTrack - Prime^x 41 - In Depth Available online: <https://optitrack.com/cameras/primex-41/> (accessed on 20 August 2024).
67. Azure Kinect Developer Kit – Microsoft Available online: <https://www.microsoft.com/en-us/d/azure-kinect-dk/8pp5vxmd9nhq> (accessed on 20 May 2024).
68. Crotti, M.; Koschutnig, K.; Wriessnegger, S.C.; Ghiani, C.A.; Reviewed, J.H.; Hogeveen, J. Handedness Impacts the Neural Correlates of Kinesthetic Motor Imagery and Execution: A FMRI Study. *J Neurosci Res* **2022**, *100*, 798–826, doi:10.1002/JNR.25003.
69. Greaney, J.L.; Kenney, W.L. Measuring and Quantifying Skin Sympathetic Nervous System Activity in Humans. *J Neurophysiol* **2017**, *118*, 2181–2193, doi:10.1152/JN.00283.2017/ASSET/IMAGES/LARGE/Z9K0091743030005.JPEG.
70. Banios, K.; Raoulis, V.; Fyllos, A.; Chytas, D.; Mitrousias, V.; Zibis, A. Anterior and Posterior Cruciate Ligaments Mechanoreceptors: A Review of Basic Science. *Diagnostics* **2022**, *Vol. 12*, *Page 331* **2022**, *12*, 331, doi:10.3390/DIAGNOSTICS12020331.
71. Han, J.; Waddington, G.; Adams, R.; Anson, J.; Liu, Y. Assessing Proprioception: A Critical Review of Methods. *J Sport Health Sci* **2016**, *5*, 80–90, doi:10.1016/J.JSHS.2014.10.004.
72. Hillier, S.; Immink, M.; Thewlis, D. Assessing Proprioception: A Systematic Review of Possibilities. *Neurorehabil Neural Repair* **2015**, *29*, 933–949, doi:10.1177/1545968315573055/ASSET/IMAGES/LARGE/10.1177_1545968315573055-FIG1.JPEG.
73. Wei, W.; Kurita, K.; Kuang, J.; Gao, A. Real-Time Limb Motion Tracking with a Single IMU Sensor for Physical Therapy Exercises. *Proceedings of the Annual International*

- Conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology Society, EMBS 2021*, 7152–7157, doi:10.1109/EMBC46164.2021.9630480.
74. Xsens Cuts the Price of Its pro Inertial Mocap Systems | CG Channel Available online: <https://www.cgchannel.com/2021/04/xsens-cuts-price-of-its-entry-level-inertial-mocap-systems/> (accessed on 21 May 2023).
 75. Bharadwaj, R.; Swaisaenyakorn, S.; Parini, C.G.; Batchelor, J.; Alomainy, A. Localization of Wearable Ultrawideband Antennas for Motion Capture Applications. *IEEE Antennas Wirel Propag Lett* **2014**, *13*, 507–510, doi:10.1109/LAWP.2014.2309977.
 76. Mekonnen, Z.W.; Slottke, E.; Luecken, H.; Steiner, C.; Wittneben, A. Constrained Maximum Likelihood Positioning for UWB Based Human Motion Tracking. *2010 International Conference on Indoor Positioning and Indoor Navigation, IPIN 2010 - Conference Proceedings* **2010**, doi:10.1109/IPIN.2010.5647912.
 77. Otim, T.; Díez, L.E.; Bahillo, A.; Lopez-Iturri, P.; Falcone, F. Effects of the Body Wearable Sensor Position on the UWB Localization Accuracy. *Electronics* **2019**, *Vol. 8*, Page 1351 **2019**, *8*, 1351, doi:10.3390/ELECTRONICS8111351.
 78. Zihajehzadeh, S.; Yoon, P.K.; Kang, B.S.; Park, E.J. UWB-Aided Inertial Motion Capture for Lower Body 3-D Dynamic Activity and Trajectory Tracking. *IEEE Trans Instrum Meas* **2015**, *64*, 3577–3587, doi:10.1109/TIM.2015.2459532.
 79. Qi, Y.; Soh, C.B.; Gunawan, E.; Low, K.S.; Maskooki, A. A Novel Approach to Joint Flexion/Extension Angles Measurement Based on Wearable UWB Radios. *IEEE J Biomed Health Inform* **2014**, *18*, 300–308, doi:10.1109/JBHI.2013.2253487.
 80. Rome, K.; Cowieson, F. A Reliability Study of the Universal Goniometer, Fluid Goniometer, and Electrogoniometer for the Measurement of Ankle Dorsiflexion. <http://dx.doi.org/10.1177/107110079601700106> **1996**, *17*, 28–32, doi:10.1177/107110079601700106.
 81. Zhang, C.; Liu, G.; Li, C.; Zhao, J.; Yu, H.; Zhu, Y. Development of a Lower Limb Rehabilitation Exoskeleton Based on Real-Time Gait Detection and Gait Tracking. *Advances in Mechanical Engineering* **2016**, *8*, 168781401562798, doi:10.1177/1687814015627982.
 82. Nakamura, A.; Hamanishi, T.; Kawakami, S.; Takeda, M. A Piezo-Resistive Graphene Strain Sensor with a Hollow Cylindrical Geometry. *Materials Science and Engineering: B* **2017**, *219*, 20–27, doi:10.1016/J.MSEB.2017.02.012.

83. Li, C.; Cui, Y.L.; Tian, G.L.; Shu, Y.; Wang, X.F.; Tian, H.; Yang, Y.; Wei, F.; Ren, T.L. Flexible CNT-Array Double Helices Strain Sensor with High Stretchability for Motion Capture. *Scientific Reports* 2015 5:1 **2015**, 5, 1–8, doi:10.1038/srep15554.
84. Wang, C.; Li, X.; Gao, E.L.; Jian, M.Q.; Xia, K.L.; Wang, Q.; Xu, Z.P.; Ren, T.L.; Zhang, Y.Y. Carbonized Silk Fabric for Ultrastretchable, Highly Sensitive, and Wearable Strain Sensors. *Advanced Materials* **2016**, 28, 6640–6648, doi:10.1002/ADMA.201601572.
85. Muth, J.T.; Vogt, D.M.; Truby, R.L.; Mengüç, Y.; Kolesky, D.B.; Wood, R.J.; Lewis, J.A. Embedded 3D Printing of Strain Sensors within Highly Stretchable Elastomers. *Advanced Materials* **2014**, 26, 6307–6312, doi:10.1002/ADMA.201400334.
86. Fillingham, Y.A.; Darrith, B.; Lonner, J.H.; Culvern, C.; Crizer, M.; Della Valle, C.J. Formal Physical Therapy May Not Be Necessary After Unicompartmental Knee Arthroplasty: A Randomized Clinical Trial. *J Arthroplasty* **2018**, 33, S93-S99.e3, doi:10.1016/J.ARTH.2018.02.049.
87. Zheng, Y.; Li, Y.; Li, Z.; Wang, Y.; Dai, K.; Zheng, G.; Liu, C.; Shen, C. The Effect of Filler Dimensionality on the Electromechanical Performance of Polydimethylsiloxane Based Conductive Nanocomposites for Flexible Strain Sensors. *Compos Sci Technol* **2017**, 139, 64–73, doi:10.1016/J.COMPSCITECH.2016.12.014.
88. Costa, P.; Gonçalves, S.; Mora, H.; Carabineiro, S.A.C.; Viana, J.C.; Lanceros-Mendez, S. Highly Sensitive Piezoresistive Graphene-Based Stretchable Composites for Sensing Applications. *ACS Appl Mater Interfaces* **2019**, 11, 46286–46295, doi:10.1021/acsami.9b19294.
89. Seyedin, S.; Razal, J.M.; Innis, P.C.; Jeiranikhameneh, A.; Beirne, S.; Wallace, G.G. Knitted Strain Sensor Textiles of Highly Conductive All-Polymeric Fibers. *ACS Appl Mater Interfaces* **2015**, 7, 21150–21158, doi:10.1021/acsami.5b04892.
90. Skoczyński, W. *Sensory w Obrabiarkach CNC*; Wydawnictwo Naukowe PWN: Warszawa, 2018; ISBN 978-83-01-20012-1.
91. Czabanowski, R. *SENSORY I SYSTEMY POMIAROWE*; Prof. dr hab. inż. Dionizy Dudek, Ed.; Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej: Wrocław, 2010; ISBN 9788374935593.
92. Czujnik, Encyklopedia PWN: Źródło Wiarygodnej i Rzetelnej Wiedzy Available online: <https://encyklopedia.pwn.pl/haslo/czujnik;3889920.html> (accessed on 26 June 2024).
93. Teterycz, H. *Grubowarstwowe Czujniki Gazów Bazie Dwutlenku Cyny*; Dziedzic, A., Szmidt, J., Eds.; Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej: Wrocław, 2005; ISBN 83-7085-874-0.

94. Łukasiewicz, H. Tendencje Rozwojowe i Możliwości Wykorzystania Sensorów i Sieci Sensorów Do Celów Wojskowych. *Zeszyty Naukowe / Wyższa Szkoła Oficerska Wojsk Lądowych im. gen. T. Kościuszki* 2011, Nr 2, 20–37.
95. McGrath, M.J.; Scanail, C.N. Sensor Technologies: Healthcare, Wellness, and Environmental Applications. *Sensor Technologies: Healthcare, Wellness, and Environmental Applications* **2013**, 1–302, doi:10.1007/978-1-4302-6014-1/COVER.
96. Wilson, J.S. *Sensor Technology Handbook*; Elsevier: Chandler, 2004; ISBN 9780750677295.
97. Fraden, J. Handbook of Modern Sensors: Physics, Designs, and Applications. *Handbook of Modern Sensors: Physics, Designs, and Applications* **2016**, 1–758, doi:10.1007/978-3-319-19303-8/COVER.
98. Przetwornik, Encyklopedia PWN: Źródło Wiarygodnej i Rzetelnej Wiedzy Available online: <https://encyklopedia.pwn.pl/haslo/przetwornik;3963686.html> (accessed on 26 August 2024).
99. Khanna, V.K. *Nanosensors: Physical, Chemical, and Biological*; Second edition.; CRC Press: Boca Raton, 2021; ISBN 9781003025559.
100. Beckwith, T.G.; Marangoni, R.D.; Lienhard, J.H. *Mechanical Measurements*; Addison-Wesley, 1993; ISBN 9780201569476.
101. Barlian, A.A.; Park, W.T.; Mallon, J.R.; Rastegar, A.J.; Pruitt, B.L. Review: Semiconductor Piezoresistance for Microsystems. *Proceedings of the IEEE* **2009**, 97, 513–552, doi:10.1109/JPROC.2009.2013612.
102. XIX. On the Electro-Dynamic Qualities of Metals:—Effects of Magnetization on the Electric Conductivity of Nickel and of Iron. *Proceedings of the Royal Society of London* **1857**, 8, 546–550, doi:10.1098/RSPL.1856.0144.
103. Fiorillo, A.S.; Critello, C.D.; Pullano, A.S. Theory, Technology and Applications of Piezoresistive Sensors: A Review. *Sens Actuators A Phys* **2018**, 281, 156–175, doi:10.1016/J.SNA.2018.07.006.
104. Jacq, C.; Maeder, Th.; Ryser, P. High-Strain Response of Piezoresistive Thick-Film Resistors on Titanium Alloy Substrates. *J Eur Ceram Soc* **2004**, 24, 1897–1900, doi:10.1016/S0955-2219(03)00467-9.
105. Obitayo, W.; Liu, T. A Review: Carbon Nanotube-Based Piezoresistive Strain Sensors. *J Sens* **2012**, 2012, 652438, doi:10.1155/2012/652438.

106. Cao, J.; Wang, Q.; Dai, H. Electromechanical Properties of Metallic, Quasimetallic, and Semiconducting Carbon Nanotubes under Stretching. *Phys Rev Lett* **2003**, *90*, 4, doi:10.1103/PHYSREVLETT.90.157601/FIGURES/4/MEDIUM.
107. Lekawa-Raus, A.; Koziol, K.K.K.; Windle, A.H. Piezoresistive Effect in Carbon Nanotube Fibers. *ACS Nano* **2014**, *8*, 11214–11224, doi:10.1021/nn503596f.
108. Fang, L.; Wang, W.L.; Ding, P.D.; Liao, K.J.; Wang, J. Study on the Piezoresistive Effect of Crystalline and Polycrystalline Diamond under Uniaxial Strains. *J Appl Phys* **1999**, *86*, 5185–5193, doi:10.1063/1.371498.
109. Kang, D.; Pikhitsa, P. V.; Choi, Y.W.; Lee, C.; Shin, S.S.; Piao, L.; Park, B.; Suh, K.Y.; Kim, T. Il; Choi, M. Ultrasensitive Mechanical Crack-Based Sensor Inspired by the Spider Sensory System. *Nature* **2014**, *516*:7530 **2014**, *516*, 222–226, doi:10.1038/nature14002.
110. De Vivo, B.; Lamberti, P.; Spinelli, G.; Tucci, V.; Vertuccio, L.; Vittoria, V. Simulation and Experimental Characterization of Polymer/Carbon Nanotubes Composites for Strain Sensor Applications. *J Appl Phys* **2014**, *116*, 054307, doi:10.1063/1.4892098.
111. Liu, H.; Li, Q.; Zhang, S.; Yin, R.; Liu, X.; He, Y.; Dai, K.; Shan, C.; Guo, J.; Liu, C.; et al. Electrically Conductive Polymer Composites for Smart Flexible Strain Sensors: A Critical Review. *J Mater Chem C Mater* **2018**, *6*, 12121–12141, doi:10.1039/C8TC04079F.
112. Clerc, J.P.; Giraud, G.; Laugier, J.M.; Luck, J.M. The Electrical Conductivity of Binary Disordered Systems, Percolation Clusters, Fractals and Related Models. *Adv Phys* **1990**, *39*, 191–309, doi:10.1080/00018739000101501.
113. Stauffer, D. Scaling Theory of Percolation Clusters. *Phys Rep* **1979**, *54*, 1–74, doi:10.1016/0370-1573(79)90060-7.
114. Gbaguidi, A.; Namilae, S.; Kim, D. Stochastic Percolation Model for the Effect of Nanotube Agglomeration on the Conductivity and Piezoresistivity of Hybrid Nanocomposites. *Comput Mater Sci* **2019**, *166*, 9–19, doi:10.1016/J.COMMATSCI.2019.04.045.
115. Tarlton, T.; Sullivan, E.; Brown, J.; Derosa, P.A. The Role of Agglomeration in the Conductivity of Carbon Nanotube Composites near Percolation. *J Appl Phys* **2017**, *121*, 85103, doi:10.1063/1.4977100/144654.
116. Chen, J.; Li, H.; Yu, Q.; Hu, Y.; Cui, X.; Zhu, Y.; Jiang, W. Strain Sensing Behaviors of Stretchable Conductive Polymer Composites Loaded with Different Dimensional

- Conductive Fillers. *Compos Sci Technol* **2018**, *168*, 388–396, doi:10.1016/J.COMPSCITECH.2018.10.025.
117. Jing, X.; Zhao, W.; Lan L The Effect of Particle Size on Electric Conducting Percolation Threshold in Polymer/Conducting Particle Composites. *J Mater Sci Lett* **2000**, *19*, 377–379, doi:10.1023/A:1006774318019.
 118. Zhao, J.; Dai, K.; Liu, C.; Zheng, G.; Wang, B.; Liu, C.; Chen, J.; Shen, C. A Comparison between Strain Sensing Behaviors of Carbon Black/Polypropylene and Carbon Nanotubes/Polypropylene Electrically Conductive Composites. *Compos Part A Appl Sci Manuf* **2013**, *48*, 129–136, doi:10.1016/J.COMPOSITESA.2013.01.004.
 119. Zhao, S.; Lou, D.; Li, G.; Zheng, Y.; Zheng, G.; Dai, K.; Liu, C.; Jiang, Y.; Shen, C. Bridging the Segregated Structure in Conductive Polypropylene Composites: An Effective Strategy to Balance the Sensitivity and Stability of Strain Sensing Performances. *Compos Sci Technol* **2018**, *163*, 18–25, doi:10.1016/J.COMPSCITECH.2018.05.006.
 120. Narongthong, J.; Wießner, S.; Hait, S.; Sirisinha, C.; Stöckelhuber, K.W. Strain-Rate Independent Small-Strain-Sensor: Enhanced Responsiveness of Carbon Black Filled Conductive Rubber Composites at Slow Deformation by Using an Ionic Liquid. *Compos Sci Technol* **2020**, *188*, 107972, doi:10.1016/J.COMPSCITECH.2019.107972.
 121. Pham, G.T. Characterization and Modeling of Piezo-Resistive Properties of Carbon Nanotube-Based Conductive Polymer Composites. **2008**.
 122. Payandehpeyman, J.; Mazaheri, M.; Zeraati, A.S.; Jamasb, S.; Sundararaj, U. Physics-Based Modeling and Experimental Study of Conductivity and Percolation Threshold in Carbon Black Polymer Nanocomposites. *Applied Composite Materials* **2024**, *31*, 127–147, doi:10.1007/S10443-023-10169-X/METRICS.
 123. Liu, H.; Li, Y.; Dai, K.; Zheng, G.; Liu, C.; Shen, C.; Yan, X.; Guo, J.; Guo, Z. Electrically Conductive Thermoplastic Elastomer Nanocomposites at Ultralow Graphene Loading Levels for Strain Sensor Applications. *J Mater Chem C Mater* **2015**, *4*, 157–166, doi:10.1039/C5TC02751A.
 124. Hu, N.; Itoi, T.; Akagi, T.; Kojima, T.; Xue, J.; Yan, C.; Atobe, S.; Fukunaga, H.; Yuan, W.; Ning, H.; et al. Ultrasensitive Strain Sensors Made from Metal-Coated Carbon Nanofiller/Epoxy Composites Available online: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0008622312006811?token=7F454C19486D0E8A7E250FE3A06AB416C107206F1395B718C6DD060318AFB89CAED140D46C5B6A321C6683E5B260A1FE> (accessed on 7 March 2021).

125. Oskouyi, A.B.; Sundararaj, U.; Mertiny, P. Tunneling Conductivity and Piezoresistivity of Composites Containing Randomly Dispersed Conductive Nano-Platelets. *Materials* **2014**, *Vol. 7, Pages 2501-2521* **2014**, *7*, 2501–2521, doi:10.3390/MA7042501.
126. Bao, W.S.; Meguid, S.A.; Zhu, Z.H.; Weng, G.J. Tunneling Resistance and Its Effect on the Electrical Conductivity of Carbon Nanotube Nanocomposites. *J Appl Phys* **2012**, *111*, doi:10.1063/1.4716010/979246.
127. Lu, W.; Chou, T.W.; Thostenson, E.T. A Three-Dimensional Model of Electrical Percolation Thresholds in Carbon Nanotube-Based Composites. *Appl Phys Lett* **2010**, *96*, doi:10.1063/1.3443731/338730.
128. Hicks, J.; Behnam, A.; Ural, A. A Computational Study of Tunneling-Percolation Electrical Transport in Graphene-Based Nanocomposites. *Appl Phys Lett* **2009**, *95*, doi:10.1063/1.3267079/118159.
129. Luheng, W.; Tianhuai, D.; Peng, W. Influence of Carbon Black Concentration on Piezoresistivity for Carbon-Black-Filled Silicone Rubber Composite. *Carbon N Y* **2009**, *47*, 3151–3157, doi:10.1016/J.CARBON.2009.06.050.
130. Hu, N.; Karube, Y.; Yan, C.; Masuda, Z.; Fukunaga, H. Tunneling Effect in a Polymer/Carbon Nanotube Nanocomposite Strain Sensor. *Acta Mater* **2008**, *56*, 2929–2936, doi:10.1016/j.actamat.2008.02.030.
131. Gang Yin; Ning Hu; Karube, Y.; Yaolu Liu; Yuan Li; Fukunaga, H. A Carbon Nanotube/Polymer Strain Sensor with Linear and Anti-Symmetric Piezoresistivity. *J Compos Mater* **2011**, *45*, 1315–1323, doi:10.1177/0021998310393296.
132. Duan, L.; Fu, S.; Deng, H.; Zhang, Q.; Wang, K.; Chen, F.; Fu, Q. The Resistivity–Strain Behavior of Conductive Polymer Composites: Stability and Sensitivity. *J Mater Chem A Mater* **2014**, *2*, 17085–17098, doi:10.1039/C4TA03645J.
133. Lin, L.; Liu, S.; Zhang, Q.; Li, X.; Ji, M.; Deng, H.; Fu, Q. Towards Tunable Sensitivity of Electrical Property to Strain for Conductive Polymer Composites Based on Thermoplastic Elastomer. *ACS Appl Mater Interfaces* **2013**, *5*, 5815–5824, doi:10.1021/am401402x.
134. Georgousis, G.; Kontou, E.; Kyritsis, A.; Pissis, P.; Mičušík, M.; Omastová, M. Piezoresistivity of Conductive Polymer Nanocomposites: Experiment and Modeling. <https://doi.org/10.1177/0731684418783051> **2018**, *37*, 1085–1098, doi:10.1177/0731684418783051.
135. Ji, M.; Deng, H.; Yan, D.; Li, X.; Duan, L.; Fu, Q. Selective Localization of Multi-Walled Carbon Nanotubes in Thermoplastic Elastomer Blends: An Effective Method for Tunable

- Resistivity–Strain Sensing Behavior. *Compos Sci Technol* **2014**, 92, 16–26, doi:10.1016/J.COMPSCITECH.2013.11.018.
136. Zhang, R.; Li, S.; Ying, C.; Hu, Z.; Lv, A.; Hu, H.; Fu, X.; Hu, S.; Liu, Q.; Wong, C.P. Bioinspired Design of Flexible Strain Sensor with High Performance Based on Gradient Filler Distributions. *Compos Sci Technol* **2020**, 200, 108319, doi:10.1016/J.COMPSCITECH.2020.108319.
 137. Zheng, Y.; Li, Y.; Dai, K.; Liu, M.; Zhou, K.; Zheng, G.; Liu, C.; Shen, C. Conductive Thermoplastic Polyurethane Composites with Tunable Piezoresistivity by Modulating the Filler Dimensionality for Flexible Strain Sensors. *Compos Part A Appl Sci Manuf* **2017**, 101, 41–49, doi:10.1016/J.COMPOSITESA.2017.06.003.
 138. Chen, J.; Yan, L.; Song, W.; Xu, D. Interfacial Characteristics of Carbon Nanotube-Polymer Composites: A Review. *Compos Part A Appl Sci Manuf* **2018**, 114, 149–169, doi:10.1016/J.COMPOSITESA.2018.08.021.
 139. Park, S.J.; Kim, J.S. Role of Chemically Modified Carbon Black Surfaces in Enhancing Interfacial Adhesion between Carbon Black and Rubber in a Composite System. *J Colloid Interface Sci* **2000**, 232, 311–316, doi:10.1006/JCIS.2000.7160.
 140. Yamaguchi, K.; Busfield, J.J.C.; Thomas, A.G. Electrical and Mechanical Behavior of Filled Elastomers. I. The Effect of Strain. *J Polym Sci B Polym Phys* **2003**, 41, 2079–2089, doi:10.1002/POLB.10571.
 141. Rymuza, Z. Badania Mikro/Nanomechaniczne i Mikro/Nanotribologiczne Materiałów w Szczególności Ultracienkich Powłok. *Pomiary Automatyka Kontrola* **2000**, 10.
 142. Pampuch, R. Funkcjonalne Materiały Ceramiczne. *KOMPOZYTY (COMPOSITES)* **2004**, 4, 12.
 143. Kowalczyk, P.; Balcunas, A. Wybrane Zastosowania Grafenu w Przemysle Lotniczym i Kosmicznym. *PRACE INSTYTUTU LOTNICTWA ISSN 0509-6669* **2014**, 1.
 144. Kalenik, J.; Steplewski, W.; Borecki, J.; Chołaj, A. Fałszywy Efekt Piezorezystywny w Polimerowo-Węglowych Rezystorach Grubowarstwowych. *XIV Konferencja Naukowa Technologia Elektronowa ELTE 2023: materiały konferencyjne, ISBN 978-83-64102-05-9* **2023**.
 145. Georgopoulou, A.; Clemens, F. Piezoresistive Elastomer-Based Composite Strain Sensors and Their Applications. *ACS Appl Electron Mater* **2020**, 2, 1826–1842, doi:10.1021/acsaelm.0c00278.
 146. Skoczyński, W. *Sensory w Obrabiarkach CNC*; Wydawnictwo Naukowe PWN: Warszawa, 2018; ISBN 978-83-01-20012-1.

147. Beckwith, T.G.; Marangoni, R.D.; Lienhard, J.H. *Mechanical Measurements*; Addison-Wesley, 1993; ISBN 9780201569476.
148. Sun, Y.; Thompson, S.; Nishida, T. Strain Effect in Semiconductors: Theory and Device Applications. **2009**.
149. Fu, X.; Ramos, M.; Al-Jumaily, A.M.; Meshkinzar, A.; Huang, X. Stretchable Strain Sensor Facilely Fabricated Based on Multi-Wall Carbon Nanotube Composites with Excellent Performance. *J Mater Sci* **2019**, *54*, 2170–2180, doi:10.1007/S10853-018-2954-4/METRICS.
150. Wang, Y.; Venkataraman, M.; Militký, J. Flexible Carbon-Based Nanocomposites. *Advanced Structured Materials* **2023**, *201*, 199–225, doi:10.1007/978-981-99-6002-6_9.
151. Yi, Y.; Wang, B.; Liu, X.; Li, C. Flexible Piezoresistive Strain Sensor Based on CNTs–Polymer Composites: A Brief Review. *Carbon Letters* *2022* *32:3* **2022**, *32*, 713–726, doi:10.1007/S42823-022-00320-2.
152. Cai, L.; Song, L.; Luan, P.; Zhang, Q.; Zhang, N.; Gao, Q.; Zhao, D.; Zhang, X.; Tu, M.; Yang, F.; et al. Super-Stretchable, Transparent Carbon Nanotube-Based Capacitive Strain Sensors for Human Motion Detection. *Scientific Reports* *2013* *3:1* **2013**, *3*, 1–9, doi:10.1038/srep03048.
153. Walter, P.; Podsiadły, B.; Zych, M.; Kamiński, M.; Skalski, A.; Raczynski, T.; Janczak, D.; Jakubowska, M. CNT/Graphite/SBS Conductive Fibers for Strain Sensing in Wearable Telerehabilitation Devices. *Sensors* *2022*, *Vol. 22, Page 800* **2022**, *22*, 800, doi:10.3390/S22030800.
154. Sang, Z.; Ke, K.; Manas-Zloczower, I. Effect of Carbon Nanotube Morphology on Properties in Thermoplastic Elastomer Composites for Strain Sensors. *Compos Part A Appl Sci Manuf* **2019**, *121*, 207–212, doi:10.1016/J.COMPOSITESA.2019.03.007.
155. Costa, P.; Ribeiro, S.; Lanceros-Mendez, S. Mechanical vs. Electrical Hysteresis of Carbon Nanotube/Styrene–Butadiene–Styrene Composites and Their Influence in the Electromechanical Response. *Compos Sci Technol* **2015**, *109*, 1–5, doi:10.1016/J.COMPSCITECH.2015.01.006.
156. Liao, X.; Zhang, Z.; Kang, Z.; Gao, F.; Liao, Q.; Zhang, Y. Ultrasensitive and Stretchable Resistive Strain Sensors Designed for Wearable Electronics. *Mater Horiz* **2017**, *4*, 502–510, doi:10.1039/C7MH00071E.
157. Jia, Y.; Shen, L.; Liu, J.; Zhou, W.; Du, Y.; Xu, J.; Liu, C.; Zhang, G.; Zhang, Z.; Jiang, F. An Efficient PEDOT-Coated Textile for Wearable Thermoelectric Generators and Strain Sensors. *J Mater Chem C Mater* **2019**, *7*, 3496–3502, doi:10.1039/C8TC05906C.

158. Ryu, S.; Lee, P.; Chou, J.B.; Xu, R.; Zhao, R.; Hart, A.J.; Kim, S.-G. Extremely Elastic Wearable Carbon Nanotube Fiber Strain Sensor for Monitoring of Human Motion. *ACS Nano* **2015**, *9*, 5929–5936, doi:10.1021/acsnano.5b00599.
159. Liu, H.; Gao, J.; Huang, W.; Dai, K.; Zheng, G.; Liu, C.; Shen, C.; Yan, X.; Guo, J.; Guo, Z. Electrically Conductive Strain Sensing Polyurethane Nanocomposites with Synergistic Carbon Nanotubes and Graphene Bifillers. *Nanoscale* **2016**, *8*, 12977–12989, doi:10.1039/C6NR02216B.
160. Li, J.; Zhao, S.; Zeng, X.; Huang, W.; Gong, Z.; Zhang, G.; Sun, R.; Wong, C.-P. Highly Stretchable and Sensitive Strain Sensor Based on Facilely Prepared Three-Dimensional Graphene Foam Composite. *ACS Appl Mater Interfaces* **2016**, *8*, 18954–18961, doi:10.1021/acsami.6b05088.
161. Avilés, F.; Oliva, A.I.; Ventura, G.; May-Pat, A.; Oliva-Avilés, A.I. Effect of Carbon Nanotube Length on the Piezoresistive Response of Poly (Methyl Methacrylate) Nanocomposites. *Eur Polym J* **2019**, *110*, 394–402, doi:10.1016/J.EURPOLYMJ.2018.12.002.
162. Lee, C.; Jug, L.; Meng, E. High Strain Biocompatible Polydimethylsiloxane-Based Conductive Graphene and Multiwalled Carbon Nanotube Nanocomposite Strain Sensors. *Appl Phys Lett* **2013**, *102*, doi:10.1063/1.4804580/126190.
163. Gonçalves, B.F.; Costa, P.; Oliveira, J.; Ribeiro, S.; Correia, V.; Botelho, G.; Lanceros-Mendez, S. Green Solvent Approach for Printable Large Deformation Thermoplastic Elastomer Based Piezoresistive Sensors and Their Suitability for Biomedical Applications. *J Polym Sci B Polym Phys* **2016**, *54*, 2092–2103, doi:10.1002/POLB.24118.
164. Costa, P.; Ferreira, A.; Sencadas, V.; Viana, J.C.; Lanceros-Méndez, S. Electro-Mechanical Properties of Triblock Copolymer Styrene–Butadiene–Styrene/Carbon Nanotube Composites for Large Deformation Sensor Applications. *Sens Actuators A Phys* **2013**, *201*, 458–467, doi:10.1016/J.SNA.2013.08.007.
165. Costa, P.; Carvalho, M.F.; Correia, V.; Viana, J.C.; Lanceros-Mendez, S. Polymer Nanocomposite-Based Strain Sensors with Tailored Processability and Improved Device Integration. *ACS Appl Nano Mater* **2018**, *1*, 3015–3025, doi:10.1021/acsnm.8b00647.
166. Park, J.J.; Hyun, W.J.; Mun, S.C.; Park, Y.T.; Park, O.O. Highly Stretchable and Wearable Graphene Strain Sensors with Controllable Sensitivity for Human Motion Monitoring. *ACS Appl Mater Interfaces* **2015**, *7*, 6317–6324, doi:10.1021/acsami.5b00695.

167. Yang, T.; Jiang, X.; Zhong, Y.; Zhao, X.; Lin, S.; Li, J.; Li, X.; Xu, J.; Li, Z.; Zhu, H. A Wearable and Highly Sensitive Graphene Strain Sensor for Precise Home-Based Pulse Wave Monitoring. *ACS Sens* **2017**, *2*, 967–974, doi:10.1021/acssensors.7b00230.
168. Hwang, B.-U.; Lee, J.-H.; Trung, T.Q.; Roh, E.; Kim, D.-I.; Kim, S.-W.; Lee, N.-E. Transparent Stretchable Self-Powered Patchable Sensor Platform with Ultrasensitive Recognition of Human Activities. *ACS Nano* **2015**, *9*, 8801–8810, doi:10.1021/acsnano.5b01835.
169. Dejtjar, D.L.; Dzialo, C.M.; Pedersen, P.H.; Jensen, K.K.; Fleron, M.K.; Andersen, M.S. Development and Evaluation of a Subject-Specific Lower Limb Model with an Eleven-Degrees-of-Freedom Natural Knee Model Using Magnetic Resonance and Biplanar x-Ray Imaging during a Quasi-Static Lunge. *J Biomech Eng* **2020**, *142*, doi:10.1115/1.4044245/955396.
170. Li, J.; Wyss, U.P.; Costigan, P.A.; Deluzio, K.J. An Integrated Procedure to Assess Knee-Joint Kinematics and Kinetics during Gait Using an Optoelectric System and Standardized X-Rays. *J Biomed Eng* **1993**, *15*, 392–400, doi:10.1016/0141-5425(93)90076-B.
171. El Habachi, A.; Moissenet, F.; Duprey, S.; Cheze, L.; Dumas, R. Global Sensitivity Analysis of the Joint Kinematics during Gait to the Parameters of a Lower Limb Multi-Body Model. *Med Biol Eng Comput* **2015**, *53*, 655–667, doi:10.1007/S11517-015-1269-8/FIGURES/6.
172. Scalera, G.M.; Ferrarin, M.; Marzegan, A.; Rabuffetti, M. Assessment of Stability of MIMU Probes to Skin-Marker-Based Anatomical Reference Frames During Locomotion Tasks: Effect of Different Locations on the Lower Limb. *Front Bioeng Biotechnol* **2021**, *9*, 721900, doi:10.3389/FBIOE.2021.721900/BIBTEX.
173. Della Croce, U.; Cappozzo, A.; Kerrigan, D.C. Pelvis and Lower Limb Anatomical Landmark Calibration Precision and Its Propagation to Bone Geometry and Joint Angles. *Med Biol Eng Comput* **1999**, *37*, 155–161, doi:10.1007/BF02513282/METRICS.
174. Apkarian, J.; Naumann, S.; Cairns, B. A Three-Dimensional Kinematic and Dynamic Model of the Lower Limb. *J Biomech* **1989**, *22*, 143–155, doi:10.1016/0021-9290(89)90037-7.
175. Zeighami, A.; Dumas, R.; Kanhonou, M.; Hagemeister, N.; Lavoie, F.; de Guise, J.A.; Aissaoui, R. Tibio-Femoral Joint Contact in Healthy and Osteoarthritic Knees during Quasi-Static Squat: A Bi-Planar X-Ray Analysis. *J Biomech* **2017**, *53*, 178–184, doi:10.1016/J.JBIOMECH.2017.01.015.

176. Seel, T.; Raisch, J.; Schauer, T. IMU-Based Joint Angle Measurement for Gait Analysis. *Sensors* **2014**, *Vol. 14*, *Pages 6891–6909* **2014**, *14*, 6891–6909, doi:10.3390/S140406891.
177. Luís, N.M.; Varatojo, R. Radiological Assessment of Lower Limb Alignment. *EFORT Open Rev* **2021**, *6*, 487–494, doi:10.1302/2058-5241.6.210015.
178. Tognetti, A.; Lorusi, F.; Carbonaro, N.; de Rossi, D. Wearable Goniometer and Accelerometer Sensory Fusion for Knee Joint Angle Measurement in Daily Life. *Sensors* **2015**, *Vol. 15*, *Pages 28435–28455* **2015**, *15*, 28435–28455, doi:10.3390/S151128435.
179. Picerno, P. 25 Years of Lower Limb Joint Kinematics by Using Inertial and Magnetic Sensors: A Review of Methodological Approaches. *Gait Posture* **2017**, *51*, 239–246, doi:10.1016/J.GAITPOST.2016.11.008.
180. Hamamoto, K.; Tobimatsu, Y.; Zabinska-Uroda, K. Magnetic Resonance Imaging Evaluation of the Movement and Morphological Changes of the Menisci during Deep Knee Flexion. *J Phys Ther Sci* **2004**, *16*, 143–149, doi:10.1589/JPTS.16.143.
181. Argenson, J.N.A.; Komistek, R.D.; Mahfouz, M.; Walker, S.A.; Aubaniac, J.M.; Dennis, D.A. A High Flexion Total Knee Arthroplasty Design Replicates Healthy Knee Motion. *Clin Orthop Relat Res* **2004**, *428*, 174–179, doi:10.1097/01.BLO.0000148948.79128.76.
182. Bonnet, V.; Joukov, V.; Kulić, D.; Fraisse, P.; Ramdani, N.; Venture, G. Monitoring of Hip and Knee Joint Angles Using a Single Inertial Measurement Unit during Lower Limb Rehabilitation. *IEEE Sens J* **2016**, *16*, 1557–1564, doi:10.1109/JSEN.2015.2503765.
183. Guzmán-Valdivia, C.H.; Blanco-Ortega, A.; Oliver-Salazar, M.A.; Carrera-Escobedo, J.L. Therapeutic Motion Analysis of Lower Limbs Using Kinovea. *International Journal of Soft Computing and Engineering (IJSCE)* **2013**, *3*.
184. Moffet, H.; Collet, J.P.; Shapiro, S.H.; Paradis, G.; Marquis, F.; Roy, L. Effectiveness of Intensive Rehabilitation on Functional Ability and Quality of Life after First Total Knee Arthroplasty: A Single-Blind Randomized Controlled Trial. *Arch Phys Med Rehabil* **2004**, *85*, 546–556, doi:10.1016/J.APMR.2003.08.080.
185. Alrawashdeh, W.; Eschweiler, J.; Migliorini, F.; El Mansy, Y.; Tingart, M.; Rath, B. EFFECTIVENESS OF TOTAL KNEE ARTHROPLASTY REHABILITATION PROGRAMMES: A SYSTEMATIC REVIEW AND META-ANALYSIS. *J Rehabil Med* **2021**, *53*, 200, doi:10.2340/16501977-2827.
186. Bettger, J.P.; Green, C.L.; Holmes, D.N.; Chokshi, A.; Mather, R.C.; Hoch, B.T.; De Leon, A.J.; Aluisio, F.; Seyler, T.M.; Del Gaizo, D.J.; et al. Effects of Virtual Exercise Rehabilitation In-Home Therapy Compared with Traditional Care after Total Knee

- Arthroplasty: VERITAS, a Randomized Controlled Trial. *Journal of Bone and Joint Surgery* **2020**, *102*, 101–109, doi:10.2106/JBJS.19.00695.
187. Narongthong, J.; Le, H.H.; Das, A.; Sirisinha, C.; Wießner, S. Ionic Liquid Enabled Electrical-Strain Tuning Capability of Carbon Black Based Conductive Polymer Composites for Small-Strain Sensors and Stretchable Conductors. *Compos Sci Technol* **2019**, *174*, 202–211, doi:10.1016/J.COMPSCITECH.2019.03.002.
 188. Anand, G.; Saxena, P. A Review on Graphite and Hybrid Nano-Materials as Lubricant Additives. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng* **2016**, *149*, 012201, doi:10.1088/1757-899X/149/1/012201.
 189. Dorri Moghadam, A.; Omrani, E.; Menezes, P.L.; Rohatgi, P.K. Mechanical and Tribological Properties of Self-Lubricating Metal Matrix Nanocomposites Reinforced by Carbon Nanotubes (CNTs) and Graphene – A Review. *Compos B Eng* **2015**, *77*, 402–420, doi:10.1016/J.COMPOSITESB.2015.03.014.
 190. Kirkpatrick, S. Percolation and Conduction. *Rev Mod Phys* **1973**, *45*, 574, doi:10.1103/RevModPhys.45.574.
 191. Shante, V.K.S.; Kirkpatrick, S. An Introduction to Percolation Theory. *Adv Phys* **1971**, *20*, 325–357, doi:10.1080/00018737100101261.
 192. Nishimura, T.; Kataoka, T. Die Swell of Filled Polymer Melts. *Rheol Acta* **1984**, *23*, 401–407, doi:10.1007/BF01329192/METRICS.
 193. Bagley, E.B.; Duffey, H.J. Recoverable Shear Strain and the Barus Effect in Polymer Extrusion. *Transactions of The Society of Rheology* **1970**, *14*, 545–553, doi:10.1122/1.549178.
 194. Lewandowski, A.; Wilczyński, K. Global Modeling for Single Screw Extrusion of Viscoplastics. *International Polymer Processing* **2020**, *35*, 26–36, doi:10.3139/217.3866/MACHINEREADABLECITATION/RIS.
 195. Wilczyński, K.; Nastaj, A.; Lewandowski, A.; Krzysztof Wilczyński, K.; Buziak, K. Fundamentals of Global Modeling for Polymer Extrusion. *Polymers* **2019**, *Vol. 11*, Page 2106 **2019**, *11*, 2106, doi:10.3390/POLYM11122106.
 196. Nishimura, T.; Kataoka, T. Die Swell of Filled Polymer Melts. *Rheol Acta* **1984**, *23*, 401–407, doi:10.1007/BF01329192/METRICS.
 197. Newman, S.; Tremontozzi, Q.A. Barus Effect in Filled Polymer Melts. *J Appl Polym Sci* **1965**, *9*, 3071–3089, doi:10.1002/APP.1965.070090913.
 198. Głogowska, K.; Sikora, J.W.; Ludziak, K. Impact of Intensive Mixing and Shearing Elements on the Effectiveness of Extrusion of Wood Polypropylene Composites.

- Advances in Science and Technology. Research Journal* **2021**, *15*, 231–242, doi:10.12913/22998624/142501.
199. Marinho, B.; Ghislandi, M.; Tkalya, E.; Koning, C.E.; de With, G. Electrical Conductivity of Compacts of Graphene, Multi-Wall Carbon Nanotubes, Carbon Black, and Graphite Powder. *Powder Technol* **2012**, *221*, 351–358, doi:10.1016/j.powtec.2012.01.024.
 200. Versalis S.p.A. Europrene® SOL T 166 Available online: <https://versalis.eni.com/en-IT/portfolio/polymers-and-intermediates/elastomers/tpr/europrene-sol-t-166.html> (accessed on 12 July 2023).
 201. Tarlton, T.; Sullivan, E.; Brown, J.; Derosa, P.A. The Role of Agglomeration in the Conductivity of Carbon Nanotube Composites near Percolation. *J Appl Phys* **2017**, *121*, 85103, doi:10.1063/1.4977100/144654.
 202. Gbaguidi, A.; Namilae, S.; Kim, D. Stochastic Percolation Model for the Effect of Nanotube Agglomeration on the Conductivity and Piezoresistivity of Hybrid Nanocomposites. *Comput Mater Sci* **2019**, *166*, 9–19, doi:10.1016/J.COMMATSCI.2019.04.045.
 203. Bershtein, V.A.; Egorova, L.M.; Yakushev, P.N.; Pissis, P.; Sysel, P.; Brozova, L. Conductive Mechanism of Polymer/Graphite Conducting Composites with Low Percolation Threshold. *J Polym Sci B Polym Phys* **2002**, *40*, 954–963, doi:10.1002/POLB.10141.
 204. Chen, Y.; Wang, S.; Pan, F.; Zhang, J. A Numerical Study on Electrical Percolation of Polymer-Matrix Composites with Hybrid Fillers of Carbon Nanotubes and Carbon Black. *J Nanomater* **2014**, *2014*, doi:10.1155/2014/614797.
 205. Li, J.; Kim, J.K. Percolation Threshold of Conducting Polymer Composites Containing 3D Randomly Distributed Graphite Nanoplatelets. *Compos Sci Technol* **2007**, *67*, 2114–2120, doi:10.1016/J.COMPSCITECH.2006.11.010.
 206. Luheng, W.; Tianhuai, D.; Peng, W. Influence of Carbon Black Concentration on Piezoresistivity for Carbon-Black-Filled Silicone Rubber Composite. *Carbon N Y* **2009**, *47*, 3151–3157, doi:10.1016/J.CARBON.2009.06.050.
 207. Hu, N.; Karube, Y.; Yan, C.; Masuda, Z.; Fukunaga, H. Tunneling Effect in a Polymer/Carbon Nanotube Nanocomposite Strain Sensor. *Acta Mater* **2008**, *56*, 2929–2936, doi:10.1016/j.actamat.2008.02.030.
 208. EA-4/02 M:2022 Ocena Niepewności Pomiaru Przy Wzorcowaniu. **2021**, 1–79.

209. Joint Committee for Guides in Metrology JCGM 100:2008 GUM 1995 Wersja Poprawiona Ewaluacja Danych Pomiarowych. Przewodnik Wyrażania Niepewności Pomiaru. **2008**, 123.
210. Weibull W. A Statistical Theory of Strength of Materials. *IVB-Handl.* **1939**.
211. Paramonov, Y.; Andersons, J. A Family of Weakest Link Models for Fiber Strength Distribution. *Compos Part A Appl Sci Manuf* **2007**, 38, 1227–1233, doi:10.1016/J.COMPOSITESA.2006.06.004.
212. Zok, F.W. On Weakest Link Theory and Weibull Statistics. *Journal of the American Ceramic Society* **2017**, 100, 1265–1268, doi:10.1111/JACE.14665.
213. Curtin, W.A. Tensile Strength of Fiber-Reinforced Composites: III. Beyond the Traditional Weibull Model for Fiber Strengths. *J Compos Mater* **2000**, 34, 1301–1332, doi:10.1106/0GU5-LMTA-9R99-2W8K.
214. Watson, A.S.; Smith, R.L. An Examination of Statistical Theories for Fibrous Materials in the Light of Experimental Data. *J Mater Sci* **1985**, 20, 3260–3270, doi:10.1007/BF00545193.
215. Cao, Y.; Wu, Y.-Q. Evaluation of Statistical Strength of Bamboo Fiber and Mechanical Properties of Fiber Reinforced Green Composites. *J. Cent. South Univ. Technol* **2008**, 564–567, doi:10.1007/s11771-008-422-z.
216. Zhou, Y.; Pervin, F.; Lewis, L.; Jeelani, S. Fabrication and Characterization of Carbon/Epoxy Composites Mixed with Multi-Walled Carbon Nanotubes. *Materials Science and Engineering: A* **2008**, 475, 157–165, doi:10.1016/J.MSEA.2007.04.043.
217. Naresh, K.; Shankar, K.; Velmurugan, R. Reliability Analysis of Tensile Strengths Using Weibull Distribution in Glass/Epoxy and Carbon/Epoxy Composites. *Compos B Eng* **2018**, 133, 129–144, doi:10.1016/J.COMPOSITESB.2017.09.002.
218. Bobowski, Z. *Wybrane Metody Statystyki Opisowej I Wnioskowania Statystycznego*; 1st ed.; WWSZiP: Wałbrzych, 2004; ISBN 83-915717-9-3.
219. Wawrzynek, J. *Metody Opisu i Wnioskowania Statystycznego*; Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej im. Oskara Langego we Wrocławiu: Wrocław, 2007;
220. Everitt, Brian. *The Cambridge Dictionary of Statistics*; Cambridge University Press: Cambridge, UK New York, 1998; ISBN 978-0521593465.
221. *OIML V 2-200 Edition 2007 (E/F), International Vocabulary of Metrology-Basic and General Concepts and Associated Terms (VIM) 3rd Edition, INTERNATIONAL ORGANIZATION OF LEGAL METROLOGY*; 2007;

222. Walter, P.; Podsiadły, B.; Zych, M.; Kamiński, M.; Skalski, A.; Raczyński, T.; Janczak, D.; Jakubowska, M. CNT/Graphite/SBS Conductive Fibers for Strain Sensing in Wearable Telerehabilitation Devices. *Sensors* **2022**, *Vol. 22*, Page 800 **2022**, *22*, 800, doi:10.3390/S22030800.
223. Ardestani, M.M.; Ferrigno, C.; Moazen, M.; Wimmer, M.A. From Normal to Fast Walking: Impact of Cadence and Stride Length on Lower Extremity Joint Moments. *Gait Posture* **2016**, *46*, 118–125, doi:10.1016/J.GAITPOST.2016.02.005.
224. McKeen, L.W. *The Effect of Creep and Other Time Related Factors on Plastics and Elastomers*; 2014; ISBN 9780323353137.
225. Rek, V.; Grgurić, T.H.; Jelčić, Ž.; Hace, D. Dynamic Mechanical Behaviour of Styrene/Butadiene Copolymers and Their Blends. *Macromol Symp* **1999**, *148*, 425–436, doi:10.1002/MASY.19991480132.
226. Eftekhari, M.; Fatemi, A. Tensile, Creep and Fatigue Behaviours of Short Fibre Reinforced Polymer Composites at Elevated Temperatures: A Literature Survey. *Fatigue Fract Eng Mater Struct* **2015**, *38*, 1395–1418, doi:10.1111/FFE.12363.
227. Zhang, Y.Y.; Sun, Z.; Li, Y.Q.; Huang, P.; Chen, Q.; Fu, S.Y. Tensile Creep Behavior of Short-Carbon-Fiber Reinforced Polyetherimide Composites. *Compos B Eng* **2021**, *212*, 108717, doi:10.1016/J.COMPOSITESB.2021.108717.
228. Mortazavian, S.; Fatemi, A. Effects of Mean Stress and Stress Concentration on Fatigue Behavior of Short Fiber Reinforced Polymer Composites. *Fatigue Fract Eng Mater Struct* **2016**, *39*, 149–166, doi:10.1111/FFE.12341.
229. Plaseied, A.; Fatemi, A. Tensile Creep and Deformation Modeling of Vinyl Ester Polymer and Its Nanocomposite. <http://dx.doi.org/10.1177/0731684408090378> **2008**, *28*, 1775–1788, doi:10.1177/0731684408090378.
230. Wang, X.; Meng, S.; Tebyetekerwa, M.; Li, Y.; Pionteck, J.; Sun, B.; Qin, Z.; Zhu, M. Highly Sensitive and Stretchable Piezoresistive Strain Sensor Based on Conductive Poly(Styrene-Butadiene-Styrene)/Few Layer Graphene Composite Fiber. *Compos Part A Appl Sci Manuf* **2018**, *105*, 291–299, doi:10.1016/J.COMPOSITESA.2017.11.027.
231. Yu, S.; Wang, X.; Xiang, H.; Zhu, L.; Tebyetekerwa, M.; Zhu, M. Superior Piezoresistive Strain Sensing Behaviors of Carbon Nanotubes in One-Dimensional Polymer Fiber Structure. *Carbon N Y* **2018**, *140*, 1–9, doi:10.1016/J.CARBON.2018.08.028.
232. Lin, Y.; Liu, S.; Chen, S.; Wei, Y.; Dong, X.; Liu, L. A Highly Stretchable and Sensitive Strain Sensor Based on Graphene–Elastomer Composites with a Novel Double-

- Interconnected Network. *J Mater Chem C Mater* **2016**, *4*, 6345–6352, doi:10.1039/C6TC01925K.
233. Costa, P.; Silvia, C.; Viana, J.C.; Lanceros Mendez, S. Extruded Thermoplastic Elastomers Styrene–Butadiene–Styrene/Carbon Nanotubes Composites for Strain Sensor Applications. *Compos B Eng* **2014**, *57*, 242–249, doi:10.1016/J.COMPOSITESB.2013.10.006.
 234. Lou, C.W.; Lin, T.A.; Chen, A.P.; Lin, J.H. Stainless Steel/Polyester Woven Fabrics and Copper/Polyester Woven Fabrics: Manufacturing Techniques and Electromagnetic Shielding Effectiveness. *Journal of Industrial Textiles* **2016**, *46*, 214–236, doi:10.1177/1528083715580518/ASSET/IMAGES/LARGE/10.1177_1528083715580518-FIG16.JPEG.
 235. Kuroda, T.; Takahashi, H.; Masuda, A. Woven Electronic Textiles. In *Wearable Sensors: Fundamentals, Implementation and Applications*; Academic Press, 2020; pp. 249–275 ISBN 9780128192467.
 236. Smith, R.E.; Totti, S.; Velliou, E.; Campagnolo, P.; Hingley-Wilson, S.M.; Ward, N.I.; Varcoe, J.R.; Crean, C. Development of a Novel Highly Conductive and Flexible Cotton Yarn for Wearable PH Sensor Technology. *Sens Actuators B Chem* **2019**, *287*, 338–345, doi:10.1016/J.SNB.2019.01.088.
 237. Hansora, D.P.; Shimpi, N.G.; Mishra, S. Performance of Hybrid Nanostructured Conductive Cotton Materials as Wearable Devices: An Overview of Materials, Fabrication, Properties and Applications. *RSC Adv* **2015**, *5*, 107716–107770, doi:10.1039/C5RA16478H.
 238. Liu, X.; Chang, H.; Li, Y.; Huck, W.T.S.; Zheng, Z. Polyelectrolyte-Bridged Metal/Cotton Hierarchical Structures for Highly Durable Conductive Yarns. *ACS Appl Mater Interfaces* **2010**, *2*, 529–535, doi:10.1021/am900744n.
 239. Lepak-Kuc, S.; Milowska, K.Z.; Boncel, S.; Szybowicz, M.; Dychalska, A.; Jozwik, I.; Koziol, K.K.; Jakubowska, M.; Lekawa-Raus, A. Highly Conductive Doped Hybrid Carbon Nanotube–Graphene Wires. *ACS Appl Mater Interfaces* **2019**, *11*, 33207–33220, doi:10.1021/acsami.9b08198.
 240. Lepak-Kuc, S.; Taborowska, P.; Tran, T.Q.; Duong, H.M.; Gizewski, T.; Jakubowska, M.; Patmore, J.; Lekawa-Raus, A. Washable, Colored and Textured, Carbon Nanotube Textile Yarns. *Carbon N Y* **2021**, *172*, 334–344, doi:10.1016/J.CARBON.2020.10.045.

241. Sales, F.C.P.; Ariati, R.M.; Noronha, V.T.; Ribeiro, J.E. Mechanical Characterization of PDMS with Different Mixing Ratios. *Procedia Structural Integrity* **2022**, *37*, 383–388, doi:10.1016/J.PROSTR.2022.01.099.
242. Mata, A.; Fleischman, A.J.; Roy, S. Characterization of Polydimethylsiloxane (PDMS) Properties for Biomedical Micro/Nanosystems. *Biomed Microdevices* **2005**, *7*, 281–293, doi:10.1007/S10544-005-6070-2/METRICS.
243. Smith, T.L. Tensile Strength of Polyurethane and Other Elastomeric Block Copolymers. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **1974**, *12*, 1825–1848, doi:10.1002/POL.1974.180120907.
244. Material Property Data: Versalis Europrene® SOL T 166 Styrene - Butadiene Block Copolymer Available online: <https://www.matweb.com/search/datasheet.aspx?matguid=cdc863c57e6c4dc681ffe567ee75d620&ckck=1> (accessed on 6 September 2023).
245. Wang, L.; Shen, Y.; Lai, X.; Li, Z.; Liu, M. Synthesis and Properties of Crosslinked Waterborne Polyurethane. *Journal of Polymer Research* **2011**, *18*, 469–476, doi:10.1007/S10965-010-9438-9/FIGURES/11.
246. A. G. Thomas; J. M. Whittle Tensile Rupture of Rubber. *Rubber Chemistry and Technology* **1970**, *43*, 222–228, doi:10.5254/1.3547249.
247. Flory, P.J.; Rabjohn, N.; Shaffer, M.C. Dependence of Tensile Strength of Vulcanized Rubber on Degree of Cross-Linking. *Journal of Polymer Science* **1949**, *4*, 435–455, doi:10.1002/POL.1949.120040402.
248. Militky, J. *Handbook of Tensile Properties of Textile and Technical Fibres*; 2009; ISBN 9781845693879.
249. Jaouadi, M.; Msahli, S.; Sakli, F. Contribution to Measurement of Real Yarn Diameter. <http://dx.doi.org/10.1080/00405000701757487> **2009**, *100*, 158–164, doi:10.1080/00405000701757487.
250. Barella, A.; Manich, A.; Castro, L.; Hunter, L. Diameter and Hairiness of Ring and Rotor Polyester-Cotton Blended Spun Yarns. <http://dx.doi.org/10.1177/004051758405401208> **1984**, *54*, 840–844, doi:10.1177/004051758405401208.
251. Behera, B.K.; Hari, P.K. *Woven Textile Structure: Theory and Applications*; Elsevier Ltd, 2010; ISBN 9781845695149.
252. Hamilton, J.B. 7—A GENERAL SYSTEM OF WOVEN-FABRIC GEOMETRY. <http://dx.doi.org/10.1080/19447026408660209> **2008**, *55*, T66–T82, doi:10.1080/19447026408660209.

253. Chaitavon, K.; Sumriddetchkajorn, S.; Kamtongdee, C.; Chanhorm, S. Optical Sensing System for Real-Time Physical Quality Evaluation of Hand Reeled Silk Yarn. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* **2021**, *27*, doi:10.1109/JSTQE.2021.3096418.
254. Carvalho, V.; Vasconcelos, R.M.; Soares, F.O.; Belsley, M. Yarn Diameter and Linear Mass Correlation. *J Nondestr Eval* **2009**, *28*, 49–54, doi:10.1007/S10921-009-0046-8/METRICS.
255. Jeon, H.-Y. *Woven Fabrics*; 2012; ISBN 978-953-51-0607-4.
256. Lin, H.Y.; Newton, A. Computer Representation of Woven Fabric by Using B-Splines. <https://doi.org/10.1080/00405009908658691> **2009**, *90*, 59–72, doi:10.1080/00405009908658691.
257. Eastwood, G.M. *Amarna Reports II: Chapter 10 - Preliminary Report on the Textiles*; 1985;
258. ISO 12637-1:2006 - Graphic Technology — Vocabulary — Part 1: Fundamental Terms Available online: <https://www.iso.org/standard/40144.html> (accessed on 22 August 2023).
259. Jakubowska, M.; Biało, D.; Słoma, M.; Młodziak, A. Nowoczesne Materiały Kompozytowe Zawierające Nanorurki Węglowe Do Zastosowań w Technologii Grubowarstwowej. *kompozyty.ptmk.net*.
260. Pokryszka, P.; Paszkiewicz, B. Wpływ Światła Na Rezystancję Powierzchniową Heterostrukury AlGaN/GaN. *Przegląd Elektrotechniczny* **2018**, *94*, doi:10.15199/48.2018.09.07.
261. Dziedzic, A.; Markowski, P.M.; Słobodzian, P. Anteny Znaczników RFID—Wybrane Problemy Materiałowe i Technologiczne. *Warszawa - Monograph of Tele & Radio Research Institute* **2010**, 98–109.
262. Jakubowska, M.; Sibiński, M.; Słoma, M.; Młodziak, A. Drukowane Czujniki Elektroniczne Zbudowane z Kompozytów Polimerowych Zawierających Nanorurki Węglowe. *Kompozyty* **2010**, *10*, 392–397.
263. Wydawnicza, O.; Wrocławskiej, P. Pomiar Rezystywności i Przenikalności Elektrycznej Dielektryków Stałych. **2004**.
264. Abbott, S.; Church, T.; Parker, D.; Harris, A. *How to Be a Great Screen Printer*; Macdermid Autotype Limited, 2008; ISBN 9780955122019.
265. Krzemiński, J.; Baraniecki, D.; Dominiczak, J.; Wojciechowska, I.; Raczyński, T.; Janczak, D.; Jakubowska, M. Hybrid Printing of Silver-Based Inks for Application in

- Flexible Printed Sensors. *Crystals* **2023**, *Vol. 13*, Page 720 **2023**, *13*, 720, doi:10.3390/CRYST13050720.
266. Faddoul, R.; Reverdy-Bruas, N.; Bourel, J. Silver Content Effect on Rheological and Electrical Properties of Silver Pastes. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **2012**, *23*, 1415–1426, doi:10.1007/s10854-011-0607-3.
 267. Tricot, F.; Venet, C.; Beneventi, D.; Curtil, D.; Chaussy, D.; Vuong, T.P.; Broquin, J.E.; Reverdy-Bruas, N. Fabrication of 3D Conductive Circuits: Print Quality Evaluation of a Direct Ink Writing Process. *RSC Adv* **2018**, *8*, 26036–26046, doi:10.1039/C8RA03380C.
 268. Yüce, C.; Willenbacher, N. Challenges in Rheological Characterization of Highly Concentrated Suspensions — A Case Study for Screen-Printing Silver Pastes. *JoVE (Journal of Visualized Experiments)* **2017**, *2017*, e55377, doi:10.3791/55377.
 269. Hong, H.; Jiyong, H.; Moon, K.-S.; Yan, X.; Wong, C. Rheological Properties and Screen Printability of UV Curable Conductive Ink for Flexible and Washable E-Textiles. *J Mater Sci Technol* **2021**, *67*, 145–155, doi:10.1016/j.jmst.2020.06.033.
 270. Abbott, S.; Hansen, Charles.M. *Hansen Solubility Parameters in Practice*; 2008; ISBN 9780955122026.
 271. Liu, S.S.; Li, X.P.; Qi, P.J.; Song, Z.J.; Zhang, Z.; Wang, K.; Qiu, G.X.; Liu, G.Y. Determination of Three-Dimensional Solubility Parameters of Styrene Butadiene Rubber and the Potential Application in Tire Tread Formula Design. *Polym Test* **2020**, *81*, 106170, doi:10.1016/J.POLYMERTESTING.2019.106170.
 272. Henkel AG & Co. KGaA, “LOCTITE EDAG 725A(6S54) E&C” Technical Data Sheet, September 2014;
 273. Henkel AG & Co. KGaA, “LOCTITE EDAG PF 407A E&C” Technical Data Sheet, October 2014;
 274. Qi, X.; Wang, W.; Dai, H.; Zhu, Y.; Dong, Y.; Fu, S.Y.; Ni, Q.; Fu, Y. Multifunctional Two-Way Shape Memory RGO/Ethylene-Vinyl Acetate Composite Yarns for Electro-Driven Actuators and High Sensitivity Strain Sensors. *Compos Part A Appl Sci Manuf* **2023**, *169*, 107521, doi:10.1016/J.COMPOSITESA.2023.107521.
 275. Mondal, R.K.; Dubey, K.A.; Bhanu Prakash, S.; Kumar, J.; Melo, J.S.; Bhardwaj, Y.K. Copolymer Composition Tailored Carbon Nanotube Network Breakdown and Piezoresistivity of Ethylene-Vinyl Acetate Electroconductive Composites. *Materials Science and Engineering: B* **2021**, *270*, 115194, doi:10.1016/J.MSEB.2021.115194.

276. Sekertekin, Y.; Bozyel, I.; Gokcen, D. A Flexible and Low-Cost Tactile Sensor Produced by Screen Printing of Carbon Black/PVA Composite on Cellulose Paper. *Sensors* **2020**, *Vol. 20, Page 2908* **2020**, *20*, 2908, doi:10.3390/S20102908.
277. Gonçalves, B.F.; Oliveira, J.; Costa, P.; Correia, V.; Martins, P.; Botelho, G.; Lanceros-Mendez, S. Development of Water-Based Printable Piezoresistive Sensors for Large Strain Applications. *Compos B Eng* **2017**, *112*, 344–352, doi:10.1016/J.COMPOSITESB.2016.12.047.
278. Hwang, S.-H.; Kang, D.; Ruoff, R.S.; Shin, H.S.; Park, Y.-B. Poly(Vinyl Alcohol) Reinforced and Toughened with Poly(Dopamine)-Treated Graphene Oxide, and Its Use for Humidity Sensing. *ACS Nano* **2014**, *8*, 6739–6747, doi:10.1021/nn500504s.
279. Toprakci, H.A.K.; Kalanadhabhatla, S.K.; Spontak, R.J.; Ghosh, T.K. Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanofibers as Soft Printable Sensors Exhibiting Strain-Reversible Piezoresistivity. *Adv Funct Mater* **2013**, *23*, 5536–5542, doi:10.1002/ADFM.201300034.
280. Subramanya, S.B.; Neella, N.; Anantha, A.P.; Nayak, M.M. Study and Tailoring of Screen-Printed Resistive Films for Disposable Strain Gauges. *Sens Actuators A Phys* **2019**, *295*, 380–395, doi:10.1016/J.SNA.2019.06.008.
281. Åkerfeldt, M.; Lund, A.; Walkenström, P. Textile Sensing Glove with Piezoelectric PVDF Fibers and Printed Electrodes of PEDOT:PSS. <http://dx.doi.org/10.1177/0040517515578333> **2015**, *85*, 1789–1799, doi:10.1177/0040517515578333.
282. Ho, D.H.; Cheon, S.; Hong, P.; Park, J.H.; Suk, J.W.; Kim, D.H.; Han, J.T.; Cho, J.H. Multifunctional Smart Textronics with Blow-Spun Nonwoven Fabrics. *Adv Funct Mater* **2019**, *29*, 1900025, doi:10.1002/ADFM.201900025.
283. Chen, S.; Lou, Z.; Chen, D.; Chen, Z.; Jiang, K.; Shen, G. Highly Flexible Strain Sensor Based on ZnO Nanowires and P(VDF-TrFE) Fibers for Wearable Electronic Device. *Science China Materials* **2016**, *59*, 173–181, doi:10.1007/S40843-016-0128-8.
284. Kweon, O.Y.; Lee, S.J.; Oh, J.H. Wearable High-Performance Pressure Sensors Based on Three-Dimensional Electrospun Conductive Nanofibers. *NPG Asia Materials* **2018**, *10*, 540–551, doi:10.1038/s41427-018-0041-6.
285. Lin, H.W.; Chang, C.P.; Hwu, W.H.; Ger, M. Der The Rheological Behaviors of Screen-Printing Pastes. *J Mater Process Technol* **2008**, *197*, 284–291, doi:10.1016/j.jmatprotec.2007.06.067.

286. Wu, X.L.; Huang, W.M.; Tan, H.X. Characterization of Shape Recovery via Creeping and Shape Memory Effect in Ether-Vinyl Acetate Copolymer (EVA). *Journal of Polymer Research* **2013**, *20*, 1–11, doi:10.1007/S10965-013-0150-4/FIGURES/15.
287. Fischer, J.; Bradler, P.R.; Schmidtbauer, D.; Lang, R.W.; Wan-Wendner, R. Long-Term Creep Behavior of Resin-Based Polymers in the Construction Industry. *Mater Today Commun* **2019**, *18*, 60–65, doi:10.1016/J.MTCOMM.2018.11.006.
288. Read, B.E.; Dean, G.D.; Tomlins, P.E.; Lesniarek-Hamid, J.L. Physical Ageing and Creep in PVC. *Polymer (Guildf)* **1992**, *33*, 2689–2698, doi:10.1016/0032-3861(92)90439-4.
289. Braley, S. The Chemistry and Properties of the Medical-Grade Silicones. <http://dx.doi.org/10.1080/00222337008074361> **2006**, *4*, 529–544, doi:10.1080/00222337008074361.
290. Lee, J.N.; Park, C.; Whitesides, G.M. Solvent Compatibility of Poly(Dimethylsiloxane)-Based Microfluidic Devices. *Anal Chem* **2003**, *75*, 6544–6554, doi:10.1021/AC0346712.
291. Xu, Q.; Li, X.; Zhou, Y.E.; Wei, H.; Hu, X.Y.; Wang, Y.; Yang, Z. An Enzymatic Amplified System for the Detection of 2,4-Dichlorophenol Based on Graphene Membrane Modified Electrode. *Analytical Methods* **2012**, *4*, 3429–3435, doi:10.1039/C2AY25423A.
292. Janczak, D. Opracowanie Technologii Wytwarzania Kompozytów Polimerowych z Nanopłatkami Grafenowymi Do Zastosowań w Elektronice Drukowanej. *Praca doktorska, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej* **2015**.
293. Gao, Y.; Picot, O.T.; Bilotti, E.; Peijs, T. Influence of Filler Size on the Properties of Poly(Lactic Acid) (PLA)/Graphene Nanoplatelet (GNP) Nanocomposites. *Eur Polym J* **2017**, *86*, 117–131, doi:10.1016/j.eurpolymj.2016.10.045.
294. Haghgoo, M.; Ansari, R.; Hassanzadeh-Aghdam, M.K. Prediction of Piezoresistive Sensitivity and Percolation Probability of Synergetic CNT-GNP Conductive Network Composite. *Sens Actuators A Phys* **2022**, *336*, 113414, doi:10.1016/J.SNA.2022.113414.
295. Peplowski, A.; Walter, P.A.; Janczak, D.; Górecka, Ż.; Świąszkowski, W.; Jakubowska, M. Solventless Conducting Paste Based on Graphene Nanoplatelets for Printing of Flexible, Standalone Routes in Room Temperature. *Nanomaterials* **2018**, *Vol. 8*, Page 829 **2018**, *8*, 829, doi:10.3390/NANO8100829.
296. BASF Thermoplastic Polyurethane Elastomers (TPU), Elastollan® – Chemical Resistance. **2011**.

297. Haghgoo, M.; Ansari, R.; Hassanzadeh-Aghdam, M.K. The Effect of Nanoparticle Conglomeration on the Overall Conductivity of Nanocomposites. *Int J Eng Sci* **2020**, *157*, 103392, doi:10.1016/J.IJENGSCI.2020.103392.
298. Schueler, R.; Petermann, J.; Schulte, K.; Wentzel, H. Agglomeration and Electrical Percolation Behavior of Carbon Black Dispersed in Epoxy Resin. *J Appl Polym Sci* **1997**, *63*, 1741–1746, doi:10.1002/(SICI)1097-4628(19970328)63:13<1741::AID-APP5>3.3.CO;2-S.
299. Bilotti, E.; Zhang, R.; Deng, H.; Baxendale, M.; Peijs, T. Fabrication and Property Prediction of Conductive and Strain Sensing TPU/CNT Nanocomposite Fibres. *J Mater Chem* **2010**, *20*, 9449–9455, doi:10.1039/C0JM01827A.
300. Arun, D.I.; Chakravarthy, P.; Girish, B.S.; Santhosh Kumar, K.S.; Santhosh, B. Experimental and Monte Carlo Simulation Studies on Percolation Behaviour of a Shape Memory Polyurethane Carbon Black Nanocomposite. *Smart Mater Struct* **2019**, *28*, 055010, doi:10.1088/1361-665X/AB083B.
301. Wang, L.; Cheng, L. Piezoresistive Effect of a Carbon Nanotube Silicone-Matrix Composite. *Carbon N Y* **2014**, *71*, 319–331, doi:10.1016/J.CARBON.2014.01.058.
302. Park, M.; Park, J.; Jeong, U. Design of Conductive Composite Elastomers for Stretchable Electronics. *Nano Today* **2014**, *9*, 244–260, doi:10.1016/J.NANTOD.2014.04.009.
303. Hu, N.; Karube, Y.; Arai, M.; Watanabe, T.; Yan, C.; Li, Y.; Liu, Y.; Fukunaga, H. Investigation on Sensitivity of a Polymer/Carbon Nanotube Composite Strain Sensor. *Carbon N Y* **2010**, *48*, 680–687, doi:10.1016/J.CARBON.2009.10.012.
304. Haghgoo, M.; Ansari, R.; Hassanzadeh-Aghdam, M.K. Analytical-Geometrical Percolation Network Model for Piezoresistivity of Hybrid CNT–CB Polymer Nanocomposites Using Monte Carlo Simulations. *International Journal of Mechanics and Materials in Design* **2022**, *18*, 39–61, doi:10.1007/S10999-021-09568-4/METRICS.
305. Gbaguidi, A.; Namilae, S.; Kim, D. Monte Carlo Model for Piezoresistivity of Hybrid Nanocomposites. *Journal of Engineering Materials and Technology, Transactions of the ASME* **2018**, *140*, doi:10.1115/1.4037024/474585.
306. Li, C.; Thostenson, E.T.; Chou, T.W. Dominant Role of Tunneling Resistance in the Electrical Conductivity of Carbon Nanotube-Based Composites. *Appl Phys Lett* **2007**, *91*, doi:10.1063/1.2819690/334853.
307. Park, M.; Kim, H.; Youngblood, J.P. Strain-Dependent Electrical Resistance of Multi-Walled Carbon Nanotube/Polymer Compositefilms. *Nanotechnology* **2008**, *19*, 055705, doi:10.1088/0957-4484/19/05/055705.

308. Haghgoo, M.; Ansari, R.; Hassanzadeh-Aghdam, M.K.; Jang, S.H.; Nankali, M. Simulation of the Role of Agglomerations in the Tunneling Conductivity of Polymer/Carbon Nanotube Piezoresistive Strain Sensors. *Compos Sci Technol* **2023**, *243*, 110242, doi:10.1016/J.COMPSCITECH.2023.110242.
309. Arenhart, R.G.; Barra, G.M.O.; Fernandes, C.P. Simulation of Percolation Threshold and Electrical Conductivity in Composites Filled with Conductive Particles: Effect of Polydisperse Particle Size Distribution. *Polym Compos* **2016**, *37*, 61–69, doi:10.1002/PC.23155.
310. Park, S.J.; Seo, M.K.; Nah, C. Influence of Surface Characteristics of Carbon Blacks on Cure and Mechanical Behaviors of Rubber Matrix Compoundings. *J Colloid Interface Sci* **2005**, *291*, 229–235, doi:10.1016/J.JCIS.2005.04.103.
311. Flandin, L.; Bréchet, Y.; Cavaillé, J.Y. Electrically Conductive Polymer Nanocomposites as Deformation Sensors. *Compos Sci Technol* **2001**, *61*, 895–901, doi:10.1016/S0266-3538(00)00175-5.
312. Dong, J.; Jia, C.; Wang, M.; Fang, X.; Wei, H.; Xie, H.; Zhang, T.; He, J.; Jiang, Z.; Huang, Y. Improved Mechanical Properties of Carbon Fiber-Reinforced Epoxy Composites by Growing Carbon Black on Carbon Fiber Surface. *Compos Sci Technol* **2017**, *149*, 75–80, doi:10.1016/J.COMPSCITECH.2017.06.002.
313. Manoharan, M.P.; Sharma, A.; Desai, A. V.; Haque, M.A.; Bakis, C.E.; Wang, K.W. The Interfacial Strength of Carbon Nanofiber Epoxy Composite Using Single Fiber Pullout experiments. *Nanotechnology* **2009**, *20*, 295701, doi:10.1088/0957-4484/20/29/295701.
314. Desai, A. V.; Haque, M.A. Mechanics of the Interface for Carbon Nanotube–Polymer Composites. *Thin-Walled Structures* **2005**, *43*, 1787–1803, doi:10.1016/J.TWS.2005.07.003.
315. Qian, D.; Liu, W.K.; Ruoff, R.S. Load Transfer Mechanism in Carbon Nanotube Ropes. *Compos Sci Technol* **2003**, *63*, 1561–1569, doi:10.1016/S0266-3538(03)00064-2.
316. Baudouin, A.C.; Devaux, J.; Bailly, C. Localization of Carbon Nanotubes at the Interface in Blends of Polyamide and Ethylene–Acrylate Copolymer. *Polymer (Guildf)* **2010**, *51*, 1341–1354, doi:10.1016/J.POLYMER.2010.01.050.
317. Gödel, A.; Kasaliwal, G.; Pötschke, P. Selective Localization and Migration of Multiwalled Carbon Nanotubes in Blends of Polycarbonate and Poly(Styrene-Acrylonitrile). *Macromol Rapid Commun* **2009**, *30*, 423–429, doi:10.1002/MARC.200800549.

318. Wu, S. Polymer Interface and Adhesion. *Polymer Interface and Adhesion* **2017**, 1–630, doi:10.1201/9780203742860/POLYMER-INTERFACE-ADHESION-SOUHENG-WU.
319. Barber, A.H.; Cohen, S.R.; Daniel Wagner, H. Static and Dynamic Wetting Measurements of Single Carbon Nanotubes. *Phys Rev Lett* **2004**, 92, doi:10.1103/PHYSREVLETT.92.186103.
320. Dong, M.; Li, Q.; Liu, H.; Liu, C.; Wujcik, E.K.; Shao, Q.; Ding, T.; Mai, X.; Shen, C.; Guo, Z. Thermoplastic Polyurethane-Carbon Black Nanocomposite Coating: Fabrication and Solid Particle Erosion Resistance. *Polymer (Guildf)* **2018**, 158, 381–390, doi:10.1016/J.POLYMER.2018.11.003.
321. Zhang, Q.; Wang, J.; Yu, J.; Guo, Z.-X. Improved Electrical Conductivity of TPU/Carbon Black Composites by Addition of COPA and Selective Localization of Carbon Black at the Interface of Sea-Island Structured Polymer Blends. *Soft Matter* **2017**, 13, 3431–3439, doi:10.1039/C7SM00346C.
322. Karousis, N.; Tagmatarchis, N.; Tasis, D. Current Progress on the Chemical Modification of Carbon Nanotubes. *Chem Rev* **2010**, 110, 5366–5397, doi:10.1021/CR100018G.
323. Stübler, N.; Fritzsche, J.; Klüppel, M. Mechanical and Electrical Analysis of Carbon Black Networking in Elastomers under Strain. *Polym Eng Sci* **2011**, 51, 1206–1217, doi:10.1002/PEN.21888.
324. Gao, C.; Guo, M.; Liu, Y.; Zhang, D.; Gao, F.; Sun, L.; Li, J.; Chen, X.; Terrones, M.; Wang, Y. Surface Modification Methods and Mechanisms in Carbon Nanotubes Dispersion. *Carbon N Y* **2023**, 212, 118133, doi:10.1016/J.CARBON.2023.118133.
325. Ghasemi-Kahrizsangi, A.; Neshati, J.; Shariatpanahi, H.; Akbarinezhad, E. Effect of SDS Modification of Carbon Black Nanoparticles on Corrosion Protection Behavior of Epoxy Nanocomposite Coatings. *Polymer Bulletin* **2015**, 72, 2297–2310, doi:10.1007/S00289-015-1406-4/METRICS.
326. Xu, Z.; Yang, X.; Yang, Z. A Molecular Simulation Probing of Structure and Interaction for Supramolecular Sodium Dodecyl Sulfate/Single-Wall Carbon Nanotube Assemblies. *Nano Lett* **2010**, 10, 985–991, doi:10.1021/NL9041005.
327. Stübler, N.; Fritzsche, J.; Klüppel, M. Mechanical and Electrical Analysis of Carbon Black Networking in Elastomers under Strain. *Polym Eng Sci* **2011**, 51, 1206–1217, doi:10.1002/PEN.21888.
328. Haghgoo, M.; Ansari, R.; Kazem Hassanzadeh-Aghdam, M.; Jang, S.H.; Nankali, M. Analytical Modeling of Synergistic Carbon Nanotube/Carbon Black Effects on the

- Sensitivity of Nanocomposite Strain Sensors. *Compos Part A Appl Sci Manuf* **2023**, *173*, 107711, doi:10.1016/J.COMPOSITESA.2023.107711.
329. Chen, J.; Cui, X.; Zhu, Y.; Jiang, W.; Sui, K. Design of Superior Conductive Polymer Composite with Precisely Controlling Carbon Nanotubes at the Interface of a Co-Continuous Polymer Blend via a Balance of π - π Interactions and Dipole-Dipole Interactions. *Carbon N Y* **2017**, *114*, 441–448, doi:10.1016/J.CARBON.2016.12.048.
 330. Huang, J.; Li, Q.; Bao, Y.; Wu, C. Preparation of Raspberry-like Polystyrene/Carbon Black Composite Microsphere via π - π Interactions. *Colloid Polym Sci* **2009**, *287*, 37–43, doi:10.1007/S00396-008-1948-1/METRICS.
 331. Scarano, D.; Cesano, F. Dispersion of Carbon-Based Materials (CNTs, Graphene) in Polymer Matrices. *Carbon for Sensing Devices* **2015**, 43–75, doi:10.1007/978-3-319-08648-4_3.
 332. Du, J.; Zhao, L.; Zeng, Y.; Zhang, L.; Li, F.; Liu, P.; Liu, C. Comparison of Electrical Properties between Multi-Walled Carbon Nanotube and Graphene Nanosheet/High Density Polyethylene Composites with a Segregated Network Structure. *Carbon N Y* **2011**, *49*, 1094–1100, doi:10.1016/J.CARBON.2010.11.013.
 333. Jäger, C.; Henning, T.; Schlögl, R.; Spillecke, O. Spectral Properties of Carbon Black. *J Non Cryst Solids* **1999**, *258*, 161–179, doi:10.1016/S0022-3093(99)00436-6.
 334. Gruber, T.; Zerda, T.W.; Gerspacher, M. Raman Studies of Heat-Treated Carbon Blacks. *Carbon N Y* **1994**, *32*, 1377–1382, doi:10.1016/0008-6223(94)90125-2.
 335. Hartley, P.A.; Parfitt, G.D. Dispersion of Powders in Liquids. 1. The Contribution of the van Der Waals Force to the Cohesiveness of Carbon Black Powders. *Langmuir* **1985**, *1*, 651–657, doi:10.1021/la00066a003.
 336. Li, Y.; Huang, X.; Zeng, L.; Li, R.; Tian, H.; Fu, X.; Wang, Y.; Zhong, W.H. A Review of the Electrical and Mechanical Properties of Carbon Nanofiller-Reinforced Polymer Composites. *J Mater Sci* **2019**, *54*, 1036–1076, doi:10.1007/S10853-018-3006-9/METRICS.
 337. Rubel, R.I.; Ali, Md.H.; Jafor, Md.A.; Alam, Md.M.; Rubel, R.I.; Ali, Md.H.; Jafor, Md.A.; Alam, Md.M. Carbon Nanotubes Agglomeration in Reinforced Composites: A Review. *AIMS Materials Science* **2019**, *5*:756 **2019**, *6*, 756–780, doi:10.3934/MATERSCI.2019.5.756.
 338. Watcharotone, S.; Dikin, D.A.; Stankovich, S.; Piner, R.; Jung, I.; Dommett, G.H.B.; Evmenenko, G.; Wu, S.-E.; Chen, S.-F.; Liu, C.-P.; et al. Graphene–Silica Composite Thin Films as Transparent Conductors. *ACS Publications* S Watcharotone, DA Dikin, S

- Stankovich, R Piner, I Jung, GHB Dommett, G Evmenenko *Nano letters*, 2007•ACS Publications **2007**, 7, 1888–1892, doi:10.1021/nl070477.
339. Stankovich, S.; Dikin, D.A.; Dommett, G.H.B.; Kohlhaas, K.M.; Zimney, E.J.; Stach, E.A.; Piner, R.D.; Nguyen, S.B.T.; Ruoff, R.S. Graphene-Based Composite Materials. *Nature* 2006 442:7100 **2006**, 442, 282–286, doi:10.1038/nature04969.
 340. Zapata-Solvas, E.; Gómez-García, D.; Domínguez-Rodríguez, A. Towards Physical Properties Tailoring of Carbon Nanotubes-Reinforced Ceramic Matrix Composites. *J Eur Ceram Soc* **2012**, 32, 3001–3020, doi:10.1016/J.JEURCERAMSOC.2012.04.018.
 341. Zhang, S.; Cui, Y.; Wu, B.; Song, R.; Song, H.; Zhou, J.; Chen, X.; Liu, J.; Cao, L. Control of Graphitization Degree and Defects of Carbon Blacks through Ball-Milling. *RSC Adv* **2013**, 4, 505–509, doi:10.1039/C3RA44530E.
 342. Pötschke, P.; Krause, B.; Buschhorn, S.T.; Köpke, U.; Müller, M.T.; Villmow, T.; Schulte, K. Improvement of Carbon Nanotube Dispersion in Thermoplastic Composites Using a Three Roll Mill at Elevated Temperatures. *Compos Sci Technol* **2013**, 74, 78–84, doi:10.1016/J.COMPSCITECH.2012.10.010.
 343. Manteca Martínez, C.; Yedra Martínez, A.; Gorrochategui Sánchez, I. Dispersion Methods of Carbon Nanotubes for the Development of Polymeric Nanocomposites: Characterization and Application. *Engineering Materials* **2013**, 1–17, doi:10.1007/978-3-642-40322-4_1.
 344. Ma, P.C.; Siddiqui, N.A.; Marom, G.; Kim, J.K. Dispersion and Functionalization of Carbon Nanotubes for Polymer-Based Nanocomposites: A Review. *Compos Part A Appl Sci Manuf* **2010**, 41, 1345–1367, doi:10.1016/J.COMPOSITESA.2010.07.003.
 345. Zhong, J.; Isayev, A.I.; Zhang, X. Ultrasonic Twin Screw Compounding of Polypropylene with Carbon Nanotubes, Graphene Nanoplates and Carbon Black. *Eur Polym J* **2016**, 80, 16–39, doi:10.1016/j.eurpolymj.2016.04.028.
 346. Chauhan, A.P.S.; Chawla, K. Comparative Studies on Graphite and Carbon Black Powders, and Their Dispersions. *J Mol Liq* **2016**, 221, 292–297, doi:10.1016/J.MOLLIQ.2016.05.043.
 347. Marković, Z.; Jovanović, S.; Kleut, D.; Romčević, N.; Jokanović, V.; Trajković, V.; Todorović-Marković, B. Comparative Study on Modification of Single Wall Carbon Nanotubes by Sodium Dodecylbenzene Sulfonate and Melamine Sulfonate Superplasticiser. *Appl Surf Sci* **2009**, 255, 6359–6366, doi:10.1016/J.APSUSC.2009.02.016.

348. Bystrzejewski, M.; Huczko, A.; Lange, H.; Gemming, T.; Büchner, B.; Rummeli, M.H. Dispersion and Diameter Separation of Multi-Wall Carbon Nanotubes in Aqueous Solutions. *J Colloid Interface Sci* **2010**, *345*, 138–142, doi:10.1016/J.JCIS.2010.01.081.
349. Atif, R.; Inam, F. Reasons and Remedies for the Agglomeration of Multilayered Graphene and Carbon Nanotubes in Polymers. *Beilstein Journal of Nanotechnology* **7:109** **2016**, *7*, 1174–1196, doi:10.3762/BJNANO.7.109.
350. Atif, R.; Inam, F. Reasons and Remedies for the Agglomeration of Multilayered Graphene and Carbon Nanotubes in Polymers. *Beilstein Journal of Nanotechnology* **7:109** **2016**, *7*, 1174–1196, doi:10.3762/BJNANO.7.109.
351. Rwei, S.P.; Ku, F.H.; Cheng, K.C. Dispersion of Carbon Black in a Continuous Phase: Electrical, Rheological, and Morphological Studies. *Colloid Polym Sci* **2002**, *280*, 1110–1115, doi:10.1007/S00396-002-0718-8/METRICS.
352. Parfitt, G.D.; Picton, N.H. Stability of Dispersions of Graphitized Carbon Blacks in Aqueous Solutions of Sodium Dodecyl Sulphate. *Transactions of the Faraday Society* **1968**, *64*, 1955, doi:10.1039/tf9686401955.
353. Cooper, W.D.; Fearon, P.; Parfitt, G.D. Heterocoagulation of Graphitized Carbon Blacks in Aqueous Solutions of Sodium Dodecyl Sulphate. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **1973**, *69*, 1261–1266, doi:10.1039/F19736901261.
354. González-García, C.M.; González-Martín, M.L.; Denoyel, R.; Gallardo-Moreno, A.M.; Labajos-Broncano, L.; Bruque, J.M. Adsorption Enthalpies of Sodium Dodecyl Sulphate onto Carbon Blacks in the Low Concentration Range. *Carbon N Y* **2005**, *43*, 567–572, doi:10.1016/J.CARBON.2004.10.021.
355. Cooper, W.D.; Fearon, P.; Parfitt, G.D. Heterocoagulation of Graphitized Carbon Blacks in Aqueous Solutions of Sodium Dodecyl Sulphate. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **1973**, *69*, 1261–1266, doi:10.1039/F19736901261.
356. Hejtmánek, V.; Schneider, P. Diffusion Coefficients of Some Large Organic Molecules in Acetone, Cyclohexane, and Toluene. *J Chem Eng Data* **1993**, *38*, 407–409, doi:10.1021/JE00011A020/ASSET/JE00011A020.FP.PNG_V03.
357. Sitaraman, R.; Ibrahim, S.H.; Kuloor, N.R. A Generalized Equation for Diffusion in Liquids. *J Chem Eng Data* **1963**, *8*, 198–201, doi:10.1021/JE60017A017/ASSET/JE60017A017.FP.PNG_V03.

358. Huang, Y.Y.; Terentjev, E.M. Dispersion of Carbon Nanotubes: Mixing, Sonication, Stabilization, and Composite Properties. *Polymers* **2012**, *Vol. 4*, Pages 275-295 **2012**, *4*, 275–295, doi:10.3390/POLYM4010275.
359. Ham, H.T.; Choi, Y.S.; Chung, I.J. An Explanation of Dispersion States of Single-Walled Carbon Nanotubes in Solvents and Aqueous Surfactant Solutions Using Solubility Parameters. *J Colloid Interface Sci* **2005**, *286*, 216–223, doi:10.1016/J.JCIS.2005.01.002.
360. Marcus, Y. The Effectiveness of Solvents as Hydrogen Bond Donors. *J Solution Chem* **1991**, *20*, 929–944, doi:10.1007/BF01074953.
361. Lau, K.T.; Lu, M.; Lam, C.K.; Cheung, H.Y.; Sheng, F.L.; Li, H.L. Thermal and Mechanical Properties of Single-Walled Carbon Nanotube Bundle-Reinforced Epoxy Nanocomposites: The Role of Solvent for Nanotube Dispersion. *Compos Sci Technol* **2005**, *65*, 719–725, doi:10.1016/J.COMPSCITECH.2004.10.005.
362. Inam, F.; Yan, H.; Reece, M.J.; Peijs, T. Dimethylformamide: An Effective Dispersant for Making Ceramic–Carbon Nanotube. *Nanotechnology* **2008**, *19*, 195710, doi:10.1088/0957-4484/19/19/195710.
363. Lee, H.L.; Cheng, Y.S.; Yeh, K.L.; Lee, T. A Novel Hydrate Form of Sodium Dodecyl Sulfate and Its Crystallization Process. *ACS Omega* **2021**, *6*, 15770–15781, doi:10.1021/ACSOMEGA.1C01147/ASSET/IMAGES/LARGE/AO1C01147_0011.JPEG.
364. Kwieciński, W.K.; Segers, T.; Van Der Werf, S.; Van Houselt, A.; Lohse, D.; Zandvliet, H.J.W.; Kooij, S. Evaporation of Dilute Sodium Dodecyl Sulfate Droplets on a Hydrophobic Substrate. *ACS Publications* **2019**, *35*, 10453–10460, doi:10.1021/acs.langmuir.9b00824.
365. Lee, T.; Yeh, K.L.; You, J.X.; Fan, Y.C.; Cheng, Y.S.; Pratama, D.E. Reproducible Crystallization of Sodium Dodecyl Sulfate·1/8 Hydrate by Evaporation, Antisolvent Addition, and Cooling. *ACS Omega* **2020**, *5*, 1068–1079, doi:10.1021/acsomega.9b03067.
366. Rwei, S.P.; Ku, F.H.; Cheng, K.C. Dispersion of Carbon Black in a Continuous Phase: Electrical, Rheological, and Morphological Studies. *Colloid Polym Sci* **2002**, *280*, 1110–1115, doi:10.1007/s00396-002-0718-8.
367. Urban, D.; Takamura, K. *Polymer Dispersions and Their Industrial Applications*; Wiley, 2002; ISBN 9783527302864.
368. Gilleo, Ken. *Polymer Thick Film*; Van Nostrand Reinhold, 1996; ISBN 9780442012205.

369. Savvidis, G.; Karanikas, V.; Zarkogianni, M.; Eleftheriadis, I.; Nikolaidis, N.; Tsatsaroni, E. Screen-Printing of Cotton with Natural Pigments: Evaluation of Color and Fastness Properties of the Prints. <http://dx.doi.org/10.1080/15440478.2016.1212761> **2016**, *14*, 326–334, doi:10.1080/15440478.2016.1212761.
370. Ibahim, N.A.; Eid, B.M.; El-Aziz, E.A.; Abou Elmaaty, T.M. Functionalization of Linen/Cotton Pigment Prints Using Inorganic Nano Structure Materials. *Carbohydr Polym* **2013**, *97*, 537–545, doi:10.1016/J.CARBPOL.2013.04.084.
371. Yaman, N.; Ozdogan, E.; Seventekin, N. Improvement Fastnesses and Color Strength of Pigment Printed Textile Fabric. <https://doi.org/10.1177/155892501200700207> **2012**, *7*, 40–46, doi:10.1177/155892501200700207.
372. Yu, S.; Sharma, R.; Morose, G.; Nagarajan, R. Identifying Sustainable Alternatives to Dimethyl Formamide for Coating Applications Using Hansen Solubility Parameters. *J Clean Prod* **2021**, *322*, 129011, doi:10.1016/J.JCLEPRO.2021.129011.
373. Wenning, C.; Barbe, S.; Achten, D.; Schmidt, A.M.; Leimenstoll, M.C. Prediction of Initial Miscibility for Ternary Polyurethane Reaction Mixtures on Basis of Solubility Parameters and Flory–Huggins Theory. *Macromol Chem Phys* **2018**, *219*, 1700544, doi:10.1002/MACP.201700544.
374. Mieczkowski, R. Solubility Parameter Components of Some Polyurethanes. *Eur Polym J* **1992**, *28*, 53–55, doi:10.1016/0014-3057(92)90237-V.
375. Kharissova, O. V.; Oliva González, C.M.; Kharisov, B.I. Solubilization and Dispersion of Carbon Allotropes in Water and Non-Aqueous Solvents. *Ind Eng Chem Res* **2018**, *57*, 12624–12645, doi:10.1021/acs.iecr.8b02593.
376. Van Wesenbeeck, I.; Driver, J.; Ross, J. Relationship between the Evaporation Rate and Vapor Pressure of Moderately and Highly Volatile Chemicals. *Bull Environ Contam Toxicol* **2008**, *80*, 315–318, doi:10.1007/S00128-008-9380-2.
377. Mackay, D.; van Wesenbeeck, I. Correlation of Chemical Evaporation Rate with Vapor Pressure. *Environ Sci Technol* **2014**, *48*, 10259–10263, doi:10.1021/es5029074.
378. N,N-Dimethylformamide | HCON(CH₃)₂ | CID 6228 - PubChem Available online: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6228#section=Vapor-Density> (accessed on 20 August 2023).
379. 2-(2-Butoxyethoxy)Ethyl Acetate | C₁₀H₂₀O₄ | CID 31288 - PubChem Available online: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2-_2-Butoxyethoxy_ethyl-acetate#section=Canonical-SMILES (accessed on 20 August 2023).

380. Dow Chemical Company, T. Butyl CARBITOL™ Acetate Solvent - Technical Data Sheet.
381. BASF_SE Butyldiglycol Acetate - Technical Information - Data Sheet. **2020**.
382. Pichler, C.; Oberparleiter, S.; Lackner, R. Surrounding Water Vapor Induced Diffusion and Physisorption of Water within Thermoplastic Polyurethane TPU Samples: A Critical Analysis of DVS Data. *Polym Test* **2023**, *120*, 107962, doi:10.1016/J.POLYMERTESTING.2023.107962.
383. Elastollan® (TPU) - the Thermoplastic Polyurethane of BASF Available online: https://plastics-rubber.basf.com/global/en/performance_polymers/products/elastollan.html (accessed on 23 July 2024).
384. Xu, D.H.; Liu, F.; Pan, G.; Zhao, Z.G.; Yang, X.; Shi, H.C.; Luan, S.F. Softening and Hardening of Thermal Plastic Polyurethane Blends by Water Absorbed. *Polymer (Guildf)* **2021**, *218*, 123498, doi:10.1016/J.POLYMER.2021.123498.
385. Dounis, D. V.; Wilkes, G.L. Structure-Property Relationships of Flexible Polyurethane Foams. *Polymer (Guildf)* **1997**, *38*, 2819–2828, doi:10.1016/S0032-3861(97)85620-0.
386. Lyman, D.J. Polyurethanes. I. The Solution Polymerization of Diisocyanates with Ethylene Glycol. *Journal of Polymer Science* **1960**, *45*, 49–59, doi:10.1002/POL.1960.1204514505.
387. Cui, X.; Chen, G.; Han, X. Experimental Vapor Pressure Data and a Vapor Pressure Equation for N,N-Dimethylformamide. *J Chem Eng Data* **2006**, *51*, 1860–1861, doi:10.1021/JE060224I.
388. Gopal, R.; Rizvi, S.A. Vapour Pressures of Some Mon- and Di-Alkyl Substituted Aliphatic Amides at Different Temperatures. **1968**, doi:10.5281/ZENODO.6469977.
389. Wang, J.; Schwendeman, S.P. Mechanisms of Solvent Evaporation Encapsulation Processes: Prediction of Solvent Evaporation Rate. *J Pharm Sci* **1999**, *88*, 1090–1099, doi:10.1021/JS980169Z.
390. Gray, D.C. Solvent Evaporation Rates. <http://dx.doi.org/10.1080/0002889748507090> **2010**, *35*, 695–710, doi:10.1080/0002889748507090.
391. Hummel, A.A.; Braun, K.O.; Fehrenbacher, M.C. Evaporation of a Liquid in a Flowing Airstream. <http://dx.doi.org/10.1080/15428119691014729> **2010**, *57*, 519–525, doi:10.1080/15428119691014729.

392. Mitchell, M.C. An Experimental & Analytical Investigation of Screen Printing Process Fundamentals, Nottingham Trent University (United Kingdom) ProQuest Dissertations & Theses, 1998.
393. Schueler, R.; Petermann, J.; Schulte, K.; Wentzel, H.P. Agglomeration and Electrical Percolation Behavior of Carbon Black Dispersed in Epoxy Resin. *J Appl Polym Sci* **1997**, *63*, 1741–1746, doi:10.1002/(sici)1097-4628(19970328)63:13<1741::aid-app5>3.3.co;2-s.
394. Sumfleth, J.; Buschhorn, S.T.; Schulte, K. Comparison of Rheological and Electrical Percolation Phenomena in Carbon Black and Carbon Nanotube Filled Epoxy Polymers. *J Mater Sci* **2011**, *46*, 659–669, doi:10.1007/s10853-010-4788-6.
395. Martin, C.A.; Sandler, J.K.W.; Shaffer, M.S.P.; Schwarz, M.K.; Bauhofer, W.; Schulte, K.; Windle, A.H. Formation of Percolating Networks in Multi-Wall Carbon-Nanotube–Epoxy Composites. *Compos Sci Technol* **2004**, *64*, 2309–2316, doi:10.1016/J.COMPSCITECH.2004.01.025.
396. Nsib, F.; Ayed, N.; Chevalier, Y. Selection of Dispersants for the Dispersion of Carbon Black in Organic Medium. *Prog Org Coat* **2006**, *55*, 303–310, doi:10.1016/J.PORGCOAT.2005.11.006.
397. Hauptman, N.; Gunde, M.K.; Kunaver, M.; Bešter-Rogač, M. Influence of Dispersing Additives on the Conductivity of Carbon Black Pigment Dispersion. *J Coat Technol Res* **2011**, *8*, 553–561, doi:10.1007/S11998-011-9330-5/TABLES/3.
398. Kumar, S.; Kumar, P.; Bhatt, K.; Shrivastva, S.; Kumar, A.; Singh, R.; Punia, R.; Tripathi, C.C. Impact of Triple Roll Milling Processing Parameters on Fluidic/Rheological and Electrical Properties of Aqueous Graphene Ink. *Adv Eng Mater* **2020**, *22*, 1901187, doi:10.1002/ADEM.201901187.
399. Rane, S.B.; Khanna, P.K.; Seth, T.; Phatak, G.J.; Amalnerkar, D.P.; Das, B.K. Firing and Processing Effects on Microstructure of Fritted Silver Thick Film Electrode Materials for Solar Cells. *Mater Chem Phys* **2003**, *82*, 237–245, doi:10.1016/S0254-0584(03)00236-0.
400. Songping, W. Preparation of Micron Size Flake Silver Powders for Conductive Thick Films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **2007**, *18*, 447–452, doi:10.1007/s10854-006-9042-2.
401. Kapur, N.; Abbott, S.J.; Dolden, E.D.; Gaskell, P.H. Predicting the Behavior of Screen Printing. *IEEE Trans Compon Packaging Manuf Technol* **2013**, *3*, 508–515, doi:10.1109/TCPMT.2012.2228743.

402. Drabczyk, K.; Panek, P. Influence of Screen Printing Parameters on the Front Metallic Electrodes Geometry of Solar Cells. *Circuit World* **2014**, *40*, 23–26, doi:10.1108/CW-10-2013-0038/FULL/XML.
403. Fox, I.J.; Bohan, M.F.J.; Claypole, T.C.; Gethin, D.T. Film Thickness Prediction in Halftone Screen-Printing. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part E: Journal of Process Mechanical Engineering* **2003**, *217*, 345–359, doi:10.1243/095440803322611705.
404. BASF Karta Charakterystyki Elastollan* Soft 35 A 12P000. **2013**, *3*, 2–11.
405. Rossman, R.P.; Smith, W.R. Density of Carbon Black by Helium Displacement. *Ind Eng Chem* **2002**, *35*, 972–976, doi:10.1021/IE50405A008.
406. El-Banna, M.M.; Mohamed Ramadan, S.M. Density and Viscosity of Octyl, Decyl, and Dodecyl Sodium Sulfates in Ethanol. *J Chem Eng Data* **1995**, *40*, 367–370, doi:10.1021/JE00018A004/ASSET/JE00018A004.FP.PNG_V03.
407. Hossain, G.; Hossain, I.Z.; Grabher, G. Piezoresistive Smart-Textile Sensor for Inventory Management Record. *Sens Actuators A Phys* **2020**, *315*, 112300, doi:10.1016/J.SNA.2020.112300.
408. FCX4000 Flatbed Cutters, Cutting Plotters, Digital Cutters, Digital Flatbed Cutters | Graphtec America, Inc Available online: <https://www.graphtecamerica.com/fcx4000> (accessed on 14 August 2023).
409. Gunner CNC Vinyl Cutter Machine, CNC Vinyl Cutting Machine Available online: <https://www.gunner-cnc.com/roll-fed-cutting-plotter/high-performance-gunner-gr8000-series-vinyl-cutter.html> (accessed on 14 August 2023).
410. Zhang, J.; Yang, B.; Fu, F.; You, F.; Dong, X.; Dai, M. Resistivity and Its Anisotropy Characterization of 3D-Printed Acrylonitrile Butadiene Styrene Copolymer (ABS)/Carbon Black (CB) Composites. *Applied Sciences* **2017**, *Vol. 7, Page 20* **2017**, *7*, 20, doi:10.3390/APP7010020.
411. HABBERJAM, G.M. APPARENT RESISTIVITY, ANISOTROPY AND STRIKE MEASUREMENTS*. *Geophys Prospect* **1975**, *23*, 211–247, doi:10.1111/j.1365-2478.1975.tb01525.x.
412. Pain, C.C.; Herwanger, J. V.; Saunders, J.H.; Worthington, M.H.; De Oliveira, C.R.E. Anisotropic Resistivity Inversion. *Inverse Probl* **2003**, *19*, 1081, doi:10.1088/0266-5611/19/5/306.
413. Zheng, Y.; Li, Y.; Li, Z.; Wang, Y.; Dai, K.; Zheng, G.; Liu, C.; Shen, C. The Effect of Filler Dimensionality on the Electromechanical Performance of Polydimethylsiloxane

- Based Conductive Nanocomposites for Flexible Strain Sensors. *Compos Sci Technol* **2017**, *139*, 64–73, doi:10.1016/J.COMPSCITECH.2016.12.014.
414. Luís, N.M.; Varatojo, R. Radiological Assessment of Lower Limb Alignment. *EFORT Open Rev* **2021**, *6*, 487–494, doi:10.1302/2058-5241.6.210015.
 415. Zhang, R.; Deng, H.; Valenca, R.; Jin, J.; Fu, Q.; Bilotti, E.; Peijs, T. Strain Sensing Behaviour of Elastomeric Composite Films Containing Carbon Nanotubes under Cyclic Loading. *Compos Sci Technol* **2013**, *74*, 1–5, doi:10.1016/J.COMPSCITECH.2012.09.016.
 416. The MathWorks, Inc. Choose Regression Model Options - MATLAB & Simulink Available online: <https://www.mathworks.com/help/stats/choose-regression-model-options.html> (accessed on 10 July 2024).

Spis ilustracji

Rys. 1. Schemat układu pomiarowego opartego na piezorezystywnym sensorze odkształcenia. _____	23
Rys. 2. Przykład liniowego (a) oraz nieliniowego (b) przebiegu rezystancji rozciąganego materiału wraz ze współczynnikiem GF obliczanym na podstawie skrajnych ($\epsilon = 0$, $\epsilon = 100\%$) punktów charakterystyki. _____	29
Rys. 3. Schemat ideowy sensora i umiejscowienie materiału piezorezystywnego na opasce stabilizującej stan kolanowy. (a) sensor w stanie nierozciągniętym w trakcie wyprostu stawu; (b) sensor w stanie rozciągniętym podczas zgięcia stawu. _____	35
Rys. 4. Przykładowa opaska stabilizująca z zaznaczonym zakresem poddawanych pomiarom rozciągnięcia. _____	36
Rys. 5. Poglądowe przedstawienie mierzonych wielkości i rozmieszczenie markerów. ____	36
Rys. 6. Kąt pomiędzy łydką a udem kończyny dolnej oraz długość badanego odcinka opaski. _____	37
Rys. 7. Przebieg rozciągnięcia materiału opaski w funkcji kąta zgięcia stawu kolanowego. Odkształcenie ϵ było obliczane względem odległości między danymi rzędzami oczek dzianiny zmierzonej na opasce niezałożonej na staw. _____	37
Rys. 8. Schemat przyjętego procesu badawczego. _____	43
Rys. 9. Schemat działania wyłaczarki ślimakowej zastosowanej do wytłaczania włókien z kompozytów termoplastycznych. _____	44
Rys. 10. Wartość rezystancji 10 centymetrowych odcinków włókien kompozytowych zależnie od składu kompozytu i średnicy włókna. Słupki błędów odpowiadają wartościom odchylenia standardowego dla każdego punktu danych. _____	49
Rys. 11. Konduktywność kompozytów o osnowie SBS i węglowej fazie przewodzącej zależnie od średnicy wytłoczonego włókna. Linia ciągłą oznaczono linie trendu konduktywności. _____	50
Rys. 12. Wydłużenie zrywające $\epsilon_{\max}$ w testach rozciągania włókien kompozytowych. ____	51
Rys. 13. Zestawienie wytrzymałości mechanicznej oraz konduktywności wyselekcjonowanych kompozytów wytłoczonych w postać włókien o średnicy 0,5 mm. ____	54
Rys. 14. Fragmenty wytłoczonych włókien o średnicy 0,5 mm. Od lewej do prawej przedstawiono włókna z kompozytu w50-0, w0-10, w10-5, w15-5. _____	54
Rys. 15. Charakterystyka piezorezystywna włókna o średnicy 0,5 mm (a) kompozytu w50-0; (b) kompozytu w0-10; (c) kompozytu w10-5; (d) kompozytu w15-5. Załączone w rogach (a-d)	

wykresy przedstawiają charakterystykę danego włókna względem pozostałych w zakresie rozciągnięcia względnego 0-100%.	55
Rys. 16. Przebieg rezystancji w funkcji rozciągnięcia dla w10-5; Wartość czułości przetwornika w formie włókna dla wartości rozciągnięcia 100%, 200%, 250 i 285%.	56
Rys. 17. Odpowiedź rezystancyjna przy pierwszych 10 cyklach rozciągnięć o 10% włókna w10-5.	56
Rys. 18. Przebieg rezystancji (niebieski) podczas cykli rozciągania 10% i odpuszczania (szary). Charakterystyka przedstawia cykle 12-17, nierozciąganego uprzednio włókna w10-5.	57
Rys. 19. Przebieg rezystancji przy cyklach rozciągnięcia 20% włókna w10-5.	57
Rys. 20. Wszywanie włókna ścięciem prostym (lewo); mocowanie włókna na krańcach przy użyciu nici ze stali nierdzewnej (prawo).	58
Rys. 21. Wykres przebiegu rezystancji włókna w10-5 podczas zginania i prostowania kolana.	59
Rys. 22. Przebieg wartości siły rozciągającej podczas pełzania włókna w10-5 utrzymanego w odkształceniu 30% względem długości początkowej.	61
Rys. 23. Włókno przed procesem rozciągania (lewo), w stanie rozciągnięcia 30% (środek) i po powrocie szczęk do pozycji początkowej (prawo).	61
Rys. 24. Porównanie opracowanych kompozytów w10-5 i w0-10 względem doniesień literaturowych dotyczących innych kompozytów piezorezystywnych z osnową opartą na polimerach styrenowo-butadienowych. NR – kauczuk naturalny; SBR – kauczuk styrenowo-butadienowy; SEBS – kopolimer styren-etylen-butylen-styren; GO – tlenek grafenu; rGO – zredukowany tlenek grafenu; FLG – grafen 1-5 warstwowy.	62
Rys. 25. Schemat przebiegu sitodruku. (1) rakla - służąca rozprowadzaniu farby; (2) farba/pasta drukarska; (3) część sita pokryta maską; (4) wzór nadruku – niezamaskowana część sita; (5) nadruk na substracie. Strzałką oznaczono tzw. kierunek druku.	66
Rys. 26. Stanowisko do sitodruku ręcznego (lewo) oraz zastosowana w badaniach sitodrukarka półautomatyczna z pozycjonowaniem wizyjnym (prawo).	67
Rys. 27. Zastosowana do testów prasa termotransferowa Secabo HPC01.	67
Rys. 28. Schemat mechanizmu rozciągania materiału tekstylnego (dzianiny) z mocowaną adhezyjnie warstwą.	69
Rys. 29. Widok nadruków kompozytami SBS2, SBS3, SBS4 i SBS5 na podłoże PET-TT.	73
Rys. 30. Obrazowanie mikroskopowe kompozytów SBS2 (lewo), SBS4 (środek) i SBS5 (prawo).	73

Rys. 31. Przykładowe nadruki charakteryzowanych past, wykonane na substracie PET-TT. Ścieżki koloru czarnego stanowiła pasta PF 407A, srebrne - EDAG 725A. Zastosowana na części próbek farba plastizolowa wyróżnia się kolorem granatowym.	75
Rys. 32. Porównanie rezystywności powierzchniowej past EDAG 725A i PF 407A przed („nadruk na folii”) i po procesie termotransferu z wyróżnieniem nadruków pokrytych farbą plastizolową.	76
Rys. 33. Próbkki ścieżek EDAG 725A i PF 407A po termotransferze na podłoże bawełniane.	77
Rys. 34. Próbkki nadruków pastami EDAG 725A (725A) i PF 407A (407A) poddane rozciągnięciu o 10%, 20% i 30%. Notacją 725A-P i 407A-P opisano ścieżki z pośrednią warstwą plastizolową.	77
Rys. 35. Charakterystyka lepkości dynamicznej past WNL_CB i WNL_W.	79
Rys. 36. Nadruki węglowych past WNL_CB i WNL_W na podłoże transferowe (lewo) oraz nadruk bezpośredni na dzianinę (prawo).	80
Rys. 37. Porównanie średniej rezystywności powierzchniowej (R_s) kompozytów WNL_CB i WNL_W przy różnych technikach nadruku.	81
Rys. 38. Widok próbek kompozytów WNL_CB i WNL_W przy rozciągnięciu 10, 20 i 30%.	82
Rys. 39. Przebieg siły w funkcji rozciągnięcia dla dzianiny z nadrukiem pastą WNL_W i próbki kontrolnej bez nadruku.	83
Rys. 40. Próbkki po testach rozciągania.	83
Rys. 41. Obrazowanie mikroskopowe przekroju poprzecznego nadrukowanej warstwy kompozytowej GNP/PDMS. Zmierzona grubość warstwy wynosiła średnio 170 μm .	86
Rys. 42. Konduktywność kompozytu względem zawartości fazy przewodzącej.	87
Rys. 43. Zdjęcie nadrukowanych ścieżek grafenowych (lewo) oraz ścieżka użyta do testów rozciągania (prawo).	88
Rys. 44. Obrazowanie mikroskopowe nadruków A-3 o osnowie TPU do wstępnej oceny materiałowej. Przedstawiono pomiar szerokości ścieżki 0,4 mm (lewo) i ścieżki 1,25 mm (prawo) nadrukowanych na podłoże PET-TT.	91
Rys. 45. Obrazowanie mikroskopowe dzianiny poliestrowej stanowiącej materiał opaski stabilizującej.	92
Rys. 46. Porównanie powierzchni nadruku transferowanej pośrednio i bezpośrednio na materiał tekstylny.	92

Rys. 47. Obrazowanie mikroskopowe ścieżki A-6 na podłożu tekstylnym (lewo) i jej uszkodzeń struktury po testach rozciągania (prawo).	93
Rys. 48. Pomiar rezystancji ścieżki kompozytowej o osnowie TPU przy rozciągnięciu o 10% (lewo) i o 30% (prawo).	95
Rys. 49. Geometryczna reprezentacja przewodnictwa kompozytu przewodnik-izolator poddanego rozciąganiu, w zależności od kształtu cząstek przewodzących.	98
Rys. 50. Obrazowanie SEM proszku wykorzystanych nanorurek węglowych.	102
Rys. 51. SEM stosowanej sadzy technicznej.	103
Rys. 52. Obrazowanie TEM aglomeratów CNT i GNP przed i po dodatku surfaktantu. Nanorurki węglowe MWCNT o deklarowanej średnicy 10-20 nm i długości 10-30 μm , tak jak GNP o śr. grubości 10 nm i śr. średnicy 15 μm zakupiono od Cheap Tubes Inc, natomiast użytym surfatantem jest Malialim SC-0505K (NOF Corporation). Zobrazowane próbki stanowią zawiesinę materiału węglowego (z lub bez surfaktantu) w acetonie.	104
Rys. 53. Sadza techniczna z surfaktantem SDS po procesie suszenia. A – próbka przygotowana z użyciem acetonu; B – próbka przygotowana z wykorzystaniem DMF; C – obrazowanie mikroskopem optycznym.	106
Rys. 54. Zdjęcie i obrazowanie mikroskopowe 5 μl kropli umieszczonej pomiędzy szkiełkami mikroskopowymi dla zawiesiny 1% _{m/m} CB w DMF bez surfaktantu (A) oraz 1% _{m/m} CB w DMF z cząstkami węglowymi modyfikowanymi SDS zgodnie z opracowaną procedurą (B).	106
Rys. 55. Wpływ surfaktantu na dyspersję cząstek CB. Obrazowanie SEM próbki bez środka powierzchniowo czynnego (lewo) oraz próbki CB spreparowanego SDS (prawo).	107
Rys. 56. Granulatu TPU po procesie suszenia (lewo) i nośnik w trakcie procesu mieszania (prawo).	109
Rys. 57. Charakterystyka lepkości past D2, D3, D4 oraz komercyjnej pasty węglowej PF407A.	113
Rys. 58. Wpływ walcowania na reologię pasty na przykładzie pasty D3.	114
Rys. 59. Lepkość past o osnowie TPU (D3, D4, D4R), past o osnowie winylowej (WNL_W, WNL_CB) oraz komercyjnej pasty PF407A.	115
Rys. 60. Zdjęcie opracowanej pasty D4R.	115
Rys. 61. Przebieg rezystancji i siły podczas rozciągania (1 mm/s) kompozytowej warstwy TPU/CB wykonanej sitodrukiem pastą D4R. Początkowa odległość między szczękami zrywarki wynosiła 30 mm, przy czym pomiar odkształcenia rozpoczynał się w momencie przekroczenia siły rozciągającej powyżej 0,1 N.	116

Rys. 62. Wizualizacja naprężeń warstwy na rozciągany podłożu tekstylnym (dzianinie) oraz wpływ warstwy pośredniej między warstwą węglową a dzianiną na rozkład naprężeń. ____	118
Rys. 63. Projekt wzoru do sitodruku kompozytów piezorezystywnych do oceny parametrów elektrycznych. Każdy z czterech kolorów warstw koreluje z odrębnym sitem zastosowanym do nadruku danego wzoru: „izolacja”, „węgiel”, „srebro” lub „baza”. _____	119
Rys. 64. Struktura warstwowa nadruków z korelującymi wzorami sit. _____	119
Rys. 65. Widok sita przy nadruku warstwy węglowej (lewo); pozycjonowanie substratu systemem wizyjnym (prawo). _____	120
Rys. 66. Testy zrywania ścieżek piezorezystywnych przeniesionych termotransferem na powierzchnię opaski stabilizującej. Ścieżki o szerokości 10 mm znajdujące się na dzianinie o szerokości 27 mm, rozciągano z prędkością 1 mm/s. Początkowa odległość między szczękami zrywarki wynosiła 42 mm jednak pomiar odkształcenia rozpoczynał się w momencie przekroczenia progu siły rozciągającej powyżej 0,1 N. _____	121
Rys. 67. Transfer ścieżki piezorezystywnej z folii transferowej na materiał dzianiny. ____	125
Rys. 68. Różne metody połączenia ścieżki piezorezystywnej z układem przetwarzania danych: (a) połączenie klejone/lutowane; (b) montaż moletki na kontakty do połączenia napowego; (c) wszycie nici przewodzącej; (d) wyprowadzenie na folii. _____	126
Rys. 69. (a) Połączenie napowe; (b) schemat umiejscowienia nadruku warstwy kleju termotopliwego; (c) wykonane wyprowadzenie foliowe układu do złącza FPC/FFC. _____	127
Rys. 70. Nadruki warstw piezorezystywnych po procesie suszenia. _____	129
Rys. 71. Rozkład ścieżek względem kierunku druku i zastosowana notacja. _____	130
Rys. 72. Obrazowanie mikroskopowe i szerokość ścieżki nr 2 dla (a) wydruku jednowarstwowego (b) wydruku 3-warstwowego; (c) wydruku 5-warstwowego. _____	130
Rys. 73. Wybrana do pomiarów ścieżka (lewo) z i odcinek charakteryzowany profilometrią stykową (prawo). Przykładowy profil z oznaczonym odcinkiem pomiaru średniej wysokości warstwy i chropowatości R_a . _____	132
Rys. 74. Uśrednione wartości grubości warstw piezorezystywnych wykonanych metodą sitodruku. _____	132
Rys. 75. Rezystywność powierzchniowa ścieżek nadrukowanych pastą D4R na podłożu PET-TT. _____	135
Rys. 76. Rezystywność ścieżek nadrukowanych pastą kompozytową D4R na podłożu PET-TT. _____	137
Rys. 77. Zależność rezystywności powierzchniowej od grubości warstwy wraz z paraboliczną linią trendu dopasowaną dla nadruków o 2-5 warstwach. _____	137

Rys. 78. Próbkę warstwy piezorezystywnej na dzianinie umieszczona na stanowisku do pomiarów piezorezystywnych; w stanie początkowym (lewo) i rozciągniętym (prawo).	140
Rys. 79. Przebieg zmian rezystancji w funkcji rozciągnięcia dla próbek o różnej liczbie nadrukowanych warstw piezorezystywnych.	140
Rys. 80. Przebieg zmian rezystancji w funkcji rozciągnięcia dla próbek o różnej liczbie nadrukowanych warstw piezorezystywnych.	141
Rys. 81. (a) charakterystyka względnej zmiany rezystancji warstw przy liniowej zmianie ϵ ; (b) przebieg β w funkcji ϵ dla nadruku 3-warstwowego.	142
Rys. 82. Przebieg względnej zmiany rezystancji nadruku 3-warstwowego podczas 3000 cykli rozciągania i odpuszczania. W lewym górnym rogu zawarto zbliżenie na cykle 600-650. Czerwonymi punktami oznaczono wartości β w skrajnych położeniach karetki stanowiska, czyli przy rozciągnięciu względnym 0 oraz 30%.	143
Rys. 83. Przebieg wartości β dla maksymalnego rozciągnięcia próbki ($\epsilon = 30\%$), gdzie zmiana rezystancji obliczona została względem poprzedzającej rezystancji odpowiadającej $\epsilon = 0\%$.	144
Rys. 84. Struktura układu sensorycznego wraz z wyprowadzeniem do modułu akwizycji danych i komunikacji bezprzewodowej.	145
Rys. 85. Układ sensoryczny zintegrowany z opaską stabilizującą.	146
Rys. 86. Schemat blokowy układu pomiarowego.	147
Rys. 87. (a) Układ mostka Wheatstone'a. (b) Schemat układu modułu pomiarowego.	148
Rys. 88. Charakterystyki pomiaru rezystancji materiału piezorezystywnego poprzez przetwornik analogowo-cyfrowy. Przedstawiono wartości mierzonego napięcia V oraz rozdzielczości pomiaru rezystancji d dla wartości R_s równej 5, 10, 15 i 20 k Ω .	148
Rys. 89. Układ elektroniczny modułu pomiarowego.	149
Rys. 90. Projekt 3D obudowy modułu elektrycznego (lewo) i jego realizacja techniką FDM (prawo).	150
Rys. 91. Sposób montażu obudowy do opaski stabilizującej.	151
Rys. 92. Opracowane rozwiązanie sensoryczne w trakcie użytkowania.	151
Rys. 93. Widok główny aplikacji podczas prowadzenia pomiaru.	152
Rys. 94. Przebieg rezystancji przed i po zastosowaniu filtracji średnią kroczącą.	153
Rys. 95. Wskazania aplikacji w trakcie noszenia opracowywanego sensora.	154
Rys. 96. Rozmieszczenie markerów na kończynie oraz wyznaczone przez nie wektory wzdłuż osi mechanicznych uda i łydki.	155

Rys. 97. Wskazania rezystancji sensora podczas sesji przysiadów. (a) Przebieg rezystancji oraz rejestrowanego wizyjnie kąta zgięcia stawu w czasie 30 przysiadów z wyróżnionym cyklem 15; linią pomarańczową i niebieską oznaczono interpolację liniową metodą najmniejszych kwadratów odpowiednio wartości maksymalnych i minimalnych w każdym cyklu odpowiadających pełnemu zgięciu stawu. (b) Wskazania rezystancji i kąta w obrębie wybranego (15-go) cyklu przysiadu z wyróżnionymi lokalnymi pikami rezystancji. (c) Przebieg rezystancji materiału piezorezystywnego w funkcji kąta zgięcia stawu. _____	156
Rys. 98. Schemat przetwarzania sygnałów składowych do trenowania modelu regresyjnego. _____	158
Rys. 99. Przebieg funkcji $R_c(t)$ przed i po filtracji Loess oraz przebieg kąta $\theta_{\text{retime}}(t)$ w trakcie cyklicznych zgięć stawu. _____	159
Rys. 100. Porównanie predykcji modelu regresji z oczekiwaną wartością uzyskaną pomiarem wizyjnym. _____	160
Rys. 101. Predykcja kąta zgięcia na podstawie danych uczących model regresji (rezystancji zmierzonej przez opracowany sensor) w trakcie cykli przysiadów. _____	161
Rys. 102. Schemat ideowy sensora rozciągnięcia opartego na opracowanym kompozycie piezorezystywnym jako układu do pomiaru rozciągnięcia taśmy do kinezytapingu (zgłoszenie patentowe P.446613). _____	167

Spis tabel

Tab. 1. Porównanie charakterystycznych parametrów powszechnych, dostępnych komercyjnie systemów śledzenia ruchu.	17
Tab. 2. Wyszczególnienie zjawisk zachodzących przy zgięciu stawu i odpowiadającym im metod pomiarowych do oceny zgięcia stawu	18
Tab. 3. Ograniczenia stosowania metod pomiaru ruchu w zastosowaniach telerehabilitacyjnych	19
Tab. 4. Wartości współczynnika GF materiału piezorezystywnego obliczanego dla różnych zakresów odkształceń względnych. Opracowane na przykładzie kompozytów o osnowie styren-butadien-styren i fazach przewodzących stanowiących nanorurki węglowe (CNT) i grafit (Gr) [153].	29
Tab. 5. Przegląd wybranych materiałów piezorezystywnych opartych na kompozytach przewodnik-izolator (1-7) oraz innych strukturach piezorezystywnych (8-10)	31
Tab. 6. Wyszczególnienie codziennych ćwiczeń w protokole rehabilitacji po częściowej endoprotezoplastyce stawu kolanowego [86].	39
Tab. 7. Zestawienie wymagań wobec układu stanowiącego przedmiot dysertacji	41
Tab. 8. Zawartość fazy funkcjonalnej w granulacie kompozytowym do wytworzenia włókien przewodzących w badaniach wstępnych. Pozostałą część kompozytu stanowiła osnowa – SBS. Dla każdego ze składów kompozytu wytłoczono włókna o 3 różnych średnicach, których konduktywność sklasyfikowano progiem $10 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$.	48
Tab. 9. Napełnienie wagowe i objętościowe wybranych kompozytów o osnowie SBS.	49
Tab. 10. Wartości odkształcenia zrywającego $\epsilon_{\max}$ włókien o średnicy 0,5 mm wyznaczone dla odcinków 50 mm (maszyna wytrzymałościowa) oraz 10 mm (stanowisko pomiarów piezorezystywnych).	52
Tab. 11. Zestawienie wartości współczynnika GF i odkształcenia zrywającego $\epsilon_{\max}$ włókien kompozytowych.	55
Tab. 12. Zestawienie wytrzymałości na rozciąganie wybranych elastomerów stosowanych w kompozytach przewodzących oraz nici i włókien wykorzystywanych w przemyśle tekstylnym.	63
Tab. 13. Zestawienie sprzętu użytego do przygotowania past, ich nadruku i późniejszej charakteryzacji.	70
Tab. 14. Zestawienie składów wykonanych kompozytów do sitodruku o osnowie SBS.	72

Tab. 15. Rezystywność powierzchniowa kompozytów PF 407A i EDAG 725A. Przedstawiono uśrednione wartości na podstawie pomiaru rezystancji 32 ścieżek każdego typu.	75
Tab. 16. Skład past o osnowie WNL.	79
Tab. 17. Parametry technologiczne sitodrukarki przy druku kompozytów WNL_CB i WNL_W.	80
Tab. 18. Rezystywność powierzchniowa kompozytów o osnowie WNL uśrednione z pomiarów rezystancji 32 ścieżek każdego typu.	81
Tab. 19. Porównanie wartości rezystancji na kwadrat kompozytów zawierających różny typ płatków grafenowych	86
Tab. 20. Porównanie parametrów przewodności i jej powtarzalności dla kompozytów o różnym stopniu napełnienia grafenową fazą przewodzącą	87
Tab. 21. Porównanie powierzchni i przekroju kompozytów o różnym udziale fazy funkcjonalnej w obrazowaniu skaningową mikroskopią elektronową.	88
Tab. 22. Zmiany rezystancji kompozytu PDMS/GNP25 o napełnieniu 15% _{m/m} poddanego rozciąganiu. Zestawiono wartości względnej zmiany rezystancji β i gauge factor (GF) dla zadanego rozciągnięcia względnego ε .	89
Tab. 23. Udział masowy składowych past kompozytowych o osnowie TPU	90
Tab. 24. Rezystywność powierzchniowa kompozytów o osnowie TPU nadrukowanych na folię PET-TT.	91
Tab. 25. Średnia rezystywność powierzchniowa ścieżek o różnej szerokości (0,4 – 2,2 mm) nadrukowanych przy pomocy past A-2, A-3, A-4 i A-6. W tabeli wyszczególniono pomiary przeprowadzone dla warstw na folii po sitodruku, warstw na dzianinie po termotransferze, atakże warstw po termotransferze na warstwę f-TPU umieszczoną na dzianinie.	93
Tab. 26. Udział masowy składowych nośników pasty dielektrycznej i past piezorezystywnych.	112
Tab. 27. Udział wagowy nośnika, napełniacza i surfaktantu w kompozycjach D1-4.	113
Tab. 28. Udział wagowy składowych pasty piezorezystywnej D4R.	115
Tab. 29. Udział wagowy składowych pasty dielektrycznej kompatybilnej do pasty piezorezystywnej.	118
Tab. 30. Parametry technologiczne podczas druku struktur sensorycznych.	120
Tab. 31. Udział wagowy i objętościowy składowych pasty piezorezystywnej D4R.	124
Tab. 32. Ocena termotransferu dla różnych parametrów procesu. Symbol „X” oznacza brak transferu lub tylko częściową adhezję do materiału tekstylnego; „-/-” oznacza zerwanie	

warstwy przetransferowanej przy rozciągnięciu o 30%; „√” oznacza prawidłowy termotransfer bez zaobserwowanej degradacji mechanicznej warstwy. _____	125
Tab. 33. Porównanie wymiarów ścieżek ułożonych wzdłuż i w poprzek kierunku ruchu rakli. _____	131
Tab. 34. Wyniki pomiarów profilometrii stykowej _____	133
Tab. 35. Rezystancja ścieżek z nadruków wykonanych opracowaną pastą piezorezystywną. _____	134
Tab. 36. Podsumowanie rezystywności powierzchniowej, rezystywności i przewodności warstw piezorezystywnych. _____	138
Tab. 37. Wartość współczynnika GF dla nadruków piezorezystywnych. _____	141
Tab. 38. Trenowane modele regresji służące predykcji kąta zgięcia stawu na podstawie sygnałów pochodnych z rezystancji opracowanego materiału piezorezystywnego. _____	159